

Bei vorsichtigem Lösen der Substanz in Salzsäure fällt, sobald ein Ueberschuss von Salzsäure vorhanden ist, ein krystallisirtes, schwer lösliches Chlorhydrat des Anhydrocotarninresorcins aus, das sich durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure reinigen lässt. Schmp. 242°.

0.2045 g Sbst.: 0.0819 g AgCl. — 0.1732 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{18}H_{20}NO_5Cl$. Ber. Cl 9.71, N 3.83.

Gef. » 9.90, » 3.65.

Anhydrocotarninresorcin ist demnach kein Salz zwischen Cotarnin und Resorcin, sondern noch eine salzfähige Base. Die Lösung in überschüssigem Kali rührt von den Phenolhydroxylen her. Kochende Salzsäure spaltet das Anhydrocotarninresorcin, aber nicht besonders leicht und nur unvollständig in seine Bestandtheile.

Aehnlich wie gegen Resorcin verhält sich das Cotarnin noch gegen andere Phenole, z. B. Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol u. s. w. Auch Hydrastinin giebt mit mehreren Phenolen analoge Verbindungen.

Organ. Labor. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

411. F. Kropf: Ueber Condensationen des Cotarnins.

(Eingegangen am 27. Juni 1904.)

Im Anschluss an die Arbeit von C. Liebermann und mir¹⁾ und an die vorstehende von C. Liebermann und A. Glawe, habe ich einige Versuche unternommen, sowohl um das Material an Condensationen des Cotarnins mit Ketonen und Verbindungen mit Methylenkohlenstoffen zu vermehren, als auch um wo möglich eine Entscheidung der Frage herbeizuführen, ob den Condensationsproducten die in vorstehender Abhandlung als I oder die als II²⁾ allgemein formulierte Constitution zukomme. Hierbei war das Augenmerk besonders darauf zu richten, ob am Stickstoff ein freier Wasserstoff nachweisbar sei, was durch Acylyren und Methyliren erstrebt werden konnte. Es gelang auch je eine Benzoyl- und Acetyl-Verbindung vom Anhydrocotarninacetophenon und eine Benzoylverbindung des Anhydrocotarninacetons herzustellen, welch' Letztere sich mit der aus Benzoylcotarnin durch Condensation mit Aceton erhaltenen Verbindung sowohl in Zusammensetzung, wie Eigenschaften identisch erwies. Für diese Verbindungen ist also die Formel I bewiesen.

¹⁾ Diese Berichte 37, 211 [1904].

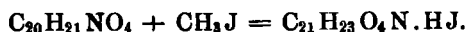
²⁾ S. 2738.

Die Einwirkung des Jodmethyls wurde aus demselben Grunde an mehreren Verbindungen studirt. Bei einigen trat vor der Anlage-
 rung des Jodmethyls zum Jodmethylat ein Methyl für Wasserstoff ein,
 sodass also diese Verbindungen nach Formel I constituirte sein
 müssen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Anhydrocotarnin-
 acetophenon wurden zwei Verbindungen erhalten, je nachdem unter
 Kühlung oder in der Wärme gearbeitet wurde. Im ersten Falle ent-
 stand neben dem jodwasserstoffsäuren Salz des Anhydrocotarninaceto-
 phenons das Anhydromethylcotarninacetophenonjodmethylat, das sich
 von Formel I ableitet, im zweiten Fall das jodwasserstoffsäure Salz
 des Anhydromethylcotarninacetophenons.

Diese Reactionen verlaufen also in der Kälte nach der Gleichung:



und in der Wärme nach:



Andererseits erhielt ich vom Aethylacetessigäther und vom Benzyl-
 acetessigäther mit Cotarnin Anhydrocotarninäthyl- (bezw. Benzyl-) Acet-
 essigäther, die sich nur nach Formel II bilden können. Cotarnin kann
 demnach bei diesen Condensationen nach beiden tautomeren Formeln
 reagiren.

Experimentelles.

Anhydro-Cotarnin-acetylaceton, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$.

Molekulare Mengen von Cotarnin und Acetylaceton werden mit
 wenig Alkohol und einigen Tropfen gesättigter Sodalösung versetzt
 und 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Bei langsamem Ab-
 kühlen und vorsichtigem Wasserzusatz erhält man das Condensations-
 product als ein gelblichweisses Krystallpulver. Man reinigt es durch
 Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Soda und kry-
 stallisirt aus Alkohol und Wasser um.

Weisse Säulchen vom Schmp. 98—99°.

0.1660 g Sbst.: 0.3880 g CO_2 , 0.0995 g H_2O . — 0.2038 g Sbst.: 8.4 ccm N
 (21°, 764 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 63.95, H 6.59, N 4.39.

Gef. » 63.75, » 6.65, » 4.65.

Das salzsaure Salz fällt aus der ätherischen Lösung beim Ein-
 leiten von Salzsäuregas. Es krystallisirt beim Füllen der alkoholischen
 Lösung mit Aether in glänzenden, weissen Nadeln, die sehr hygro-
 skopisch sind.

0.1807 g Sbst.: 0.0785 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\cdot\text{N}\cdot\text{HCl}$. Ber. Cl 9.99. Gef. Cl 10.45.

Das Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{21}O_5N.HCl)_2PtCl_4$, fällt rasch aus concentrirter, langsam aus verdünnter Lösung in gelben Nadeln, die in warmem Wasser ziemlich löslich sind.

0.1275 g Sbst.: 0.0235 g Pt.

$(C_{17}H_{21}O_5N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.59. Gef. Pt 18.43.

Anhydro-Cotarnin-acetonylaceton, $C_{18}H_{23}O_6N$.

Molekulare Mengen von Cotarnin und Acetonylaceton, welches letzteres man mit seinem doppelten Volumen Alkohol verdünnt, werden nach Zusatz von 2 ccm gesättigter Sodalösung für je 3 g Cotarnin eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man zu der trüben Lösung soviel Salzsäure, bis klare Lösung eingetreten ist, fügt dann Sodalösung zu und nimmt das abgeschiedene Oel mit Aether auf. Dieser wird verdunstet, das zurückgebliebene Oel abermals in Salzsäure aufgelöst, mit Soda ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten bleibt dann das Anhydrocotarninacetonylaceton meist als weisses Krystallpulver zurück, eventuell muss nochmals in gleicher Weise verfahren werden.

Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 147—149°.

0.1730 g Sbst.: 0.4118 g CO_2 , 0.1085 g H_2O .

$C_{18}H_{23}O_6N$. Ber. C 64.86, H 6.97.

Gef. » 64.91, » 6.97.

Das salzsaure Salz, $C_{18}H_{23}O_6N.HCl$, fällt beim Einleiten von Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung in Flocken, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether zerfliessliche Nadeln bilden.

0.1502 g Sbst.: 0.0600 g $AgCl$.

$C_{18}H_{23}O_6N.HCl$. Ber. Cl 9.59. Gef. Cl 9.86.

Das Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{23}O_6N.HCl)_2PtCl_4$, bildet hellgelbe Flocken.

0.1510 g Sbst.: 0.0280 g Pt.

$(C_{18}H_{23}NO_6.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.11. Gef. Pt 18.54.

Anhydro-Cotarnin-acetessigäther, $C_{18}H_{23}O_6N$.

5 g Cotarnin werden mit 3 g Acetessigäther, die mit 5 g Alkohol verdünnt sind, und 1 ccm Soda versetzt, zwei Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Schmp. 59—60°. Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1805 g Sbst.: 0.4107 g CO_2 , 0.1137 g H_2O . — 0.2282 g Sbst.: 8.1 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{18}H_{23}O_6N$. Ber. C 61.89, H 6.60, N 4.01.

Gef. » 62.05. » 6.98. » 4.04.

Salzsaures Salz, $C_{18}H_{23}O_6N.HCl$, aus der ätherischen Lösung des Esters mit Salzsäuregas gefällt, bildet aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, hygroskopische, weisse Nadeln, die an der Luft schnell zerfließen.

0.2160 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.0822 g AgCl. — 0.1753 g Sbst.: 0.3607 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$C_{18}H_{23}O_6N.HCl$. Ber. C 56.03, H 6.49, Cl 9.19.

Gef. » 56.11, » 6.48, » 9.39.

Das Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{23}O_6N.HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der wässrigen Lösung in gelben Flocken.

0.1855 g Sbst.: 0.0328 g Pt.

$(C_{18}H_{23}O_6N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.58. Gef. Pt 17.67.

Anhydro-Cotarnin-benzoylessigäther, $C_{23}H_{24}O_6N$.

Molekulare Mengen von Cotarnin und Benzoylessigäther, der mit dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt ist, lässt man nach Zusatz von 1 ccm Sodalösung für je 3 g Cotarnin 6 Stunden lang stehen, wäscht dann die abgeschiedenen Krystalle mit kaltem Wasser, trocknet auf Thon und krystallisirt schliesslich aus Alkohol und Wasser um.

Weisse Nadeln vom Schmp. 100—102°.

0.1746 g Sbst.: 0.4295 g CO_2 , 0.0990 g H_2O . — 0.2600 g Sbst.: 8.7 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{23}H_{24}O_6N$. Ber. C 67.31, H 5.81, N 3.42.

Gef. » 67.10, » 6.28, » 3.78.

Das Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{24}O_6N.HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der salzsauren Lösung in gelben Flocken. Schmp. 116—117°.

0.1140 g Sbst.: 0.0181 g Pt.

$(C_{23}H_{24}O_6N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 15.84. Gef. Pt 15.87.

Anhydro-Cotarnin-cyanessigäther, $C_{17}H_{20}O_5N_2$.

Dargestellt wie der Benzoylessigäther; beim Stehen über Nacht erstarrt der Kolbeninhalt zu schönen Krystallen. Aus Alkohol und Wasser gelblichweisse Nadeln vom Schmp. 95—96° (u. Z.).

0.1823 g Sbst.: 0.4090 g CO_2 , 0.1065 g H_2O . — 0.1686 g Sbst.: 0.3785 g CO_2 , 0.0960 g H_2O . — 0.1945 g Sbst.: 14.8 ccm N (21.5°, 767 mm).

$C_{17}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 61.44, H 6.03, N 8.74.

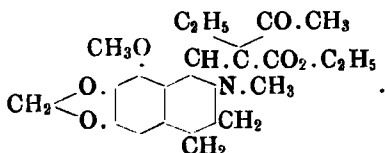
Gef. » 61.19, 61.21, » 6.47, 6.32, » 8.88.

In Salzsäure lässt sich diese Verbindung nicht ohne Zerfall lösen. Nach kurzem Stehen fällt Platinchlorid aus der Lösung nur noch das Platindoppelsalz des Cotarnins:

0.1466 g Sbst.: 0.0331 g Pt. — 0.1485 g Sbst.: 0.0340 g Pt.

$(C_{17}H_{12}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.99. Gef. Pt 22.58, 22.93.

Anhydro-Cotarnin-äthyl-
acetessigäther,



Die Base erhält man, wenn man äquimolekulare Mengen von Cotarnin und Aethylacetessigäther, mit etwas Alkohol und Soda versetzt, 24 Stunden stehen lässt. Das abgeschiedene Oel löst man in Salzsäure, befreit durch Ausäthern von überschüssigem Aethylacetessigäther und fällt mit Soda. Da sich die Base auch hier noch ölig abschied, so konnte nur das salzsaure Salz analysirt werden. Die ölige Base nimmt man mit Aether auf, trocknet über Chlorcalcium und fällt das salzsaure Salz durch Einleiten von Salzsäuregas. Aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, bildet es schöne, weisse Nadeln.

0.1627 g Sbst.: 0.3435 g CO₂, 0.1047 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 0.0653 g AgCl.

C₂₀H₂₇O₆N.HCl. Ber. C 58.04, H 6.78, Cl 8.58.

Gef. » 57.58, » 7.15, » 8.82.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Flocken.

0.1515 g Sbst.: 0.0251 g Pt.

(C₂₀H₂₇O₆N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 16.74. Gef. Pt 16.57.

Anhydro-Cotarnin-benzylacetessigester, C₂₅H₂₉O₆N.

Darstellung wie vorstehende Verbindung, nur statt mit Aethyl- mit Benzyl-Acetessigester. Base ölig.

Salzsaures Salz: 0.1978 g Sbst.: 0.0633 g AgCl.

C₂₅H₂₉O₆N.HCl. Ber. Cl 7.46. Gef. Cl 7.90.

Platindoppelsalz: 0.1345 g Sbst.: 0.0195 g Pt.

(C₂₅H₂₉O₆N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 14.67. Gef. Pt 14.50.

Anhydro-Methylcotarnin-acetophenon-Jodmethylat,

C₂₃H₂₆O₄NJ.

Anhydrocotarninacetophenon wird in einem verschlossenen Kolben unter Abkühlen, oder besser nach Auflösen in Methylalkohol mit etwas überschüssigem Jodmethyl behandelt. Nach einiger Zeit wird das Reactionsproduct durch Stehenlassen an der Luft vom unveränderten Jodmethyl und Methylalkohol befreit. Zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten Jodhydrats der nicht methylirten Base digerirt man mit wenig kaltem Wasser oder Alkohol, in welchen Lösungsmitteln das Jodhydrat sich leichter löst als das Jodmethylat. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt des Jodmethylats constant bei 225—226°. Weissgelbliche Nadeln, in warmem Alkohol und Wasser leichter löslich als in kaltem. Die wässrige Lösung wird von Soda und von Alkalien in der Kälte nicht gefällt.

0.1738 g Sbst.: 0.3405 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1782 g Sbst.: 0.0834 g AgJ.

C₂₂H₂₆O₄NJ. Ber. C 53.33, H 5.25, J 25.66.

Gef. » 53.37, » 5.77, » 25.30.

Lässt man Jodmethyl auf Anhydrocotarninacetophenon einwirken, ohne zu kühlen, so tritt starke Erwärmung ein, und der Kolbeninhalt erstarrt zu einem festen Krystallkuchen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren liegt der Schmelzpunkt scharf bei 171°. Lange, weisse Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Diese Verbindung ist der Analyse zu Folge um CH₂ ärmer als das Jodmethylat. Von diesem unterscheidet sie sich dadurch, dass ihre wässrige Lösung durch Soda und Alkalien gefällt wird. Sie ist daher das jodwasserstoffsäure Salz des Anhydromethylcotarninacetophenons C₂₁H₂₅O₄N.

0.1857 g Sbst.: 0.3559 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — 0.1810 g Sbst.: 0.0895 g AgJ.

C₂₁H₂₅O₄N.HJ. Ber. C 52.39, H 4.99, J 26.40.

Gef. » 52.27, » 5.25, » 26.71.

Anhydro-Methylcotarnin-acetophenon, C₂₁H₂₃O₄N.

Die durch Soda gefällte freie Base dieses Jodhydrats erscheint zuerst ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch. Man reinigt durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Fällen mit Soda und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser. Blättchen, die bei 78° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe lösen.

0.1620 g Sbst.: 0.4203 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.2081 g Sbst.: 7.8 ccm N (23°, 762 mm).

C₂₁H₂₃O₄N. Ber. C 71.39, H 6.51, N 3.99.

Gef. » 71.01, » 6.82, » 4.26.

Acetyl-Anhydro-Cotarnin-acetophenon, C₁₉H₁₇O₄[N(CH₃)(CO.CH₃)].

Anhydrocotarninacetophenon wurde mit der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Aufkochen mit Wasser zerstört. Nach dem Abkühlen wurde mit Soda neutralisirt, wobei das sich abscheidende Oel nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol und Wasser kann man leicht umkrystallisiren. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 139—140°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

0.1788 g Sbst.: 0.4550 g CO₂, 0.1025 g H₂O. — 0.2162 g Sbst.: 7.1 ccm N (20°, 758 mm).

C₂₂H₂₃NO₅. Ber. C 69.29, H 6.03, N 3.68.

Gef. » 69.40, » 6.86, » 3.78.

Benzoyl-Anhydro-Cotarnin-aceton,



2 g Anhydrocotarninaceton wurden mit 3 g Benzoylchlorid und 25 ccm 10-procentiger Natronlauge unter guter Eiskühlung anhaltend geschüttelt. Das ölige Condensationsproduct erstarrt im Vacuum-exsiccator zu Krystallen.

Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, aus dem es sich umkrystallisiren lässt. Gelblichweisse Nadeln vom Schmp. 124° .

0.1582 g Sbst.: 0.4015 g CO_2 , 0.0932 g H_2O . — 0.1630 g Sbst.: 5.4 ccm N (21° , 777 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 69.29, H 6.04, N 3.69.

Gef. » 69.22, » 6.44, » 3.87.

Dieselbe Verbindung liess sich von Benzoylcotarnin aus darstellen. Benzoylcotarnin, nach der Vorschrift von Roser¹⁾ dargestellt, wurde in einem Ueberschuss von Aceton gelöst, mit einigen Tropfen alkoholischem Kali versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 12-stündigem Stehen haben sich reichlich Krystalle der Benzoylverbindung des Anhydrocotarninacetons abgeschieden und können aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Wie die auf ersterem Wege dargestellte Verbindung unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und zeigt ebenso denselben Schmelzpunkt von 124° .

0.1623 g Sbst.: 0.4107 g CO_2 , 0.0937 g H_2O . — 0.1922 g Sbst.: 6.6 ccm N (23° , 768 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 69.29, H 6.04, N 3.69.

Gef. » 69.03, » 6.41, » 3.91.

Benzoyl-Anhydro-Cotarnin-acetophenon,



Dargestellt aus Anhydrocotarninacetophenon durch Benzoylirung nach Schotten-Baumann. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, aus dem sie umkrystallisirt wurde. Schmilzt bei $107-108^{\circ}$. In concentrirter Schwefelsäure löslich mit rother Farbe.

0.1755 g Sbst.: 0.4710 g CO_2 , 0.0916 g H_2O . — 0.2385 g Sbst.: 5.3 ccm N (19.5° , 760 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 73.13, H 5.65, N 3.19.

Gef. » 73.06, » 5.80, » 2.80.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 335.