

um etwa zu den Erscheinungen der Isosäure zu kommen. Aetherische, mit Ligroin versetzte Lösungen wurden am Boden enger, hoher Cylindr der langsamem freiwilligen Verdunstung überlassen. Oft bekommt man, wie zu erwarten, ölige, schwer erstarrende Rückstände. Bei einer Mischung mit 6 pCt. Zimtsäure ergab sich ein grosser, stark geschichteter Krystall von Allozimtsäure, umgeben von einer verworrenen Krystallisation von Zimtsäurenadeln. Die Versuche blieben also negativ.

3. Haltbarkeit der Allosäuren.

Allozimtsäure und allozimtsaures Anilin halten sich im Dunkeln seit 4 Jahren, letztere Verbindung auch im diffusen Licht unverändert; Allocinnamylidenessigsäure zeigte nach 2-jähriger Aufbewahrung im Dunkeln, fractionirt krystallisiert, noch in allen Fractionen den richtigen Schmelzpunkt 138°.

355. J. Kersten: Ueber einige Condensationen von Aldehyden mit Hydrocotarnin.

(Eingegangen am 3. August.)

Gelegentlich seines Aufbaues des Isonarcotins aus Hydrocotarnin und Opiansäure¹⁾ hat C. Liebermann gezeigt, dass unter ähnlichen Bedingungen auch Benzaldehyd sich mit Hydrocotarnin zu einer alkaloidartigen Verbindung vereinigt. Es war daher zu erwarten, dass Hydrocotarnin allgemeiner so mit aromatischen Aldehyden reagiren würde. Ich wurde daher von Hrn. Professor Liebermann veranlasst, in dieser Richtung Versuche anzustellen, die mich auch nach Ueberwindung mehrfacher Schwierigkeiten zu einer Anzahl neuer Basen geführt haben.

Da die Condensationsproducte bei Anwendung der 73-prozentigen Schwefelsäure vielfach verharzten und in Folge dessen schwer zu reinigen waren, habe ich an Stelle der Schwefelsäure mit Erfolg rauchende Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 benutzt. Erwähnenswerth ist, dass sich hierbei die verschiedenen Aldehyde unter denselben Versuchsbedingungen dem Hydrocotarnin gegenüber verschieden verhalten, sowohl den reagirenden Molekülzahlen als der Wasserabspaltung nach. Die so entstehenden Basen sind alle äusserst schwer verbrennlich; die Analysen müssen daher mit Bleichromat ausgeführt werden.

Da ich aus Hydrocotarnin und Benzaldehyd bei Anwendung der rauchenden Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure nicht das Lieber-

¹⁾ Diese Berichte 29, 183.

mann'sche Oxybenzylhydrocotarnin¹⁾) erhielt, sondern einen Körper, welcher aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Hydrocotarnin unter Austritt von 1 Mol. Wasser entsteht, liess ich auch Hydrocotarnin und Opiansäure bei Gegenwart rauchender Salzsäure auf einander einwirken, um so möglicherweise zu einem isomeren Isonarcotin bezw. zum Narcotin selbst zu gelangen. Ich gelangte indessen auch so nur zum Isonarcotin.

Da die im Folgenden benutzten Reactionen alle in ähnlicher Weise ausgeführt wurden und verlaufen, soll hier eine derselben als Beispiel ausführlicher geschildert werden. Aequimolekulare Mengen Hydrocotarnin und Opiansäure wurden im Mörser innig mit einander gemengt und in ihr 5—6-faches Gewicht rauchender Salzsäure eingebracht. Das Ganze wurde im Wasserbade in einem Rohr auf 60—70° erwärmt (nicht höher, damit keine Methyle aus der Opiansäure abgespalten werden), bis nach dem Erkalten keine Opiansäure, die in rauchender Salzsäure schwer löslich ist, mehr ausfiel. Nach 1—2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die klare, hellgelbe Lösung auf ungefähr das Zehnfache ihres ursprünglichen Volumens mit Wasser verdünnt und langsam in überschüssige Sodalösung eingetragen. Es fiel ein fast weißer flockiger Niederschlag aus, der sich leicht zusammenballt und sich an der Luft leicht bräunt. Er ist in Ligroin, Alkali, Ammoniak und Alkalicarbonaten unlöslich, in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol löslich und krystallisiert aus letzterem in kleinen Blättchen, welche bei 194° schmelzen. In reiner, salpetersäurefreier, concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit schön rother Farbe. Bei längerem Kochen mit Barytwasser geht sie in Lösung und fällt, nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryhydrats, auf Zusatz von Soda wieder unverändert aus. Aus den Analysen, der Methoxylbestimmung und aus dem ganzen Verhalten geht die Identität dieses Körpers mit Isonarcotin hervor.

0.1910 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.0990 g H₂O.

0.2010 g Sbst.: 6.2 ccm N (19.5°, 758.5 mm).

$C_{22}H_{23}NO_7$. Ber. C 63.92, H 5.57, N 3.39.
Gef. » 63.24, » 5.75, » 3.54.

Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag.

0.1665 g Sbst. (getr. bei 140°): 0.0265 g Pt.

$(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 15.72.
Gef. » 16.01.

Das Golddoppelsalz ist ein schwach braun gefärbter, flockiger Niederschlag.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2045.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

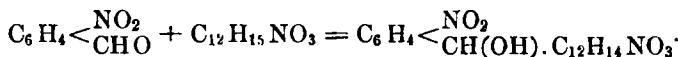
0.2685 g Sbst.: 0.45975 g AgJ = 0.0606 g (OCH₃).

0.2485 g Sbst.: 0.4280 g AgJ = 0.0564 g (OCH₃).

$C_{22}H_{23}NO_7 = 3(OCH_3)$ -Gruppen im Molekül. Ber. (OCH_3) 22.51.
Gef. » 22.56, 22.69.

Die Condensationen mit den übrigen Aldehyden wurden nur insofern verändert, als vor dem Eintragen der verdünnten salzsäuren Lösung in überschüssige Sodalösung der nicht in Reaction getretene Aldehyd durch Ausäthern entfernt wurde.

Die Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Hydrocetarin verläuft nach der Gleichung:



Das Condensationsproduct wird aus der verdünnten salzsäuren Lösung, nach Verjagen des Aethers, durch Eintragen in überschüssige Sodalösung in schwach gelb gefärbten Flocken gefällt. Es ist in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, in Aether, Ligroin, Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich und fällt aus der alkoholischen Lösung durch Ausspritzen mit Wasser krystallinisch aus. Die Base löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Schmp. 170—171°.

0.2030 g Sbst.: 0.45875 g CO₂, 0.1010 g H₂O.

0.1980 g Sbst.: 0.44825 g CO₂, 0.1010 g H₂O.

0.1980 g Sbst.: 13 ccm N (19.5°, 760.8 mm).

C₁₉H₂₀N₂O₆. Ber. C 61.29, H 5.37, N 7.53. —
Gef. » 61.63, 61.74, » 5.53, 5.66, » 7.56.

Das Platin-doppelsalz, $(C_{19}H_{20}N_2O_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist ein hell-gelber, flockiger Niederschlag.

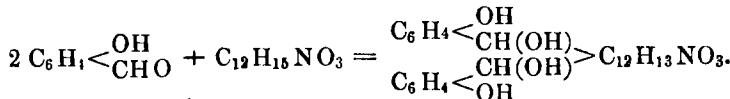
0.1525 g Sbst. (getr. bei 125–130°): 0.0255 g Pt.

$(C_{19}H_{20}N_2O_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 16.84.

Gef. » 16.72.

Das Golddoppelsalz fällt in schwach bräunlich gefärbten Flocken aus. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, das Bromhydrat in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Das Jodhydrat ist noch schwerer löslich.

Salicylaldehyd und Hydrocotarnin,



Das Hydrocotarnin löst sich beim Mischen mit der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd in diesem auf. Die anfangs braune Lösung des Gemisches von Salicylaldehyd und Hydrocotarnin in rau-

chender Salzsäure färbt sich nach einigem Stehen roth und erstarrt schliesslich zu einer zähflüssigen Masse. Die freie Base fällt aus der salzsäuren Lösung durch Soda in grauen Flocken aus, welche in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich, in Alkohol und Salicylaldehyd löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit braunrother Farbe.

0.1920 g Sbst.: 0.4725 g CO₂, 0.1015 g H₂O.

0.19975 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 773.9 mm).

$C_{26}H_{27}NO_7$. Ber. C 67.09, H 5.81, N 3.01.
Gef. » 67.08, » 5.88, » 3.78.

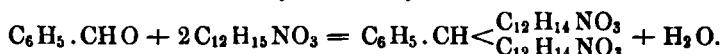
Das Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{27}NO_7 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein ziegelrother flockiger Niederschlag.

0.1530 g Sbst. (getr. bei 135—140): 0.0220 g Pt.

$(C_{26}H_{27}NO_7 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 14.50.
Gef. » 14.37.

Die Löslichkeit des Chlorhydrats, des Bromhydrats und des Jodhydrats ist ganz ähnlich wie bei der vorigen Verbindung.

Benzaldehyd und Hydrocotarnin,



Das Hydrocotarnin löst sich beim Mischen mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd in diesem auf. Die condensirte Base fällt durch Soda in fast weissen Flocken aus, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform und Benzaldehyd leicht löslich, in Aether, Ligroin, Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich sind. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser krystallisiert die Substanz in weissen Nadeln vom Schmp. 229—230°, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe lösen.

0.20625 g Sbst.: 0.5300 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

0.1995 g Sbst.: 0.5095 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

0.2010 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 745.8 mm).

0.1600 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{31}H_{34}N_2O_6$. Ber. C 70.19, H 6.41, N 5.28.
Gef. » 70.08, 69.65, » 6.89, 6.68, » 5.29, 5.53.

Das Platindoppelsalz, $(C_{31}H_{34}N_2O_6 \cdot 2HCl)PtCl_4$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag.

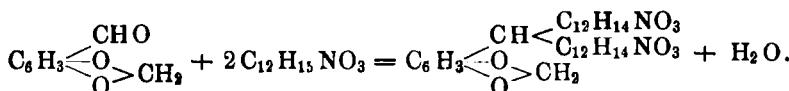
0.2100 g Sbst. (getr. bei 130—140°): 0.04825 g Pt.

$(C_{31}H_{34}N_2O_6 \cdot 2HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 20.68. Gef. Pt 20.59.

Das Golddoppelsalz ist ein schwach braun gefärbter, flockiger Niederschlag.

Chlor-, Brom- und Jod-Hydrat wie oben.

Piperonal und Hydrocotarnin,



Löslichkeit der Base und Salze den früheren ähnlich. In concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich. Aus der Benzollösung mit Ligroin gefällt, hat die Base den Schmp. 202°.

0.2845 g Sbst.: 0.69025 g CO₂, 0.1590 g H₂O.

0.2090 g Sbst.: 8.6 ccm N (23.5°, 761.9 mm).

C₃₂H₃₄N₂O₈. Ber. C 66.89, H 5.92, N 4.87.

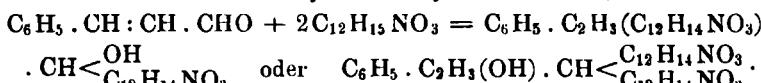
Gef. • 66.16, • 6.18, » 4.63.

Das Platindoppelsalz, (C₃₂H₃₄N₂O₈. 2 HCl) PtCl₄, fällt in hellgelben Flocken aus.

0.1715 g Sbst. (getr. bei 135—140°): 0.0333 g Pt.

(C₃₂H₃₄N₂O₈. 2 HCl) PtCl₄. Ber. Pt 19.75. Gef. Pt 19.41.

Zimmtaldehyd und Hydrocotarnin,



Aus der alkoholischen Lösung fällt die Base milchig aus und erstarrt beim Rühren unter Eiskühlung flockig. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit braunrother Farbe löslich. Schmp. 228—230° unter Zersetzung.

0.20025 g Sbst.: 0.5085 g CO₂, 0.1185 g H₂O.

0.20075 g Sbst.: 8.2 ccm N (22.5°, 758.8 mm).

C₃₃H₃₈N₂O₇. Ber. C 68.98, H 6.62, N 4.87.

Gef. » 69.21, » 6.59, » 4.63.

Das Platindoppelsalz, (C₃₃H₃₈N₂O₇. 2 HCl) PtCl₄, fällt in hellgelben Flocken aus.

0.1580 g Sbst., getr. bei 150°: 0.0310 g Pt.

(C₃₃H₃₈N₂O₇. 2 HCl) PtCl₄. Ber. Pt 19.75. Gef. Pt 19.62.

Hr. P. du Bois-Reymond, welcher im hiesigen Laboratorium vor mir sich mit der nämlichen Condensation von Zimmtaldehyd mit Hydrocotarnin zu beschäftigen angefangen hatte, erhielt bei Anwendung von 73-proc. Schwefelsäure, an Stelle der rauchenden Salzsäure, eine andere Base, die schon bei 139—140° schmolz und durch Zusammentreten von 1 Mol. Zimmtaldehyd mit 2 Mol. Hydrocotarnin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entsteht, wie folgende, von Hrn. du Bois-Reymond ausgeführte Analysen zeigen.

C₆H₅. CH:CH. CHO + 2C₁₂H₁₅NO₃ =

C₆H₅. CH:CH. CH < C₁₂H₁₄NO₃ + H₂O.

$C_{33}H_{36}N_2O_6$. Ber. C 71.22, H 6.47, N 5.03.
Gef. » 71.21, » 6.89, » 5.08, 5.41.

Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{36}N_2O_6 \cdot 2HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 20.12. Gef. Pt 20.04.

Da das Hydrocotarnin sich mit einer stärkeren als der 73-prozentigen Schwefelsäure bald zum Hydrodicotarnin polymerisiert¹⁾), so erübrigte noch der Versuch, ob bei Einwirkung von rauchender Salzsäure auch ein derartiger Vorgang auf Hydrocotarnin allein stattfindet und die entstandenen Basen daher etwa vom Dihydrocotarnin ableiten wären. Der Versuch ergab, dass die rauchende Salzsäure Hydrocotarnin selbst bei wochenlanger Einwirkung nicht verändert²⁾.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

356. Ferdinand Henrich: Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radicale.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 5. August.)

Bei Studien über die Nitrosirung von Phenolen, die ich z. Th. a. a. O.³⁾ veröffentlicht habe, kam ich auf den Gedanken, zu prüfen, ob ungesättigte organische Atomgruppen ihren bekannten negativen Charakter in ähnlicher Weise aussern können, wie z. B. die Acetyl- oder Benzoyl-Gruppe.

Bis jetzt untersuchte ich, aus Gründen, welche weiter unten ersichtlich werden, den Glutaconsäureester,



welcher in gewisser Hinsicht dem Acetessigester,



analog constituiert ist. Dabei fand ich die interessante Thatsache, dass Glutaconsäureester mit Jodmethyl und Natriumalkoholat schon

¹⁾ Diese Berichte 30, 1747.

²⁾ Bei gemeinsam mit Dr. H. Simonis angestellten Versuchen, ähnliche Alkaloidreihen mit Hydrohydrastinin an Stelle des Hydrocotarnins zu erhalten, zeigte es sich, dass Hydrohydrastinin noch leichter als Hydrocotarnin, nämlich schon durch Schwefelsäure von 82 pCt. SO_4H_2 -Gehalt für sich eine ähnliche Condensation zu einer Dibase erleidet, wie sie Bandow in meinem Laboratorium beim Hydrocotarnin aufgefunden hat. Gleichzeitig findet auch die Bildung einer wohl charakterisierten Sulfosäure der Base statt. Die Einzelheiten werden wir demnächst mittheilen. C. Liebermann.

³⁾ Wiener Monatshefte 18, 155 (1897).