

Vacuum entfernt. Bei Zusatz von Aether schieden sich dann Krystalle ab, die bei 148.5° schmolzen. Bei langsamem Erhitzen spaltet das Product bereits bei 140° Methylchlorid ab und geht in ein braunrothes Product über, vermuthlich in das Methoxyfuchson; bei 180° verläuft diese Abspaltung stürmisch.

0.1556 g Subst.: 0.0644 g AgCl (durch Kochen mit Natriumäthylat u. s. w.
 $C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.23.

Wird Dimethoxytriphenylcarbinol nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger mit Anilin und Benzoëssäure im Wasserbade erhitzt, so werden die Methoxygruppen durch Anilinreste ersetzt. Man erhält eine dunkle Schmelze. Die Substanz löst sich mit ausserordentlich intensiver violetter Farbe in Salzsäure und färbt Wolle kirschroth; diese Farbe geht jedoch beim Waschen mit Wasser und besonders Seife sehr zurück, kehrt aber beim Betupfen mit concentrirter Salzsäure wieder.

Die Versuche zur Verseifung des Dimethoxytriphenylcarbinols haben zu einem brauchbaren Resultate nicht geführt, da meist Nebenreactionen (Wasserabspaltung, Reduction) eintraten. Untersucht wurde z. B. die Einwirkung verdünnter Säuren bei höherer Temperatur, Jodwasserstoffsäure (hierbei wurde Brenzcatechin und wahrscheinlich Diphenylmethan erhalten) und Aluminiumchlorid.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

508. Martin Freund:

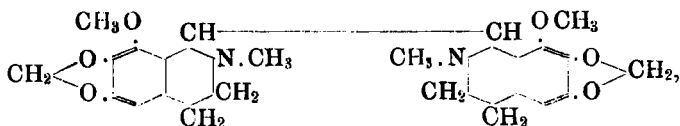
Versuche zur Herstellung von Alkaloïden der Isochinolinreihe.

[Vorläufige Mittheil. aus dem chem. Lab. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass die Grignard'sche Reaction, angewendet auf Cotarnin, zu α -substituïrten Derivaten des Hydrocotarnins führt. Derartige Verbindungen sind von Interesse, weil sie zu gewissen Alkaloïden in naher Beziehung stehen. Ich habe daher die Reaction, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Reitz, etwas näher studirt, wobei bisher, ausser dem bereits beschriebenen Methylderivat, die Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Phenyl-, β -Naphtyl- und Benzyl-Verbindung erhalten wurden. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass man zu denselben Körpern gelangt, wenn man, an Stelle der freien Cotarninbase, deren Salze, wie z. B. das Chlorhydrat oder das Cotarninecyanid, verwendet.

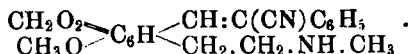
Es wurde ferner gefunden, dass gewisse Polyhalogenkohlenwasserstoffe, wie z. B. Aethylenbromid, Methylenchlorid, Benzalchlorid, Acetylentetrachlorid mit Magnesium und Aether Reactionsproducte liefern, welche auf Cotarnin eine eigenartige Reductionswirkung ausüben und stets ein und denselben Körper, das Di-hydrocotarnin,



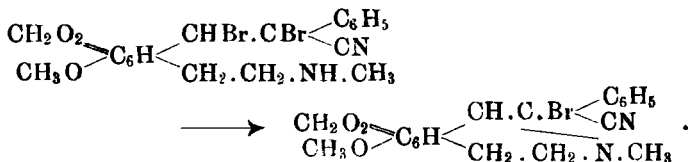
Schmp. 163–164°, ergeben. Auch gewisse Monohalogenkohlenwasserstoffe, wie z. B. Allyljodid, führen zu diesem Di-hydrocotarnin. Ebenso wie Cotarnin reagirt Hydrastinin und liefert ganz analoge Verbindungen.

Von den erhaltenen Derivaten, welche demnächst eingehend beschrieben werden sollen, kommen die Benzylderivate den natürlichen Alkaloïden wie Papaverin, Laudanosin am nächsten.

Wie mich Hr. Prof. Roser gütigst aufmerksam machte, schien sich noch ein anderer Weg zur Darstellung derartiger Substanzen darzubieten. Benzylcyanid condensirt sich nämlich, wie Hr. Roser vor längerer Zeit gefunden hat, mit Cotarnin zu der Verbindung



Dass diese Formel zutreffend ist, ergibt sich aus dem Verhalten der Substanz gegen Jodmethyl, wobei, wie ich fand, die Gruppe .NH.CH₃ in .N(CH₃)₃J übergeht. Wenn sich an die Doppelbindung Brom anlagern lässt, ist zu hoffen, dass sich ein Ringschluss wird bewerkstelligen lassen:



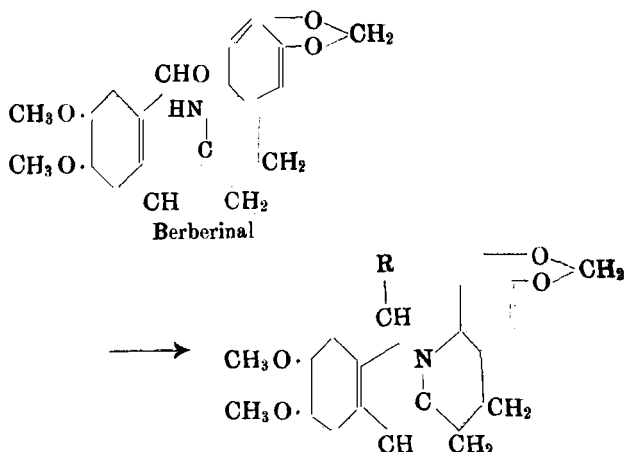
Derartige Versuche sind noch im Gaug; ich wollte aber nicht unterlassen, jetzt schon darauf hinzuweisen, weil im Laboratorium des Hrn. Liebermann Condensationsproducte aus Cotarnin resp. Hydrastinin und Verbindungen, welche die Methylengruppe enthalten, in letzter Zeit hergestellt worden sind¹⁾.

Dem Cotarnin und Hydrastinin ist in mancher Beziehung analog das Berberinal, welches Gadamer²⁾ aus Berberinsalzen gewonnen hat.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 37, 211, 2738 und 2744 [1904].

²⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 26, 291.

Wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Heinrich Beck gefunden habe, reagirt dieses Berberinal mit Grignard'schen Lösungen ebenfalls sehr glatt, wobei α -Derivate eines Dihydroberberins entstehen:



Die Benzylverbindung bildet gelbe Rhomboëder vom Schmp. 161° — 162° .

0.1839 g Sbst.: 0.5085 g CO_2 , 0.0964 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Ber. C 75.70, H 6.07.

Gef. » 75.41, » 5.86.

Ausser der Benzylverbindung haben wir bereits noch einige andere Derivate hergestellt und werden darüber demnächst ausführlich Bericht erstatten.

Das Studium der Einwirkung der Grignard'schen Lösungen auf die Jodmethylate von Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin und ähnliche Substanzen ist auch in Angriff genommen worden.

Anhydro-Cotarnin-beuzyleyanid.

Dasselbe krystallisirt sofort beim Vermischen alkoholischer Lösungen der beiden Componenten. Bei 125° fängt es an sich zu verfärben und schmilzt bei 134° zu einer rothen Flüssigkeit.

0.2016 g Sbst.: 0.5307 g CO_2 , 0.1119 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 71.43, H 5.9, N 8.3.

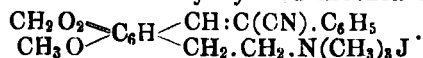
Gef. » 71.79, » 6.17, » 8.5.

Der Körper ist in Wasser unlöslich; er löst sich leicht in kalter Salzsäure und scheidet bald schöne, weisse Krystallsäulen ab, welche bei 154 — 155° schmelzen und das Chlorhydrat vorstellen.

Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.3.

Durch Erwärmen mit Säuren lässt sich das Condensationsproduct in seine Componenten spalten.

Anhydro-Cotarnin-benzylcyanid-methin-methyljodid,



Das Condensationsproduct löst sich leicht in überschüssigem Jodmethyl und liefert beim Digeriren damit nach einigen Stunden eine gelbe Ausscheidung. Man verdunstet und behandelt den zähen Rückstand mit Ligroin, wodurch er in eine feste, gelbliche Masse übergeht. Aus wenig heissem Alkohol krystallisiren weisse Tafeln, welche, nochmals umgelöst, bei 225—227° schmelzen. In Wasser sind sie nicht löslich. Mit Alkali erwärmt, spalten sie sofort Trimethylamin ab.

0.1852 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₂₂H₂₅N₂O₃J. Ber. C 53.67, H 5.08.

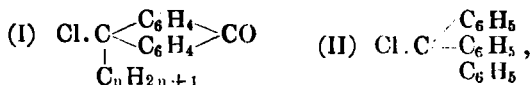
Gef. » 53.91, » 5.80.

509. C. Liebermann, A. Glawe und S. Lindenbaum:
Ueber Alkyl-oxanthranole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. August 1904.)

Vor vielen Jahren¹⁾ hat der Eine von uns bei seiner Beschreibung der Alkyloxanthranole gezeigt, dass in dieser Verbindungsgruppe das Hydroxyl auffallend leicht gegen Chlor austauschbar ist, und dass in den so entstandenen Chloriden das Chlor äusserst beweglich und durch Hydroxyl, Amid etc. ersetzbar ist. Zugleich hat derselbe schon damals mehrfach²⁾ scharf betont, dass dieses chemische Verhalten auf die Beziehungen zurückzuführen sei, welche zwischen den Formeln der Alkyloxanthranole, bezw. ihrer Chloride (I), und denen des Triphenylcarbinols und seines Chlorids (II), folgenden Formeln entsprechend, bestehen:



wonach die Alkyloxanthranole als Triphenylcarbinol erschienen, in welchem zwei Phenyle noch unter sich durch Carbonyl verbunden und das dritte Phenyl durch ein aliphatisches Radical ersetzt sei.

¹⁾ Diese Berichte 13, 1596 [1880]; 14, 452—462 [1881]. — Ann. d. Chem. 212, 65 ff. [1882].

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 90 und 117 [1882].