

0.1729 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5738 g CO<sub>2</sub>, 0.1500 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1810 g Sbst. (neu dargest.): 0.6003 g CO<sub>2</sub>, 0.1547 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 90.57, H 9.43.

Gef. » 90.51, 90.44, » 9.63, 9.50.

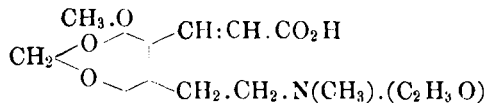
Im Gegensatz zum Anthracen ist es sehr schwer zum betr. Anthracenbiihydrür reducierbar, selbst nach 3-stündigem Kochen mit Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) und rothem Phosphor war das Diamylantracen noch unverändert.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 511. Wilh. Ahlers: Ueber Acetylhydrocotarninessigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

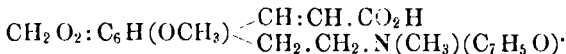
Für die 1887 von Bowman<sup>1)</sup> dargestellte Acetylhydrocotarninessigsäure hat C. Liebermann neuerdings die Constitutionsformel:



aufgestellt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. C. Liebermann<sup>2)</sup> habe ich versucht, weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Formel zu gewinnen. Die Anwesenheit der doppelten Bindung liess sich in der That durch Anlagerung von Brom und von Wasserstoff, sowie durch Oxydation mit Kaliumpermanganat beweisen. Letztere Oxydation führte, der angenommenen Formel ganz entsprechend, zum Acetylcotarnin, das ich dann auch aus Cotarnin und Essigsäureanhydrid direct darstellen konnte.

Vom Acetylcotarnin aus konnte ich durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wieder Acetylhydrocotarninessigsäure darstellen.

Aus Benzoylcotarnin<sup>3)</sup> erhält man mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die analoge Benzoylhydrocotarninessigsäure,



Das schon von Bowman durch Kochen von Acetylhydrocotarninessigsäure mit verdünnter Salzsäure erhaltene entacetylierte Salz von der Formel C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>, HCl habe ich ferner dadurch als salzsaure

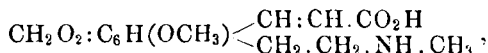
<sup>1)</sup> Bowman, diese Berichte **20**, 2431 [1887].

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte **37**, 211 [1904].

<sup>3)</sup> Roser, Ann. d. Chem. **254**, 335.

Hydrocotarninessigsäure genauer gekennzeichnet, dass ich den daraus erhaltenen Methyl ester durch Behandlung mit Jodmethyl in das Jodmethylat des Methylhydrocotarninessigsäuremethyl esters überführte.

Hydrocotarninessigsäure,

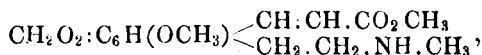


wird aus dem von Bowman dargestellten Chlorhydrat durch Silberoxyd gewonnen. Nach Fällung des gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff erhält man beim Eindampfen des Filtrats die Säure krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Schmp. 116°.

0.1630 g Sbst.: 0.3579 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.1837 g Sbst.: 8 ccm N (22.5°, 769.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 60.20, H 6.09, N 5.02.  
Gef. » 59.88, » 6.61, » 4.98.

Hydrocotarninessigsäure-methyl ester,



wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Hydrocotarninessigsäure erhalten. Nach Entfernung des Alkohols wird die salzsaure, wässrige Lösung alkalisch gemacht, abgekühlt und mit Aether ausgeschüttelt. Anfangs ölig, erstarrt der Ester in der Kälte; aus Methylalkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 63°.

0.1814 g Sbst.: 0.4082 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O.

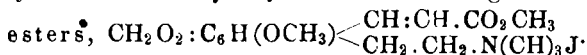
C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 61.43, H 6.49.  
Gef. » 61.37, » 6.78.

Sein Platindoppelsalz, (C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, bildet einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich gegen 90° zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.2010 g Sbst.: 0.0388 g Pt.

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 19.58. Gef. Pt 19.30.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf den Ester erhält man das Jodmethylat des Methylhydrocotarninessigsäure-methyl

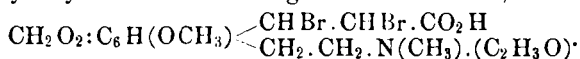


Von gleichzeitig gebildetem Jodhydrat wird es durch Wasser, in welchem das letztere Salz leichter löslich ist, getrennt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man das Jodmethylat in schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 119°.

0.1920 g Sbst.: 0.3168 g CO<sub>2</sub>, 0.0990 g H<sub>2</sub>O. — 0.1824 g Sbst.: 0.0942 g AgJ.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>5</sub>J. Ber. C 45.43, H 5.35, J 28.29.  
Gef. » 44.91, » 5.78, » 27.90.

## Acetyl-hydrocotarninessigsäure-dibromid,



Acetylhydrocotarninessigsäure wird in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Brom in Eisessig bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Bromid als gelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in weissen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 188°. In Soda löslich, wird es daraus durch Säuren wieder gefällt.

0.1974 g Sbst.: 0.2885 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O. — 0.1630 g Sbst.: 0.1266 g Ag Br.

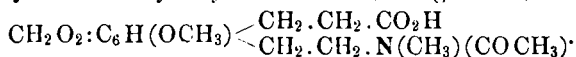
C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 39.92, H 3.95, Br 33.26.  
Gef. » 39.86, » 4.01, » 33.06.

Der Methyl ester, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>, wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Bromids. Aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt, schmilzt er bei 121°.

0.1808 g Sbst.: 0.2745 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst.: 0.1240 g Ag Br.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 41.21, H 4.24, Br 32.32.  
Gef. » 41.41, » 4.59, » 32.11.

## Dihydro-acetyl-hydrocotarninessigsäure,



Acetylhydrocotarninessigsäure wird in verdünntem Alkali gelöst und mit der 200-fachen Menge 3-procentigen Natriumamalgams versetzt. Das Reactionsproduct wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung abgeschieden. Zum Unterschied vom Ausgangsmaterial entfärbt es alkalische Permanganatlösung erst nach längerem Stehen. Gereinigt durch Lösen in Soda und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Im Ueberschuss von Säure löslich, ebenso in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 176°.

0.1924 g Sbst.: 0.4169 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 59.44, H 6.35.  
Gef. » 59.09, » 6.79.

Acetylcotarnin, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H(OCH<sub>3</sub>) <math>\begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CH}\_2. \text{CH}\_2. \text{N}(\text{CH}\_3)(\text{C}\_2\text{H}\_5\text{O}), \end{cases}</math>  
aus Acetyl-hydrocotarninessigsäure.

Möglichst fein vertheilte Acetylhydrocotarninessigsäure (5 g) wird in Soda gelöst und mit Wasser (500 ccm) verdünnt. Dazu wird allmählich eine 4-procentige Lösung von Permanganat (5 g) gegeben. Die vom Braunstein getrennte, angesäuerte Flüssigkeit wird eingedampft, und beim Erkalten scheidet sich das Acetylcotarnin krystalli-

nisch ab. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser. Schmp. 146°.

0.1914 g Sbst.: 0.4199 g CO<sub>2</sub>, 0.1084 g H<sub>2</sub>O. — 0.1868 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 751.8 mm).

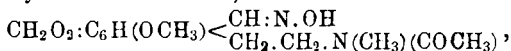
C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 60.22, H 6.09, N 5.02.  
Gef. » 59.83, » 6.35, » 5.27.

Dieselbe Verbindung lässt sich auch direct aus Cotarnin und Essigsäureanhydrid erhalten, wenn man den Bowman'schen Versuch zur Herstellung der Acetylhydrocotarninessigsäure so abändert, dass man trocknes Cotarnin mit wenig Essigsäureanhydrid zum Brei verreibt, wobei nach einiger Zeit starke Erwärmung eintritt. Nach 24 stündigem Stehen wird die zähflüssige Masse mit Wasser erwärmt und dadurch gelöst. Auf Zusatz von überschüssiger Soda — die Cotarnin und Acetylhydrocotarninessigsäure nicht fällt — scheidet sich das Acetylcotarnin als flockiger Niederschlag aus; gereinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser und Säuren. Schmp. 146°.

0.1884 g Sbst.: 0.4169 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O. — 0.2015 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 765.7 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 60.22, H 6.09, N 5.02.  
Gef. » 60.36, » 6.32, » 5.43.

Das Acetyl-cotarnin-oxim,



wird durch 3-stündiges Erwärmen von Acetylcotarnin mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung erhalten. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird die zurückbleibende Masse mit Wasser versetzt und das hierbei ungelöst bleibende Oxim aus Alkohol umkrystallisirt; löslich in Natronlauge, wird es daraus durch Säuren wieder gefällt. Schmp. 156°.

0.1920 g Sbst.: 0.4034 g CO<sub>2</sub>, 0.1109 g H<sub>2</sub>O. — 0.2028 g Sbst.: 16.9 ccm N (20°, 765.6 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 57.14, H 6.12, N 9.52.  
Gef. » 57.30, » 6.48, » 9.60.

Acetyl-hydrocotarninessigsäure aus Acetyl-cotarnin.

Acetylcotarnin wird mit der gleichen Menge Natriumacetat und der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100—120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dem 4-fachen Volumen Wasser versetzt und 1/4 Stunde gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Acetylhydrocotarninessigsäure aus. Umkrystallisirt aus Essigsäure, löslich in Alkohol, Alkalien und kochender Säure. Schmp. 201°.

0.1804 g Sbst.: 0.3969 g CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 59.81, H 5.92.  
Gef. » 60.00, » 6.62

Die Identität der so erhaltenen Verbindung mit Bowman's Acetylhydrocotarninessigsäure habe ich ferner durch Herstellung des Äthylesters,  $C_{18}H_{23}NO_6$ , nachgewiesen, der richtig bei  $113^{\circ}$  schmilzt.

0.1792 g Sbst.: 0.4084 g  $CO_2$ , 0.1122 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{23}NO_6$ . Ber. C 61.89, H 6.59.

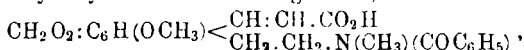
Gef. » 62.16, » 7.01.

Auch das Silbersalz,  $C_{16}H_{18}NO_6Ag$ , zeigte dieselben Eigenschaften wie das von Bowman dargestellte.

0.1752 g Sbst.: 0.0442 g Ag.

$C_{16}H_{18}NO_6Ag$ . Ber. Ag 25.16. Gef. Ag 25.26.

Die Benzoyl-hydrocotarninessigsäure,



wird aus Benzoylcotarnin durch Essig-äureanhydrid und Natriumacetat in der gleichen Weise gewonnen wie die entsprechende Acetylverbindung; krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, löslich in Soda

0.1844 g Sbst.: 0.4465 g  $CO_2$ , 0.0970 g  $H_2O$ . — 0.2022 g Sbst.: 7.4 cem N ( $24^{\circ}$ , 763.8 mm).

$C_{21}H_{21}NO_6$ . Ber. C 65.78, H 5.48, N 3.66.

Gef. » 66.04, » 5.89, » 4.03.

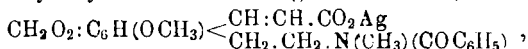
Aus dem Silbersalz und Jodäthyl resultirt der Benzoyl-hydrocotarninessigsäure-äthylester,  $C_{23}H_{25}NO_6$ . Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als Oel gefällt, das in der Kälte erstarrt. Schmp.  $81^{\circ}$ .

0.2040 g Sbst.: 0.5036 g  $CO_2$ , 0.1167 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{25}NO_6$ . Ber. C 67.15, H 6.08.

Gef. » 67.32, » 6.41.

Das benzoyl-hydrocotarninessigsäure Silber,



wird aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt.

0.2142 g Sbst.: 0.0467 g Ag.

$C_{21}H_{20}NO_6Ag$ . Ber. Ag 22.04. Gef. Ag 21.80.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.