

292. Carl Renz und Martin Hoffmann:
 Condensationsreactionen des Thallins und Cotarnins.

(Eingegangen am 13. April 1904.)

Bekanntlich pflegt Chinolin, mit Aldehyden und Säureanhydriden nicht zu reagiren.

Wir haben begonnen, die Einwirkung der Letzteren auf hydrirte und Methoxy-Chinolinderivate zu studiren.

Tetrahydromethoxychinolin, dessen schwefelsaures Salz unter dem Namen Thallin als Fiebermittel Verwendung findet, wurde als leicht zugänglicher Körper sowohl mit Aldehyden, als auch mit Phtalsäureanhydrid condensirt.

Während bei ersteren Condensationen keine Resultate erzielt wurden, lieferte Phtalsäureanhydrid einen äusserst beständigen und wohlcharakterisirten Körper, dessen Analyse stimmende Werthe für eine Vereinigung beider Körper unter Wasseraustritt ergab.

Ob nun allerdings die Bindung an der im Benzolkern stehenden Methylgruppe stattgefunden hat oder ob, was wahrscheinlicher, zwei Wasserstoffatome des hydrirten Pyridinkerns mit dem Sauerstoff des Säureanhydrids ausgetreten sind, konnte vorerst noch nicht ermittelt werden; es steht jedoch zu erwarten, dass diese Frage bei der weiteren Untersuchung der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf andere Chinolinderivate, wie Tetrahydrochinolin und Methoxychinolin, gelöst werden wird.

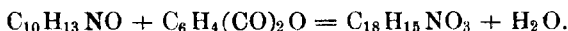
Eine kürzlich erschienene Abhandlung¹⁾ von Liebermann und Kropf über die Einwirkung von Ketonen auf Hydrastinin und Cotarnin veranlasst uns, die bisherigen Ergebnisse einer vor längerer Zeit begonnenen Untersuchung über die Bildung von Condensationsproducten aus Cotarnin und Aldehyden schon jetzt bekannt zu geben.

I. Thallin und Phtalsäureanhydrid.

Molekulare Mengen von Thallin und Phtalsäureanhydrid (1 Mol. zu 1 Mol.) wurden in einem Kölbchen während mehrerer Stunden auf dem Sandbade über 370° erhitzt, wobei sich eine nicht unbedeutende Wasserabspaltung bemerkbar machte. Nach dem Erkalten bildete das Reactionsproduct eine glasartige, honiggelbe Masse. Mit Alkohol mehrmals ausgekocht, blieb ein blassgelbes, krystallinisches Pulver, das, aus Eisessig umkrystallisirt, weisse, glänzende Krystalle lieferte. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin. Etwas löslich in concentrirter Salzsäure und Benzol;

¹⁾ Diese Berichte 37, 211 [1904].

löslich in concentrirter Schwefelsäure und in siedendem Eisessig. Schmp. 239°.



Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Werthe:

0.1496 g Subst.: 0.3958 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.1543 g Subst.: 0.4096 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

2 C₁₈H₁₅NO₃ + C₂H₆O. Ber. C 72.34, H 5.76.
Gef. » 72.15, 72.39, » 6.41, 6.26.

Wird der oben beschriebene Körper längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so löst er sich allmählich unter Zersetzung der Salpetersäure. Die Lösung wurde stark eingengt und mit etwas Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen wurden derbe, gelbliche Krystalle erhalten, die im Gegensatz zu der vorigen Verbindung in Alkohol, in verdünnten Säuren und Alkalien ziemlich leicht löslich sind.

Aus heissem Alkohol lassen sie sich umkrystallisiren. Unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 190°.

0.1585 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.3343 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1138 g Subst.: 1.2 ccm N (14°, 742 mm).

Gef. C 57.52, H 3.92, N 1.21.

Es scheint demnach durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure keine Nitrirung, sondern lediglich eine Oxydation bewirkt worden zu sein. Auf welche Weise diese vor sich gegangen ist, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

II. Cotarnin und Aldehyde.

Cotarnin und Vanillin.

Molekulare Mengen von Cotarnin und Vanillin wurden im Oelbade längere Zeit auf 100—110° erhitzt. Wasserabspaltung war deutlich bemerkbar. Das Reactionsproduct färbte sich intensiv goldgelb; es konnte jedoch kein analysenreines Product isolirt werden. Besser war es, das Gemisch von Cotarnin und Vanillin in wenig Alkohol zu lösen und auf Zusatz von etwas alkoholischem Kali zu kochen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird der Alkohol ziemlich abgedunstet. Nach längerem Stehen scheiden sich lange, goldglänzende Nadeln aus, die in Wasser ziemlich leicht, in Salzsäure dagegen schwerer löslich sind und infolge dessen mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurden. Schmp. 198°.

0.1459 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.3272 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.0790 g Subst.: 0.1790 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

C₂₀H₁₇NO₄.HCl + H₂O. Ber. C 61.60, H 5.17.
Gef. » 61.16, 61.79, » 5.48, 5.76.

Ein Versuch, die Base abzuschneiden, misslang, da sie schmierig ausfiel und sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen liess. Löst man jedoch ein Gemisch von Cotarnin und Vanillin in wenig Alkohol und setzt alkoholisches Kali zu, so scheiden sich nach einiger Zeit lange, blassgelbe Nadeln aus, die wahrscheinlich die noch nicht näher untersuchte Base darstellen. Gold- und Platin-Salz lassen sich nicht herstellen. Charakteristisch ist folgende Reaction: Fügt man zu der gelben Lösung des Chlorhydrats Ammoniak, so färbt sie sich tief roth. Diese Färbung verschwindet nach kurzer Zeit, und die Lösung wird wasserhell.

Cotarnin und Protocatechualdehyd.

Die beiden Componenten werden in gleicher Weise wie oben beschrieben mit alkoholischem Kali behandelt. Aus der salzsauren Lösung schieden sich beim Erkalten feine, goldglänzende Nadeln aus, die mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurden und den Schmp. 159–160° zeigten, nachdem sie sich bei 154° hellgelb gefärbt hatten.

0.1852 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₉H₁₉NO₆. HCl + H₂O. Ber. C 55.39, H 5.40.

Gef. » 56.40, » 4.63.

Die bei etwa 100° getrocknete Substanz war etwas heller gefärbt und hatte wohl schon einen Theil ihres Krystallwassers abgegeben. Auch hier gelang es nicht, die Base, sowie das Gold- oder Platin-Salz herzustellen; jedoch giebt dieser Körper mit Ammoniak dieselbe charakteristische Rothfärbung.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

298. Carl Bülow: Ueber eine neue Condensationsreaction des Phtalyl-benzoylacetons.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Mai 1904.)

Aus Benzoylbrenztraubensäure, sowie aus ihrem Ester und mehrwerthigen Phenolen hatten Bülow und Wagner¹⁾ Benzopyranol-derivate gewonnen, in denen, wie mit Sicherheit erwiesen werden konnte, die Carboxyl- bzw. Carbäthoxyl-Gruppe an Ringkohlenstoffatom 4 hängt. Während Verbindungen letzterer Art sich in ihrem ganzen Verhalten nicht wesentlich von den schon früher bekannt gewordenen Benzopyranolen unterscheiden, zeigen die ihnen entsprechen-

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 36, 1941 [1903].