

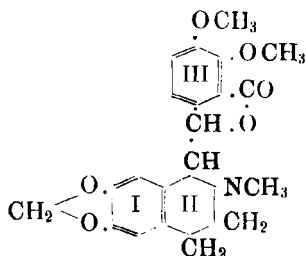
## Mittheilungen.

### 277. Martin Freund und Franz Becker<sup>1)</sup> Zur Kenntniss des Cotarnins.

[Dritte Mittheilung, aus dem chem. Laboratorium des physik. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 28. April 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Hydrastin und Narcotin stehen bekanntlich in sehr nahen Beziehungen zu einander; dem Hydrastin kommt die Formel



zu, das Narcotin enthält im Complex I noch ein Methoxyl. Die Stellung der Gruppe  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  im Hydrastin ist durch Abbau zur Hydrastsäure und Normetahemipinsäure



ermittelt worden<sup>2)</sup>. In der der Hydrastsäure entsprechenden, aus dem Cotarnin dargestellten Cotarnsäure sind, wie aus dem Uebergang in Gallussäure gefolgert werden konnte,  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  einander benachbart<sup>3)</sup>:

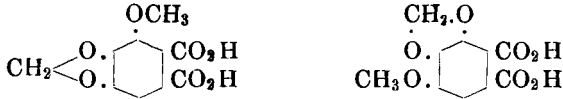


<sup>1)</sup> Vergl. Franz Becker, Beitrag zur Kenntniss des Narcotins und seiner Derivate, Inaug.-Diss., Berlin 1903.

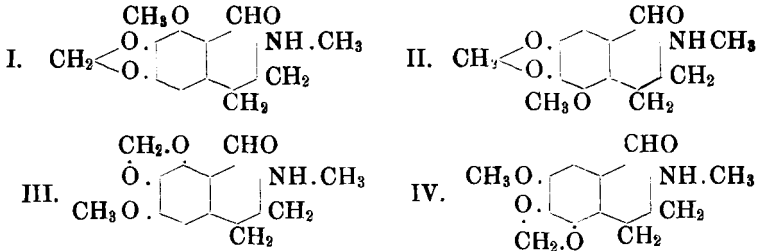
<sup>2)</sup> M. Freund, Ann. d. Chem. 271, 385.

<sup>3)</sup> Roser, Ann. d. Chem. 254, 346.

Immerhin blieb für die Cotarnsäure bisher noch die Wahl zwischen zwei Formeln:



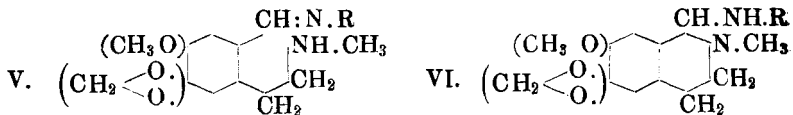
während für Cotarnin deren vier in Betracht kamen:



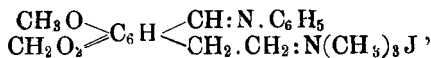
Auf Grund von Beobachtungen, welche beim Studium der Tarconinverbindungen gesammelt wurden, hat Roser anfangs Formel III bevorzugt<sup>1)</sup>, während seine späteren Versuche über die Tarconolderivate ihn dazu führten, Formel I als die wahrscheinlichere zu betrachten<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit, welche sich mit dem Studium des von Freund aus Cotarnin und Anilin dargestellten und noch nicht beschriebenen Aniles beschäftigt, sind Resultate erhalten worden, aus welchen die Richtigkeit der Formel I mit Sicherheit hervorgeht.

Cotarnin und Basen vom Typus des Anilins reagieren unter Wasserabspaltung. Den entstandenen Verbindungen wird man geneigt sein, die Constitution V zuzuschreiben. Da jedoch auch die Formulierung VI



nicht ausgeschlossen erschien, so hat der Eine von uns (Fr.) zur Entscheidung darüber Jodmethyl auf das Anil einwirken lassen. Das Ergebniss dieses Versuches sprach für die erste Auffassung, denn bei vorsichtigem Arbeiten, unter Verdünnung und Abkühlung, liess sich, neben dem Jodhydrat des Cotarninanils, das Anil des Cotarnmethinmethyljodids,

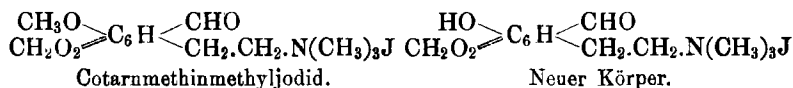


gewinnen.

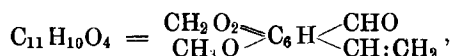
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 254, 355.

<sup>2)</sup> Vergl. Brühl, Pflanzenalkaloide, S. 314 [1900].

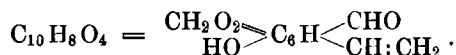
Wendet man diese Vorsichtsmaassregeln nicht an, so bildet sich unter heftiger Reaction ein Product, welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{18}NO_4J$  liefert. Derselbe ist um  $CH_2$  ärmer als das Cotarnmethinmethyljodid, und die von Freund ausgeführte vorläufige Untersuchung weist auf folgende Beziehungen hin:



Wie nämlich Cotarnmethinmethyljodid beim Erwärmen mit Alkali in Trimethylamin und Cotarnon,



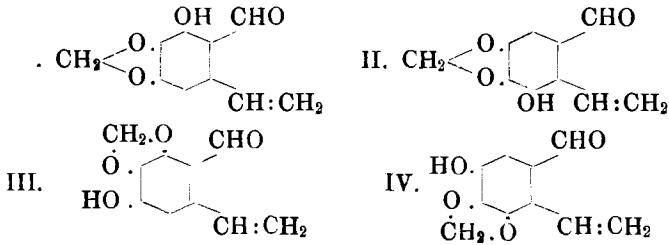
zerfällt, so liefert das neue Product dabei neben Trimethylamin das Alkalisalz einer Verbindung



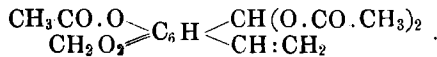
Es wird demzufolge bei der Behandlung des Cotarninanils mit Jodmethyl, ausser der Verwandlung des Restes  $.NH.CH_3$  in  $.N(CH_3)_3J$ , der Ersatz eines an Sauerstoff gebundenen Methyls durch ein Wasserstoffatom bewirkt. Dieses Resultat ist sehr auffällig. Die Einwirkung von Jodmethyl auf Basen wird zum Zwecke der Feststellung, ob dieselben primärer, secundärer oder tertiärer Natur sind, gerade bei der Alkaloidforschung sehr häufig angewendet. Wenn hierbei mit der Anlagerung von Methyl an Stickstoff eine Abspaltung von Methyl, welches an Sauerstoff gebunden war, verknüpft sein kann, so erleidet der diagnostische Werth der Hofmann'schen Methode beträchtliche Einbusse.

Wir haben daher, um die Richtigkeit der von Freund gewonnenen, vorläufigen Ergebnisse zu prüfen, sämmtliche in Betracht kommende Reactionen nochmals in grösserem Maassstabe durchgearbeitet und die Constitution des stickstofffreien Körpers  $C_{10}H_8O_4$  durch Darstellung einer Anzahl von Derivaten näher zu begründen gesucht. Wir haben ferner, um darzuthun, ob eine Reaction von allgemeiner Gültigkeit vorliegt, die Versuche auf das Anil des Bromcotarnins ausgedehnt und hier ganz analoge Resultate erhalten.

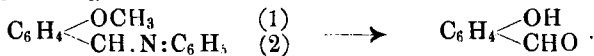
Die gewonnenen stickstofffreien Producte sind substituirte Oxyaldehyde, und die am Anfang für Cotarnin aufgeführten Formelbilder lassen ersehen, dass auch für diese Oxyaldehyde vier Formeln in Betracht kommen:



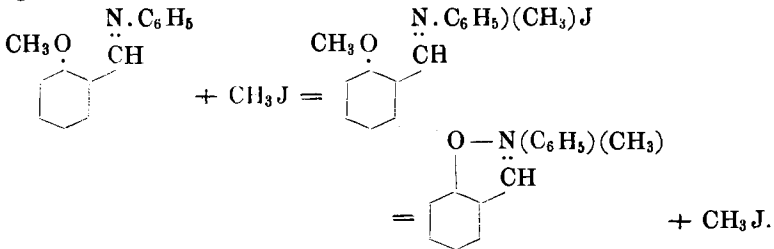
Während in der ersten Formel das Hydroxyl der Aldehydgruppe benachbart ist, steht es in der zweiten und vierten in Meta-, in der dritten in Para-Stellung zu ihr. *o*-Oxybenzaldehyd unterscheidet sich durch die Fähigkeit zur Cumarinbildung von seinen Isomeren, und Freund hat daher die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf den Körper  $C_{10}H_8O_4$  studirt in der Erwartung, dass, wenn die erste Formel für denselben die zutreffende ist, ein substituirtes Cumarin,  $C_{12}H_8O_4$ , im anderen Falle dagegen eine Oxyzimmtsäure,  $C_{12}H_{10}O_3$ , entstehen würde. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht erfüllt; obwohl der Körper, allen übrigen Reactionen zufolge, sowohl die Gruppe CHO, wie auch ein Phenolhydroxyl enthält, entsteht nach der Perkin'schen Methode daraus keine Zimmtsäure, sondern nur ein Triacetylderivat:



Auch die Knövenagel'sche Modification<sup>1)</sup> des Perkin'schen Verfahrens ergab kein Resultat. Wir haben daher auf anderem Wege die Stellung der Hydroxyl- und Aldehyd-Gruppe im Körper  $C_{10}H_8O_4$  zu ermitteln gesucht, indem die Anile von *o*-, *m*- und *p*-Methoxybenzaldehyd der Behandlung mit Jodmethyl unterworfen wurden, wobei es sich gezeigt hat, dass nur das Anil des *o*-Methoxybenzaldehyds Abspaltung des an Sauerstoff gebundenen Methyls erleidet und in *o*-Oxybenzaldehyd übergeht:

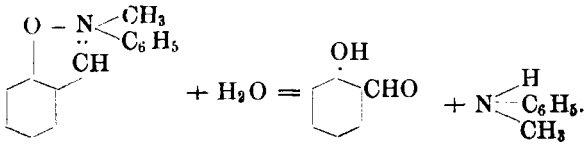


Im vorliegenden Falle ist der Reactionsverlauf wahrscheinlich folgendermaassen zu deuten:



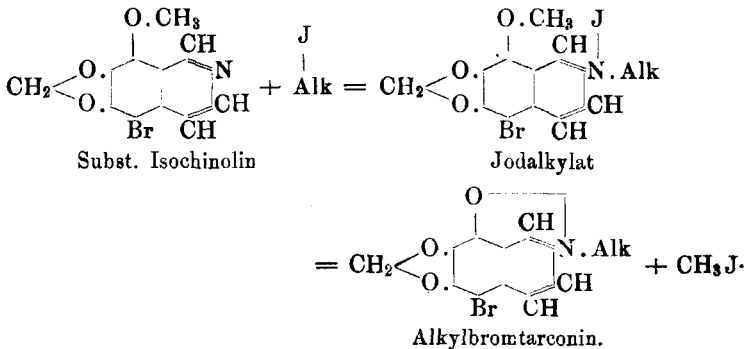
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2597 [1898].

Ein solches Zwischenproduct liess sich allerdings aus der syropösen Reactionsmasse nicht isoliren; Letztere wurde daher mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei Monomethylanilin und *o*-Oxybenzaldehyd, jedenfalls auf Grund folgender Spaltung erhalten wurden:



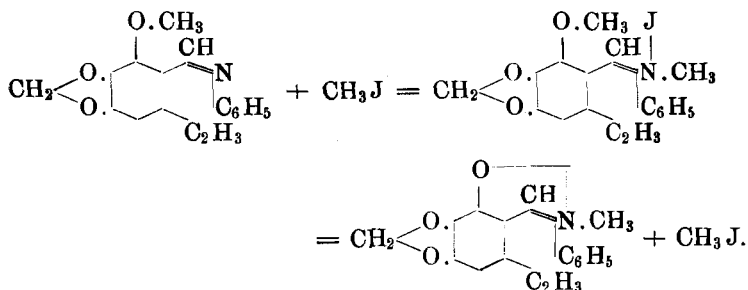
Eine derartige Deutung macht es verständlich, warum nur das Anil des *o*-Methoxybenzaldehyds, nicht aber die isomeren *m*- und *p*-Verbindungen eine Abspaltung der Methylgruppe erfahren, und lässt den Rückschluss zu, dass auch in dem Abbauprodukt des Cotarnins ein substituirtes *o*-Oxybenzaldehyd vorliegt. Dafür spricht auch der Umstand, dass der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  ebenso wie sein Bromderivat mit Eisenchlorid die für *o*-Oxybenzaldehyde charakteristische Violetfärbung zeigt und intensiv gelbgefärbte Alkalisalze bildet, was ebenfalls nur die *o*-Verbindungen thun.

Die für den Reactionsverlauf gegebene Interpretation wird noch plausibler, wenn man die von Roser<sup>1)</sup> beobachtete Bildung der Alkyltarconine aus den Jodalkylaten des Methoxymethylendioxyisochinolin berücksichtigt. Dieselbe geht — und zwar besonders leicht bei den Halogensubstitutionsproducten — beim Erhitzen vor sich und vollzieht sich nach Roser in folgender Weise:

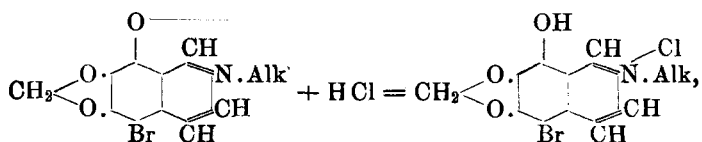


Ganz analog wird die Einwirkung von Jodmethyl auf die Anile des Cotarnins und Bromcotarnins verlaufen:

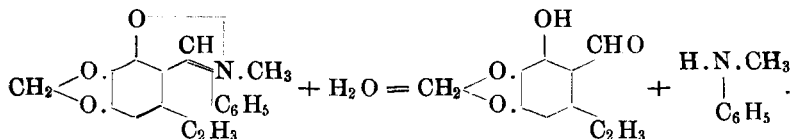
<sup>1)</sup> Vergl. Brühl, Die Pflanzenalkaloide, S. 317 [1900], und Heimann Dissertation, Marburg 1892.



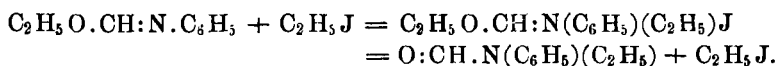
Während aber die Alkyltarconine stabile Verbindungen sind und Salze bilden:



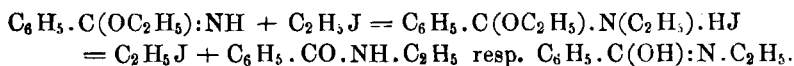
zerfällt jenes analog constituirte, nicht isolirte Zwischenproduct bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure unter Wasseraufnahme:



Die soeben geschilderten Reactionen erinnern an den von Wheeler und Johnson<sup>1)</sup> gefundenen Uebergang des Phenylformimidoäthyläthers in *N*-Aethylformanilid bei der Behandlung mit Jodäthyl:



In derselben Weise lieferte Benzimidäthyläther Aethylbenzamid:



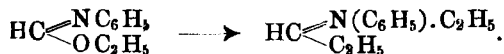
Die Ergebnisse dieser Versuche sind neuerdings durch Beobachtungen von W. Wislicenus und Goldschmidt<sup>2)</sup>, sowie W. Wislicenus und Körber<sup>3)</sup> ergänzt worden. Dieselben fanden, dass sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 41 [1899].

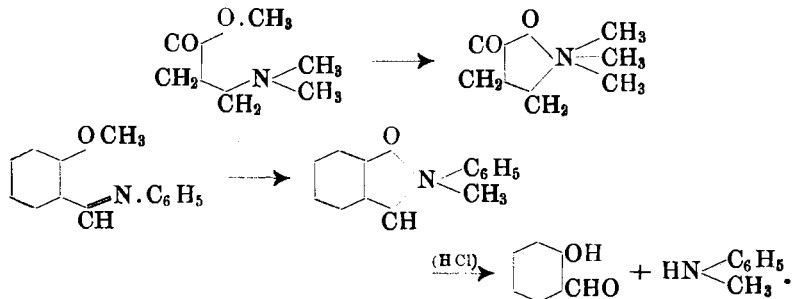
<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1467 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 164 [1902].

Imidoäther durch blosses Erhitzen, ähnlich wie Cyanursäureester<sup>1)</sup>, umlagern lassen:

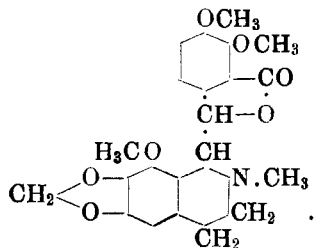


Ferner hat Willstätter<sup>2)</sup> gezeigt, dass sich die Methyl ester der Dimethylamidoessigsäure, Dimethylamidopropionsäure und Dimethylamidobuttersäure durch Erhitzen zu Betainen isomerisiren lassen. Auch dieser Vorgang konnte eine Analogie zu der hier beobachteten Reaction darbieten, z. B.:



Wir haben daher das Verhalten des Anils des *o*-Methoxybenzaldehyds in der Wärme studirt, ohne jedoch eine derartige Umlagerung constatiren zu können. Ebenso wenig lässt sich bei dem Anil des Cotarnins durch blosses Erhitzen eine Wanderung des Methyls vom Sauerstoff zum Stickstoff erzielen. Bei 100° trat überhaupt keine Reaction ein, bei höherer Temperatur fand völlige Zersetzung statt. — Es ist also die bei der Behandlung des Cotarninanil mit Jodmethyl verlaufende Reaction jedenfalls durch die vorangehende Bildung eines Additionsproductes bedingt, wie dies bereits oben auseinander gesetzt worden ist.

Durch die Feststellung, dass im Körper C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub> die Gruppen OH und CHO benachbart sind, ist auch die Stellung der Methoxygruppe im Cotarnin und Narcotin endgültig ermittelt. Das Letztere ist das völlige Analogon des Hydrastins und besitzt die Formel:

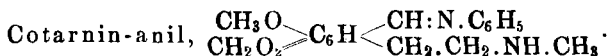


<sup>1)</sup> Hofmann und Olshausen, diese Berichte 3, 272 [1870].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 590 [1902].

Zum Schluss sei es uns gestattet, der Firma E. Merck in Darmstadt, welche unsere Arbeit durch Ueberlassung eines grösseren Quantums von Narcotin unterstützt hat, bestens zu danken.

### Experimenteller Theil.



Während Freund das Anil durch Digeriren molekularer Mengen von Cotarnin und Anilin in ätherischer Lösung hergestellt hat, fanden wir es vortheilhafter, den Körper durch Verreiben berechneter Mengen der beiden Componenten mit wenig Wasser in einem Mörser zu bereiten, wobei zunächst ein öliges Gemisch entstand, das bald zu einer harten Masse krystallinisch erstarrte. Diese wurde zur Entfernung überschüssigen Anilins fein mit Wasser zerrieben, abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen, erst auf Thon, dann bei gelinder Wärme vorsichtig getrocknet. Die Ausbeute an Anil war fast theoretisch. Das Anil ist unlöslich in Wasser. Aus Aether, Alkohol und Benzol krystallisirt es in feinen Nadeln, die bei 124° unter Zersetzung schmelzen. Längeres Kochen mit Alkohol wirkt zersetzend. Gegen Alkalien beständig, wird es durch Säuren in seine Componenten gespalten.

0.3378 g Sbst.: 0.8534 g CO<sub>2</sub>, 0.2060 g H<sub>2</sub>O. — 0.3527 g Sbst.: 29.4 ccm N (23°, 750 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.23, H 6.41, N 8.97.

Gef. » 68.90, » 6.78, » 9.26.

Cotarnin-*p*-äthoxyanil, (C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>):N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), wurde in derselben Weise wie das Anil aus Cotarnin und *p*-Phenetidin hergestellt. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt es bei 120°.

0.1885 g Sbst.: 0.4674 g CO<sub>2</sub>, 0.1191 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.41, H 6.74.

Gef. » 67.62, » 7.02.

Cotarnin-anil-*p*-carbonsäureester,

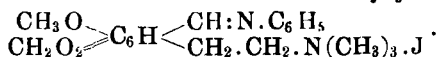


dargestellt durch Zusammenreiben von Cotarnin mit *p*-Amidobenzoëster bei Gegenwart von etwas Wasser, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 147°.

0.2430 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. N 7.29. Gef. N 7.37.

Anil des Cotarninmethin-methyljodids,



Cotarninanil (1 Mol.) wird in benzolischer Lösung unter Zusatz von Jodmethyl (1 Mol.) ca. 10 Minuten im Kochen erhalten, wobei



sich gelbliche Krystalle ausscheiden, die, aus Wasser krystallisirt, heller werden und bei 199° schmelzen.

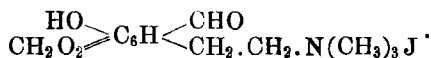
0.2314 g Sbst.: 0.4868 g CO<sub>2</sub>, 0.1173 g H<sub>2</sub>O. — 0.4339 g Sbst.: 23.95 ccm N (22°, 756 mm). — 0.2690 g Sbst.: 0.1335 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>J. Ber. C 51.28, H 5.3, N 5.98, J 27.14.

Gef. » 51.47, » 5.6, » 6.20, » 26.80.

In heissem Wasser ist der Körper ziemlich schwer löslich; durch Salzsäure wird er sofort in Anilin und Cotarninmethinmethyljodid zerlegt.

Norcotarnin-methinmethyljodid,



Das trockne Anil wird in Portionen zu je 20 g mit der gleichen Menge Jodmethyl in mit Rückflusskühler versehenen Erlenmeyer-Kolben übergossen. In kurzer Zeit entwickelt sich eine heftige Reaction, die zuweilen so stürmisch verläuft, dass Verkohlung eintritt. Um dies zu verhindern, mildert man dieselbe zweckmässig durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser. Jedoch darf dadurch die Heftigkeit der Reaction nicht zu sehr beeinträchtigt werden, da sonst keine Abspaltung der Methylgruppe eintritt. Nachdem die Einwirkung vorüber ist, wird der braune, feste Rückstand, um die Anile zu zerlegen, mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt. Es entsteht hierbei ein gelblicher Krystallbrei, der aus dem neuen Ammoniumjodid besteht. Die Ausbeute betrug 27 g aus 60 g Anil.

Das Ammoniumjodid, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>J, löst sich leicht in kochendem Wasser und wässrigem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in schönen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 272° ab. Die Hydroxylgruppe befähigt den Körper zur Bildung von Alkalisalzen, die sich leicht in Wasser mit gelber Farbe lösen.

0.2139 g Sbst.: 0.3278 g CO<sub>2</sub>, 0.0949 g H<sub>2</sub>O. — 0.6343 g Sbst.: 22.4 ccm N (21, 752 mm). — 0.2449 g Sbst.: 0.1517 g AgJ.

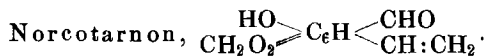
C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>J. Ber. C 41.16, H 4.7, N 3.69, J 33.5.

Gef. » 41.79, » 4.9, » 4.02, » 33.5.

Durch Digeriren in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge von Natriumäthylat und Jodmethyl geht der Körper qualitativ in Cotarninmethinmethyljodid über.

Die salzsaure Lösung enthält, neben dem jodwasserstoffsäuren Cotarnin, das abgespaltene Anilin resp. dessen Methylderivate. Die salzsaure Lösung wurde durch Eindampfen zunächst etwas concentrirt, worauf sich beim Erkalten der grösste Theil des jodwasserstoffsäuren Cotarnins ausschied. Die Mutterlauge wurde dann mit Natronlauge

übersättigt, mit Dampf destillirt, die Basen dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wurde zunächst destillirt und dann mit verdünnter Schwefelsäure der grösste Theil des darin vorhandenen Anilins als Anilinsulfat ausgefällt (16 g Sulfat aus 30 g angewandtem Basengemisch). Aus dem mit Natronlauge versetzten Filtrat vom Anilinsulfat, das neben wenig Anilin das Monomethyl- und Dimethyl-Anilin enthielt, wurden diese Basen mit Aether ausgezogen und der Aether verdampft. Der Rückstand wurde in überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit Natriumnitritlösung in kleinem Ueberschuss versetzt. Dabei bildeten sich Diazobenzolchlorid, salzsaures Nitrosodimethylanilin, das sich in gelben Nadeln abschied, und Methylphenylnitrosamin. Durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether wurde Letzteres von den beiden anderen Körpern getrennt und nach dem Verdampfen des Aethers durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Methylanilin zurückverwandelt. Ausbeute 5 g. Zur Identificirung wurde Methyl-diphenylthioharnstoff<sup>1)</sup>,  $C_6H_5.NH.CS.N(CH_3).C_6H_5$ , vom Schmp. 87°, hergestellt. Die vom Methylphenylnitrosamin befreite Flüssigkeit wurde nach einigem Stehen abfiltrirt, wodurch man das salzsaure Nitrosodimethylanilin (12 g) vom Schmp. 177° erhielt.



10 g des Ammoniumjodides werden mit 15 ccm 30-procentiger Natronlauge in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben unter beständigem Umschwenken über freier Flamme gekocht. Dabei löst sich das Salz auf und entwickelt kräftig Trimethylamin. Nach einiger Zeit erstarrt der Kolbeninhalt plötzlich zu einem Brei von goldgelben Krystallschuppen, die abgesaugt und auf Thon zum Trocknen aufgestrichen werden. Ein Theil dieses Natriumsalzes des Norcotarnons wurde bei den unten beschriebenen Versuchen direct weiter verarbeitet, ein anderer Theil wurde in das freie Norcotarnon übergeführt. Das rohe Natriumsalz wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung von Verunreinigungen abfiltrirt und das Norcotarnon nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Es scheidet sich zunächst als ein Oel ab, das aber bald krystallinisch erstarrt. Dieses unreine Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei man das Norcotarnon in schönen, gelbgrünlichen Krystallen vom Schmp. 89° erhielt.

<sup>1)</sup> Gebhardt, diese Berichte 17, 2089 [1884].

0.2744 g Sbst.: 0.6273 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O. — 0.2250 g Sbst.: 0.5170 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.50, H 4.16.  
Gef. » 62.35, 62.67, » 4.40, 4.5.

Mit Alkalien bildet es intensiv gelb gefärbte Salze, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

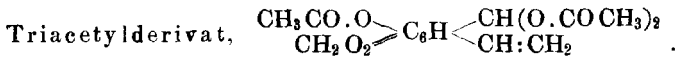
Analysirt wurde das in goldgelben Schüppchen krystallisirende Kaliumsalz.

0.2243 g Sbst.: 0.0899 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>K. Ber. K 16.96. Gef. K 17.97.

Erhitzt man das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung ca. eine halbe Stunde mit Jodmethyl, so geht es in Cotarnon über.

Gegen Säuren ist das Norcotarnon ziemlich empfindlich, indem es leicht zu einem schmutzigbraunen Körper zersetzt wird. In Eisessiglösung nimmt es ein Molekül Brom additionell auf unter Bildung eines in gelben Krystallen sich abscheidenden Körpers, welcher nicht analysirt wurde.

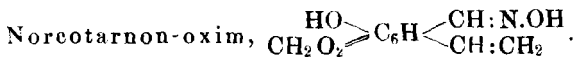


3 g des bei 89° schmelzenden Norcotarnons wurden mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat und frisch destillirtem Essigsäureanhydrid dreiviertel Stunden gekocht, das Reactionsproduct einige Male mit Alkohol eingedampft und aus dem Rückstand durch Behandeln mit Wasser das Natriumacetat entfernt.

Es bleibt dabei ein bald erstarrendes Oel zurück, welches zur Beseitigung von nicht in Reaction getretenem Ausgangsmaterial einige Male mit verdünntem Alkali behandelt wurde. Der Körper wurde dann in Aceton gelöst und mit Lignoïn ausgespritzt. Prismen, Schmp. 124°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0.1835 g Sbst.: 0.3824 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 57.14, H 4.76.  
Gef. » 56.83, » 4.86.



Giebt man zur lauwarmen, alkoholischen Lösung des Norcotarnons die wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und lässt kurze Zeit stehen, so scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, ein Theil des Oxims bald aus; den Rest kann man durch Ausfällen mit Wasser gewinnen.

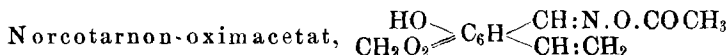
Das Oxim ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. Aus Alkohol krystallisirt es in Blättchen, die bei 202—203° schmelzen.

0.3340 g Sbst.: 0.7138 g CO<sub>2</sub>, 0.1316 g H<sub>2</sub>O. — 0.4062 g Sbst.: 24 cm N (17°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.

Gef. » 58.22, » 4.38, » 6.80.

Das Oxim löst sich leicht in Natronlauge. Beim Erwärmen mit Sodalösung löst es sich mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten in schönen Nadeln unverändert ab. Durch concentrirte Salzsäure wird es zuerst gelöst und dann zersetzt zu einem schmutzigen braunen Niederschlag. Verdünnte Salzsäure wirkt ebenso, aber langsamer.



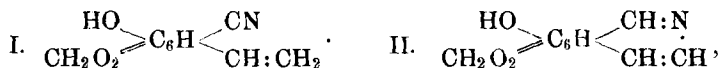
Löst man das Oxim durch Erhitzen in wenig Essigsäureanhydrid und lässt erkalten, so scheidet sich ein Acetylderivat in glänzenden Nadeln aus, die bei 130° schmelzen. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in seideglänzenden Nadeln, ebenfalls vom Schmp. 130°.

0.1828 g Sbst.: 0.3900 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — 0.5158 g Sbst.: 26.1 cm N (20°, 753 mm).

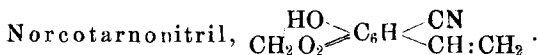
C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 57.83, H 4.4, N 5.6.

Gef. » 58.18, » 4.4, » 5.7.

Es ist also ein Monoacetylderivat entstanden. Dass hierbei das Oximhydroxyl und nicht das Phenolhydroxyl acetylirt worden ist, geht aus den weiter unten beschriebenen Versuchen hervor. Man erhält diesen Acetylkörper auch, wenn man das Oxim des Norcotarnons mit Essigsäureanhydrid übergiesst und einige Zeit stehen lässt. Das Oxim geht allmählich in Lösung, und es scheidet sich darauf das Acetylderivat aus. In kalter Natronlauge löst es sich langsam, schneller beim Erwärmen. Wird der Körper über seinen Schmelzpunkt im Schmelzröhrchen erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure das Nitril (I), und nicht die isomere Isochinolin-



base (II), wie man nach den Heimann'schen Versuchen<sup>1)</sup> erwarten konnte.



Kocht man das Acetylnorcotarnonoxim mit Sodalösung, so geht es unter Kohlensäureentwicklung in Lösung, und beim Erkalten krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen das Natriumsalz des Nitrils.

<sup>1)</sup> Diss. S. 46, Marburg 1892.

Zur Analyse wurde dasselbe aus Wasser umkrystallisirt.

0.1344 g Sbst. bei 120°: 0.0124 g H<sub>2</sub>O, was einem Gehalt von 1 Molekül Wasser entspricht.

0.122 g trockne Sbst.: 0.0328 g NaCl.

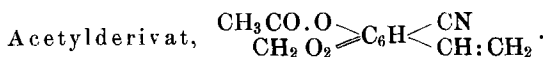
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NaN. Ber. Na 10.9. Gef. Na 10.6.

Zersetzt man das Natriumsalz mit verdünnter Salzsäure, so wird das freie Nitril gewonnen als ein in Wasser unlöslicher, weisser Körper. Er krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, aus Alkohol in Nadeln, die zu Warzen vereinigt sind und bei 202° schmelzen. In Aether ist er wenig löslich. Durch Behandlung mit Natronlauge und Kochen mit Sodalösung liefert er wieder das Natriumsalz.

0.2292 g Sbst.: 0.5356 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O. — 0.1952 g Sbst.: 13.3 ccm N (25°, 756.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 63.5, H 3.7, N 7.4.

Gef. » 63.7, » 3.7, » 7.5.

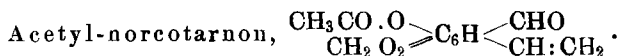


Giebt man sehr wenig Essigsäureanhydrid zu dem Nitril und erwärmt, so löst es sich leicht auf unter Bildung des Acetylderivates, das sich beim Erkalten in glänzenden Nadeln vom Schmp. 110° ausscheidet. Auch aus Alkohol krystallisirt der Körper in Nadeln vom demselben Schmelzpunkt.

0.0808 g Sbst.: 4.3 ccm N (16.5°, 752 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. N 6.06. Gef. N 6.13.

Kocht man den Acetylkörper mit Sodalösung, so wird die Acetylgruppe abgespalten und das Natriumsalz des Nitrils gebildet, woraus man mit verdünnter Salzsäure wieder das Nitril vom Schmp. 202° erhalten kann.



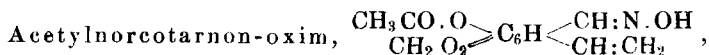
Uebergießt man das gut getrocknete Natriumsalz des Norcotarnons mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid, so tritt eine energische Reaction ein. Nach dem Erkalten verrührt man die erstarrte Masse mit etwas Wasser, filtrirt sie und presst den Filtrückstand auf Thon ab. Das Acetylnorcotarnon ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in heissem Alkohol, aus dem es, wie aus Eisessig, in schönen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 84—85° krystallisirt.

0.2442 g Sbst.: 0.554 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.54, H 4.27.

Gef. » 61.80, » 4.4.

Beim Erwärmen des Acetkörpers mit verdünnter Natronlauge, auch beim Kochen mit Sodalösung wird das gelbe Natriumsalz des Norcotarnons zurückgebildet.



Setzt man zur warmen, alkoholischen Lösung von Acetylnorcotarnon überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, hinzu, so scheiden sich beim Erkalten Krystallnadeln ab. Aus dem Filtrat fällt man den Rest des Oxims mit Wasser aus. Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 115—116°.

0.3028 g Sbst.: 0.6482 g CO<sub>2</sub>, 0.119 g H<sub>2</sub>O. — 0.238 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 753 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 57.83, H 4.40, N 5.6.

Gef. » 58.3, » 4.37, » 5.7.

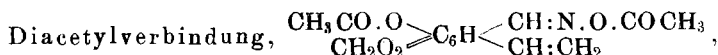
Der Körper ist isomer mit dem oben beschriebenen, durch Acetylirung des Norcotarnonoxims erhaltenen Product, womit zugleich dessen Constitution bewiesen ist.

Er löst sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether, Eisessig, Essigester und heissem Benzol. In Ligroin ist er unlöslich.

Beim Kochen mit Soda geht er, wie sein Isomeres, in das Natrium-

satz des Nitrils,  $\begin{array}{c} \text{NaO} \\ \text{C}_{11}\text{O}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CH:CH}_2 \end{array}$ , über.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid tritt Lösung ein, und es krystallisirt beim Erkalten die



die den Schmp. 100—101° besitzt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

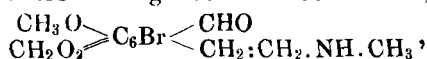
0.285 g Sbst.: 0.606 g CO<sub>2</sub>, 0.1156 g H<sub>2</sub>O. — 0.3976 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 757 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 57.7, H 4.47, N 4.80.

Gef. » 58.0, » 4.50, » 4.78.

Gegen Alkalien verhält sich die Diacetylverbindung ebenso, wie die anderen Acetylderivate des Oxims: Sie liefert das Natriumsalz des Norcotarnonnitrils.

Darstellung des Bromcotarnins,

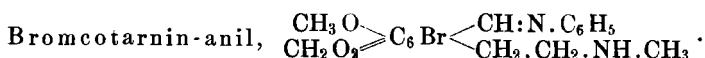


Die Darstellung des Bromcotarnins nach Vongerichten<sup>1)</sup> leidet an dem Uebelstand, dass man mit sehr grossen Flüssigkeitsmengen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 311 [1881].

arbeiten muss. Wir haben es daher vorgezogen, in Eisessiglösung zu arbeiten, und liessen eine Lösung von 50 g Cotarnin in 200 ccm Eisessig langsam unter Kühlung und stetem Umrühren zu einer Auflösung der theoretisch nothwendigen Menge Brom (70 g) in 200 ccm Eisessig fließen. Es schied sich dabei sofort das Perbromid als schwer löslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, in Wasser suspendirt und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt wurde.

Die filtrirte Lösung gab auf Zusatz von Alkali reines Bromcotarnin vom Schmp. 135°.



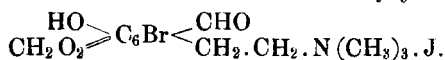
Die Herstellung des Bromcotarnin-anils ist analog derjenigen des Cotarnin-anils. Molekulare Mengen von Bromcotarnin und Anilin werden in einem Mörser unter Zusatz von wenig Wasser zusammengerieben. Das schmierige Gemisch erstarrt bald zu einer festen Masse von Bromcotarnin-anil, die fein zerrieben, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Bromcotarnin-anil ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform. Durch Lösen in Aether und Verdunstenlassen des Lösungsmittels erhält man es in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 127°.

0.4466 g Sbst.: 28 ccm N (11°, 758 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$  Ber. N 7.16. Gef. N 7.45.

Beim Kochen mit Alkohol wird das Anil leicht zu einer rothbraunen, syrupösen Masse zersetzt. Gegen Alkalien ist es beständig, durch Säuren wird es in Bromcotarnin und Anilin gespalten.

Bromnorcotarninmethin-methyljodid.



Lässt man überschüssiges Jodmethyl auf Bromcotarninanil, das man zuvor auf dem Wasserbade unter ständigem Umrühren vollkommen getrocknet hat, einwirken, so tritt eine heftige Reaction ein, ähnlich wie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Cotarnin-anil. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man das rothbraune, feste Reactionproduct mit verdünnter Salzsäure, wodurch man das Ammoniumjodid in Form einer gelben Krystallmasse, die noch durch jodwasserstoffsaures Bromcotarnin verunreinigt ist, erhält. Die Trennung beider Salze bewirkt man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, wobei das jodwasserstoffsaure Bromcotarnin, als der leichter lösliche Körper, in den Mutterlaugen zurückbleibt, aus denen man es, ebenso wie aus der salzsauren Lösung, durch Eindampfen gewinnen und

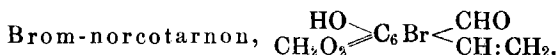
durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Natronlauge als Bromcotarnin nachweisen kann. Das Ammoniumjodid krystallisirt aus der wässrigen Lösung in schwach gelb gefärbten, wolligen Nadelchen, die sich bei 264° zersetzen, ohne zu schmelzen.

0.314 g Sbst.: 0.3986 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NBrJ. Ber. C 34.06, H 3.70.

Gef. » 34.60, » 3.77.

Das Ammoniumjodid löst sich, ausser in Wasser, noch in wässrigem Alkohol. In den anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Mit Alkalien bildet es gelb gefärbte Salze, die sich leicht in Wasser lösen.



Löst man das Ammoniumjodid in 30-procentiger Natronlauge, so entweicht beim Kochen Trimethylamin, und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeitsmenge zu einem dicken Brei von goldglänzenden Blättchen, die abfiltrirt und auf Thon getrocknet werden. Sie stellen das Natriumsalz des Bromnorcotarnons vor. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem in glänzenden, gelben Schuppen.

0.3636 g Sbst.: bei 110° 0.053 g H<sub>2</sub>O, was einem Wassergehalt von 14.57 pCt. = 3½ Molekülen des Natriumsalzes entspricht.

0.3106 g Sbst.: 0.0622 g Na Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>BrNa. Ber. Na 7.85. Gef. Na 7.89.

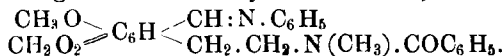
Das in Wasser suspendirte Natriumsalz wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei man das Bromnorcotarnon als einen grauen Körper erhielt; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, woraus grauweiße Nadeln vom Schmp. 138° krystallisirten.

0.3876 g Sbst.: 0.6256 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O — 0.1764 g Sbst.: 0.1226 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 44.28, H 2.50, Br 29.50.

Gef. » 44.02, » 2.64, » 29.58.

Einwirkung von Jodmethyl auf Benzoylcotarninanil,



Das Anil des nach Roser<sup>1)</sup> dargestellten Benzoylcotarnins bildet sich leicht, wenn Letzteres durch Erhitzen in überschüssigem Anilin gelöst wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in nadel-förmigen Krystallen aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 165° schmelzen.

<sup>1)</sup> Ann d. Chem. 254, 335.



0.2444 g Sbst.: 0.6466 g CO<sub>2</sub>, 0.124 g H<sub>2</sub>O. — 0.2506 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 756 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.11, H 5.77, N 6.73.

Gef. » 72.15, » 5.64, » 6.71.

Wird der Körper am Rückflusskühler mit Jodmethyl erhitzt, so löst er sich darin auf, jedoch findet auch bei mehrstündigem Erhitzen keine Einwirkung statt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das unveränderte Anilin ab. Lässt man das Jodmethyl bei 100° im geschlossenen Rohr einwirken, so erleidet das Anil Zersetzung zu einer zähen, schmierigen Masse, die sich leicht in Alkohol auflöst. Es konnte daraus kein brauchbares Reactionsproduct gewonnen werden.

### 278. Martin Freund und Franz Becker:

Ueber die Anile der Methoxybenzaldehyde und ihr Verhalten gegen Jodmethyl<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]  
(Eingeg. am 28. April 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

*o*-Methoxybenzyliden-anilin, (CH<sub>3</sub>O)<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2</sup>.

Der zur Darstellung des Anils benutzte *o*-Methoxybenzaldehyd wurde aus dem Natriumsalz des Salicylaldehyds und Jodmethyl nach der Vorschrift von Voswinckel<sup>2)</sup> gewonnen. Der sorgfältig von jeder Spur Salicylaldehyd befreite Methyläther wurde mit der nöthigen Menge Anilin versetzt, wobei sich unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung das Anil bildete. Durch Zugabe von Aether wurde dasselbe gelöst, die ätherische Schicht im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft. Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt, da das Anil beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck leicht unter Dunkelfärbung verharzt. Das reine Anil, das bisher noch nicht beschrieben ist, ging unter einem Druck von 30 mm bei 235—236° als ein dickflüssiges, rothgelbes Oel über.

0.3322 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 762 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. N 6.63. Gef. N 6.72.

Wurde das Anil (30 g) 3—4 Stunden mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler erwärmt, so entstand eine zähe, dickflüssige Masse, die beim Erkalten fast fest wurde. Sie löste sich leicht in

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2024 [1882].