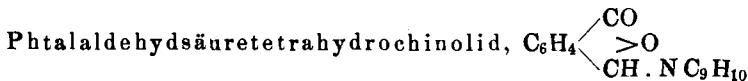


Analyse: Ber. für $C_{20}H_{21}NO_4$.

Procente: C 70.79, H 6.19.
Gef. » » 70.36, » 6.35.



Nadeln, Schmp. 164—165°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_2$.

Procente: C 76.98, H 5.66.
Gef. » » 76.58, » 5.62.

Verhalten gegen Soda und Ammoniak wie vorstehend.

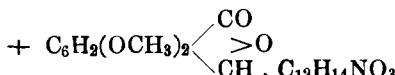
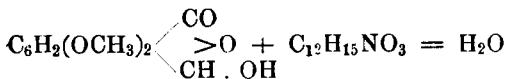
33. C. Liebermann: Ueber den Aufbau eines isomeren Narcotins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wiederholt war im Verlauf der vorstehenden Arbeit vergeblich versucht worden, Opiansäure mit Cotarnin oder Hydrocotarnin in ähnlicher Weise wie die anderen Basen zu verbinden. Erstere reagiren aber in dieser Richtung als tertiäre Basen nicht, in welche Klasse ja auch das Cotarnin nach stattgehabter Salzbildung gehört. Allerdings hätte man auch so immer nur zu einem Isomeren des Narcotins und nicht zu diesem selbst gelangen sollen, weil im Narcotin der saure und basische Rest höchst wahrscheinlich nicht mittels Stickstoff, sondern mittels Kohlenstoffbindung verknüpft sind.

In dem Wunsch zu einer Kohlenstoffsynthese zwischen Opiansäure und Hydrocotarnin und damit zum Narcotin nach der Gleichung:



(= $C_{22}H_{23}NO_7$) zu gelangen, brachte ich das Gemisch der genannten beiden Verbindungen in äquimolekularem Verhältniss zuerst mit reiner, nitrosefreier¹⁾, concentrirter Schwefelsäure zusammen. Beim Eintragen der geringsten Mengen der Mischung zeigt sich sofort eine

¹⁾ Diese Schwefelsäure zeigt gegen Eisenvitriol, Diphenylamin, Brucin, Resorcin keine Reaction mehr, gegen Jodkalium-Stärkekleister dagegen noch eine Spur Violetsfärbung, enthält also höchstens Spuren von Nitrose.

prächtig carminrothe Färbung der Schwefelsäure, die, da beide Componenten farblos reagiren, die Bildung einer neuen Verbindung anzeigen.

Obwohl die Rothfärbung recht beständig ist, thut man doch gut, die zu Grunde liegende Verbindung in etwas abgeänderter Weise darzustellen. Hierzu eignet sich vortrefflich die von Bistrzycki und Oehlert¹⁾ zur Condensation von Opiansäure mit Phenolen benutzte etwas verdünntere Schwefelsäure, von etwa 73 pCt. Gehalt an SO_4H_2 , welche ich noch um soviel concentrirter anwendete, als die benutzte Menge Base zur Ueberführung in ihr Sulfat SO_4H_2 beansprucht. Man trägt die fein geriebene Mischung von Opiansäure und Hydrocotarnin, welche übrigens, offenbar in Folge von Salzbildung, zusammenbackt, in ihr $2\frac{1}{2}$ faches Gewicht dieser Schwefelsäure, die durch eine Kältemischung abgekühlt ist, ziemlich schnell ein, indem man für eine gute Durchmischung der Masse sorgt, die sich so gar nicht färbt. Man lässt über Nacht im Eisschrank oder einem kühlen Orte stehen, und trägt dann das Product in Eiswasser ein. Gewöhnlich fällt noch etwas unveränderte Opiansäure, die man durch Filtration zurückgewinnt. Das Filtrat wird durch überschüssige Sodalösung krümelig gefällt. Diese Fällung lässt sich sehr gut aus Alkohol umkristallisieren, in dem die Verbindung in der Siedehitze stark löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Man erhält die Verbindung so in hübschen, weissen Nadeln oder Prismen. Die Ausbeute lässt Nichts zu wünschen übrig. Ich bezeichne die Verbindung, welche mit dem Narcotin gleich zusammengesetzt ist als Isonarcotin.

Isonarcotin, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7$. Die geringsten Stäubchen der Verbindung geben mit reiner conc. Schwefelsäure die obenerwähnte Carminfärbung, welche den schönsten Färbungen der Alkaloidgruppe zuzurechnen ist. Dadurch ist die Verbindung leicht erkennbar und schon als Isomeres des Narcotins erwiesen, da letzteres sich in derselben Schwefelsäure mit schwach citronengelber Farbe löst. Man kann diese Rothfärbung auch benutzen, um kleine Mengen Hydrocotarnin zu identificiren, indem man die fragliche Probe mit Opiansäure gemischt in Schwefelsäure oder direct in opiansäurehaltige conc. Schwefelsäure einträgt. Cotarnin lässt sich ebenso, nachdem man die Probe mit Zink und Salzsäure zur Hydroverbindung reducirt hat, nachweisen; selbstverständlich auch umgekehrt Opiansäure. Spectroskopisch zeigt die Färbung nichts besonders Bemerkenswerthes; bei äusserster Verdünnung tritt ein unscharfer Streifen bei b. $1\frac{1}{2}$ F auf. In der Lösung ist die Substanz zuerst unverändert, Wasserzusatz giebt eine klare, farblose Lösung; allmählich, namentlich bei Temperaturerhöhung, tritt eine Veränderung der conc. schwefelsauren Lösung ein, wonach Wasser gelbliche schleimige Flocken fällt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2632.

In siedendem Benzol ist die Verbindung löslich, Ligroin fällt die Benzollösung. Aether löst wenig, Wasser nicht. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 194°. Sie ist äusserst schwer verbrennlich und hinterlässt auf dem Platinblech eine starke Coaksschicht. Die Analyse muss daher mit Bleichromat ausgeführt werden.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7$.

Procente: C 63.92, H 5.57, N 3.39.

Gef. » » 64.01, » 5.89, » 3.51, 3.71.

In Ammoniak, Alkalien, Alkalicarbonaten ist die Verbindung unlöslich. Barytwasser löst sie bei längerem Kochen allmählich auf, indem sich ein isonarcotinsaures Salz $C_6H_2(OCH_3)_2 < \text{CO}_2 \text{ba} \text{CH}(\text{OH}) \cdot C_{12}H_{14}NO_3$ bildet. Nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure fällt Sodalösung einen Niederschlag, der nichts Anderes als Isonarcotin ist, so dass sich offenbar Wasser wieder abspaltet und so das Ausgangsprodukt entsteht.

Eine Lösung von Isonarcotin in Eisessig blieb bei 130° unverändert.

In verdünnter Schwefelsäure und desgl. Salzsäure ist Isonarcotin leicht löslich. Das salzsaure Salz krystallisiert aber aus nicht zu verdünnten Lösungen über Nacht fast vollständig wieder aus, und ist dann in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus wenig siedendem lässt es sich umkrystallisieren. Es hat die Formel $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl + 2H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 7.41.

Gef. » » 7.03.

Ber. im entwässerten Salz: Procente: Cl 7.89.

Gef. » » » » 7.78.

Isonarcotinchlorhydrat blieb ohne Wirkung auf ein Kaninchen, dem 0.06 g in 6 ccm Wasser in mehreren Absätzen kurz nach einander unter die Haut gespritzt wurden.

Noch schwerer löslich als das Chlorhydrat sind, wie meist bei Alkaloiden, das schön krystallisirende Bromhydrat und das Jodhydrat. Letzteres ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisiert aus siedendem Wasser in hübschen farblosen Nadeln. Das Nitrat bildet schwer lösliche Nadeln.

Das Platin doppelsalz bildet einen hellgelblichen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 15.73.

Gef. (nach Trocknen bei 100°) » » 15.84.

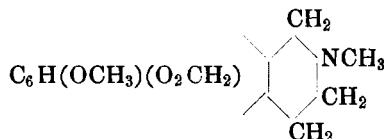
Das Goldsalz ist eine chamoisfarbene Fällung.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 25.98.

Gef. (bei 70° getr.) » » 25.99.

Diese charakteristischen Verbindungen lassen an der Isomerie mit Narcotin keinen Zweifel aufkommen. Dennoch muss man nach dem Vorstehenden annehmen, dass auch im Isonarcotin die Componenten im Sinne der eingangs angeführten Gleichung durch Kohlenstoffbindung zusammengehalten sind. Die Isomerie mit dem Narcotin lässt sich aber leicht daraus verstehen, dass im Hydrocotarnin



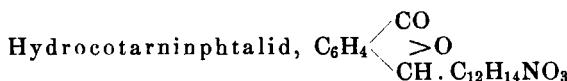
mehrere Kohlenstoffatome sich gleich gut zur Combination mit dem Opiansäurerest eignen.

Ich hoffe daher auch bei weiterer Fortsetzung der Versuche noch zum Narcotin selbst zu gelangen.

H. und T. und H. Smith¹⁾ haben unter dem Namen Gnoscopin ein Isomeres des Narcotins beschrieben, welches im Opium vorkommt und auch aus Narcotin durch Erhitzen mit Eisessig auf 130° entstehen soll. Mit dieser Verbindung ist, der davon vorliegenden Beschreibung nach, das Isonarcotin nicht identisch.

Versuche, welche ich angestellt habe, das Narcotin aus Mekonin und Cotarnin synthetisch darzustellen, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt. Desgleichen habe ich aus Mekonin und Hydrastinin und aus Opiansäure und Hydrohydrastinin bisher Hydrastin noch nicht wieder aufbauen können. Ich setze aber diese Versuche weiter fort.

Dagegen ist es mir gelungen, ein dem Isonarcotin analoges Alkaloid aus Phtalaldehydsäure und Hydrocotarnin darzustellen. Ich will es Hydrocotarninphtalid nennen. Die Darstellung ist unter Ersatz der Opiansäure durch Phtalaldehydsäure ganz die obige. Die Ausbeute ist quantitativ.



ist dem Isonarcotin äusserlich und in seinen Lösungsverhältnissen ähnlich, zeigt aber die rothe Schwefelsäurereaction nicht. Vielmehr löst Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Es schmilzt bei 193°, ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und lässt sich daraus gut umkrystallisiren. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Es verbrennt sehr schwer.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5$.

Procente: C 67.99, H 5.38, N 3.98.
 Gef. » » 68.41, 67.89, » 5.85, 5.68, » 4.64, 4.11.

¹⁾ Jahresbericht der Chemie 1878, 873; Diese Berichte 26, R. 593.

Das Platindoppelsalz fällt in hellgelblichen Flocken.

Analyse: Ber. für $(C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 17.40.

Gef. » » 17.36.

Das Alkaloid bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Jodhydrat, das aus siedendem in schönen Nadeln krystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HJ$.

Procente: J 26.32.

Gef. » » 25.98.

Das Nitrat ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

34. K. Nencki: Ueber die Einwirkung von *o*-Aldehydosäuren auf Chinaldin bei Gegenwart von Chlorzink.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Prof. M. Nencki hat im Jahre 1894¹⁾ eine Anzahl complicirter aromatischer Aldehyde, bei Gegenwart von Chlorzink, auf Chinaldin wirken lassen und dabei gefunden, dass eine Condensation unter Wasserabspaltung (aus dem Sauerstoff der Aldehydgruppe mit Wasserstoffen der Methylgruppe des Chinaldins) erfolgt, so dass äthylenartige Condensationsprodukte entstehen. Auch aus Opiansäure und Chinaldin erhielt er bei dieser Gelegenheit eine Verbindung, das »Opianylchinaldin«, welches nach der Gleichung:

$C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CHO + CH_3C_3H_6N \rightarrow H_2O + C_{20}H_{17}NO_4$

entsteht und die unerwartete Eigenschaft zeigte, in Alkalien unlöslich zu sein. Auf Wunsch des Hrn. Prof. v. Nencki habe ich diese Reaction der Opiansäure etwas weiter untersucht und zugleich Phtalaldehydsäure, als zweite *o*-Aldehydosäure in gleichem Sinne in Angriff genommen. Ich bin dabei zu dem Schlusse gelangt, dass hierbei die *o*-Aldehydosäuren nicht in der aldehydischen, sondern höchst wahrscheinlich in der

tautomeren Oxyphthalidform  gegen die Methylgruppe des Chinaldins reagiren. Bei der Phtalaldehydsäure entstehen dabei gleichzeitig zwei Verbindungen, von denen die eine sich aus gleichen Molekülen beider Componenten, die andere aus zwei Molekülen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1974.