

|   | Berechnet<br>für $C_{10}H_7N_3O_4S$ | Gefunden |       | pCt. |
|---|-------------------------------------|----------|-------|------|
|   |                                     | I.       | II.   |      |
| C | 45.28                               | 44.98    | —     |      |
| H | 2.64                                | 2.93     | —     | ›    |
| N | 15.84                               | —        | 16.10 | ›    |

Es war somit nur eine Amidogruppe in die Diazogruppe umgewandelt worden.

Basel, Universitätslaboratorium.

#### 94. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins. IV.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit W. Will <sup>1)</sup> gezeigt, dass das Hydrastinin — das Spaltungsproduct des Hydrastins — unter dem Einfluss von Alkali eine eigenthümliche Reaction erleidet, welche analog der Zersetzung der aromatischen Aldehyde in Alkohol und Säure ist. Wir haben damals darauf hingedeutet, dass ein näheres Studium des Hydrastinins, insbesondere sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, Aufschluss darüber ertheilen würde, ob dasselbe als Aldehyd zu betrachten ist. Ich habe schon vor längerer Zeit einige Versuche in dieser Richtung angestellt, die bei Gelegenheit wieder aufgenommen werden sollten, mit deren Veröffentlichung ich aber jetzt nicht mehr zögern möchte, nachdem ich durch ein im letzten Heft der Berichte enthaltenes Referat auf die in den Annalen publicirten, interessanten Untersuchungen von W. Roser <sup>2)</sup> aufmerksam geworden bin.

Zunächst möchte ich die Beobachtung Roser's, dass Cotarnin sowohl wie Hydrastinin sich nicht wie tertiäre Basen verhalten, bestätigen. Ich habe bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin stets die Bildung von jodwasserstoffsäurem Hydrastinin constatirt. Da aber Versuche, die zwischen dem Hydrastinin und seinem Jodmethylat liegenden Basen zu isoliren, nicht von Erfolg gekrönt waren und auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid kein leicht fassbares Acetylderivat entstand, so wurde jene Beobachtung nicht weiter verfolgt.

#### Oxydation von Hydrastinin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In der letzten Abhandlung <sup>1)</sup> war gezeigt worden, dass der eine beim Behandeln von Hydrastinin mit Kaliumhydrat gewonnene Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2400.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 156.

mit Hydrohydrastinin identisch ist und durch gelinde Oxydation auch in die an Wasserstoff ärmere Base zurückverwandelt werden konnte. War letztere nun wirklich ein Aldehyd und die Hydrobase der entsprechende Alkohol, so musste man erwarten durch weitere Oxydation des Aldehyds zu dem zweiten, bei der Reaction mit Alkali gebildeten Producte — dem Oxyhydrastinin — zu gelangen. Diese Voraussetzung hat sich denn auch vollauf bestätigt.

1 g Hydrastinin wurde mit 100 ccm Wasser und etwas Kalilauge fein angerieben und hierzu unter Umschütteln, aber ohne zu erwärmen solange eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat gesetzt, bis die Entfärbung nur noch sehr langsam von statten ging. Hierauf wurde filtrirt, der Filtrückstand getrocknet und mit Aether extrahirt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten ein bald erstarrendes Oel, welches, aus Petroleumäther krystallisirt, alle Eigenschaften des Oxyhydrastinins zeigte. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure fast neutralisirt und stark eingedampft. Es schieden sich dabei Oeltropfen aus, die beim Erkalten erstarrten und sich ebenfalls als Oxyhydrastinin erwiesen. Die Reaction verläuft beinahe quantitativ.

Durch die Spaltung des Hydrastinins unter dem Einfluss von Alkali sowie durch die Oxydation des Hydrohydrastinins zu Hydrastinin und die Verwandlung des letzteren in das Oxyhydrastinin sind somit die Beziehungen dieser drei Körper festgestellt: sie verhalten sich zu einander wie Alkohol, Aldehyd und Säure.

Ich möchte hierbei bemerken, dass auch das Verhalten von Cotarnin gegen Alkali untersucht worden ist, dass die Reaction aber hierbei nicht so glatt verläuft wie beim Hydrastinin. Auch haben einige Versuche, das Cotarnin durch Oxydation in einen sauerstoffreicheren Körper zu verwandeln, damals zu keinem Resultat geführt. Die Versuche sind neuerdings wieder aufgenommen worden.

#### Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Hydrastinin.

Während Phenylhydrazin und sein Chlorhydrat beim Kochen mit Hydrastinin in alkoholischer Lösung ein fassbares Condensationsproduct nicht ergeben haben, lässt sich ein solches bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin mit Leichtigkeit erhalten. 1 g Base wurde mit 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 20 ccm absolutem Alkohol einige Minuten im Kochen erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des erwarteten Oxims fast quantitativ in schönen Krystallblättern aus, die ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen wurden.

0.3293 g Substanz gaben 0.1916 g Wasser, 0.6232 g Kohlensäure.

|   |           |
|---|-----------|
| Ber. für $C_{13}H_{12}NO_2 \cdot CH = N \cdot OH \cdot HCl$ | Gefunden  |
| C 51.06   | 51.6 pCt. |
| H 5.8   | 6.4 »     |

Das Chlorhydrat löst sich in Wasser leicht auf; Ammoniak und Natriumcarbonat fällen aus der Lösung die Base, freie Alkalien lösen, im Ueberschuss zugefügt, die Base wieder auf. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 145—146° schmelzen. Eine Analyse des Körpers führte zu folgenden Zahlen:

0.2672 g Substanz gaben 0.5866 g Kohlensäure, 0.1603 g Wasser.

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $C_{10}H_{12}NO_2 \cdot CH = NOH$ | Gefunden   |
| C 59.46                                    | 59.87 pCt. |
| H 6.3                                      | 6.6 »      |

Das Platindoppelsalz der Base wird in Form eines krystallinischen Niederschlages gewonnen, wenn man kalte Lösungen des Chlorhydrates und von Platinchlorid zusammengiess.

0.2046 g Substanz gaben 0.0478 g Platin.

0.3971 g Substanz gaben 0.0915 g Platin.

|   |          |            |
|---|----------|------------|
| Berechnet                                   | Gefunden |            |
| für $(C_{11}H_{15}N_2O_3 \cdot Cl)_2PtCl_4$ | I.       | II.        |
| Pt 22.8                                     | 23.3     | 23.05 pCt. |

Im Anschluss hieran möchte ich noch einige, gelegentlich gewonnene Verbindungen beschreiben.

#### Jodjodwasserstoffsäures Hydrastinin.

Kocht man Hydrastinin einige Minuten mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so bemerkt man in dem flüssigen Reactionsproduct die Abscheidung eines schwarzen Oeles, welches beim Erkalten zu einer braunen Krystallmasse erstarrt. Löst man dieselbe in verdünntem Alkohol, so scheiden sich aus dem Filtrat prachthvolle, braune Nadeln ab, welche bei 132—134° schmelzen. Dieselbe Verbindung lässt sich auch erhalten, wenn man salzsaures Hydrastinin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium fällt. Der Körper ist in heissem Wasser schwer löslich.

0.3050 g Substanz gaben 0.3780 AgJ.

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2J_2 \cdot HJ$ | Gefunden   |
| J 66.7                                  | 66.97 pCt. |

#### Dibromhydrastinin.

5 g bromwasserstoffsäures Hydrohydrastinin wurden in 70—80 ccm Wasser gelöst und in einen Exsiccator gestellt, in welchem sich ein Schälchen mit Brom befand. Am nächsten Tage hatte sich eine feste rothe Masse ausgeschieden, deren Menge nach dem Auswaschen und Trocknen 14 g betrug. Der Körper wurde mit Alkohol gekocht, und der Rückstand zwei- bis dreimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt so weisse, breite Nadeln, die erst bei ca. 280° schmelzen. Natronlauge, Soda und Ammoniak bringen in der Lösung des Salzes eine Fällung hervor, die bald krystallinisch wird. Aus verdünntem

Alkohol schiessen feine, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  an.

0.2855 g Substanz gaben 0.3984 g Kohlensäure, 0.0861 g Wasser.

0.2250 g Substanz gaben 0.2411 g AgBr.

| Ber. für $C_{11}H_9Br_2NO_2$ |       | Gefunden   |
|------------------------------|-------|------------|
| C                            | 38.04 | 38.08 pCt. |
| H                            | 2.6   | 3.3 »      |
| Br                           | 46.1  | 45.8 »     |

Die Analyse ertheilt keinen Aufschluss darüber, ob ein Derivat des Hydrastinins oder der hydrirten Base,  $C_{11}H_{13}NO_2$ , vorliegt. Doch ist anzunehmen, dass letztere bei der Einwirkung des Broms oxydirt wird und in ein Derivat des Hydrastinins übergeht.

#### Neutrales Pflanzenproduct aus *Hydrastis canadensis*.

Unter diesem Titel habe ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit W. Will<sup>1)</sup> einen neutralen Körper beschrieben, welcher in geringer Menge erhalten wurde, wenn man die Extracte der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, noch bevor die Alkaloïde daraus entfernt waren, mit Aether ausschüttelte. Diese Substanz ist, wie auch die schon damals angeführten Analysen andeuten, nichts anderes wie Meconin. Eine weitere Analyse hat dies bestätigt.

0.303 g Substanz gaben 0.6864 g Kohlensäure, 0.1455 g Wasser.

| Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$ |      | Gefunden  |
|----------------------------|------|-----------|
| C                          | 61.8 | 61.4 pCt. |
| H                          | 5.15 | 5.3 »     |

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht die Verbindung glatt in Hemipinsäure über, welche durch den Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  als solche erkannt wurde.

Die schon früher beschriebene, durch Einwirkung von Salpetersäure entstehende Verbindung, welche bei  $158^{\circ}$  schmilzt, ist Nitromeconin.

Berlin, chem. Abth. des pharmakol. Inst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2802.