

wasserstoff hinzufügt. In Wasser ist es schwer löslich. Schmp. 125—126°.

0.1327 g Sbst.: 0.2217 g CO₂, 0.0479 g H₂O.

C₁₂H₁₂BrNO₄. Ber. C 45.86, H 3.82.

Gef. » 45.56; » 4.00.

Cotarnsäuremethyylimid.

Das Rohproduct, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 205—206°.

0.189 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 755 mm).

C₉H₁₁NO₅. Ber. C 56.17, H 3.83, N 5.96.

Gef. » 56.11, » 3.96, » 6.17.

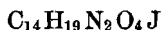
Der Körper ist in Wasser sehr schwer löslich. Durch Erhitzen mit Alkali liess er sich in Cotarnsäure überführen.

284. Martin Freund und Paul Bamberg: Zur Kenntniss des Cotarnins.

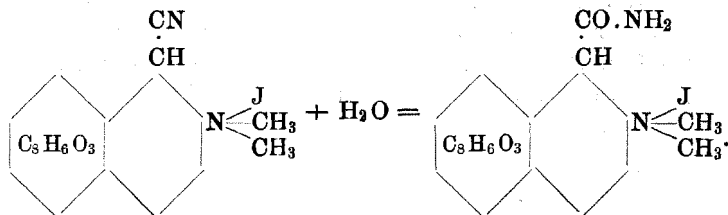
[Mitth. aus dem chem. Laborat. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. April 1902.)

Vor einiger Zeit hat M. Freund¹⁾ das Cyanhydrocotarninmethyljodid beschrieben und erwähnt, dass dasselbe unter der Einwirkung von Alkalien in eine andere Verbindung übergeht. Wir haben diese Reaction näher studirt und gefunden, dass bei Anwendung von verdünntem Alkali ein Körper von der Zusammensetzung

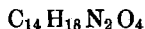


entsteht, der also ein Molekül Wasser mehr als die Ausgangssubstanz enthält und seinen Eigenschaften zufolge als Carbonamid des Hydrocotarninmethyljodats anzusprechen ist:

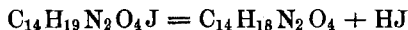


¹⁾ Diese Berichte 33, 380 [1900]. Versehentlich ist in dieser Abhandlung als Mitarbeiter Hr. Hugo Preuss genannt, während derselbe Louis Preuss heisst.

Durch Erhitzen mit starkem Alkali wird das Carbonamid in einen Körper von der Zusammensetzung

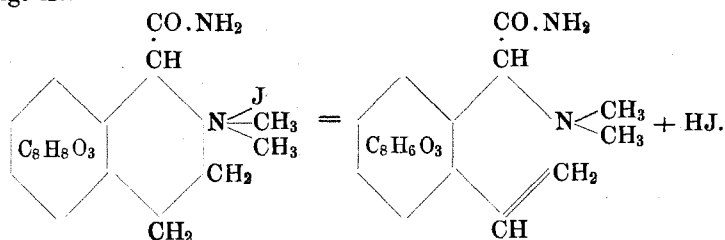


verwandelt, der also durch Abspaltung von Jodwasserstoff nach der Gleichung:

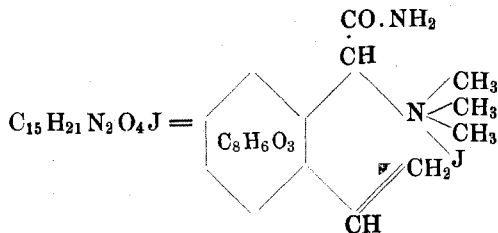


entstanden zu denken ist.

Diese Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet gut charakterisierte Salze; ihre Bildung wird am besten durch die Annahme erklärt, dass eine Aufspaltung des Isochinolincomplexes erfolgt ist:

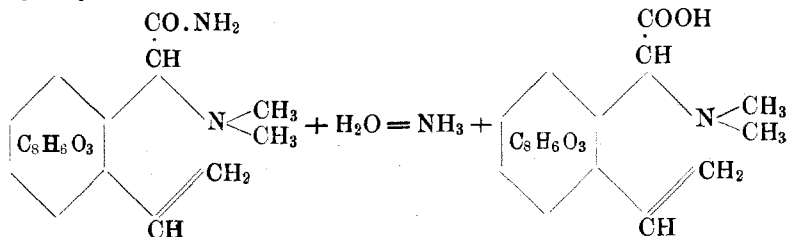


Die Anwesenheit einer ungesättigten Seitenkette wird durch das Verhalten gegen Brom und Kaliumpermanganat bestätigt; die tertiär-basische Natur der Verbindung geht aus ihrem Verhalten gegen Jodmethyl hervor, welches unter Bildung des Jodmethylates:

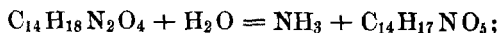


addirt wird; Letzteres lieferte beim Kochen mit Alkali Trimethylamin.

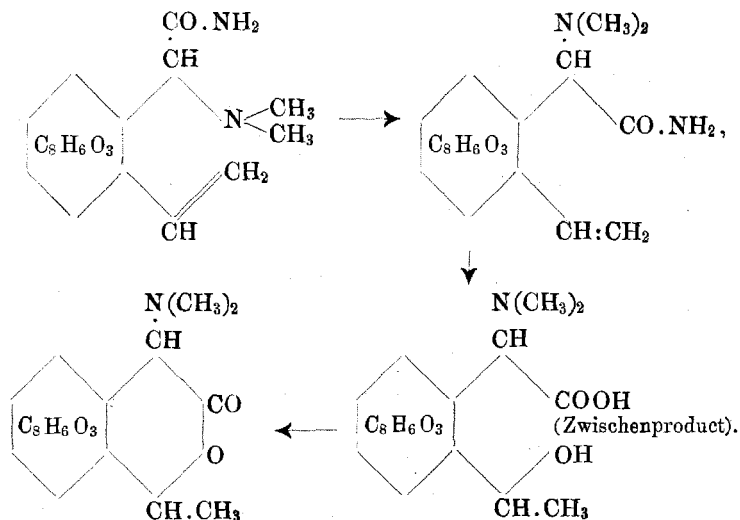
Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der für die Base aufgestellten Formel war anzunehmen, dass es gelingen würde, dieselbe hydrolytisch im Sinne der Gleichung:



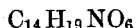
zu spalten. In der That vollzieht sich auch unter Einwirkung von wässriger Salzsäure die Reaction:



aber der entstandene Körper, der in Gestalt seines Jodhydrates zur Analyse gebracht wurde, zeigt, ausser basischen, nicht auch — wie man erwarten sollte — zugleich saure Eigenschaften. — Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man in ihm das Vorhandensein einer lactonartigen Bindung annimmt und sein Entstehen in folgender Weise formulirt:

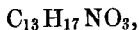


Dass letztere Auffassung berechtigt ist, geht daraus hervor, dass es gelungen ist, jenes Zwischenproduct zu isoliren. Kocht man nämlich die Substanz mit Alkali, so entsteht eine Lösung, aus der durch Einleiten von Kohlensäure ein Körper von der Zusammensetzung:

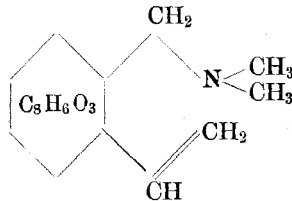


ausgefällt wird, der also um ein Molekül Wasser reicher ist als das Ausgangsmaterial. Dieses Reactionsproduct zeigt deutlich die Eigenschaften einer Amidosäure und geht beim Erwärmen mit Salzsäure wieder in das Lacton über, wobei natürlich Wasserabspaltung stattfindet.

Bewerkstelligt man die Verseifung des Carbonamids, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{J}$, mit absolut alkoholischer Salzsäure unter Druck, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung:

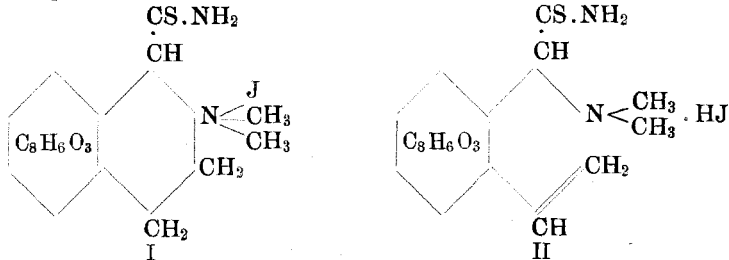


der sich von dem mit wässriger Salzsäure erhaltenen Product durch einen Mindergehalt von Kohlensäure unterscheidet und die Constitution:

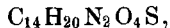


haben dürfte; auch hier wurde das gut zu identificirende Jodhydrat analysirt.

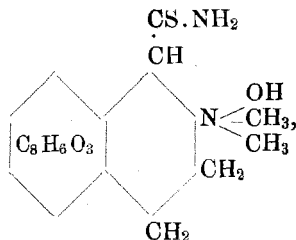
Das Cyanhydrocotarninjodmethylat addirt beim Behandeln mit Schwefelammonium in der Hitze die Bestandtheile des Schwefelwasserstoffs. Für den dabei entstehenden Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{19}N_2O_3SJ$ kommen zwei Formeln in Betracht:



Der zweiten Formel zufolge wäre die Substanz das Jodhydrat einer Base $C_{14}H_{18}N_2O_3S$, und in der That fällt auf Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung sofort ein schön krystallisirter Niederschlag aus. Derselbe hat aber die Zusammensetzung

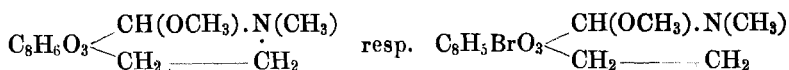


ist also um ein Molekül Wasser reicher, als man es, jener Auffassung zufolge, erwarten sollte. Da diese Verbindung ferner ausserordentlich stark basische Eigenschaften aufweist, so wird man nicht fehl gehen, wenn man dem Jodid die Formel I zuschreibt, wonach es als Thiocarbonamid des Hydrocotarninjodmethylats erscheint. Die durch Alkali daraus entstehende Verbindung wäre alsdann die dem Jodmethylat entsprechende Ammoniumbase



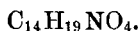
deren Abscheidung durch ihre relativ schwere Löslichkeit, besonders bei Gegenwart von Alkali, begünstigt wird.

Das Cyanhydrocotarninmethyljodid, welches für die vorstehend beschriebenen Versuche als Ausgangsmaterial diente, wurde von Freund und Preuss¹⁾ beim Studium des Cyancotarnins erhalten. Letzteres ist durch sein eigenartiges Verhalten beachtenswerth und stellt sich vollkommen den Verbindungen an die Seite, welche Roser²⁾ schon viel früher aus Cotarnin resp. Bromcotarnin und Methylalkohol erhalten hat. Auch diese Körper regeneriren mit Säuren das Cotarnin resp. Bromcotarnin-Salz, addiren aber glatt Jodmethyl, sodass Roser die Formeln

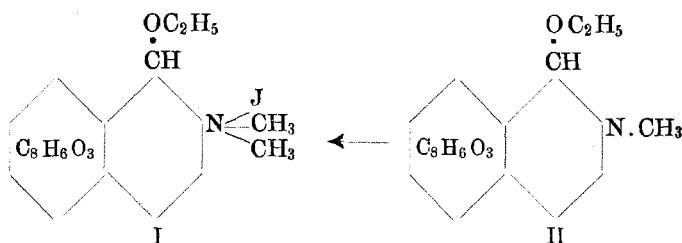


für sie aufstellte.

Wir können die Angaben Roser's vollkommen bestätigen. Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Cotarnin erhielten wir eine Verbindung



Die Substanz vereinigt sich mit Jodmethyl sofort und ganz glatt zu dem von Roser³⁾ beschriebenen Körper von der Constitution I, in welchem die Aethoxygruppe so fest gebunden ist, dass sie selbst durch kochende, concentrirte Salzsäure nicht abgespalten wird. Demzufolge wird man geneigt sein, dem Aethoxykörper die Formel II beizulegen.



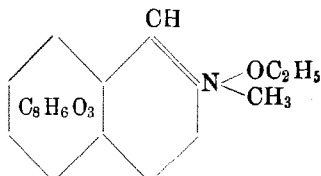
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Auf die Existenz dieser Verbindungen hat Hr. Roser — wie er mir freundlichst mittheilte — in seiner Arbeit »Zur Frage nach der Constitution der sogenannten Chinolinammoniumbasen« (Ann. d. Chem. 272, 224) hingewiesen. Das Bromderivat ist in der Dissertation von Aug. Gasser, Marburg 1893, näher beschrieben.

³⁾ Ann. d. Chem. 254, 366.

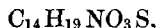
Letztere giebt aber keine Erklärung für den überaus leicht erfolgenden Uebergang der Substanz in Cotarnin: derselbe findet schon bei längerem Stehen des Productes an der Luft und sofort beim Verreiben mit kaltem Wasser statt.

Dieses Verhalten würde die Formel:

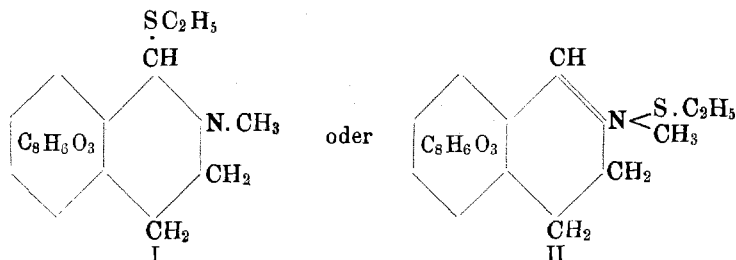


zu erklären im Stande sein.

Eine analoge Verbindung lässt sich durch Einwirkung von Aethylmercaptan auf Cotarnin erhalten. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung

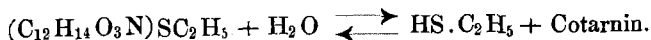


und ihre Eigenschaften lassen es zweifelhaft erscheinen, ob sie die Constitution



besitzt.

Ein Körper von der Formel I sollte basische Eigenschaften aufweisen. Thatsächlich reagirt auch die Substanz, auf feuchtes Lakmuspapier gebracht, stark alkalisch, und ebenso verhält sich ihre Lösung in wasserhaltigem Aether. Irgend welcher Schluss lässt sich aber hieraus nicht ziehen. Denn der Schwefelkörper wird hydrolytisch leicht gespalten unter Bildung von Cotarnin, dessen wässrige Lösung stark alkalisch reagirt, und Mercaptan. Verreibt man die Substanz mit kaltem Wasser, so nimmt dieser Process nur einen minimalen Umfang an, weil aus Cotarnin und Mercaptan der Körper zurückgebildet wird, mithin sich ein Gleichgewichtszustand herstellt:



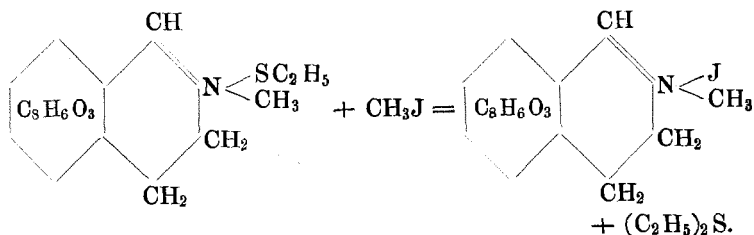
Entfernt man jedoch das Mercaptan durch gelindes Erwärmen, so

lässt sich die Gesamtmenge der Schwefelverbindung in Cotarnin überführen.

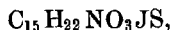
Bei der Annahme, dass die SC_2H_5 -Gruppe am Kohlenstoff hängt, sollte man erwarten, dass sich die Verbindung mit Säuren zu Salzen vereinigen würde. Es hat sich aber gezeigt, dass dabei unter Abspaltung von Mercaptan Bildung von Cotarninsalzen erfolgt. Eine derartige Zerlegung tritt selbst dann ein, wenn man den Schwefelkörper mit entwässerter Oxalsäure — beide in absolut-ätherischer Lösung — zusammenbringt. — Auch Mercurichlorid spaltet in absolut-alkoholischer Lösung sofort die Mercaptogruppe in Form der unlöslichen Verbindung $\text{Cl.Hg.SC}_2\text{H}_5$ ab.

Dieser so ausserordentlich leicht eintretende Zerfall würde sich durch die Annahme der Constitutionsformel II erklären lassen.

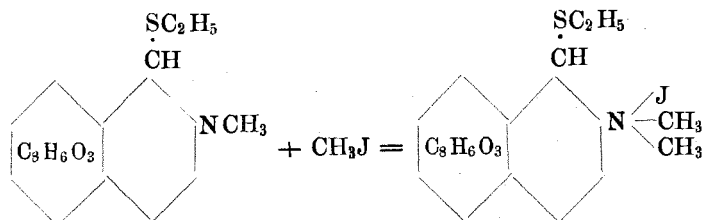
Legt man eine solche Formel zu Grunde und betrachtet demzufolge die Substanz als Mercaptansalz des Cotarnins, so müsste durch Alkali Letzteres sofort hieraus freigemacht werden. Dies ist aber nicht der Fall. Auch sollte der Körper neutrale Eigenschaften besitzen und von Jodmethyl entweder überhaupt nicht angegriffen werden, oder damit in derselben Weise reagiren, wie dies Freund und Preuss für das Sulfid des Cotarnins beobachtet haben, nämlich unter Abspaltung des Schwefels in Form von Dialkylsulfid und Bildung von Jodcotarnin:



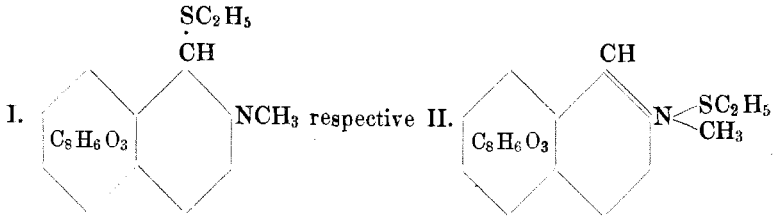
Diese Annahme hat jedoch durch die Thatsachen keinerlei Stütze erhalten, es wird vielmehr Jodmethyl glatt addirt unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung:



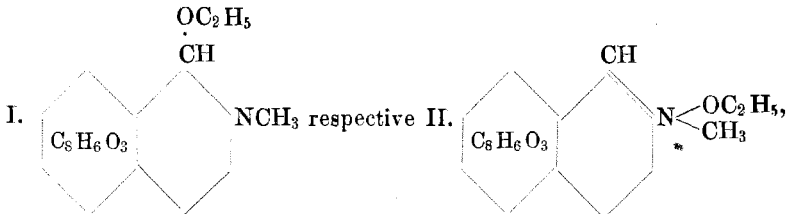
deren Entstehung man nur erklären kann, wenn man dem Körper die Formel I zuschreibt:



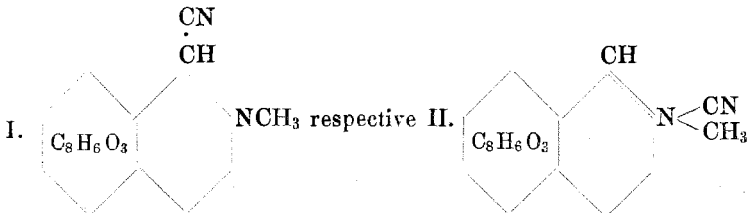
Die Verhältnisse liegen also bei den Verbindungen:



und



ganz ebenso wie dies vor einiger Zeit von Freund und Preuss für das Cyancotarnin:



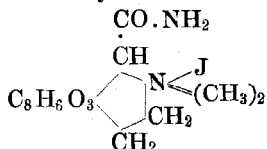
ermittelt worden ist.

Hantzsch und Kalb (Ber. 32, 3131 [1899] und 33, 2201 [1900]), welche unabhängig von Freund und Preuss das Cotarnineyanid aufgefunden und für ihre Speculationen über Pseudoammoniumbasen verwendet haben, gelangten auf Grund von physiko-chemischen Messungen zu dem Resultat, dass dem festen Cyancotarnin einzig und allein die Form I zukomme, und dass es sich erst bei dem Process der Lösung — sei es in Wasser oder in Alkohol — in geringer Menge zu der Form II isomerisire und gleichzeitig ionisire.

Wir glauben, dass diese Messungen beweiskräftig genug sind, um die etwas abweichende Auffassung, welche Freund und Preuss früher geäußert haben, zu verlassen. Man wird daher, in Uebereinstimmung auch mit Roser's Ansicht, den Körpern in festem Zustande die Formel I zuschreiben und annehmen, dass nur ihre Lösungen gleichzeitig Moleküle der Formel II enthalten.

Experimenteller Theil.

Jodmethylat des Hydrocotarnincarbonamids,

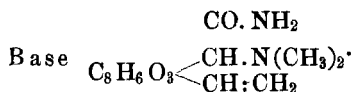


Suspendirt man Cyancotarninjodmethylat in Wasser und fügt einige Tropfen einer etwa 10-procentigen Natronlauge hinzu, so tritt bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade bald Lösung ein. Beim Eindampfen scheidet sich ein bräunliches Oel aus, das beim Reiben und fortgesetzten Erwärmen fest wird. Hat man etwa eine Viertelstunde erwärmt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so längliche, glänzende Blättchen, die bei 235° schmelzen.

0.2274 g trockne Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.0977 g H₂O.

C₁₄H₁₉N₂O₄J. Ber. C 41.37, H 4.67.

Gef. » 41.88, » 4.77.



Die Base stellt man zweckmässig direct aus dem Jodmethylat des Cyanhydrocotarnins her. 5 g desselben löst man in der Wärme in 10 ccm etwa 10-procentiger Kalilauge, fügt dann 15 ccm etwa 30-procentiger Kalilauge hinzu und erwärmt, wobei eine beim Hinzufügen der concentrirten Lauge entstandene Trübung verschwindet. Jetzt wird mehrere Minuten intensiv unter fortwährendem Schütteln gekocht, wobei sich die Flüssigkeit trübt; bei weiterem Einkochen scheidet sich ein braunes Oel aus, das beim Durchschütteln mit dem kochenden, ganz concentrirten Alkali plötzlich zu einer gelblichen, körnigen Masse erstarrt. Man giesst nun die Flüssigkeit ab, wäscht den Körper durch Auskochen mit Wasser und erhält ihn so in befriedigender Ausbeute — circa 3 g — rein weiss. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Product in schönen, nadelförmigen Aggregaten, welche den Schmp. 182° haben.

0.1088 g Sbst.: 0.2402 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 15.77 ccm N (17°, 766 mm).

C₁₄H₁₈N₂O₄. Ber. C 60.43, H 6.47, N 10.07.

Gef. » 60.21, » 6.56, » 10.60.

Der Körper hat basische Eigenschaften und bildet gut krystallisirende Salze, welche bei Zusatz von Ammoniak oder Soda zu ihren

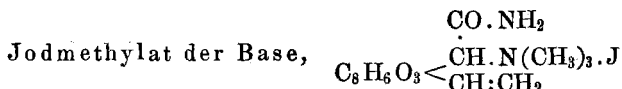
wässrigen Lösungen die Base in Form eines bald fest werdenden Oeles regenerieren.

Zur Gewinnung des Chlorhydrates verreibt man die Base mit etwas Wasser und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Die Base löst sich zunächst auf, bei einigem Reiben aber scheidet sich das Chlorhydrat, welches durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, ab. — Das Rohproduct scheint Krystallwasser zu enthalten, denn es schmilzt bei 131° , während sein Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Essigester unter Zusatz von etwas Methylalkohol und Trocknen bei 105° auf $207-208^{\circ}$ geht.

Fügt man zur wässrigen Suspension der Base Jodwasserstoffsäure, so bildet sich zunächst ein braunes Oel, das allmählich fest wird. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt bei 121° ; krystallisirt man es aber in derselben Weise wie das Chlorhydrat um und trocknet bei 105° , so steigt derselbe auf 184° .

Löst man die Base in verdünnter Salzsäure und tropft Bromwasser hinzu, so färbt sich die Lösung zunächst dunkelbraun, wird aber bald wasserhell, dann schwach gelblich, schliesslich findet Abscheidung eines citronengelben Körpers — vermuthlich eines Perbromides — statt.

Die schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Permanganatlösung sofort.

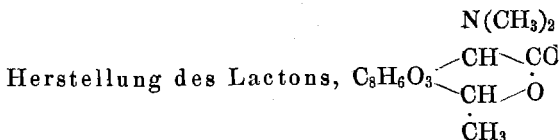


Die Base addirt Jodmethyl, wenn man sie etwa drei Stunden in einer Druckflasche mit einem Ueberschuss des Halogenalkyls bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nachdem man das unverbrauchte Jodmethyl abdestillirt hat, erhält man als Rückstand eine bräunlich-gelbe, pulverige Masse, die — aus Wasser umkrystallisirt — den Schmp. 195° hat. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0.1994 g Sbst.: 12.4 ccm N (19° , 758 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{J}$. Ber. N 6.66. Gef. N 7.13.

Mit etwa 15-procentiger Kalilauge gekocht, spaltet das Jodmethylat Trimethylamin ab, das in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen und in Gestalt des charakteristischen Aurates identificirt wurde. Andere Spaltungsproducte waren nicht zu fassen.



Erhitzt man 3 g der Base mit einem Gemisch von 30 ccm gesättigter, alkoholischer Salzsäure und 15 ccm Wasser 5—10 Minuten

lang, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung reichlich Chlorammonium aus. Die stark saure Lösung wird etwas eingedampft und, nachdem man die freie Salzsäure zum grössten Theil mit fester Soda neutralisirt hat, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt. Fügt man zu dem Filtrat eine kalt gesättigte, wässrige Jodkaliumlösung, so bildet sich zunächst eine weisse Trübung; beim Reiben scheiden sich weisse Krystalle ab, die sich beim Stehen vermehren.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist der Körper rein und zeigt den Schmp. 168° , Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

0.1825 g Sbst.: 0.2758 g CO_2 , 0.0759 g H_2O . — 0.1788 g Sbst.: 0.1038 g AgJ. — 0.1812 g Sbst.: 5.8 ccm N (17.5° , 753.3 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{J}$. Ber. C 41.27, H 4.42, N 3.44, J 31.20.
Gef. » 41.22, » 4.62, » 3.69, » 31.37.

Versetzt man die Lösung dieses Jodhydrates mit Ammoniak, Soda oder Alkali, so scheidet sich die freie Base in Form einer halb-festen Masse ab, die, mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, einen Rückstand liefert, welcher besonders bei Zusatz von etwas Alkohol bald fest wird und bei $75-78^{\circ}$ schmilzt. In Wasser ist dieser Körper unlöslich, durch Lösen in Salzsäure und Zusatz von Jodkalium kann man das Jodhydrat wiedergewinnen.



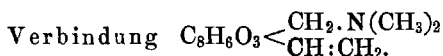
In kaltem Alkali ist das Lacton nicht löslich; kocht man aber, so geht es in Lösung, um beim Erkalten nicht wieder herauszukommen. Sättigt man die stark alkalische Lösung mit Kohlensäure und dampft etwas auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein Körper ab, der aus — sehr wenig — Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 207° hat und aschefrei ist.

Zur Analyse wurde der Körper bei 105° getrocknet.

0.1572 g Sbst.: 0.3235 g CO_2 , 0.0915 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_6$. Ber. C 56.56, H 6.39.
Gef. » 56.12, » 6.46.

Die vorliegende Substanz zeigt sowohl basische als saure Eigenschaften. Sie löst sich in verdünnten, kalten Säuren wie in Alkalien und Ammoniak. Beim Erwärmen der salzsauren Lösung geht sie wieder in das Lacton über, das durch Zusatz von Jodkalium in Form des oben beschriebenen Jodhydrates isolirt werden kann.

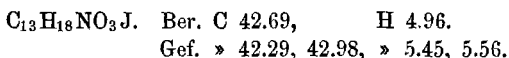


Verwendet man zur Verseifung der Base vom Schmp. 182° gesättigte, absolut alkoholische Salzsäure und lässt dieselbe unter Druck einwirken, so ist das Reactionsproduct von dem oben beschriebenen wesentlich verschieden.

Man erhitzt die Base während mehrerer Stunden in einem lebhaft siedenden Wasserbade mit überschüssiger, absolut alkoholischer Salzsäure, nachdem man sie in ein möglichst weites Einschmelzrohr, resp. in eine Druckflasche eingeschlossen hat.

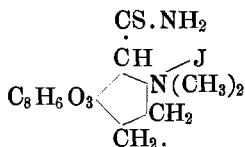
Es findet eine reichliche Abscheidung von Chlorammonium statt, das man abfiltrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeeengt und das zurückbleibende syrupöse Chlorhydrat mit kalt gesättigter Jodkaliumlösung behandelt. Es entsteht hierbei zunächst eine gelbbraune, halb feste Masse, die durch Zusatz von etwas Wasser sich in eine hellgelbe Krystallisation verwandelt. Soda erzeugt in der wässrigen Lösung dieses Productes keinen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt bei 224° ; nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen bei 110° schmolz die Analysensubstanz bei $229-230^{\circ}$.



Anfangs vermutheten wir, dass der vorliegende Körper mit dem isomeren und noch nicht beschriebenen Jodmethylat des Hydrocotarnins identisch sei, und stellten dasselbe dieserhalb aus Hydrocotarnin durch Einwirkung von Jodmethyl dar; es hat sich aber gezeigt, dass die beiden Körper wesentlich verschieden sind.

Jodmethylat des Hydrocotarninthiocarbonamids,



Kocht man das Cyancotarninjodmethylat einige Minuten lang mit Schwefelammonium, so löst es sich darin auf. Die Lösung, welche anfangs dunkelgelb ist, färbt sich beim Einkochen braun und trübt sich nach einiger Zeit, um darauf wieder klar zu werden. Beim Erkalten scheidet sich eine hellgelbe, zähe Masse aus, die beim Reiben rasch fest wird.

Der entstandene Körper enthält Jod und Schwefel; er ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in citronengelben, kurzen,

derben Prismen oder in langen, glänzenden Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist das Product rein und schmilzt bei 203°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

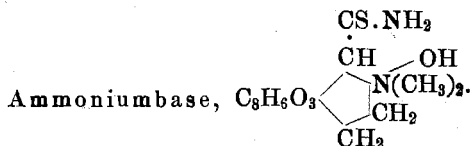
0.1916 g Sbst.: 0.2851 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₁₄H₁₉N₂O₃JS. Ber. C 39.81, H 4.50.

Gef. » 40.58, » 4.63.

Kocht man den Körper anhaltend mit Kalilauge, so geht er unter Abspaltung von Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff in die früher beschriebene Base vom Schmp. 182° über.

Suspendirt man etwas Cyancotarninjodmethylat in Wasser und fügt einige Tropfen einer Lösung von Natriumsulfhydrat hinzu, so tritt bei gelindem Erwärmen bald Lösung ein. Bei vorsichtigem Eindampfen scheidet sich ein Oel aus, das bald fest wird und durch seinen Schmp. 235° als das Einwirkungsproduct von verdünnter Natronlauge auf das Jodmethylat identificirt wurde, ein Beweis, dass Natriumsulfhydrat auf den Körper gerade so einwirkt wie das Hydroxyd.



Suspendirt man den Schwefelkörper vom Schmp. 203° in Wasser und fügt etwas Natronlauge hinzu, so findet für einen Moment Lösung statt. Dann aber scheidet sich — besonders beim Reiben — in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättchen ein äusserst stark basischer Körper vom Schmp. 135° aus.

Die Base enthält Schwefel, aber kein Jod; säuert man die wässrige Lösung mit Salzsäure an und fügt Jodkaliumlösung hinzu, so resultirt das Ausgangsmaterial. Durch Soda oder Ammoniak wird aus dem Jodmethylat die Base nicht gefällt.

Die Base enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die sie schon im Vacuumexsiccator verliert; der Schmelzpunkt des so entwässerten Productes liegt bei 141—142°. Gegen Temperaturerhöhungen ist die Base empfindlich; bereits bei ca. 80° beginnt im Trockenschrank die Zersetzung.

0.8277 g Sbst.: 0.0893 g H₂O.

C₁₄H₂₀N₂O₄S + 2H₂O. Ber. H₂O 10.34.

Gef. » 10.78.

Die im Vacuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen:

0.1816 g Sbst.: 0.1352 g BaSO₄. — 0.1702 g Sbst.: 0.3333 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₁₄H₂₀N₂O₄S. Ber. C 53.85, H 6.41, S 10.29.

Gef. » 53.42, » 6.75, » 10.23.

Aethylmercapto-hydrocotarnin, C₈H₆O₃ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}(\text{S C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \text{-----} \text{CH}_2 \end{array} \right.$

Man suspendirt Cotarnin in absolutem Aether und fügt zu der — zweckmässig in einem Stöpselglase befindlichen — Suspension in absolutem Aether gelöstes Aethylmercaptan. Nach einigem Umschütteln löst sich das Cotarnin in dem Aether, während sich gleichzeitig Wasser ausscheidet. Man giesst jetzt die Lösung durch ein trocknes Faltenfilter und lässt den überschüssigen Aether und das unverbrauchte Mercaptan verdunsten. Es bleibt eine reichliche Menge sehr gut ausgebildeter, gelblich-weisser Krystalle zurück.

Das entstandene Product ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigester, dagegen unlöslich in Wasser. In der Einleitung ist bereits erwähnt worden, dass der Körper äusserst säureempfindlich ist; dass er Temperaturerhöhungen nicht verträgt, ist in seinen schon besprochenen Eigenschaften begründet, ganz abgesehen davon, dass sein Schmelzpunkt bei 55° liegt.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals kalt aus Aether umkrystallisirt und im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet.

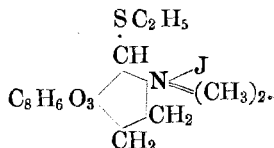
Da die Substanz durch Salpetersäuredämpfe unter Abgabe von Mercaptan sofort zersetzt wird, bringt man die Salpetersäure — in dünnwandige Glaskugeln eingeschmolzen — zu der Analysesubstanz in das Bombenrohr und zertrümmert die Kugeln nach dem Zerschmelzen. Nach Beendigung der Oxydation verdünnt man den Rohrinhalt mit Wasser, filtrirt von den Glassplittern ab, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und schmilzt den Rückstand zur Zerstörung von Aethylsulfonsäure mit Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die Schwefelsäure wie üblich gefällt.

0.1824 g Sbst.: 0.4014 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.2195 g Sbst.: 0.1825 g BaSO₄.

C₁₄H₁₉NO₃S. Ber. C 59.79, H 6.76, S 11.35.

Gef. » 60.02, » 6.92, » 11.42.

Aethylmercapto-hydrocotarnin-
jodmethylat,



Digerirt man das Aethylmercaptohydrocotarnin bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl, so löst es sich darin unter starker Abkühlung auf. Nach einigem Stehen dagegen findet eine von lebhafter Wärme-

entwicklung begleitete Reaction statt, das Jodmethyl geräth in's Sieden, und es bilden sich zwei Schichten. Die eine Schicht ist dunkel gefärbt und enthält das gebildete Jodmethylat, die andere, wasserhelle, besteht aus überschüssigem Jodmethyl. Um sicher zu sein, dass die Reaction beendet ist, erwärmt man noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und destillirt dann den Ueberschuss von Jodmethyl ab. Der Rückstand ist eine zähe, röthliche Masse, die durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure allmählich fest wird. Das entstandene Jodmethylat ist äusserst leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Wasser, so gut wie unlöslich in Aether und Ligroin.

Man krystallisirt zur Analyse aus Wasser um; der Körper kommt anfangs aus der Lösung wieder ölig heraus, erstarrt aber bald und schmilzt in diesem Zustande unscharf zwischen 75° und 80°. Lufttrocken enthält der Körper ein Molekül Krystallwasser; trocknet man ihn aber bei einer allmählich von 60° auf 90° gesteigerten Temperatur, so wird er krystallwasserfrei.

Der Schmelzpunkt ist auch bei dem getrockneten Product kein scharfer, bei etwa 95° beginnt die Substanz weich zu werden und ist erst einige Grade über 100° durchgeschmolzen.

0.2037 g trockne Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

C₁₅H₂₂NO₃JS. Ber. C 42.55, H 5.20.

Gef. » 42.35, » 5.43.

0.1371 g lufttrockne Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

C₁₅H₂₂NO₃JS + H₂O. Ber. C 40.81, H 5.14.

Gef. » 40.94, » 5.61.

Gegen verdünnte organische Säuren ist der Körper beständig, so kann er z. B. aus Weinsäurelösung unverändert umkrystallisirt werden. Kalte Salzsäure bewirkt ebenfalls keine Mercaptanabspaltung, dagegen tritt Letztere beim Erhitzen ein, allerdings in mässigem Umfange.

Aethoxyhydrocotarnin.

Die dem Mercaptokörper analoge Aethoxyverbindung muss unter genauer Beobachtung folgender Bedingungen hergestellt werden:

Man löst Cotarnin in der Kälte durch Schütteln in ganz absolutem Alkohol, filtrirt in ein Glasschälchen und lässt im Vacuumexsiccator, den man mit einer möglichst gut ziehenden Wasserstrahlpumpe verbindet, eindunsten. Nach mehreren Stunden beginnt die Ausscheidung grosser, farbloser, glänzender Krystalle von prismatischer Form. Sollte selbst bei völligem Verdunsten des Alkohols die Hauptmasse nicht krystallinisch, sondern syrupös sein, so ist nochmalige Auflösung in absolutem Alkohol und wiederholtes Verdunsten im Vacuum nöthig.

Der Körper ist, wenn er rationell hergestellt wurde, sofort rein; er beginnt bei etwa 75° weich zu werden und schmilzt bei 84° zu einem farblosen Syrup, der sich bei etwa 125° zersetzt.

Weniger reines Reactionsproduct kann man durch Waschen mit ganz geringen Mengen absoluten Alkohols reinigen.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, und kommt aus diesen Lösungsmitteln beim Verdunsten im Vacuum unverändert heraus. In Methylalkohol ist er schwerer, wenig in Aether löslich.

Zur Analyse wurde der Körper im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrocknet. — Die mangelhaften Kohlenstoffzahlen sind auf den Umstand zurückzuführen, dass der Körper — wie schon im theoretischen Theil erwähnt — äusserst unbeständig ist und leicht Cotarnin regenerirt.

0.1386 g Subst.: 0.3182 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₄H₁₉O₄N. Ber. C 63.39, H 7.16.

Gef. » 62.62, » 7.31.

Dass der vorliegende Körper dessenungeachtet das gesuchte Aethoxyhydrocotarnin ist, erhellt aus der Thatsache, dass er beim Erwärmen mit Jodmethyl sofort das von Roser beschriebene zugehörige Jodmethylat vom Schmp. 168° bildet.

285. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Triphenylmethan und concentrirte Schwefelsäure.

(Eingegangen am 1. Mai 1902.)

Die Herren F. Kehrman im Verein mit F. Ullmann, sowie Otto Fischer haben uns darauf aufmerksam gemacht, dass unsere in der Abhandlung »über Dibenzalaceton und Triphenylmethan¹⁾« enthaltene Angabe, dass das Triphenylmethan sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, unrichtig ist. Letzterer hat uns ferner mitgetheilt, dass das nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellte Triphenylmethan stets geringe Mengen Anthracen enthält, welches die Gelbfärbung bedingt und nur ziemlich schwierig durch mehrfaches Umkrystallisiren zu entfernen ist. Eine uns gleichzeitig von beiden Seiten übersandte Probe von reinem Triphenylmethan färbte sich in der That mit concentrirter Schwefelsäure nicht²⁾, und andererseits konnten wir in dem von uns angewendeten Präparat Anthracen nachweisen. Den drei Herren sprechen wir unsern verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1194 [1902].

²⁾ Vgl. die im gleichen Hefte auf S. 1811—1813 abgedruckte Mittheilung von Ullmann.