

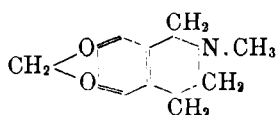
$C_{16}H_{23}NO_3, CH_3J$. Ber. C 48.68, H 6.20.
Gef. » 49.06, 48.42, » 6.25, 6.13.

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

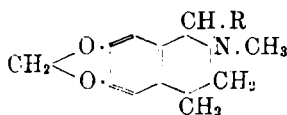
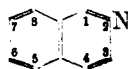
303. Martin Freund und Karl Lederer¹⁾: Über die Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Hydrastinin.

[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

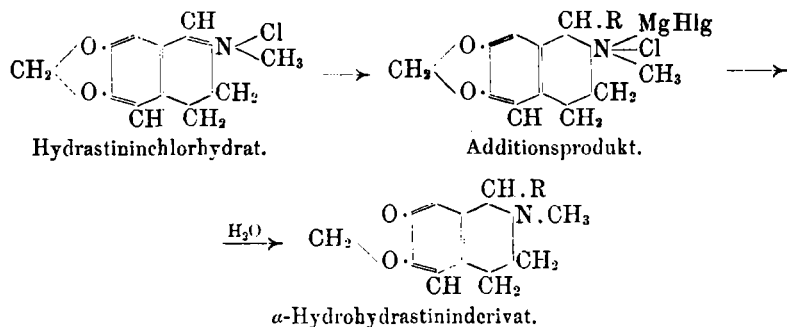
erhalten worden, welche, wie z. B. das Benzylderivat, zu gewissen, in der Natur vorkommenden Alkaloiden in nächster Beziehung stehen und darum einig Interesse verdienen. Wegen ihrer Beziehung zum Hydrohydrastinin sind sie als α -Alkyl- resp. α -Aryl-hydrohydrastinine bezeichnet worden; bedient man sich 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].

nur 50%; die Hälfte des angewandten Hydrastinins läßt sich wiedergewinnen. Bei Anwendung des Hydrastininchlorhydrats vollzieht sich dagegen die Reaktion quantitativ, unter Bildung eines ätherlöslichen Additionsproduktes, welches durch Wasser zerfällt.



Obwohl molekulare Mengen von Grignard-Lösung und Hydrastininchlorhydrat zur Umsetzung genügen, ist es zweckmäßig, von ersterer einen Überschuß anzuwenden.

α-Methyl-hydrohydrastinin

wurde durch Eintragen von Hydrastinin in eine überschüssige, aus Jodmethyl, Magnesium und absolutem Äther bereitete Lösung gewonnen. Man gießt die entstandene Lösung vom Bodensatz ab, zersetzt sie mit Wasser und trennt die ätherische Schicht von der wäßrigen. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die neue Base als gelbliches Öl. Es wurde in das Jodhydrat verwandelt, welches sowohl aus Wasser wie aus Alkohol in Tafeln krystallisiert, Schmp. 227°.

0.2461 g Sbst.: 0.3931 g CO₂, 0.1105 g H₂O.

C₁₇H₁₅NO₂, HJ. Ber. C 43.25, H 4.8.

Gef. » 43.78, » 4.99.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind leicht löslich, das Bromid krystallisiert gut aus Wasser. Das Jodmethylat der Base bildet, aus Wasser krystallisiert, Tafeln vom Schmp. 229—230°.

α-Äthyl-hydrohydrastinin

wurde in derselben Weise mit einer aus Bromäthyl dargestellten Grignard-Lösung erhalten. Die Base ist zunächst ölig, erstarrt aber bald und krystallisiert aus Ligroin in harten, weißen Tafeln vom Schmp. 70—71°.

0.2444 g Sbst.: 0.6414 g CO₂, 0.1925 g H₂O.
 C₁₃H₁₇NO₂. Ber. C 71.23, H 7.76.
 Gef. » 71.58, » 7.84.

α -Phenyl-hydrohydrastinin, C₁₇H₁₇NO₂ + H₂O.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise, mit dem alleinigen Unterschied, daß die ätherische Lösung der Base, um sie von beigemengtem Diphenyl zu befreien, mit Salzsäure ausgeschüttelt wurde. Die salzsaure Lösung, mit Soda übersättigt und wieder mit Äther extrahiert, ergab die Base, welche aus verdünntem Alkohol in langgestreckten Spießeln krystallisiert, die unscharf bei 88° schmelzen. So dargestellt enthält die Verbindung 1 Mol. Wasser.

0.1852 g Sbst.: 0.4863 g CO₂, 0.1134 g H₂O. — 0.1944 g Sbst. verloren 0.0127 g an Gewicht.

C₁₇H₁₇NO₂ + H₂O. Ber. C 71.57, H 6.6, H₂O 6.3.
 Gef. » 71.57, » 6.8, » 6.5.

Die wasserfreie Substanz ist eine gelbliche, firnisartige Masse, die auf Zusatz von Wasser sofort fest und krystallinisch wird.

α -Propyl-hydrastinin, C₁₄H₁₉NO₂.

Sowohl diese, wie die nachfolgend beschriebenen Basen, wurden sämtlich mittels Hydrastininchlorhydrat bereitet, wobei dieses beim Eintragen in die im Überschuß angewandte Grignard-Lösung unter lebhafter Reaktion sich nahezu vollkommen auflöste. Man digeriert noch ca. eine Stunde, fügt dann Wasser und Salzsäure hinzu, schüttelt durch, bis das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd gelöst ist. Darauf trennt man die saure Schicht vom Äther und fügt ihr, nach Zusatz von Chlorammonium, Ammoniak hinzu, wobei sich die Base ausscheidet. Sie wird in Äther aufgenommen und durch Verdunstung desselben gewonnen. Das α -Propyl-hydrastinin ist ölig.

Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 185—186°.

C₁₄H₁₉NO₂, HJ. Ber. J 35.15. Gef. J 35.26.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Salzsäure in Rhomben vom Zersetzungspunkt 230°.

(C₁₄H₁₉NO₂)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 22.25. Gef. Pt 22.24.

Das Jodmethylat bildet sich leicht beim Digerieren der Base mit Jodmethyl und krystallisiert, wenn man die alkoholische Lösung mit Äther versetzt, in Tafeln, die bei 163° sintern und bei 168—169° schmelzen.

C₁₅H₂₂NO₂J Ber. C 48.0, H 5.86, J 33.75.
 Gef. » 48.03, 48.29, » 6.1, 6.02, » 33.84.

Das α -Isopropyl-hydrohydrastinin, C₁₄H₁₉NO₂, ist ebenfalls ölig, gibt aber verschiedene gut krystallisierende Salze.

Das Bromhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus letzterem krystallisiert es in spießigen Nadeln, Schmp. 190°.

$C_{14}H_{19}NO_2$, HBr. Ber. Br 25.47. Gef. Br 25.2.

Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol, dem etwas schweflige Säure zugesetzt ist, in weißen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 217—218°

$C_{14}H_{19}NO_2$, HJ. Ber. C 46.56, H 5.54, J 35.15.
Gef. » 46.67, 46.79, » 5.82, 6.0, » 35.18.

Das Pikrat bildet aus Methylalkohol Tafeln vom Schmp. 143—145°.

$C_{14}H_{19}NO_2$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 51.89, H 4.76.
Gef. » 52.00, » 4.55.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure in Nadeln, Schmp. 223°.

$(C_{14}H_{19}NO_2)_2$, H_2PtCl_6 . Ber. Pt 22.25. Gef. Pt 22.45.

Das Jodmethylat wird aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, Schmp. 219—220°.

$C_{14}H_{19}NO_2.CH_2J$. Ber. J 33.75. Gef. J 33.88.

α -Butyl-hydrohydrastinin, $C_{15}H_{21}NO_2$, ist ölig.

Das Pikrat, durch Anreiben der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, Schmp. 147—148°.

$C_{15}H_{21}NO_2$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 53.05, H 4.84.
Gef. » 53.3, » 4.78.

Das Chloroplatinat bildet aus Alkohol + verdünnter Salzsäure langgestreckte, rhombische Tafeln, Schmp. 222—223°.

$(C_{15}H_{21}NO_2)_2$, H_2PtCl_6 . Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.7.

Das Jodmethylat krystallisiert aus absolutem Alkohol in Plättchen vom Schmp. 205—206°.

$C_{15}H_{21}NO_2$, CH_2J . Ber. C 49.37, H 6.17.
Gef. » 49.11, 49.24, » 7.37, 6.17.

α -Isobutyl-hydrohydrastinin, $C_{15}H_{21}NO_2$, ist ölig. Das

Pikrat läßt sich aus Methylalkohol und Äther krystallisiert erhalten in Prismen, die bei 125° sintern und bei 130° geschmolzen sind.

$C_{15}H_{21}NO_2$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 53.05, H 4.54.
Gef. » 53.49, » 5.02.

Das Chloroplatinat bildet aus Alkohol + verdünnter Salzsäure lange, vierseitige Tafeln und zersetzt sich bei 220°.

$(C_{15}H_{21}NO_2)_2$, H_2PtCl_6 . Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.36.

Das Jodmethylat krystallisiert aus absolutem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Blättchen, Schmp. 197—198°.

$C_{15}H_{21}NO_2$, CH_2J . Ber. C 49.38, H 6.17.
Gef. » 49.24, 49.33, » 6.95, 6.43

α -Benzyl-hydrohydrastinin, $C_{18}H_{19}NO_2$,

mit Hilfe einer aus Benzylchlorid bereiteten Grignard-Lösung dargestellt, ist eine ölige Base, deren Salze gut krystallisieren. Das Chlorhydrat scheidet sich aus der Lösung in Salzsäure in sechsseitigen Krystallen ab. Aus Alkohol kommt es mit 1 Mol. Krystallalkohol heraus. Schmp. 182° , vorher sinternd.

$(C_{18}H_{19}NO_2, HCl)_2 + C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 12.65. Gef. $C_2H_5.OH$ 12.42.

Das Bromhydrat krystallisiert sofort beim Anreiben der Base mit Bromwasserstoffsäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es mit 1 Mol. Wasser.

$C_{18}H_{19}NO_2, HBr + H_2O$. Ber. H_2O 6.2. Gef. H_2O 6.87.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei $187-188^{\circ}$.

Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei $195-196^{\circ}$.

$C_{18}H_{19}NO_2, HJ$. Ber. J 31.27. Gef. J 31.17.

Das saure Sulfat krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser.

$C_{18}H_{19}NO_2, H_2SO_4 + H_2O$. Ber. H_2O 4.53. Gef. H_2O 4.83.

Die getrocknete Substanz sintert bei 185° und ist bei 189° geschmolzen.

$C_{18}H_{19}NO_2, H_2SO_4$. Ber. SO_4 25.34. Gef. SO_4 25.24.

Das Pikrat scheidet sich aus Methylalkohol in oktaedrischen Krystallen, Schmp. $178-180^{\circ}$, ab.

$C_{18}H_{19}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 10.98. Gef. N 11.22.

Das Chloroplatinat bildet aus Alkohol und wenig Salzsäure Tafeln vom Zersetzungspunkt 224° .

$(C_{18}H_{19}NO_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.05. Gef. Pt 20.12.

Das Jodmethylat liefert aus absolutem Alkohol kleine, häufig zu Drusen vereinigte, säulenförmige Krystalle, Schmp. 245° .

$C_{18}H_{19}NO_2, CH_3J$. Ber. J 29.99. Gef. J 30.15.

Das Jodmethylat ist sehr leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Methylalkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser und Äthylalkohol, unlöslich in Aceton und Chloroform.

 α -*p*-Anisyl-hydrohydrastinin,

erhalten durch Eintragen von Hydrastininchlorhydrat in eine aus Magnesium, Äther und *p*-Jodanisol bereitete Lösung, ist eine feste Verbindung, die aus absolutem Alkohol in langgestreckten Säulen, die bündelartig vereinigt sind, krystallisiert. Schmp. $98-99^{\circ}$.

$C_{18}H_{19}NO_3$. Ber. C 72.73, H 6.40.

Gef. » 73.11, 72.98, » 6.68, 6.64.

Die Base ist in den gebräuchlichen Solvenzien leicht löslich.

Das Chlorhydrat kann durch Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base und nachfolgende Krystallisation aus Alkohol in Nadeln erhalten werden.

$C_{18}H_{19}NO_3, HCl$. Ber. Cl 10.6. Gef. Cl 10.9.

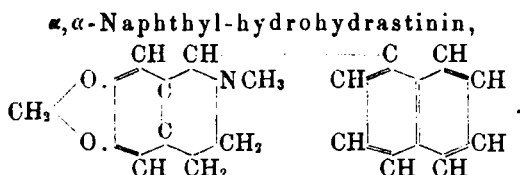
Das Bromhydrat krystallisiert aus der Lösung der Base in warmem Bromwasserstoff. Aus Alkohol Nadeln, Schmp. 243—244°.

Das Jodhydrat bildet aus Alkohol Nadeln, Schmp. 223—224°.

0.2486 g Subst.: 0.1362 g AgJ.

Das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol in Prismen, Schmp. 213—214°.

$C_{18}H_{19}NO_3, CH_3J$. Ber. J 28.97. Gef. J 29.35.



Die aus 6.2 g α -Naphthylbromid, 0.75 g Magnesium und trockenem Äther entstandene Lösung von α -Naphthylmagnesiumbromid wurde mit 3.2 g Hydrastininchlorhydrat versetzt. Die Reaktion geht unter starker Wärmeentwicklung glatt vor sich. Nach kurzer Digestion auf dem Wasserbad war alles in Lösung gegangen. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser schied sich das Chlorhydrat des α -Naphthylhydrohydrastinins direkt aus. Es wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, hierauf in heißem Wasser gelöst und die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sie wurde dann mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in Form rhombischer Tafeln, die bei 125° sinterten und zwischen 127° und 128° schmolzen, erhalten wurde.

$C_{21}H_{19}NO_2$. Ber. C 79.45, H 6.25.
Gef. » 79.49, » 5.99.

Das Chlorhydrat, aus Alkohol krystallisiert, schmilzt bei 254—255°.

$C_{21}H_{19}NO_3, HCl$. Ber. Cl 10.02. Gef. Cl 10.03.

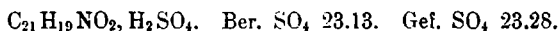
Das Bromhydrat scheidet sich aus verdünntem Alkohol in Nadelchen, Schmp. 265°, ab.

$C_{21}H_{19}NO_3, HBr$. Ber. Br 20.1. Gef. Br 20.4.

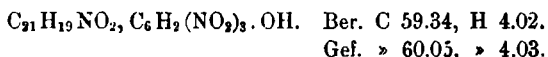
Das Jodhydrat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, Schmp. 262°.

$C_{21}H_{19}NO_3, HJ$. Ber. J 28.5. Gef. J 28.74.

Das saure Sulfat, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Äther abgeschieden, bildet verfilzte Krystalle, die bei 225° sintern und bei 228—229° sich zersetzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich.



Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, die sich bei 201° zersetzen.



304. Frédéric Reverdin: Nitrierung der Nitrobenzoylderivate (*o*, *m* und *p*) des *p*-Anisidins.

(Eingegangen am 27. Juli 1911.)

Die Untersuchungen, die ich früher über die Nitrierung der Benzoylderivate des *p*-Aminophenols und *p*-Anisidins mit verschiedenen Mitarbeitern¹⁾ ausführte, ließen mich wahrnehmen, daß sich hierbei der Benzoylrest oft einer Nitrogruppe bemächtigt und daß dieselbe gewöhnlich in *meta*-Stellung eintritt.

Es schien mir von Interesse, zu prüfen, wie sich bei der Nitrierung diejenigen Derivate verhalten würden, bei denen diese Substitution des Benzoylrestes schon vorhanden war, und zu sehen, ob die verschiedenen Stellungen, welche die Nitrogruppe in diesem Rest einnehmen kann, einen Einfluß auf die Natur der Nitrierungsprodukte und ferner auf die Leichtigkeit hätten, mit der sich besonders die höchst nitrierten Derivate bilden. Ich wählte zum Beginn dieser Arbeit die drei isomeren Nitrobenzoyl-*p*-anisidine.

Diese Verbindungen, welche im Richterschen Lexikon der Kohlenstoffverbindungen nicht angeführt sind, wurden hergestellt wie folgt:

o-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)^1[\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_4\text{O}\cdot\text{NO}_2(\text{o})]^2$.

Man erhitzte im Wasserbad in alkoholischer Lösung 1 Mol. *o*-Nitrobenzoylchlorid mit 1 Mol. *p*-Anisidin und etwas mehr als 2 Mol. Natriumacetat. Das *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin, welches in Alkohol nicht sehr löslich ist, fällt aus und erscheint nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, leicht gelben Nadeln vom Schmp. 170°. Die Verbindung ist löslich in kon-

¹⁾ Reverdin und Dresel, B. 38, 1593 [1905]; Reverdin und Delétra, B. 39, 125 [1906]; Reverdin und Cuisinier, B. 39, 3793 [1906]; Reverdin und Dinner, B. 40, 2848 [1907]; Reverdin und de Luc, B. 42, 1523, 4109 [1909]; 43, 1849 [1910].