

scheint mir ebenso unmöglich als unzulässig, jetzt nach zwei Jahren feststellen zu wollen, welche Ansichten und Vermuthungen der Eine oder der Andere damals geäußert hat. Ueberhaupt sollte man in solchen Fällen gehalten sein, einem Jeden das von ihm beigetragene Scherflein zu registriren und zuzuthemen, so würde das so beengend wirken, dass man vorziehen müsste, auf jede Besprechung und damit auch auf manche Förderung zu verzichten. — Indem Roser durch Betrachtungen, die ganz sein Eigenthum sind, zu der Ladenburg'schen Formel des Dimethylpiperidins geführt wurde, lag meines Erachtens für ihn kein Hinderniss vor, damit zusammenhängende Erscheinungen heranzuziehen, mochten dieselben nun in unseren Gesprächen berührt worden sein oder nicht.

Marburg, den 28. October 1886.

**584. M. Freund und W. Will: Ueber einige in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* enthaltene Pflanzenstoffe.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. October von Hrn. Freund.)

Bei Untersuchung der Wurzel von *Hydrastis canadensis* fand Perrins<sup>1)</sup>, dass neben Berberin noch ein anderes Alkaloid darin enthalten sei, welchem er den Namen »Hydrastin« beilegte. Zur Darstellung desselben verwendete er die Mutterlaugen, welche nach Abscheidung des Berberins mittelst verdünnter Säuren hinterbleiben. Dieselben werden mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, bis ein beim Umrühren sich nicht mehr lösender Niederschlag eines dunkel gefärbten Harzes entsteht. Fügt man alsdann zu dem Filtrat einen geringen Ueberschuss von Ammoniak, so fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, das Hydrastin in farblosen, glänzenden Prismen ergiebt.

Kurze Zeit darauf beschäftigte sich Mahla<sup>2)</sup> mit der Untersuchung der Base. Er stellte für dieselbe die Formel  $C_{22}H_{23}NO_6$  auf, und beschrieb das salzsaure Salz sowie die Doppelverbindung mit Platinchlorid.

Wir sind bei der Darstellung des Hydrastins auf Schwierigkeiten gestossen. Der erwähnte, gelbbraune Niederschlag bildet sich in

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. Trans. III, 546.

<sup>2)</sup> Sill. Am. Journ. (2) XXXVI, 57.

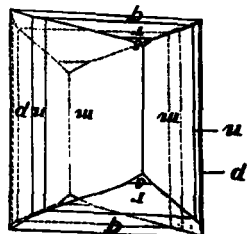
reichlicher Menge, aber er lässt sich nur schwer umkrystallisieren, und eine Ausbeute von  $1\frac{1}{2}$  pCt. der Wurzel — wie von Perrins angegeben wird — haben wir nicht erhalten. Wir haben es daher für praktisch befunden, die Wurzel fein gepulvert mit Aether zu extrahieren. Der beim Verdunsten hinterbleibende Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst, und das Filtrat scheidet alsdann beim Erkalten Krystalle von Hydrastin in fast reinem Zustande ab. Die Base ist durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Herr Dr. Wülfing hatte die Güte, die aus alkoholischer Lösung gewonnene Substanz, deren Schmelzpunkt bei  $132^{\circ}$  liegt, zu messen. Das Hydrastin krystallisirt im rhombischen System:

$$a : b : c = 0.8461 : 1 : 0.3761.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} m &= \infty P (110), n = \infty \bar{P} \frac{3}{2} (230), \\ p &= \infty \bar{P} 3 (130), q = \frac{2}{3} \bar{P} \infty (203), r = \bar{P} \infty (101), \\ s &= \frac{4}{3} \bar{P} \infty (403). \end{aligned}$$

Die schwachgelben, nach allen Richtungen gleich stark ausgebildeten Krystalle waren nur von Flächen der Prismen- und der Makrodomen-Zone begrenzt. Beide Zonen sind ausserordentlich reich entwickelt, ausserdem findet an sämtlichen Individuen oscillatorische Ausbildung der Flächen statt, worunter bei der Winkelmessung die Reflexe erheblich leiden. Aus einer grösseren Zahl von Messungen, im ganzen an 8 Krystallen ausgeführt, konnten indessen obige Indices ermittelt werden.



	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$80^{\circ} 28'$	—
$n : n = 230 : \bar{2}30$	$102^{\circ} 42'$	$103^{\circ} 32'$
$p : p = 130 : \bar{1}30$	$136^{\circ} 48'$	$137^{\circ} 0'$
$r : r = 101 : \bar{1}01$	$47^{\circ} 55'$	—
$q : q = 203 : \bar{2}03$	$33^{\circ} 14'$	$33^{\circ} 0'$
$s : s = 403 : \bar{4}03$	$60^{\circ} 25'$	$61^{\circ} 18'$
$m : s = 110 : 403$	$67^{\circ} 38'$	$67^{\circ} 6'$
$m : r = 110 : 101$	$72^{\circ} 9'$	$71^{\circ} 57'$
$m : q = 110 : 203$	$77^{\circ} 19'$	$77^{\circ} 29'$
$n : s = 230 : 403$	—	$71^{\circ} 37'$
$n : r = 230 : 101$	$75^{\circ} 10'$	$75^{\circ} 26'$
$n : q = 230 : 203$	$78^{\circ} 52'$	$79^{\circ} 53'$
$p : s = 130 : 403$	—	$79^{\circ} 14'$
$p : r = 130 : 101$	$81^{\circ} 1'$	$81^{\circ} 26'$
$p : q = 130 : 203$	$84^{\circ} 11'$	$84^{\circ} 2'$

Zur optischen Untersuchung waren die Krystalle nicht geeignet, auch wurde keine Spaltbarkeit beobachtet.

Die Lösungen des Hydrastins sind optisch aktiv. Gefunden wurde für eine Auflösung in Chloroform  $\alpha_D = -67.8^\circ$ . (1.2759 g zu 50 cbcm gelöst polarisirten bei  $17^\circ$  im Soleil-Scheibler'schen Apparat in einem Rohr von 200 mm Länge im Mittel  $10.0^\circ$ .)

Eine Auflösung in wässriger Salzsäure ergab ein Drehungsvermögen von  $\alpha_D = +127.3^\circ$ . (2.025 g Hydrastin gelöst in wässriger Salzsäure — 1 Molekül Hydrastin auf 2 Moleküle HCl — zu 50 cbcm polarisirten im Soleil-Scheibler im 200 mm langen Rohr  $+35.5^\circ$ .) Die Chloroformlösung zeigt also das entgegengesetzte Verhalten wie die wässrige saure Lösung des Alkaloids. Eine nähere Untersuchung ist im Gange.

Wir haben von der Substanz eine Analyse ausgeführt, welche die von Mahla aufgestellte Formel zu bestätigen scheint.

Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6$	Gefunden
C 66.49	66.27 pCt.
H 5.82	6.01 „
N 3.52	3.98 „

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastin.

Uebergießt man Hydrastin mit Jodmethyl, so löst sich ersteres nach kurzer Zeit klar auf. Man verdunstet alsdann das überschüssige Methyljodid auf dem Wasserbade, und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol oder aus Wasser um. Aus beiden Lösungsmitteln scheiden sich weisse Nadeln ab, welche bei  $208^\circ$  schmelzen und das Jodmethylat des Hydrastins darstellen. Bei einer Jodbestimmung gaben

0.5497 g Substanz 0.2440 g Jodsilber.

Ber. für $(C_{22}H_{23}NO_6)CH_3J$	Gefunden
J 23.56	23.90 pCt.

Löst man die Substanz in heissem Wasser und digerirt man sie einige Zeit mit feuchtem Silberoxyd, so scheidet das stark eingeeengte Filtrat beim Erkalten kleine, glänzende Krystalle ab, welche bei circa  $236-238^\circ$  schmelzen und noch nicht näher untersucht sind.

#### Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Hydrastin.

5 g Hydrastin werden in einem Ueberschuss von Salzsäure gelöst, die Lösung zu etwa 2 L verdünnt, und 10 g Kaliumpermanganat, gelöst in circa 2 L Wasser, allmählich in der Kälte hinzugefügt. Das Reactionsproduct wird alsdann mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht, filtrirt und stark eingedampft. Beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich aus der Lösung eine Substanz

aus, die durch Filtration getrennt wird. Das Filtrat schüttelt man mit Aether und krystallisirt den beim Abdunsten erhaltenen Rückstand zusammen mit der auf dem Filter befindlichen Substanz aus heissem Wasser mit etwas Thierkohle um. Man erhält so farblose Nadeln, die bei  $146^{\circ}$  schmelzen, in Alkohol und Aether sich lösen und daraus auch krystallisirt werden können. Dieselben sind stickstofffrei, lösen sich in Ammoniak und Natriumcarbonat und ergeben bei der Verbrennung folgende Zahlen:

C	57.08	57.05 pCt.
H	5.08	4.82 „

Das Silbersalz der Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Man erhält es am besten, wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung der Säure mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat einengt. Es scheiden sich alsdann farblose Krystalle ab, deren Analyse das folgende Resultat ergab:

$$\text{Ag} = 33.33 \text{ pCt.}$$

Aus diesen Daten berechnet sich das Molekül der Säure zu  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Dies ist aber die Formel für die Opiansäure, (Berechnet  $\text{C} = 57.14$   $\text{H} = 4.76$   $\text{Ag}$  für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{Ag} = 34.07$ ) und wie in der Zusammensetzung und im Schmelzpunkt, so stimmt sie auch in allen übrigen Eigenschaften mit dieser genau charakterisirten Säure überein, so dass über die Identität beider kein Zweifel sein kann.

#### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hydrastin.

Um womöglich noch stickstoffhaltige Spaltungsproducte der Base zu erhalten, wurde nun zunächst mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Zu diesem Zweck wurden 10 g Hydrastin mit 50 ccm  $\text{HNO}_3$  (spec. Gewicht 1.3) und 25 cbcm Wasser vorsichtig auf  $50-60^{\circ}$  erwärmt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis eine Probe mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr gab. Man muss Sorge tragen eine irgend beträchtliche Kohlensäureentwicklung zu vermeiden. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der erkalteten Lösung eine reichliche Menge von farblosen Krystallen ab, welche sich bei näherer Untersuchung als fast reine Opiansäure erwiesen. Beim Uebersättigen des Filtrat, mit sehr concentrirtem Kaliumhydrat entsteht eine weisse, voluminöse bald krystallinisch erstarrende Fällung. Die abgesaugte Substanz wird auf Thonplatten getrocknet und aus Benzol oder Essigäther umkrystallisirt. Man erhält so derbe schön ausgebildete Krystalle einer neuen Base, vom Schmelzpunkt  $115^{\circ}$ , welche in Alkohol, Aether und Chloroform äusserst leicht, in warmem Wasser schwerer löslich ist. Mit den meisten Säuren bildet sie in Wasser sehr leicht lösliche Salze; das Pikrat kann aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Durch Platinchlorid werden die Salze gefällt. Durch Kaliumpermanganat

wird die Base in schwach salzsaurer Lösung in der Kälte leicht oxydirt, wobei eine nach Essigsäure riechende Substanz entsteht. Die Analysen der freien Base gaben die folgenden Zahlen:

C	63.99	64.54 pCt.
H	6.73	6.38 „
N	6.92	—

In dem bei 100° getrockneten Platindoppelsalz wurden  
27.88 pCt. Pt

gefunden.

Durch die vorstehend geschilderten Beobachtungen der Wirkung der verdünnten Salpetersäure auf das Hydrastin treten nun sehr bemerkenswerthe Analogien dieses Alkaloids mit einem der wichtigsten Opiumalkaloide, dem Narkotin, zu Tage. Die Spaltung dieser beiden Basen unter der Einwirkung der genannten Säure vollzieht sich unter genau denselben Bedingungen in ganz gleichem Verlauf. Beide liefern bei dieser Zersetzung auf der einen Seite Opiansäure, auf der andern Seite eine Base. Das basische Spaltungsproduct des Narcotins, das Cotarnin, ist zwar nicht identisch wohl aber der oben beschriebenen Verbindung so ausserordentlich ähnlich, dass wenn nicht die analytischen Resultate vorlägen man versucht wäre sie für Cotarnin zu halten. Die Substanz schmilzt im Capillarröhrchen bei etwa 115°, wird aber ebenso wie das Cotarnin flüssig, wenn man sie in offenem Gefäss längere Zeit auf 100° erhitzt. Beide werden unter denselben Bedingungen, durch Zink und Salzsäure in der Kälte leicht reducirt. Ueber die aus dem Hydrastin entstandene hydrirte ebenfalls schön krystallisirte Base können wir vorläufig nur mittheilen, dass sie dem Hydrocotarnin in ihren Eigenschaften sehr nahe steht. Sie liefert ein krystallisirtes Pikrat und Platindoppelsalz.

Die Verwandtschaft des Hydrastins mit dem Narcotin documentirt sich aber weiter in ihrem Verhalten gegen Kalihydrat. Trägt man pulverisirtes Hydrastin in starkes wässriges Kalihydrat ein und erhitzt man, nachdem das Wasser verdampft ist, vorsichtig weiter, so schmilzt das Hydrastin zu einer zähflüssigen Masse. Entfernt man diese mechanisch, so erstarrt sie beim Erkalten und löst sich dann leicht in Wasser. Neutralisirt man diese Lösung mit verdünnter Säure, so scheidet sich unverändertes Hydrastin wieder ab. Genau dasselbe Verhalten hat Wöhler<sup>1)</sup> beim Narcotin beobachtet.

Erwägt man ferner, dass auch das optische Verhalten des Hydrastins und Narcotins in Lösung ausgesprochene Analogien zeigt, insofern beide in Chloroformlösung links-, in saurer wässriger Lösung rechtsdrehend sind, so dürfte an einer nahen Verwandtschaft beider nicht mehr zu zweifeln sein.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 50, 25.

### Neutrales Pflanzenproduct aus *Hydrastis canadensis*.

Wenn man die Rückstände, welche nach Abscheidung des Berberins und Hydrastins hinterbleiben, stark eindampft, mit Schwefelsäure ansäuert, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt, so erhält man beim Verdunsten derbe, schwach gefärbte Krystalle. Späterhin hat es sich gezeigt, dass es vorteilhafter ist, wenn man den Wurzelextract, noch bevor Berberin und Hydrastin daraus entfernt worden sind, mit Aether ausschüttelt. Auch aus jenen harzigen Producten, welche sich bei der Darstellung des Hydrastins bilden, lässt sich die Substanz gewinnen, indem man das Harz mit stark verdünntem Alkohol kocht und die Lösung mit Aether ausschüttelt. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen beim Erhitzen mit Wasser zu kleinen Oelröpfchen, welche sich aber bald in dem Wasser auflösen; beim Erkalten desselben scheiden sich schwach gefärbte, feine Nadeln ab. Auch aus Alkohol erhält man schön ausgebildete Krystalle. Der Schmelzpunkt derselben liegt genau bei 100°; beim Abkühlen wird die geschmolzene Substanz bald wieder fest, bei stärkerem Erhitzen wird sie fast unzersetzt verflüchtigt.

Da ausser Berberin und Hydrastin in der Wurzel noch zwei andere Alkaloide, Xanthopuccin und Canadin, vorkommen sollen, so vermutheten wir eine dieser Basen in Händen zu haben. Genaue Bestimmungen zeigten jedoch, dass die Substanz stickstofffrei sei:

0.2494 g Substanz gaben bei 25° und 753 B. 1.8 ccm.

0.5974 g Substanz gaben bei 20° und 755 B. 1.9 ccm.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

C	62.11	62.63 pCt.
H	5.5	5.6

Die Verbindung zeigt neutralen Charakter. Sie löst sich allerdings in heisser, concentrirter Salzsäure auf, krystallisirt aber — wie auch aus Eisessig — unverändert aus. In Ammoniak und Kalilauge ist sie in der Kälte unlöslich. In warmer Kalilauge löst sie sich dagegen auf, wird aber bei Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden. Der Körper scheint daher eine lactonartige Verbindung zu sein.

Uebergiesst man die Substanz mit verdünnter Salpetersäure und tropft dann etwas concentrirte Säure hinzu, so löst sie sich auf. Wird die Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der durch Filtration getrennt wird. Durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether lässt sich noch eine weitere Menge gewinnen. Einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügt, um den Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten. Er

schmilzt bei 158°. Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

C	50.76	50.95 pCt.
H	4.53	4.48 „
N	6.20	6.28 „

Wir hoffen bald eine vollständigere Mittheilung über diese Verbindungen liefern zu können, glauben aber mit der Veröffentlichung dieser Notizen nicht länger zögern zu sollen, da Prof. Schmidt kürzlich in der pharmaceutischen Section bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung ähnlich fragmentarische Beobachtungen über diesen Gegenstand mitgetheilt hat, und wir das Recht nicht aufgeben wollten, eine Untersuchung weiter zu führen, welche hinsichtlich der Herbeischaffung von Material schon viel Zeit und Mühe gekostet hat.

### 385. E. Baumann: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen.

(Eingegangen am 26. October.)

Die Darstellung der Verbindungen, welche durch Zusammentritt von 2 Molekülen eines Mercaptans mit 1 Molekül eines Aldehyds oder Ketons unter Austritt von Wasser erfolgt, gelingt wie früher gezeigt wurde in den meisten Fällen leicht und glatt<sup>1)</sup>, wenn man in das Gemenge des Mercaptans und des Aldehyds bez. Ketons trockenes Salzsäuregas einleitet. Dabei erwärmt sich meist die Mischung beträchtlich, wodurch die Reaction schnell zu Ende geführt wird. Die bei dieser Reaction in Betracht kommenden Körper verbinden sich aber nicht alle gleich leicht mit den Mercaptanen, sondern es ergeben sich hierbei folgende graduelle Unterschiede:

Am heftigsten ist die Reaction der Furfurols und der Mercaptane, bei welcher durch die starke Erwärmung noch eine weitere Zersetzung herbeigeführt wird.

Bei den Aldehyden und den Ketonen der Fettreihe ebenso bei den aromatischen Aldehyden verläuft die Einwirkung unter Erwärmung und ist in kurzer Zeit beendigt.

Bei gemischten Ketonen, welche einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten, ist es erforderlich, während des Einleitens der Salzsäure zu erwärmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 258 und 883; XIX, 1787.