

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 röhrt 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 mir<sup>1)</sup> 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 II<sup>2)</sup> allgemein formulirte Constitution zukomme. Hierbei war das Augenmerk besonders darauf zu richten, ob am Stickstoff ein freier Wasserstoff nachweisbar sei, was durch Acyliren 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 211 [1904].

<sup>2)</sup> S. 2738.

Die Einwirkung des Jodmethyls wurde aus demselben Grunde an mehreren Verbindungen studirt. Bei einigen trat vor der Anlagerung des Jodmethyls zum Jodmethylethylat ein Methyl für Wasserstoff ein, sodass also diese Verbindungen nach Formel I constituirt 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 entstand neben dem jodwasserstoffsauren Salz des Anhydrocotarninacetophenons das Anhydromethylcotarninacetophenonjodmethylethylat, das sich von Formel I ableitet, im zweiten Fall das jodwasserstoffsaurer 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 Benzylacetessigäther mit Cotarnin Anhydrocotarninäthyl- (bezw. Benzyl-) Acetessigäther, die sich nur nach Formel II bilden können. Cotarnin kann demnach bei diesen Condensationen nach beiden tautomeren Formeln reagiren.

#### Experimentelles.

##### Anhydro-Cotarnin-acetylacetone, $C_{17}H_{21}O_5N$ .

Molekulare Mengen von Cotarnin und Acetylacetone werden mit wenig Alkohol und einigen Tropfen gesättigter Sodalösung versetzt und 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Bei langsamem Abkühlen und vorsichtigem Wasserzusatz erhält man das Condensationsproduct als ein gelblichweisses Krystallpulver. Man reinigt es durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Soda und kristallisiert 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 ( $21^{\circ}$ , 764 mm).

$C_{17}H_{21}O_5N$ . Ber. C 63.95, H 6.59, N 4.39.

Gef. » 63.75, » 6.65, » 4.65.

Das salzaure Salz fällt aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas. Es krystallisiert beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether in glänzenden, weissen Nadeln, die sehr hygroscopisch sind.

0.1807 g Sbst.: 0.0785 g  $AgCl$ .

$C_{17}H_{21}O_5N \cdot HCl$ . Ber. Cl 9.99. Gef. Cl 10.45.

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

0.1275 g Sbst.: 0.0285 g Pt.

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

#### Anhydro-Cotarnin-acetonylaceton, $C_{18}H_{23}O_5N$ .

Molekulare Mengen von Cotarnin und Acetonylaceton, welch' 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 Öl mit Aether auf. Dieser wird verdunstet, das zurückgebliebene Öl 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  $H_2O$ .

$C_{13}H_{23}O_5N$ . Ber. C 64.86, H 6.97.

Gef. » 64.91, » 6.97.

Das salzaure Salz,  $C_{18}H_{23}O_5N \cdot HCl$ , 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  $AgCl$ .

$C_{18}H_{23}O_5N \cdot HCl$ . Ber. Cl 9.59. Gef. Cl 9.86.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{18}H_{23}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , bildet hell-gelbe Flocken.

0.1510 g Sbst.: 0.0280 g Pt.

$(C_{18}H_{23}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 18.11. Gef. Pt 18.54.

#### Anhydro-Cotarnin-acetessigäther, $C_{18}H_{23}O_5N$ .

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 umkrystallisiert. 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).

$C_{13}H_{23}O_5N$ . Ber. C 61.89, H 6.60, N 4.01.

Gef. » 62.05. » 6.98. » 4.04.

**Salzaures Salz**,  $C_{18}H_{23}O_6N \cdot HCl$ , aus der ätherischen Lösung des Esters mit Salzsäuregas gefällt, bildet aus Alkohol und Aether umkristallisiert, 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  $H_2O$ .

$C_{18}H_{23}O_6N \cdot HCl$ . Ber. C 56.03, H 6.49, Cl 9.19.  
Gef. » 56.11, » 6.48, » 9.39.

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

0.1855 g Sbst.: 0.0328 g Pt.

$(C_{18}H_{23}O_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . 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 kristallisiert 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**,  $(C_{23}H_{24}O_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , fällt aus der salzauren Lösung in gelben Flocken. Schmp. 116—117°.

0.1140 g Sbst.: 0.0181 g Pt.

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

#### Anhydro-Cotarnin-cyanessigäther, $C_{17}H_{20}O_6N_2$ .

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.).

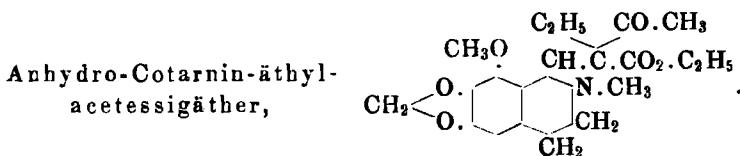
0.1823 g Sbst.: 0.4090 g  $CO_2$ , 0.1065 g  $H_2O$ . — 0.1686 g Sbst.: 0.3785 g  $CO_2$ , 0.0960 g  $H_2O$ . — 0.1945 g Sbst.: 14.8 ccm N (21.5°, 767 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ . 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.

$(C_{17}H_{20}O_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 22.99. Gef. Pt 22.58, 22.93.



Die Base erhält man, wenn man äquimolekulare Mengen von Cotarnin und Aethylacetessigäther, mit etwas Alkohol und Soda versetzt, 24 Stunden stehen lässt. Das abgeschiedene Öl 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 salzaure Salz analysirt werden. Die ölige Base nimmt man mit Aether auf, trocknet über Chlorcalcium und fällt das salzaure Salz durch Einleiten von Salzsäuregas. Aus Alkohol und Aether umkristallisiert, bildet es schöne, weisse Nadeln.

0.1627 g Sbst.: 0.3435 g CO<sub>2</sub>, 0.1047 g H<sub>2</sub>O. — 0.1827 g Sbst.: 0.0658 g AgCl.  
 $C_{20}H_{27}O_6N \cdot HCl$ . 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.

$(C_{20}H_{27}O_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 16.74. Gef. Pt 16.57.

Anhydro-Cotarnin-benzylacetessigester,  $C_{25}H_{29}O_6N$ .

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

Salzaures Salz: 0.1978 g Sbst.: 0.0683 g AgCl.

$C_{25}H_{29}O_6N \cdot HCl$ . Ber. Cl 7.46. Gef. Cl 7.90.

Platindoppelsalz: 0.1345 g Sbst.: 0.0195 g Pt.

$(C_{25}H_{29}O_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 14.67. Gef. Pt 14.50.

Anhydro-Methylcotarnin-acetophenon-Jodmethylat,  
 $C_{23}H_{26}O_4NJ$ .

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 Umkristallisiren 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 CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.1782 g Sbst.: 0.0834 g AgJ.  
 $C_{22}H_{26}O_4N.J.$  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 Umkristallisiren 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 CH<sub>3</sub> ärmer als das Jodmethylat. Von diesem unterscheidet sie sich dadurch, dass ihre wässrige Lösung durch Soda und Alkalien gefällt wird. Sie ist daher das jodwasserstoffsaure Salz des Anhydromethylcotarninacetophenons  $C_{21}H_{23}O_4N$ .

0.1857 g Sbst.: 0.3559 g CO<sub>2</sub>, 0.0877 g H<sub>2</sub>O. — 0.1810 g Sbst.: 0.0895 g AgJ.  
 $C_{21}H_{23}O_4N.HJ.$  Ber. C 52.39, H 4.99, J 26.40.  
 Gef. » 52.27, » 5.25, » 26.71.

#### Anhydro-Methylcotarnin-acetophenon, $C_{21}H_{23}O_4N$ .

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 Umkristallisiren 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 CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 0.2081 g Sbst.: 7.8 ccm N (23°, 762 mm).  
 $C_{21}H_{23}O_4N.$  Ber. C 71.39, H 6.51, N 3.99.  
 Gef. » 71.01, » 6.82, » 4.26.

#### Acetyl-Anhydro-Cotarnin-acetophenon, $C_{19}H_{17}O_4[N(CH_3)(CO.CH_3)]$ .

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 neutralisiert, wobei das sich abscheidende Oel nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol und Wasser kann man leicht umkristallisiren. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 139—140°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

0.1788 g Sbst.: 0.4550 g CO<sub>2</sub>, 0.1025 g H<sub>2</sub>O. — 0.2162 g Sbst.: 7.1 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{22}H_{23}NO_5.$  Ber. C 69.29, H 6.08, N 3.68.  
 Gef. » 69.40, » 6.86, » 3.78.

**Benzoyl-Anhydro-Cotarnin-aceton,**  
 $C_{14}H_{15}O_4[N(CH_3)(CO.C_6H_5)]$ .

2 g Anhydrocotarninaceton wurden mit 3 g Benzoylchlorid und 25 ccm 10-prozentiger 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 umkristallisiren lässt. Gelblichweisse Nadeln vom Schmp. 124°.

0.1582 g Sbst.: 0.4015 g CO<sub>2</sub>, 0.0932 g H<sub>2</sub>O. — 0.1630 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 777 mm).

$C_{22}H_{23}O_5N$ . 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 Roser<sup>1)</sup> 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 umkristallisiert 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<sub>2</sub>, 0.0937 g H<sub>2</sub>O. — 0.1922 g Sbst.: 6.6 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{22}H_{23}O_5N$ . Ber. C 69.29, H 6.04, N 3.69.  
 Gef. » 69.03, » 6.41, » 3.91.

**Benzoyl-Anhydro-Cotarnin-acetophenon,**  
 $C_{19}H_{17}O_4N(CH_3)(COC_6H_5)$ .

Dargestellt aus Anhydrocotarninacetophenon durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, aus dem sie umkristallisiert wurde. Schmilzt bei 107—108°. In concentrirter Schwefelsäure löslich mit rother Farbe.

0.1755 g Sbst.: 0.4710 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O. — 0.2385 g Sbst.: 5.3 ccm N (19.5°, 760 mm).

$C_{27}H_{25}O_5N$ . Ber. C 73.13, H 5.65, N 3.19.  
 Gef. » 73.06, » 5.80, » 2.80.

**Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.**

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 254, 335.