

Die bei 160° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz zeigte ohne vorherige Sinterung den glatten Schmp. 234°.

Chlorhydrat. Beim Verreiben des Oxy-kodeins mit wenig Salzsäure entsteht ein gut krystallisierendes Chlorhydrat, das aus wenig Wasser in farblosen Nadelchen krystallisiert.

0.1237 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2557 g CO₂, 0.0767 g H₂O. —
0.4906 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 160° getrocknet 0.0452 g H₂O.

C₁₈H₂₁NO₄, HCl + 2H₂O. Ber. C 55.74, H 6.7, H₂O 9.29.

Gef. » 56.36, » 6.8, » 9.21.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats wird durch Soda und Ammoniak die Base abgeschieden. Durch überschüssiges Alkali wird die zuerst entstehende Fällung gelöst.

302. Martin Freund und Karl Lederer¹⁾: Zur Kenntnis des Kotarnins.

(Sechste Mitteilung über Kotarnin)

[Aus dem Chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

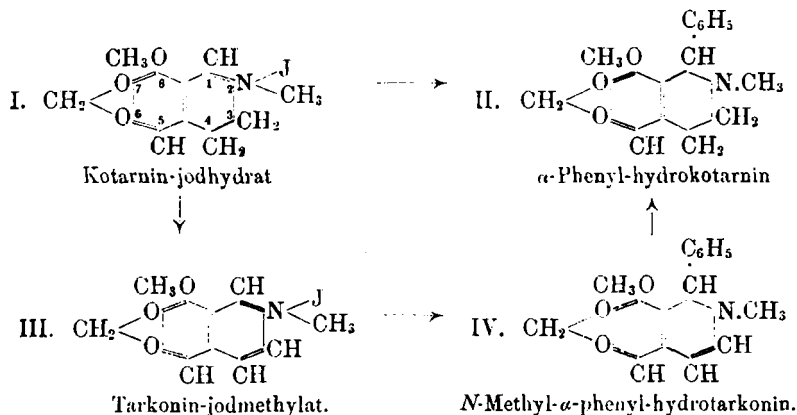
In der fünften Mitteilung²⁾ war gezeigt worden, daß das Kotarnin mit Grignard-Lösungen unter Bildung von Derivaten reagiert, die zu gewissen Alkaloiden in naher Beziehung stehen. Zu den gleichen Derivaten gelangt man, wenn an Stelle der freien Kotarnin-Base deren Salze, welche als Abkömmlinge des 3.4-Dihydroisochinolin (I) zu betrachten sind, in Anwendung bringt. Das Tarkonin-jod-methylat (III), welches sich vom Kotarnin-hydrojodid (I) um den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, ist ein Derivat des Isochinolin-jodmethylats. Da letzteres mit magnesium-metallorganischen Verbindungen in Reaktion tritt³⁾, so war das Gleiche für das Tarkonin-jodmethylat zu erwarten. Dies ist, wie wir gefunden haben, in der Tat der Fall. Die entstehenden Basen, welche sich von dem 1:2-Dihydroisochinolin herleiten, sind jedoch außerordentlich unbeständig, und es ist nur in einem Falle gelungen, ein analysenreines

¹⁾ Vergl. Lederer, Einwirkung von Grignard-Lösungen auf basische Spaltprodukte der Alkaloide Hydrastin und Narkotin, Inaug.-Diss., Gießen 1909. Siehe daselbst auch die analytischen Beobachtungswerte.

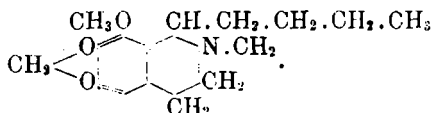
²⁾ B. 39, 2229 [1906].

³⁾ Vergl. Freund und Bode, B. 42, 1750 [1909].

Produkt zu erhalten, nämlich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid, wobei eine Base von der Konstitution IV entsteht, welche als 1-Phenyl-2-methyl-6.7-methylenedioxy-8-methoxyl-1.2-dihydroisochinolin zu bezeichnen ist. Die Richtigkeit der angenommenen Formel geht aus dem Verhalten des Körpers bei der Reduktion hervor, wobei α -Phenyl-hydrokotarnin (II) (= 1-Phenyl-2-methyl-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-tetrahydroisochinolin) entsteht, welches von Freund und Speyer¹⁾ aus Kotarninsalzen und Phenylmagnesiumjodid dargestellt worden ist.



Im Anschluß an diese Versuche wurde aus Kotarnin-hydrochlorid und Butylmagnesiumjodid das α -Butyl-hydrokotarnin (1-Butyl-2-methyl-6.7-methylenedioxy-8-methoxyl-tetrahydroisochinolin) dargestellt:



α -Phenyl-hydrokotarnin.

Das zur Herstellung dieses Körpers erforderliche Tarkoninjodmethylat wurde aus Narkotin nach den Angaben von Roser unter geringer Modifikation derselben dargestellt²⁾.

Eine aus 9.45 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium und ca. 100 g absolutem Äther bereitete Lösung wurde mit 10.5 g reinem Tarkoninjodmethylat allmählich versetzt; es trat eine sehr lebhaftere Reaktion ein, die zum Schlusse durch halbstündiges Erhitzen zu Ende geführt wurde, wobei alles Tarkoninjodmethylat in Lösung ging. Nach Be-

¹⁾ B. 39, 2229 [1906].

²⁾ Vergl. A. 245, 320.

endigung dieser Reaktion wurde das ganze Reaktionsgemenge in ungefähr 100 ccm Wasser gegossen, hierauf wurde Salzsäure zugefügt, um das Magnesiumhydroxyd in Lösung zu bringen und die Base dem Äther zu entziehen, in welchem Diphenyl gelöst bleibt. Die ätherische Schicht wurde alsdann von der salzsauren, blaugefärbten Schicht getrennt, letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt und dann nach Zusatz von Chlorammonium alkalisch gemacht. Die als rötlich gefärbtes Öl sich ausscheidende Base erstarrt nach einigem Stehen krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man weiße, zu Büscheln vereinigte, spießige Krystalle, die sich an der Luft allmählich bräunen; dieselben fangen bei 97° an leicht zu sintern und sind bei 102° geschmolzen.

$C_{18}H_{17}NO_3$. Ber. C 73.22, H 5.76.
Gef. » 73.15, 73.89, 73.49, » 6.39, 6.25, 6.02.

Die Substanz hat fast denselben Schmelzpunkt, wie das um zwei Wasserstoffatome reichere 2-Phenyl-hydrokotarnin, ist aber in den übrigen Eigenschaften von demselben scharf unterschieden. Während letzteres mit Jodmethyl sowohl wie mit Säuren gut krystallisierte Verbindungen liefert, sind die Salze des α -Phenyl-tarkonins und sein Jodmethylat ölig und zersetzen sich schnell unter Rotfärbung. Wird α -Phenyl-hydrokotarnin in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt und dann Wasser zugefügt, so scheidet sich ein fester Körper aus, der alle Eigenschaften des von Freund dargestellten α -Phenyl-hydrokotarnins¹⁾ besitzt.

α -Butyl-hydrokotarnin, $C_{16}H_{23}NO_3$.

Die Darstellung erfolgte in analoger Weise, wie es für das α -Phenyl-hydrokotarnin²⁾ beschrieben wurde. Die freie Base ist ölig, ebenso das Goldsalz und das Sulfat. Analysiert wurden folgende krystallisierte Salze:

Chlorhydrat, $C_{16}H_{23}NO_3, HCl$, aus Alkohol Tafeln, Schmp. 215—216°.

Bromhydrat, $C_{16}H_{23}NO_3, HBr$, Tafeln, Schmp. 207—208°.

Jodhydrat, $C_{16}H_{23}NO_3, HJ$, aus Alkohol Säulen, Schmp. 190—191°.

Pikrat, $C_{16}H_{23}NO_3, C_6H_5(NO_2)_2.OH$, aus Alkohol Tafeln, Schmp. 165—166°.

Chloroplatinat, $(C_{16}H_{23}NO_3)_2, H_2PtCl_6$, aus Alkohol Tafeln, Schmp. 205—206°.

Jodmethylat, $C_{16}H_{23}NO_3, CH_3J$.

Die Base reagiert unter starker Erwärmung mit Jodmethyl. Das Jodmethylat wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich langgestreckte, rhombische Tafeln vom Schmp. 190—193° abschieden.

¹⁾ B. 39, 2230 [1906].

²⁾ B. 39, 2230 unter b) [1906].

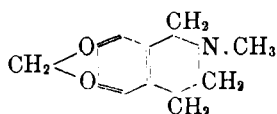
$C_{16}H_{23}NO_3, CH_3J$. Ber. C 48.68, H 6.20.
Gef. » 49.06, 48.42, » 6.25, 6.13.

Das Jodmethylat ist löslich in Wasser, Eisessig und Chloroform, ferner in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, unlöslich in Aceton.

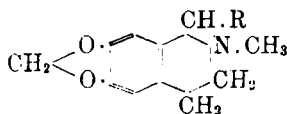
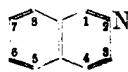
303. Martin Freund und Karl Lederer¹⁾: Über die Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Hydrastinin.

[Mitteil. aus d. Chem. Institut d. Phys. Vereins u. d. Akad. zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

Das Kotarnin ist bekanntlich als Hydrastinin aufzufassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch eine Methoxygruppe ersetzt ist. Bei diesem analogen Bau war vorauszusehen, daß sich das Hydrastinin und seine Salze gegen Grignard-Lösungen ebenso verhalten würden, wie dies von Freund und Reitz²⁾ für das Kotarnin dargetan worden ist. Versuche, welche wir nach dieser Richtung anstellten, haben diese Erwartung bestätigt, und es sind dabei eine Anzahl von Basen der allgemeinen Formel:



Hydrohydrastinin

 α -Alkyl-hydrohydrastinin

Isochinolin

erhalten worden, welche, wie z. B. das Benzylderivat, zu gewissen, in der Natur vorkommenden Alkaloiden in nächster Beziehung stehen und darum einig Interesse verdienen. Wegen ihrer Beziehung zum Hydrohydrastinin sind sie als α -Alkyl- resp. α -Aryl-hydrohydrastinine bezeichnet worden; bedient man sich der beim Isochinolin üblichen Zählung der Atome, so sind die Basen »1-Alkyl- (resp. Aryl)-2-methyl-6.7-methylenedioxy-tetrahydroisochinolin« zu beneuenen.

Bei der Umsetzung der freien Hydrastininbase mit Grignard-Lösungen beträgt die Ausbeute an α -substituierten Hydrohydrastininen

¹⁾ Vergl. Karl Lederer: Einwirkung von Grignard-Lösungen auf basische Spaltungsprodukte der Alkaloide Hydrastin und Narkotin. Inaug.-Diss., Gießen 1909. — Siehe daselbst auch die analytischen Beobachtungswerte. Das α -Methyl-, Äthyl- und Phenyl-hydrohydrastinin ist von mir in Gemeinschaft mit E. Speyer dargestellt worden.

²⁾ B. 39, 2222 [1906].