Sowohl die freie Säure als der Aethyläther wurden längere Zeit theils mit flüssigem, theils mit gasförmigem Brom zusammengestellt. Immer resultirte eine Bromverbindung mit nur ein Molecul Brom.

Dagegen scheint bei den Paraderivaten der Zimmtsäure die Neigung, die Seitenkette unter Kohlensäureentwicklung abzukürzen, gröfser geworden zu sein, denn die Paranitrophenylpropionsäure spaltet selbst bei einfachem Kochen mit Wasser Kohlensäure ab, während man, um dasselbe bei der nicht nitrirten Säure zu erzielen, höheren Druck verwenden mufs.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Zur Kenntnifs des Cotarnins;

von *E. von Gerichten*.

Zweite Abhandlung.

In meiner ersten Mittheilung über das Cotarnin *) habe ich eine Reihe von Körpern beschrieben, welche durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung des Bromtarconinhydrochlorids, $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot HCl$, erhalten wurden. Sämmtliche so gewonnenen Körper sind Pyridinderivate; die meisten stehen mit dem Dibrompyridin A. W. Hofmann's in näherer oder entfernterer Beziehung. Unter diesen Verbindungen schien mir besonders diejenige, welche ich Dibromapophyllin genannt habe, werthvoll für die Aufklärung der Constitution des Bromtarconins resp. des Cotarnins.

*) Diese Annalen **210**, 79.

Das Dibromapophyllin zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure entsprechend der Gleichung :

wonach man für das Dibromapophyllin nur entweder eine lactonartige oder betainartige Constitution annehmen kann. Ist nun das Dibromapophyllin wirklich z. B. betainartig constituirt, so war zu untersuchen, ob auch das Bromtarconin als ein höheres Betain aufzufassen sei. Um diese Frage zu entscheiden wurden die Additionsproducte von Methyl- und Aethyljodid mit Bromtarconin einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Bei Annahme einer betainartigen Gruppe im Bromtarconin, wie es etwa das folgende Schema ausdrückt :

konnte man sich vorstellen, dafs die Anlagerung von Jodmethyl in folgender Art vor sich gehe :

d. h. das Additionsproduct aus Methyljodid und Bromtarconin müfste dann bei Behandlung mit Alkalien leicht Methyl abspalten, und zwar entweder nur ein Methyl als Methylalkohol unter gleichzeitiger Abspaltung von Jodwasserstoff und Rückbildung des Bromtarconins, oder beide als Methyljodid resp. Methylalkohol unter Bildung einer Säure.

Methyl- und Aethyljodid addiren sich nun in der That leicht an Bromtarconin nach der Gleichung :

und durch Barythydrat oder Kalilauge wird das Methyladditionsproduct in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}BrNO_3$ übergeführt; hierbei entweichen stechend riechende Dämpfe. Es lag nahe zu vermuthen, dafs hier eine ähnliche Reaction vor sich gehe, wie sie A. W. Hofmann *) für die Zersetzung der Halogenalkyladditionsproducte des Pyridins durch Alkalien angedeutet hat, z. B. :

So könnte sich in unserem Falle zunächst Methyl abspalten unter Bildung einer Carboxylgruppe und dann ein Wasserstoffadditionsproduct des Bromtarconins, ein Hydrobromtarconin, $C_{11}H_{10}BrNO_3$, entstehen, entsprechend der Gleichung .

Die Reaction verläuft aber in ganz anderer Weise und ihre eingehendere Untersuchung führte zu unerwarteten und auffallenden Resultaten.

Wie schon oben erwähnt, beobachtet man bei Einwirkung von Barythydrat auf Methylbromtarconiumjodid oder auf das entsprechende Oxydhydrat, ja schon beim Kochen der wässrigen Lösung des letzteren stark stechend riechende Dämpfe. Diese wurden mit aller Sicherheit als *Formaldehyd* erkannt. Es war nun denkbar, dafs der Formaldehyd etwa einer Nebenreaction seinen Ursprung verdanke, als Hauptproduct dagegen durch Zerfall der angenommenen Estergruppe $-COOCH_3$ Methylalkohol gebildet werde. Diese Frage wurde endgültig erledigt durch Untersuchung des Verhaltens des Aethylbromtarconiumjodids gegen Barythydrat. Spaltet sich bei Einwir-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 14, 1502.

kung von Alkalien auf Methylbromtarconiumjodid Methyl ab, so mußte man beim Aethylbromtarconium die Eliminirung von Aethyl erwarten, d. h. die Aethylverbindung müßte genau den gleichen Körper $C_{11}H_{10}BrNO_3$ liefern, der aus der Methylverbindung erhalten worden war. Dem ist aber nicht so. Bei Einwirkung von Barythydrat auf Aethylbromtarconiumjodid entsteht neben Formaldehyd ein Körper, der mit demjenigen aus der Methylverbindung nicht identisch, sondern homolog ist, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}BrNO_3$. Daraus geht klar hervor, daß das Alkyl der an Bromtarconin addirten Halogenalkyle bei Einwirkung von Barythydrat oder Alkalien von den Additionskörpern nicht abgespalten wird, sondern in den gebildeten Säuren $C_{11}H_{10}BrNO_3$ resp. $C_{12}H_{12}BrNO_3$ noch enthalten ist. Ich nenne diese Körper *Methyl-* resp. *Aethylbromtarconinsäure*.

Da diese neben Formaldehyd die einzigen Producte sind, die bei der fraglichen Reaction in erheblicher Menge beobachtet wurden, so muß diese Reaction z. B. für das Methylbromtarconiumjodid nach folgender Gleichung verlaufen :

und für das Methylbromtarconiumoxydhydrat in der Weise :

$$C_{11}H_9BrNO_3 \cdot CH_3OH + H_2O = CH_2O + C_{10}H_7(CH_3)BrNO_3 + H_2O$$

Methylbromtarconinsäure.

Von einer Verseifung von Estergruppen wie $-CO_2CH_3$ oder $-CO_2C_2H_5$ kann also bei dieser Reaction nicht die Rede sein und damit muß auch die Annahme einer betainartigen Gruppe im Molecule des Bromtarconins fallen. In welcher Weise diese Reactionen zu deuten sind, soll am Schlusse der Abhandlung eingehend erörtert werden.

Bei Einwirkung von Salzsäure auf Methylbromtarconinsäure wird Methylchlorid und das Hydrochlorid einer neuen Säure, der *Tarconsäure*, gebildet unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff :

Da nun auch bei Einwirkung von Salzsäure auf das Dibromapophyllin Methyl abgespalten wird, so war es von Wichtigkeit zu erfahren, ob das bei Einwirkung von Salzsäure auf die Methylbromtarconinsäure eliminierte Methyl das vorher im Jodmethyl an Bromtarconin addierte oder aber dasjenige Methyl sei, welches in dem durch Einwirkung von Brom auf Bromtarconin erhaltenen Dibromapophyllin gefunden wird. Diese Frage war leicht zu entscheiden. Im ersteren Falle mußte Einwirkung von Salzsäure auf die Aethylbromtarconinsäure Tarconsäure liefern, im letzteren Falle das nächst höhere Homologe der Tarconsäure, einen Körper $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$.

Beim Erhitzen von Aethylbromtarconinsäure mit Salzsäure entsteht nun einfach derselbe Körper, wie aus der Methylbromtarconinsäure die Tarconsäure nach der Gleichung :

Damit ist der Beweis dafür erbracht, daß bei der Entmethylierung der Methylbromtarconinsäure dasselbe Methyl abgespalten wird, das früher im Molecul des Jodmethyls an das Bromtarconin angeheftet wurde.

Vor einiger Zeit *) habe ich eine Reihe von Derivaten des Bromtarconins beschrieben, die durch Einwirkung von Wasser und von Salzsäure bei höherem Druck und höherer Temperatur auf dasselbe entstehen. Die Bildungsweise der so gewonnenen Körper und ihre Beziehungen zu einander konnten zu jener Zeit noch in keiner Weise erkannt werden. Ja selbst die Feststellung der empirischen Formeln dieser Körper war bei der veränderlichen Natur derselben mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft und deshalb völlig unsicher. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen hat sich nun her-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 14, 310.

ausgestellt, dass die Bildungsweise dieser Körper aus dem Bromtarconin gewisse Analogieen mit derjenigen der oben erwähnten Körper, Methylbromtarconinsäure, Tarconsäure u. s. w. bietet.

Beim Erhitzen des Bromtarconins mit Wasser auf circa 140° entsteht neben einem Cupronin genannten Farbstoff ein bromfreier Körper, *Tarnin*, der in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigt mit dem Bromtarconin. Er ist rein basischer Natur und vermag mit Basen keine Salze zu bilden. Das Tarnin entsteht aus dem Bromtarconin nach der Gleichung :

Beim Erhitzen des Bromtarconins mit Salzsäure wurde eine Verbindung der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ erhalten, das *Nartin*, die mit Basen Salze zu bilden im Stande ist. Ich ziehe deshalb für diesen Körper den Namen *Nartinsäure* vor. Bei der Bildung der Nartinsäure aus Bromtarconin wurde neben CO_2 das Auftreten eines brennbaren Gases beobachtet, das ich früher für Methylchlorür hielt. Das war aber ein Irrthum. Das Gas ist *nicht* Methylchlorür, sondern *Kohlenoxyd*. Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung :

Der nach dieser Gleichung freierwerdende Wasserstoff scheint zur Bildung von Nebenproducten verwandt zu werden. In völlig analoger Weise entsteht die Nartinsäure durch Erhitzen des Tarnins mit Salzsäure.

Vergleicht man nun die Einwirkung von Salzsäure auf Bromtarconin oder Tarnin mit der Einwirkung von Barythydrat auf Methylbromtarconiumjodid, so treten sofort Analogieen hervor. Im letzteren Fall wird Formaldehyd gebildet und ein Körper, der die Eigenschaft besitzt mit Basen Salze zu bilden, was das Bromtarconin nicht thut, im anderen Fall entsteht Kohlenoxyd und ein Körper, der ebenfalls gegen

Basen sich als Säure verhält, während das Ausgangsmaterial das Jodid einer Ammoniumbase ein einfaches Additionsproduct von Methyljodür an Bromtarconin, beziehungsweise die Ammoniumbase selber ist. Wird weiter aus der Methylbromtarconinsäure Methyl- und Bromwasserstoff abgespalten, so entsteht ein Körper, die Tarconsäure, der in allen seinen Reactionen die größte Aehnlichkeit mit der Nartinsäure zeigt, vor Allem in dem für beide Körper so charakteristischen Verhalten gegen Alkalien, so daß es den Anschein hat, als ob die Nartinsäure, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, nur eine leicht veränderte Tarconsäure, $C_{10}H_7NO_3$, etwa eine Hydrotarconsäure sei. Letztere könnte vielleicht entstanden sein durch Einwirkung von Formaldehyd auf Tarconsäure, so daß sich die Bildung der Nartinsäure aus Bromtarconin in folgender Weise ausdrücken ließe :

Jedenfalls ist die Analogie in der Bildung beider Reihen von Körpern, einmal von Bromtarconin bis zur Tarconsäure und dann von Bromtarconin bis zur Nartinsäure in ihren Eigenschaften zu scharf und consequent ausgeprägt, um übersehen werden zu können.

Es folgt nun zunächst die Beschreibung der oben erwähnten Körper. Die aus diesen Thatfachen neu gewonnenen Anschauungen über die Constitution des Bromtarconins und des Cotarnins sollen am Schlusse der Abhandlung erörtert werden.

Methylbromtarconiumjodid.

Methyljodür wirkt auf wasserfreies Bromtarconin in der Kälte nicht ein. Nach zweistündigem Erhitzen von wasser-

freiem Bromtarconin mit überschüssigem Methyljodür im geschlossenen Rohre im Wasserbade ist die rothe Farbe des ersteren allmählig in gelb übergegangen. Das gebildete Additionsproduct, das Methylbromtarconiumjodid, wird leicht durch Ausziehen der Reactionsmasse mit Wasser und Concentriren der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad in zolllangen gelben Nadeln erhalten. Es ist gut löslich in kaltem, sehr leicht löslich in warmem Wasser, eben so verhält es sich gegen Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Es krystallisirt in sehr langen, spröden, glänzenden, gewöhnlich farbenförmig gruppirten, gelben Nadeln. Es ist frei von Krystallwasser. Die Jodbestimmung ergab Zahlen, die der Formel $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3J$ entsprechen.

0,1485 g Substanz gaben 0,081 JAg = 0,4277 J.

	Berechnet	Gefunden
J	29,9	29,5.

Beim Erhitzen fängt das Jodid bei 170° an seine Farbe zu verändern, es wird braun und schmilzt bei 203 bis 204° unter Gasentwicklung zu einer grünscharzen Flüssigkeit, dabei entweicht Jodmethyl und ein stechend riechendes Gas, Formaldehyd. Ausserdem bildet sich ein weisses, leicht flüchtiges, krystallinisches Sublimat von Trioxymethylen. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen Masse mit kupferfarbigem metallischem Reflex, die sich in Wasser leicht mit intensiv grüner Farbe löst.

Versetzt man diese Lösung mit kohlensaurem Natron, so färbt sie sich braunroth und es entsteht ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der nach allen seinen Eigenschaften unzweifelhaft Bromtarconin ist. Die Zersetzung des Jodids durch Hitze erfolgt also im Wesentlichen nach der Gleichung :

Als Nebenproducte scheinen sich unter Formaldehydbildung und Abgabe von Bromwasserstoff (wodurch die Bildung

des Bromtarconinhydrobromids ermöglicht wird) basische Salze höher constituirter Basen zu bilden, welche die Ursache der Färbenerscheinungen sein mögen. Dafür spricht auch der Umstand, daß beim Erhitzen des Bromtarconins selber deutlich der Geruch nach Formaldehyd zu bemerken ist.

Das Chlorid der Base wurde durch Digestiren der wässrigen Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Chlorsilber dargestellt. Versetzt man die nicht zu stark verdünnte wässrige Lösung des Chlorids mit Platinchlorid, so entsteht sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag eines Platinsalzes von der Zusammensetzung $(C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_6$.

0,2755 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,0585 Pt.
 Berechnet 19,4
 Gefunden 19,4

Die freie Ammoniumbase, Methylobromtarconinmoxhydroxyd, bildet sich leicht beim Digestiren der wässrigen Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Kälte. Man erhält auf diese Weise eine etwas roth gefärbte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die aus der Luft Kohlensäure anzieht und Metallsalze zerlegt. Bei vorsichtigem Concentriren der Lösung kann die freie Base in kleinen, orangefarbenen, gewöhnlich kugelförmig verwachsenen Nadeln erhalten werden.

Methylobromtarconinmoxhydroxyd.

Dieser Körper wird leicht durch Einwirkung von Aethyljodid auf wasserfreies Bromtarconin in derselben Weise erhalten, wie die entsprechende Methylyverbindung. Die Einwirkung von Aethyljodid auf Bromtarconin erfolgt aber schwieriger als die von Methyljodid. Es ist deshalb längeres Erhitzen (2 bis 3 Stunden) notwendig. Dabei bilden sich in verhältnismäßig sehr geringer Menge schmierige Nebenproducte. Das Aethylbromtarconinmoxhydroxyd krystallisirt aus seiner concentrirten wässrigen Lösung in sehr langen, glänzenden, büschel-

förmig vereinigten Nadeln von lichtgelber Farbe. Dieselben verlieren bei 100° kein Krystallwasser. Die Jodbestimmung ergab der Formel $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot C_2H_5J$ entsprechende Zahlen.

0,232 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,1245 JAg = 0,06728 J.

	Berechnet	Gefunden
J	28,9	29,0.

Beim Erhitzen schmilzt das Jodid bei 205 bis 206° unter ganz denselben Erscheinungen wie das Methylbromtarconiumjodid. — Aus der wässrigen Lösung des durch Digeriren des Jodids mit Chlorsilber dargestellten Chlorids fällt Platinchlorid ein Platinsalz in feinen Nadeln aus, dessen Zusammensetzung der Formel $(C_{11}H_8BrNO_3 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ entspricht.

0,1452 g Substanz gaben 0,0275 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18,9	18,8.

Durch Digeriren der wässrigen Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man die stark alkalisch reagirende Lösung der freien Ammoniumbase.

Die Jodide der höheren Alkoholradicale, z. B. Amyljodid, vereinigen sich viel schwerer mit Bromtarconin als Methyl- oder Aethyljodid. Dabei ist auch die Ausbeute an dem Jodid der entsprechenden Ammoniumbase bei Amyljodid um vieles geringer und die Bildung harziger Nebenproducte bedeutender. Das Amylbromtarconiumjodid krystallisirt aus wässriger Lösung in gelben, glänzenden, in Drusen vereinigten Nadeln.

Einwirkung von Barythydrat auf Methyl- resp. Aethylbromtarconiumjodid und auf die diesen Jodiden entsprechenden Oxydhydrate.

Das Bromtarconin wird durch starkes Kochen mit Barythydrat nicht verändert. Ganz anders aber verhält sich sein Jodmethyladditionsproduct. Kocht man Methylbromtarconiumjodid

mit überschüssigem Baryhydrat, so entweichen stechend riechende Dämpfe und es entsteht allmählig eine gelbe, krystallinische, schwere Fällung einer Baryumverbindung. Trimethylamin tritt dabei nicht auf. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, der gelbe Niederschlag gut ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Beim Kochen der gelben, vom Baryumsulfat abfiltrirten, klaren schwefelsauren Lösung, oder nach längerem Stehen in der Kälte findet Abscheidung von Jod statt.

Diese Jodabscheidung ist stärker oder schwächer, je nachdem man das Jodid längere oder kürzere Zeit mit Baryhydrat gekocht hat und kann durch sehr langes Kochen völlig vermieden werden. — Versetzt man die schwefelsaure Lösung nach dem Verjagen des freien Jods mit saurem kohlensaurem Natron, so entsteht eine aus mikroskopischen Nadeln bestehende pulverige gelbe Fällung. Der so dargestellte neue Körper kann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in gelben Prismen erhalten werden. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{11}H_{10}BrNO_3$. Behandelt man Aethylbromtarconiumjodid in derselben Weise mit Baryhydrat, so beobachtet man genau dieselben Erscheinungen und erhält schliesslich einen Körper von der Formel $C_{12}H_{12}BrNO_3$. In analoger Weise wie bei den Jodiden verläuft die Reaction bei den freien Ammoniumbasen. Kocht man z. B. Methylbromtarconiumoxydhydrat in wässriger Lösung mit Baryhydrat, so entsteht rasch eine gelbe Fällung einer Baryumverbindung, aus der nach Zersetzung mit Schwefelsäure und darauffolgende Fällung mit saurem kohlensaurem Natron derselbe Körper $C_{11}H_{10}NO_3$, wie aus dem Jodid der Ammoniumbase, gewonnen wird. — Wendet man statt Baryhydrat Natronlauge an, so ist die Reaction dieselbe. Auch hier entweichen stechend riechende Dämpfe und es bilden sich die Körper $C_{11}H_{10}BrNO_3$, resp. $C_{12}H_{12}BrNO_3$. Anwendung zu concentrirter Lauge oder

zu langes Kochen scheint übrigens die Bildung weiterer Zersetzungsproducte zu veranlassen. Auch bei Anwendung von Barythydrat wurde im Filtrat von der zuerst entstandenen gelben Fällung ein Nebenproduct beobachtet. Beim Eindampfen der durch Kohlensäure vom überschüssigen Barythydrat befreiten wässrigen Lösung liefsen sich nämlich orangeroth gefärbte derbe Prismen eines in Wasser ziemlich leicht löslichen Baryumsalzes gewinnen. Jedoch waren die Mengen desselben auferordentlich gering, so dafs von seiner weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Was die oben erwähnte Jodabscheidung anbelangt, die beim Zersetzen des aus Jodid und Barythydrat erhaltenen Niederschlags mit Schwefelsäure oder Salzsäure beobachtet wurde, so hat dieselbe mit der Bildung der Körper $C_{11}H_{10}BrNO_3$ und $C_{12}H_{12}BrNO_3$ nichts zu schaffen. Dieselbe entsteht durch die Einwirkung der durch Schwefelsäure aus dem jodhaltigen Baryumniederschlag in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffsäure auf die neu gebildeten Körper. Diese setzen in saurer Lösung aus Jodwasserstoffsäure sofort Jod in Freiheit.

Die stechend riechenden Dämpfe, die sich bei Einwirkung von Barythydrat oder Natronlauge auf die Jodide oder die freien Ammoniumbasen selber entwickeln, sind *Formaldehyd*. Der Nachweis dieses Körpers konnte mit aller Schärfe geführt werden. — Kocht man Methyl- resp. Aethylbromammoniumjodid oder die freien Basen selber mit Barythydrat in einer mit einem Kühler versehenen Retorte, so erhält man als Destillat eine völlig farblose, klare, stechend riechende Flüssigkeit, die Silbernitrat in der Kälte stark reducirt und mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel giebt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff trübt sie sich nach einiger Zeit. Kocht man nun nach Zusatz concentrirter Salzsäure, so wird die Flüssigkeit allmähig fast völlig klar und nach dem Erkalten scheiden sich lange weisse, büschelförmig vereinigte

Nadeln ab, vom Schmelzpunkt 215°. Dieselben sublimiren leicht unzersetzt, zeigen intensiven knoblauchähnlichen Geruch und alle sonstige Eigenschaften des Formylsulfaldehyds.

Bei Einwirkung von Barythydrat auf Methyl- resp. Aethylbromtarconiumjodid oder die freien Basen bildet sich also neben den Körpern $C_{11}H_{10}BrNO_3$ und $C_{12}H_{12}BrNO_3$, die in der Folge als *Methyl-* und *Aethylbromtarconinsäure* bezeichnet werden, Formaldehyd. Diese Reactionen verlaufen demgemäß nach folgenden Gleichungen :

oder :

Einfacher gestalten sich die Gleichungen bei den freien Basen :

Es folgt zunächst die Beschreibung der Methyl- und der Aethylbromtarconinsäure.

Methylbromtarconinsäure.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt am besten durch Kochen der wässrigen Lösung des Methylbromtarconiumoxydhydrats mit Barythydrat. Zwar wird diese Base schon beim Concentriren ihrer wässrigen Lösung unter Formaldehydbildung in die Methylbromtarconinsäure übergeführt, diese Umwandlung erfolgt aber sehr rasch und vollständig bei Anwendung von Barythydrat. Nach starkem Kochen läßt man er-

kalten und sammelt den gelben pulverigen Niederschlag des Baryumsalzes der Methylbromtarconinsäure auf einem Filter. Nach dem Auswaschen (die Barytfällung ist in kaltem Wasser fast unlöslich) wird der Niederschlag vom Filter abgespült, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat vom Baryumsulfat mit saurem kohlensaurem Natron neutralisirt. Der dabei ausfallende gelbe krystallinische Körper, die Methylbromtarconinsäure, wird dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. So dargestellt besteht die Säure aus kurzen, gelben, spröden, glänzenden Prismen, die bei 100° Krystallwasser verlieren und verwittern.

Die Analyse des Körpers gab Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2H_2O$ entsprechen :

0,643 g Substanz gaben 0,073 H_2O .

0,4903 g " " bei 100 bis 110° getrocknet 0,055 H_2O .

		Berechnet	Gefunden	
H_2O		11,3	11,3	11,2.
0,1265 g krystallwasserfreie Substanz gaben 0,218 CO_2 und 0,043 H_2O .				
0,142 g	"	"	0,244 "	0,0415 "
0,1692 g	"	"	0,113 BrAg = 0,04808 Br	
0,2955 g	"	"	0,1982 " = 0,08434 "	
		Berechnet	Gefunden	
C		46,5	46,9	46,8
H		3,5	3,7	3,3
N		4,9	—	—
Br		28,2	28,4	28,5.

Völlig identisch mit der Methylbromtarconinsäure, also ebenfalls nach der Formel $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt. ist der Körper, der aus dem Methylbromtarconiumjodid direct durch Kochen der wässrigen Lösung desselben mit Barythydrat u. s. w. erhalten wird. Die Analyse des so dargestellten und umkrystallisirten Körpers ergab :

0,5287 g Substanz gaben bei 100 bis 110° getrocknet 0,061 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11,3	11,5.

0,1785 g krystallwasserfreie Substanz gaben 0,3045 CO₂ und 0,060 H₂O.

0,165 g krystallwasserfreie Substanz gaben 0,2815 CO₂ und 0,0555 H₂O.

0,2035 g krystallwasserfreie Substanz gaben 0,1365 BrAg = 0,05808 Br.

	Berechnet	Gefunden	
C	46,5	46,5	46,5
H	3,5	3,7	3,7
N	4,9	—	—
Br	28,2	28,5	—

Die Methylbromtarconinsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heifsem, ziemlich gut löslich in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen wird sie von 215° an allmählig dunkel gefärbt und schmilzt ziemlich scharf bei 223°. Die Ausbeute an dieser Säure aus Bromtarconin ist vortrefflich; sie beträgt 70 bis 80 pC. des angewandten Bromtarconins.

Die Säure verhält sich in wässriger Lösung gegen Pflanzenfarben indifferent. Sie bildet mit Säuren und mit Basen Salze. Sie ist leicht löslich in jeder verdünnten Mineralsäure und bildet damit zum Theil prachtvoll krystallisirende Salze. In Essigsäure löst sie sich ziemlich schwer.

Das *salzsaure Salz* der Methylbromtarconinsäure krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln oder in derben kurzen Prismen. Es ist leicht löslich schon in kaltem Wasser. Auf Zusatz von Platinchlorid scheidet sich aus dieser Lösung des Hydrochlorids allmählig ein gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Derselbe ist ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel (C₁₁H₁₀BrNO₃ · HCl)₂PtCl₄.

0,341 g Substanz (bei 100 bis 110° getrocknet) gaben 0,070 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20,0	20,5.

Das Salz war durch langes Trocknen etwas verändert worden. Daher ist die Platinbestimmung etwas zu hoch ausgefallen.

Die Methylbromtarconinsäure löst sich in kohlensaurem Natron, sehr leicht in Aetzalkalien. Beim Stehen der etwas concentrirten Lösung der Säure mit Natronlauge scheidet sich ein in langen sternförmig verwachsenen, lichtgelben Nadeln krystallisirendes Natronsalz aus, das beim Erhitzen sich zunächst roth färbt und dann plötzlich unter Pyridinentwicklung sich zersetzt.

Essigsäures Kupfer erzeugt in der wässrigen Lösung der Säure einen grüngelben voluminösen Niederschlag, ebenso Kupfersulfat, -chlorid u. a. Das Kupfersalz, das durch Kupfersulfat gefällt wird, ist völlig frei von Schwefelsäure und identisch mit dem durch Kupferacetat gefällten. Die Fällung ist leicht löslich in überschüssigen Mineralsäuren, aber unlöslich in Essigsäure. Das zu folgenden Analysen verwandte Material wurde durch Einfließenlassen der klaren heißen wässrigen Lösung der Säure in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von überschüssigem Kupferacetat dargestellt. Bei 100° getrocknet stellt es eine hellgrüne, krystallinische Masse dar. Die erhaltenen Zahlen weisen diesem Kupfersalze die Formel $(C_{11}H_9BrNO_3)_2Cu$ zu.

0,324 g Substanz gaben 0,494 CO_2 und 0,0825 H_2O .

0,222 g „ „ 0,340 „ „ 0,058 „

0,219 g „ „ 0,133 $BrAg = 0,0566 Br$.

0,337 g „ „ 0,040 CuO .

	Berechnet für $C_{11}H_9BrNO_3Cu$	Gefunden	
C	41,9	41,6	41,9
H	2,9	2,9	2,9
Br	25,4	25,8	—
Cu	10,0	9,6	—

Chlorbaryum oder Baryumnitrat erzeugen in der wässrigen Lösung der Säure keine Fällung. Versetzt man aber

diese mit Barythydrat, so entsteht sofort ein tiefgelber Niederschlag des Baryumsalzes *). Durch anhaltendes Kochen mit Wasser scheint der Niederschlag zersetzt zu werden. So wurden einmal durch Kochen von überschüssigem Methylbromtarconiumjodid mit Barythydrat braungelb gefärbte derbe Prismen erhalten, die frei waren von Jod und bei der Analyse ergaben :

Br	20,9
Ba	19,2,

während die für $C_{11}H_9BaBrNO_3$ berechneten Werthe sind :

Br	22,7
Ba	19,5.

Der zu niedrig gefundene Bromgehalt weist darauf hin, dafs der Körper durch die Einwirkung kochenden Wassers zersetzt zu werden begann.

Essigsäures Blei erzeugt in der wässrigen Lösung der Säure keine Fällung, ebensowenig Bleiessig; aber nach einiger Zeit scheidet sich in letzterem Falle ein feiner krystallinischer Niederschlag aus. Salpetersäures Silber giebt keine Fällung; aber beim Kochen tritt Reduction zu metallischem Silber ein.

Eisenchlorid erzeugt in der Kälte in der wässrigen Lösung der Säure einen sehr fein vertheilten rothbraunen Niederschlag, der sich bei Ueberschuß von Eisenchlorid oder *sehr gelindem* Erwärmen intensiv violett färbt (ganz ähnlich der Salicylsäurereaction). Beim stärkeren Erhitzen geht die violette Farbe in Braun über.

Beim Erhitzen mit Natronlauge giebt die Säure keine stechenden Dämpfe. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure zunächst klar mit gelber Farbe auf; beim Erwärmen

*) Beim Erhitzen dieses Baryumsalzes tritt plötzlich Zersetzung ein; man beobachtet dabei den Geruch nach Pyridin und auch nach Trimethylamin; es hinterbleibt eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

färbt sich die Lösung braunroth. — Auf Zusatz von Bromwasser entsteht in der salzsauren Lösung der Säure in der Kälte zunächst eine schwache orangerothe Trübung. Beim Kochen verschwindet dieselbe und die Lösung wird farblos. Bei lange anhaltendem Kochen tritt dann allmählig intensiv grüne Färbung ein, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron bleibt, aber nach längerem Stehen unter Abscheidung eines geringen flockigen Niederschlags heller wird. Weiter wurde die Einwirkung von Brom auf die Säure nicht verfolgt. Jedenfalls aber entsteht dabei kein Cuprin, wie beim Bromtarconin. Beim Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre entsteht unter Abspaltung von Methyl und Bromwasserstoff die weiter unten näher beschriebene Tarconsäure nach der Gleichung :

Aethylbromtarconinsäure.

Wie durch Einwirkung von Barythydrat auf das Methylbromtarconiumoxydhydrat die Methylbromtarconinsäure entsteht, so wird in völlig analoger Weise durch Einwirkung desselben Reagens auf Aethylbromtarconiumhydroxyd die Aethylbromtarconinsäure gebildet. Letztere entsteht auch beim Kochen der wässrigen Lösung der freien Base ohne Alkalizusatz. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt, in dem sie etwas leichter löslich ist als die entsprechende Methylverbindung, wird sie in gelben, feinen, glänzenden Nadeln erhalten. Diese enthalten Krystallwasser, das bei 100 bis 110° weggeht. Die Analyse ergab Werthe, welche der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

0,599 g Substanz gaben bei 100 bis 110° getrocknet 0,061 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10,7	10,2.

0,1995 g Substanz bei 100 bis 110° getrocknet gaben 0,357 CO_2 und 0,0675 H_2O .

0,133 g Substanz bei 100 bis 110° getrocknet gaben 0,237 CO₂ und 0,0485 H₂O.

0,2215 g Substanz bei 100 bis 110° getrocknet gaben 0,1415 BrAg = 0,0602 Br.

0,114 g Substanz bei 100 bis 110° getrocknet gaben 0,073 BrAg = 0,03106 Br.

	Berechnet	Gefunden	
C	48,4	48,8	48,5
H	4,0	3,8	4,1
N	4,7	—	—
Br	26,9	27,1	27,2.

Die Aethylbromtarconinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heifsem; in Alkohol löst sie sich leicht, in Aether ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 223 bis 225° zu einer schwarzen Flüssigkeit unter Kohlensäureentwicklung. In heifser wässriger Lösung reagirt sie völlig neutral. Sie giebt Salze sowohl mit Säuren als mit Basen und verhält sich überhaupt völlig analog der entsprechenden Methylverbindung. Sie löst sich leicht in Mineralsäuren, auch in Essigsäure. Ihr *Hydrochlorid* krystallisirt in feinen, gelbweissen, garbenförmig vereinigten Nadeln, leicht löslich schon in kaltem Wasser.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Hydrochlorids entsteht nach einiger Zeit ein aus feinen gelben Nadeln bestehender Niederschlag, das Platindoppelsalz der Aethylbromtarconinsäure, ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Die Analyse ergab zur Formel $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2PtCl_4$ stimmende Zahlen.

0,2045 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0395 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19,3	19,3.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure leicht in der Kälte mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braunroth übergeht.

Essigsäures Kupfer, überhaupt Kupfersalze, erzeugen in der wässrigen Lösung der Säure einen gelbgrünen flockigen Niederschlag einer Kupferbindung; auf dieselbe Art dargestellt wie die der Methylbromtarconinsäure gab diese bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2Cu$ entsprechen.

0,2145 g Substanz (bei 100 bis 110° getrocknet) gaben 0,3423 CO_2 und 0,065 H_2O .

0,1972 g Substanz (bei 100 bis 110° getrocknet) gaben 0,1145 $BrAg$ = 0,4872 Br.

	Berechnet	Gefunden
C	43,8	43,6
H	3,6	3,4
Br	24,4	24,7.

Barythydrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Säure einen gelben Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich ist. Er wird beim Trocknen hellgelb. Eisenchlorid giebt zunächst einen rothbraunen Niederschlag, der sich auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid wieder auflöst; die Lösung ist prachtvoll violett und wird beim Erwärmen braun. Mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt geht die Aethylbromtarconinsäure unter Abspaltung von Aethyl und Bromwasserstoff in Tarconsäure über nach der Gleichung :

Tarconsäure.

Das Hydrochlorid dieses Körpers entsteht bei 4 bis 5 stündigem Erhitzen der Methyl- oder Aethylbromtarconinsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160°. Nach dem Erkalten scheiden sich in der Röhre lange, spröde, braungelb gefärbte, sternförmig gruppirte glänzende Prismen ab. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und zwischen Fließpapier getrocknet. Bei 100° ge-

trocknet verloren sie weder ihren Glanz, noch von ihrem Gewicht. Die Analyse der Krystalle ergab :

a. ist aus Methylbromtarconinsäure, b. aus Aethylbromtarconinsäure dargestellt.

a. 0,2065 g Substanz gaben 0,3955 CO₂ und 0,0735 H₂O.

0,231 g " " mit Aetzkalk geglüht 0,150 ClAg
= 0,03711 Cl.

b. 0,2381 g Substanz gaben 0,459 CO₂ und 0,0835 H₂O.

0,1584 g " " mit Aetzkalk geglüht 0,105 ClAg
= 0,02597 Cl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₃ · HCl	Gefunden	
		a.	b.
C	53,2	52,3	52,6
H	3,6	3,9	3,9
Cl	15,8	16,0	16,3.

Das gefundene Minus an Kohlenstoff ist wohl auf Rechnung beigemengter geringer Verunreinigungen zu setzen. Die Krystalle waren immer etwas braungelb gefärbt, aber sehr grofs und scharf ausgebildet. — Beim Oeffnen der Röhren, in welchen das Hydrochlorid der Tarconinsäure dargestellt wurde, zeigte sich starker Druck; es entweicht ein mit grüner Flamme brennbares Gas (CH₃Cl resp. C₂H₅Cl) und ausserdem etwas Kohlensäure. Bei schwächerem Erhitzen (130 bis 140°) und Anwendung mehr verdünnter Salzsäure erfolgt die Umwandlung der Methylbromtarconinsäure nur schwierig. Man erhält Zwischenproducte zwischen dieser Säure und Tarconinsäure. So wurden einmal in Wasser leicht lösliche Nadeln einer Verbindung erhalten, die bei der Verbrennung 49,8 pC. C und 3,7 pC. H und weiter bei der Halogenbestimmung durch Glühen mit Aetzkalk 20,4 pC. Chlor (Chlor + Brom?) ergab. Ich nehme an, dafs dieser Körper noch viel Brom enthielt, dafs also die Reaction noch nicht vollendet war. Diese erfolgt jedenfalls nach der Gleichung :

Das *Hydrochlorid* der Tarconsäure ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, nur sehr schwer in heifsem. Es ist leicht löslich in kohlensaurem Natron und in Natronlauge mit braunrother Farbe. Beim Concentriren seiner wässrigen Lösung auf dem Wasserbade erhält man nicht mehr das in kaltem Wasser schwer lösliche, in derben Prismen krystallisirende ursprüngliche Hydrochlorid zurück, sondern ein anderes Hydrochlorid, das aus dem letzteren durch Wasseraufnahme sich gebildet zu haben scheint. Dasselbe krystallisirt in weichen feinen hellgelben Nadeln, die sich schon in kaltem Wasser sehr leicht lösen. Dieselben verhalten sich in allen ihren Reactionen fast ganz wie salzsaure Nartinsäure (siehe unten). Der einzige Unterschied zwischen beiden Körpern, der mir bis jetzt aufgefallen ist, besteht in ihrem verschiedenen Verhalten gegen Platinchlorid. Dieses erzeugt in den Lösungen der salzsauren Nartinsäure sofort eine gelbe Fällung, während die Lösungen des Hydrochlorids der Tarconsäure durch Platinchlorid nicht gefällt werden. Aber nach einiger Zeit bilden sich in letzteren gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln eines Platindoppelsalzes. Dasselbe ist ziemlich gut löslich in kaltem Wasser, beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt unter Platinabscheidung. In heifsem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich.

Silbernitrat wird durch eine Tarconsäurelösung sofort reducirt. Eisenchlorid erzeugt in derselben eine tiefrothbraune Färbung.

Versetzt man die wässrige Lösung der salzsauren Tarconsäure mit überschüssigem Kupferacetat, so entsteht nicht sofort, aber nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag eines Kupfersalzes. Saures kohlensaures Natron erzeugt eine gelbe, aus feinen Nadeln bestehende Fällung der freien Säure, die

aber an der Luft ebenso veränderlich ist wie die Nartinsäure. Die Fällung mit saurem kohlensaurem Natron wird rasch an der Luft braun. Sehr charakteristisch und bezeichnend für die Zusammengehörigkeit der Nartinsäure und der Tarconsäure ist ihr Verhalten gegen wenig concentrirte Natron- oder Kalilauge. Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Tarconsäurehydrochlorids mit einem geringen Ueberschuss von saurem kohlensaurem Natron und dann, sobald eine Fällung entstanden ist, mit wenig concentrirter Natronlauge (1 bis 2 Tropfen), so erhält man wieder völlig klare braune Lösung, die bei Berührung mit der Luft sich intensiv grünblau färbt, unter allmählicher Abscheidung eines aus grünblauen Flocken bestehenden Niederschlags. Diese Reaction ist auch für die Nartinsäure sehr charakteristisch.

Tarnin.

Wird Broantarconin mit Wasser im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 130° erhitzt, so ist die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten mit zweierlei Arten von Krystallen durchsetzt, mit langen gelben und mit dunkeln, im auffallenden Lichte prachtvoll kupferglänzenden, im durchfallenden blaugrünen Nadeln. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure; ein brennbares Gas wurde nicht beobachtet. Beide Körper lassen sich leicht von einander trennen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Der Röhreninhalt reagirt sauer. Durch Digeriren mit viel Wasser werden die hellen Krystalle, das Hydrobromid einer bromfreien Base, des Tarnins, von denen des Cuproninhydrobromids getrennt. Die ersteren sind leicht löslich in kaltem Wasser. Versetzt man diese Lösung mit kohlensaurem Natron, so färbt sie sich braunroth und nach einiger Zeit setzen sich am Boden

des Gefäßes gelatinöse, aus sehr feinen Nadeln bestehende braune Massen ab. Nach dem Filtriren, Wiederauflösen in Salzsäure und Wiederausfällen mit kohlensaurem Natron wird die Base aus kochendem Wasser umkrystallisirt; man erhält sie so in feinen, orangerothern, langen Nadeln. Dieselben enthalten Krystallwasser und sind bromfrei. Bei 100 bis 110° getrocknet werden sie braunroth und äußerst hygroskopisch.

Die Verbrennungen des Körpers mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt gaben niemals scharf unter einander stimmende Zahlen. Es mag das wohl auch damit zusammenhängen, daß ich leider zu spät die ausnehmend hygroskopischen Eigenschaften der bei 110° getrockneten Substanz beobachtet habe. Weiter ist auch zu beachten, daß es nicht leicht gelingt das Tarnin von den letzten Spuren von Bromtarconin zu reinigen, da beide Körper sich außerordentlich ähnlich verhalten. Verschiedene Analysen des bei 110° getrockneten Körpers gaben folgende Werthe :

C	62,2	61,4	61,8
H	4,7	5,3	5,1 *).

Ein Product, das an der Luft 4 pC. Wasser aufgenommen hatte (die Wasseraufnahme aus der Luft geht bei Material, das bei 110° getrocknet worden war, im Anfange äußerst rapid vor sich, später langsamer) ergab :

C	60,0	59,6
H	4,8	5,0

oder auf wasserfreie Substanz berechnet :

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_7$	Gefunden	
C	62,8	62,5	62,1
H	3,8	4,2	4,5.

*) Der Wasserstoffgehalt ist hier sicher bedeutend zu hoch ausgefallen.

Es wurden demnach für den bei 110° getrockneten Körper Zahlen gefunden, die in der Mitte liegen zwischen denjenigen, welche den Formeln $C_{11}H_9NO_4$ und $C_{11}H_7NO_3$ entsprechen. Ich vermuthe deshalb in dem Körper ein Anhydrid $C_{22}H_{16}N_2O_7$, entstanden nach der Gleichung :

Dem Verlust an Wasser bei 110° (siehe oben) entspricht die Formel $C_{22}H_{16}N_2O_7 \cdot 4H_2O$ oder $C_{11}H_9NO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Die Krystallwasserbestimmung ergab :

0,8631 g	Substanz	lufttrocken	gaben	bei 100°	getrocknet	0,1145	H ₂ O.
0,3545 g	"	"	"	"	"	0,450	"
0,1325 g	"	"	"	"	"	0,018	"
0,294 g	"	"	"	"	"	0,0405	"
Berechnet für				Gefunden			
$C_{22}H_{16}N_2O_7 \cdot 4H_2O$							
H ₂ O	14,6			13,2	12,7	13,5	13,7.

Das Tarnin ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, besonders gut in verdünntem Alkohol (in beiden Lösungsmitteln viel leichter als Bromtarconin), in Aether unlöslich. Aus seinen Lösungen krystallisirt es in langen, sehr feinen, orangerothen, seideglänzenden Nadeln, die im Vacuum über Schwefelsäure Wasser verlieren und scharlachroth werden. Es schmilzt noch nicht bei 290°. Mit Säuren bildet es schön krystallisirende Salze, die aber schon durch Wasser theilweise zersetzt werden. Das Hydrochlorid der Base krystallisirt in lichtgelben, sternförmig gruppirten feinen Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind, etwas schwerer in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Seine wässrige Lösung mit Platinchlorid versetzt giebt einen hellgelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag eines Platinsalzes, dem die Formel $(C_{11}H_9NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ entspricht.

0,241 g	Substanz	gaben	0,0535	Pt.
0,174 g	"	"	0,1355	"
0,1824 g	"	"	0,0415	"
0,1525 g	"	"	0,034	"

	Berechnet	Gefunden			
Pt	22,9	22,2	22,2	22,7	22,3.

Das Platinsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, in warmem Wasser leicht löslich unter Zersetzung, leicht löslich in heissem Alkohol und in warmer concentrirter Salzsäure und krystallisirt aus letzterer in langen Nadeln. Einmal wurde durch Versetzen der *heissen* Lösung des Tarninhydrochlorids in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid ein in prachtvollen langen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten. Denselben scheint nach der Platinbestimmung die Formel $(C_{22}H_{18}N_2O_8 \cdot HCl)_2PtCl_4$ zuzukommen.

0,2755 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0385 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	15,1	14,8.

Ein zweiter Versuch zur Darstellung dieses Platinsalzes gelang nicht. Nach diesem Platinsalze käme dem Tarnin die doppelte Formel von $C_{11}H_9NO_4$ also $C_{22}H_{18}N_2O_8$ zu. Ich muß diese Frage dahingestellt sein lassen. Jedenfalls geht die Bildung des Tarnins aus Bromtarconin im Sinne folgender Gleichung vor sich :

Das Tarnin wird aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalicarbonat oder Aetzkalken gefällt (wesentlicher Unterschied von der Nartinsäure). Mit Natronkalk erhitzt liefert es deutlichen Pyridingeruch. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos. Beim Erwärmen wird die Lösung braunroth. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160° geht es unter Kohlenoxydabspaltung in Nartinsäure über. Die Ausbeute an Tarnin aus Bromtarconin beträgt kaum 10 pC. des angewandten Bromtarconins.

Cupronin.

Diese Base entsteht neben Tarnin beim Erhitzen des

Bromtarconins mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140°. Sie ist bromfrei. Aus den Lösungen ihrer Salze wird sie durch saures kohlensaures Natron als schwarzes Pulver gefällt. Sie ist unlöslich in heissem Wasser, heissem Alkohol, Aether oder Benzol. Leicht löst sie sich in kohlensaurem Natron und in Natronlauge mit tiefbrauner Farbe (wesentlicher Unterschied von *Cuprin*, siehe diese Annalen **210**, 89). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ebenso wie in concentrirter Salzsäure mit schön fuchsinrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser in blauviolett übergeht. In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Cupronin mit blauvioletter Färbung. Beim Erkalten der salzsauren Lösung fallen die kupferglänzenden Nadeln des *Hydrochlorids* der Base aus. Die Analyse ergab Zahlen, die für das Cupronin die Formel $C_{20}H_{18}N_2O_6$ wahrscheinlich machen.

0,1125 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,234 CO_2 und 0,045 H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_6 \cdot HCl$	Gefunden
C	57,4	56,8
H	4,5	4,4

Das *Hydrobromid* ergab bei der Analyse *) :

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_6 \cdot HBr$	Gefunden	
C	51,8	52,4	52,3
H	4,1	4,0	3,9
Br	17,2	17,1	16,9

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160° wird das Cupronin nicht verändert. Ueber die Beziehungen des Cupronins zu den übrigen Cotarninabkömmlingen und über die Reaction, der es seine Entstehung verdankt, vermag ich zur Zeit nichts anzugeben. Vielleicht ist die bei Einwirkung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 315.

von Wasser auf Bromtarconin auftretende Kohlensäure ebenfalls ein Product dieser Reaction. Die Ausbeute an Cupronin aus Bromtarconin beträgt beiläufig 10 pC. des angewandten Bromtarconins.

Nartinsäure.

Dieser Körper, welchen ich früher *) „Nartin“ genannt habe, entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf Bromtarconin oder auf Tarnin. Erhitzt man freies Bromtarconin mit Salzsäure im geschlossenen Rohr zwei bis drei Stunden auf 130 bis 140°, so findet man nach dem Erkalten die grünbraun gewordene Flüssigkeit durchsetzt mit einer Masse gelber Nadeln. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich starker Druck. Es entweicht neben Kohlensäure ein mit blauer Flamme brennbares Gas, das über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen wurde; dasselbe war geruchlos; das durch Chlorcalcium getrocknete und durch Kalihydrat von Kohlensäure völlig befreite Gas über glühendes Kupferoxyd geleitet, erzeugte in vorgelegtem Barytwasser eine starke Fällung von kohlensaurem Baryt, während ein gleichzeitig vorgelegter Chlorcalciumapparat nur sehr unbedeutend an Gewicht zunahm (1 bis 2 mg bei 27 mg CO₂). Das neben Kohlensäure bei Einwirkung von Salzsäure auf Bromtarconin entstehende Gas ist demnach *Kohlenoxyd*. — Zur Darstellung der Nartinsäure wird der Röhreninhalt aufs Filter gebracht, die braungrüne Flüssigkeit von den Krystallen abgesaugt und letztere dann mit wenig Wasser ausgewaschen. Dieser Körper ist das Hydrochlorid der Nartinsäure, für welches früher (a. a. O.) auf Grund ziemlich gut stimmender Analysen die Formel C₂₀H₁₆N₂O₆ · 2HCl aufgestellt wurde. Beim Umkrystallisiren aus Wasser verliert der Körper Salzsäure.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 313.

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich plötzlich eine flockige, aus Nadeln bestehende hellgelbe Masse aus, die je nach der Dauer des Kochens u. s. w. verschiedenen Gehalt an Salzsäure besitzt. Die Analyse einiger derartigen Fällungen hatte Zahlen ergeben, die zur Formel eines basischen Hydrochlorids $C_{20}H_{16}N_2O_6 \cdot HCl$ passen. Das basische Salz löst sich nur schwer in kaltem Wasser. Wird es mit Wasser gekocht, so verliert es Salzsäure und es scheidet sich eine röthliche, noch basischere Verbindung ab. Aus den salzsauren Lösungen dieser Hydrochloride wird die freie Base durch saures kohlensaures Natron gewöhnlich als braunschwarz gefärbte, theerige Masse gefällt. Vermeidet man Temperaturerhöhung und Ueberschufs von Natriumdicarbonat, so erhält man die Base als feinen orangerothen Niederschlag. Die Lösung und der Niederschlag färben sich aber beim Stehen an der Luft rasch braun. Auch die Analyse der Base hatte früher Zahlen ergeben, die der Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$ entsprechen. Wird die als harzige Masse abgeschiedene Substanz in heifser Schwefelsäure (1 Th. englische Schwefelsäure auf 3 Th. Wasser) gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das Sulfat der Nartinsäure in gelben, concentrisch gruppirten Nadeln aus. Auch diese geben wie das entsprechende Hydrochlorid beim Kochen mit Wasser ein in letzterem schwerlösliches basisches Salz.

Die Lösungen der Hydrochloride der Nartinsäure geben mit Platinchlorid gelbe Fällungen, die sich aber rasch grün und dunkelgrün färben. Mit essigsaurem Kupfer geben sie eine braune gelatinöse Fällung eines Kupfersalzes, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Mit essigsaurem Baryt entsteht eine weifse flockige Fällung, die sich beim Kochen bräunt, essigsaurer Kalk liefert röthlichbraune Flocken, die sich beim Erhitzen rasch dunkelbraun färben. Eisenchlorid giebt eine tiefbraune Färbung. Salpetersaures Silber wird sofort reducirt.

Die freie Nartinsäure zersetzt sich schon unter 200° ohne zu schmelzen. Ihre Hydrochloride färben sich beim Trocknen bei 110° langsam grün, ohne daß wesentliche Gewichts-differenzen beobachtet werden können. Im Capillarröhrchen rasch erhitzt färben sie sich erst bei ungefähr 220° grün, werden dann allmähig schwarz und schmelzen erst über 275° zu einer blauschwarzen Masse. Dieselbe löst sich in kochendem Wasser leicht unter blaugrüner Färbung der Lösung. Die Nartinsäure liefert also nicht dasselbe Condensationsproduct wie das Bromcotarnin und die anderen gebromten Körper, die Wright in Händen hatte. Denn letzteres, aus dem Hydrobromid des Bromtarconins z. B. erhalten durch Erhitzen desselben auf circa 300°, ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und zwar mit violetter Farbe. — Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung der Hydrochloride der Nartinsäure mit wenigen Tropfen Natronlauge, so färbt sie sich unter Lösung des anfangs entstehenden Niederschlags zunächst rothbraun. Diese Lösung wird an den Berührungsstellen mit der Luft, zuerst an den Wandungen des Reagensglases, allmähig intensiv grünblau und schliesslich fällt ein grünblauer, flockiger Niederschlag aus, der sich leicht in Wasser löst, also aus verdünnten Lösungen der Hydrochloride nicht erhalten werden kann. Diese charakteristische Reaction hat die Nartinsäure gemein mit der oben beschriebenen Tarconsäure. Bei der Oxydation der Nartinsäure mit Kaliumpermanganat wurden geringe Mengen einer über 250° schmelzenden Pyridincarbonsäure erhalten. Erhitzen der Nartinsäure mit Natronkalk liefert intensiven Pyridingeruch. Erhitzen mit Zinkstaub ebenso. Chinolin konnte in keiner Weise aufgefunden werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Nartinsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in prachtvolles Fuchsinroth übergeht. — Wird mit viel Wasser digerirtes basisches Nartinsulfat mit Bromwasser versetzt, so löst es sich rasch klar auf. Ueberschüs-

siges Bromwasser erzeugt keine Trübung. Kocht man nun diese Lösung, so entsteht keine grüne Färbung (wesentlicher Unterschied von dem Verhalten des bromirten Bromtarconins), wohl aber färbt sich die Flüssigkeit allmählig tiefbraun. In der erkalteten braunen Lösung erzeugt Bromwasser eine flockige orangerothe Fällung. Kocht man nun, so tritt deutlicher Bromoformgeruch auf, die Flüssigkeit färbt sich zunächst wieder hellgelb und wird dann wieder braun. Beim Concentriren erhält man Krystalle von Bromammonium. Kochen der concentrirten Lösung mit Natronlauge liefert neben Ammoniak deutlich den Geruch nach Dibrompyridin. — Bei Einwirkung von Brom auf Nartinsäure scheint dieselbe also grösstentheils völlig zersetzt zu werden.

Was nun die Bildung der Nartinsäure aus Bromtarconin anbelangt, so ist dieselbe jedenfalls das Product einer complicirteren Reaction. Zunächst wird aus Bromtarconin Bromwasserstoff abgespalten oder Brom durch Hydroxyl substituirt und auf diese Art das Tarnin gebildet. Tarnin konnte neben der Nartinsäure mit aller Sicherheit nachgewiesen werden. Aus dem Tarnin würde dann Nartinsäure gebildet. Würde man für die Nartinsäure die Formel $C_{10}H_9NO_3$ statt $C_{20}H_{16}N_2O_6$ wählen, was mit den analytischen Daten wohl vereinbar wäre (eine Annahme, der übrigens die Existenz basischer Salze der Nartinsäure gegenübersteht), so würde sich die Gleichung für die Bildung der Nartinsäure aus Bromtarconin in einfachster Weise, wie folgt, ausdrücken lassen :

Kommt aber der Nartinsäure die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$ zu, so liesse sich wohl denken, daß bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Bromtarconin zunächst Tarnin, dann Tarconsäure entsteht und aus letzterer durch Einwirkung des gleichzeitig auftretenden Formaldehyds Nartinsäure gebildet würde :

Das Kohlenoxyd wäre dann, wie es ja auch bei der völligen Analogie im Verhalten der Nartinsäure und der Tarconsäure sehr wahrscheinlich ist, ein Zersetzungsproduct zuerst gebildeten Formaldehyds, die Nartinsäure aber stände in sehr naher Beziehung zu Tarconsäure.

Zur Constitution des Bromtarconins und des Cotarnins.

Für die Discussion über die Constitution des Bromtarconins dienen folgende Thatsachen als Grundlage :

Das Bromtarconin, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}_3$, liefert bei der Oxydation Apophyllensäure; dieß beweist, daß das Brom nicht am Pyridinring haftet. Da die Constitution der Apophyllensäure in der Art :

aufzufassen ist und in derselben das Methyl sicher am Stickstoff haftet, so ist anzunehmen, daß auch im Bromtarconin ein Methyl oder eine während des Oxydationsprocesses methylbildende Gruppe in nächster Beziehung zum Stickstoff steht. — Das Bromtarconin ist eine Base ohne irgend welche sauren Eigenschaften; es ist in Natronlauge, Ammoniak u. s. w. unlöslich und vermag mit Basen keine Salze zu bilden. Die Annahme einer Carboxylgruppe im Bromtarconin ist demnach unstatthaft. Da aber Bromtarconin schon beim bloßen Erhitzen mit Wasser auf 120° oder mit Salzsäure Kohlensäure abspaltet und zwar in ganz erheblicher Menge, da es weiter bei Behandlung mit Bromwasser die Gruppe der Apophylline liefert, Körper, die entweder betainartig oder lactonähnlich

constituirt sind, die ebenfalls ohne die Fähigkeit zur directen Salzbildung mit Basen, leicht Kohlensäure abspalten und zur Apophyllensäure in nächster Beziehung stehen, so ist der Schlufs berechtigt, dafs auch im Bromtarconin selber in derselben Art, wie in der Apophyllensäure und in den Apophyllinen kein Carboxyl (COOH), sondern die Gruppe -CO-O- enthalten ist. Diese Annahme findet noch durch die Thatsache Bestätigung, dafs es möglich ist das Bromtarconin durch Addition von Natriumäthylat in das Natriumsalz einer Säure überzuführen. Beim Erhitzen mit Alkalien im geschlossenen Rohre verschmiert sich das Bromtarconin; wird es aber mit Natriumäthylat und absolutem Alkohol (im Verhältnifs von 1 Mol. Bromtarconin zu 1 Mol. Natriumäthylat) im geschlossenen Rohre zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, so bildet sich das Natriumsalz einer Säure. Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt, die intensiv roth gefärbte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisirt und mit essigsauerm Kupfer versetzt. Es entsteht sofort ein flockiger, kirschrother, sehr voluminöser Niederschlag eines Kupfersalzes, der nach dem Decantiren und Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das orangeroth gefärbte Filtrat vom Schwefelkupfer giebt beim Concentriren lange gelbe, concentrisch gruppirte Nadeln einer Säure, die sich beim Eindampfen mit Wasser leicht verschmiert. Sie ist leicht löslich in Wasser, in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin. Sie bildet mit concentrirter Natronlauge rothe Flocken, die sich leicht in Wasser mit rother Farbe lösen. Von einer weiteren Untersuchung wurde wegen den wenig einladenden Eigenschaften der Säure zunächst abgesehen.

Die Natur des dritten Sauerstoffatoms im Bromtarconin ist zur Zeit noch unbekannt. Jedenfalls aber steht es nicht im Pyridinkern, da sonst Cotarnin wie Bromtarconin eine Oxyapophyllensäure liefern müßten.

Das Bromtarconin ist wie das Cotarnin eine tertiäre Base. Durch Einwirkung z. B. von Jodmethyl entsteht ein Ammoniumjodid, Bromtarconiumjodid, aus letzterem leicht die Ammoniumbase, Bromtarconiumhydroxyd. Beide Körper gehen beim Kochen mit Basen, z. B. Barythydrat, Kohlenstoff ab in Form von Ameisensäurealdehyd und liefern eine Säure, die Methylbromtarconinsäure, $C_{11}H_{10}BrNO_3$. Erst nach Addition von Jodmethyl an den Stickstoff des Bromtarconins spaltet letzteres beim Kochen mit Alkalien ein Kohlenstoffatom ab. Daraus folgt, dafs durch diese Addition die Bindung des als Formaldehyd sich abspaltenden Kohlenstoffatoms in dem Molecul des Bromtarconins gelockert wird und dafs dieses Kohlenstoffatom in Beziehung steht zum Stickstoff des Bromtarconins; denn von allen Atomen im Bromtarconin wird durch das Jodmethyl ja zunächst nur der Stickstoff in Anspruch genommen. Weiter folgt daraus, dafs die im Bromtarconin enthaltene Gruppe CO-O- durch die Formaldehydabspaltung umgewandelt wird in Carboxyl, CO.OH ; denn die Methylbromtarconinsäure, das Product dieser Reaction, bildet mit Basen leicht Salze, eine Eigenschaft, die dem Bromtarconin völlig fehlt. — Ferner ist bei dieser Reaction sehr beachtenswerth, dafs durch Einwirkung von Barythydrat auf die wässrige Lösung des Methylbromtarconiumjodids zunächst ein Barytsalz entsteht, das noch fast alles Jod des Jodids enthält, aber durch langes Kochen mit Wasser wird es unter Jodabgabe in das Baryumsalz der Methylbromtarconinsäure verwandelt. Mit allen diesen Erscheinungen steht folgende Auffassung der Stickstoffgruppe im Bromtarconin in völliger Uebereinstimmung.

Im Bromtarconin ist eine Gruppe enthalten :

Diese liefert mit Jodmethyl :

Mit Barythydrat gekocht entsteht daraus nach folgender Gleichung das oben erwähnte jodhaltige Baryumsalz :

und daraus beim langen Kochen mit Wasser :

Einfacher gestaltet sich die Bildung der Methylbromtarconinsäure beim Kochen des Methylbromtarconiumhydroxyds mit Wasser :

Damit im Einklange steht auch die Thatsache, dafs Jodmethyl sich (allerdings unter Bildung schmieriger Nebenproducte) an Methylbromtarconinsäure anlagert. Es entsteht das Jodid einer Ammoniumbase.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylbromtarconinsäure entsteht dann unter Abspaltung von Methyl- und von Bromwasserstoff die Tarconsäure, ein Körper, in welchem obiger Auffassung entsprechend die Gruppe :

enthalten ist.

Das Bromtarconin, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}_3$, wäre also in folgender Weise constituirt :

Was nun die in ihrer Constitution bis jetzt noch unbekannte Gruppe mit C_4 anbelangt, so dürfte dieselbe bei dem geringen Wasserstoffgehalt kaum anders als in Form eines Ringes am Pyridin haften. Dafs dem Bromtarconin kein Chinolin zu Grunde liegt, geht einmal aus dem Umstande hervor, dafs durch Oxydation von Bromtarconin nur Apophyllensäure, ein Abkömmling einer Pyridindicarbonsäure, keine Tricarbonsäure gebildet wird und dann aus der auffallenden Thatsache, dafs das Bromatom in dieser C_4 -Gruppe mit grösster Leichtigkeit (schon beim Erhitzen mit Wasser auf 120°) abgespalten wird, wie es wohl kaum bei einem gebromten Chinolin zu erwarten sein dürfte, zumal in unserem Falle das Brom in dem Benzolringe des Chinolins stehen müfste. Ausserdem wurde aus keinem der Cotarninabkömmlinge beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Natronkalk Chinolingeruch wahrgenommen. Wohl aber wäre allenfalls an eine furfurolartige Constitution dieser C_4 -Gruppe zu denken.

Nach obiger Auffassung ist das Bromtarconin ein lactonartig constituirter Körper. Er enthält die Gruppe :

analog der im Meconin, in dem stickstofffreien Spaltungsproducte des Narcotins, enthaltenen Lactongruppe :

Auf welche Art diese lactonartige Gruppe mit der Constitution der Apophylline in Einklang zu bringen ist, muß unentschieden bleiben, bis letztere in befriedigender Weise sicher gestellt sein wird.

In welchem Zusammenhang steht nun das Cotarnin zu dem Bromtarconin? Auf den ersten Blick scheint derselbe sehr einfach schon aus der Bildungsweise des Bromtarconins aus Cotarnin hervorzugehen :

Das Cotarnin wäre demnach ein Wasserstoffadditionsproduct von methylyrtem Tarconin :

Die Einwirkung von Brom auf Cotarnin ist aber complicirter Natur. Die Reaction, wie sie Gleichung I. (siehe oben) ausdrückt, ist natürlich sehr einfach. Tiefer verändernd ist aber die Reaction, die beim Erhitzen des Bromcotarnindibromids auf 160° vor sich geht (Gleichung II.). Hier findet Abspaltung von Methyl und Wasserstoff statt. Die des letzteren kann nicht sehr verändernd einwirken auf die Beziehungen der restirenden Atome, wohl aber die Methylabspaltung. Ist das Methyl des Cotarnins, das leicht durch Halogenwasserstoffsäuren abgespalten werden kann, als Methoxyl in der Art an Kohlenstoff gebunden ($-\text{C} \cdot \text{OCH}_3$), dann kommt dem Cotarnin die lactonartige Constitution des Bromtarconins zu, ist es dagegen esterartig gebunden ($-\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$), dann müßte man für das Cotarnin eine andere Constitution annehmen und die Lactonbildung bei der Umwandlung des Cotarnins in Bromtarconin der Einwirkung des addirten Broms auf das Methyl der Estergruppe $-\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ zuschreiben, wofür allerdings bis jetzt die Analogie fehlt.

In der That sprechen für die Berechtigung letzterer Annahme mancherlei Thatsachen. Ich will nur die wichtigste von diesen hier kurz hervorheben.

Bei Einwirkung von Salzsäure auf Cotarnin entsteht unter Methylabspaltung ein Körper, den die Entdecker desselben, Matthiesen und Foster, Cotarnaminsäure genannt haben :

Von dieser „Cotarnaminsäure“ nun sollte man eigentlich erwarten, daß sie sich mehr als Base, denn als Säure verhielte, analog dem Bromtarconin. Die Cotarnaminsäure ist aber schon in überschüssigem saurem kohlensaurem Natron leicht löslich und verhält sich vielfach wie Tarconsäure und Nartinsäure. — Ich halte es demgemäß für durchaus wahrscheinlich, daß im Cotarnin die Gruppe CO_2CH_3 und noch nicht die lactonartige Gruppe des Bromtarconins vorhanden ist.

Auf der anderen Seite ist das Stickstoffatom im Cotarnin sicher in derselben Weise an Kohlenstoff gebunden, d. h. mit drei Affinitäten an drei Kohlenstoffatome, wie im Bromtarconin. Denn Cotarnin liefert bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff ein Hydrocotarnin $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ und dieses Hydrocotarnin ist *keine* secundäre Base, es addirt wie Cotarnin selber mit Leichtigkeit Aethyljodid unter Bildung des Jodids einer Ammoniumbase *). Wäre im Cotarnin zwischen Stickstoff und Kohlenstoff eine doppelte Bindung, so hätte man bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, wie bei den Pyridin- und Chinolinbasen, die Bildung einer secundären Base zu erwarten.

Aus diesen Erörterungen dürfte wohl klar hervorgehen, daß nach dem heutigen Stande unserer Erfahrungen die Lösung der Frage nach der Constitution des Cotarnins gipfelt in der Entscheidung der Constitution der Gruppe $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}$ im Bromtarconin.

*) G. H. Beckett und Alder Wright, Chem. Soc. J. 1876, **1**, 164, 281.