

Die Verbindung ist in warmem Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich. Sie zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie gegen 184° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung; beim langsameren Erhitzen wird der Schmelzpunkt zwischen $176 - 180^{\circ}$ gefunden. Reiss findet für das Oxim der Seminose den Schmelzpunkt 176° , erwähnt aber ebenfalls die gleichzeitige Zersetzung der Substanz, so dass auf die Verschiedenheit seiner Beobachtung von der unseren kein Gewicht zu legen ist.

Dasselbe gilt von dem Schmelzpunkte des Phenylhydrazons. Das nicht ganz reine Präparat, welches aus Alkohol umkrystallisirt ist, schmilzt wie der Eine von uns in der ersten Mittheilung¹⁾ angegeben hat, bei 188° unter Zersetzung, während die reinere aus Wasser umkrystallisirte Verbindung nach unserer späteren Angabe²⁾ beim raschen Erhitzen erst zwischen 195 und 200° ebenfalls unter Gasentwicklung schmilzt. Hr. Reiss findet für sein Product den Schmp. $185 - 186^{\circ}$.

Wir zweifeln nach diesen Resultaten nicht daran, dass die Seminose mit der Mannose identisch ist.

Unsere frühere Vermuthung³⁾, dass die Mannose in Form von Anhydriden im Pflanzenreiche gefunden werden möge, würde somit durch die schönen Beobachtungen des Hrn. Reiss aufs neue bestätigt.

235. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins (V).

(Eingegangen am 3. Mai.)

Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf Hydrastininnoxim.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Hydrastininnoxim⁴⁾ unter so starker Wärmeentwicklung ein, dass man, um Zersetzung zu vermeiden, auf 2 g des letzteren einen grossen Ueberschuss des Anhydrids, 10 g, anwenden muss. Es tritt alsbald Lösung ein; man lässt das Reactionproduct gut abkühlen und fügt dann Ammoniak hinzu, bis eine Trübung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden sich prachtvolle Krystallblättchen ab, die, aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XX, 832.

²⁾ Diese Berichte XX, 1806.

³⁾ Diese Berichte XX, 1809.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 456.

umkrystallisirt, bei 121—122° schmelzen. Sie sind schwach gelblich gefärbt. In Salzsäure ist der Körper leicht löslich, durch Natronlauge wird er gefällt. Die Analysen zeigen, dass zwei Acetylgruppen in das Molekül des Oxims eingetreten sind:

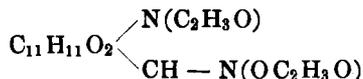
0.2000 g Substanz gaben 0.4324 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser.

0.2105 g Substanz gaben 17.8 ccm Stickstoff bei 22° und 760 mm Barom.

0.1900 g Substanz gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Barom.

	Ber. für	Ber. für	Gefunden		
	$C_{11}H_{13}NO_3(C_2H_3O)$	$C_{11}H_{12}NO_3(C_2H_3O)_2$	I.	II.	III.
C	59.09	58.82	58.96	—	— pCt.
H	6.06	5.88	6.33	—	— »
N	10.6	9.1	—	9.6	9.02 »

Da frühere Beobachtungen es wahrscheinlich gemacht haben, dass das Hydrastinin eine secundäre Base ist, so ist die eine der beiden Acetylgruppen vermuthlich substituierend für das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom eingetreten. Ueber die Stellung des zweiten Acetyls giebt das nachfolgend beschriebene Verhalten des Körpers gegen Alkalien Aufschluss; es ist nämlich die Hydroxylgruppe des Oxims angegriffen und der Wasserstoff derselben ersetzt worden. Somit kommt dem Diacetylkörper die Formel



zu.

Einwirkung von Natronlauge auf Diacetylhydrastininnoxim.

Wird die Diacetylverbindung mit verdünnter Natronlauge erwärmt, so löst sie sich leicht darin auf. Fügt man nun zu dem Reactionsproduct tropfenweise solange Salzsäure hinzu, als noch etwas gefällt wird, indem man jedesmal wartet, bis die durch den einfallenden Tropfen entstandene Trübung in Krystalle übergegangen ist, so gewinnt man einen neuen Körper vom Schmelzpunkt 90° sofort im Zustande der Reinheit. Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 100° verliert. — Wasserfrei schmilzt sie bei 139—140°. Die Analysen zeigen, dass durch die Behandlung mit Natronlauge eine der beiden Acetylgruppen aus dem Diacetylhydrastininnoxim ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt worden ist.

0.4400 g Substanz (lufttrocken) verloren 0.0507 g Wasser beim Erhitzen auf 110°.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_3(C_2H_3O) + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 12.00	11.52 pCt.

0.2344 g der wasserhaltigen Substanz gaben 0.4432 g Kohlensäure und 0.1490 g Wasser.

0.2142 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 21° und 761 mm Barom.

Berechnet		Gefunden	
$C_{11}H_{13}N_2O_3(C_2H_3O) + 2H_2O$		I.	II.
C	52.0	51.57	— pCt.
H	6.6	7.06	— »
N	9.3	—	9.6 »

0.2532 g der trockenen Substanz gaben 0.5536 g Kohlensäure und 0.1488 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3(C_2H_3O)$		Gefunden
C	59.09	59.62 pCt.
H	6.06	6.5 »

Wie aus der Art der Darstellung hervorgeht, ist der Körper in Alkali löslich; auch in Salzsäure löst er sich auf und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Die Löslichkeit in Alkalien deutet auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe hin. Es ist somit der Oximäther $C_{11}H_{11}O_2 < \begin{matrix} N(C_2H_3O) \\ CH = N(O C_2H_3O) \end{matrix}$ verseift und der Körper



gebildet worden.

Während also, wie früher erwähnt worden ist, bei der Behandlung von Hydrastinin mit Essigsäureanhydrid kein leicht fassbares Acetylderivat entsteht¹⁾, bildet sich ein solches mit Leichtigkeit, wenn das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzt worden ist. — Der so gebildete Körper verhält sich wie eine secundäre Base.

Oxydation von Hydrastinin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In meiner letzten Notiz¹⁾ hatte ich mitgeteilt, dass Hydrastinin glatt in Oxyhydrastinin übergeht, wenn man ersteres mit Wasser und etwas Kalilauge anreibt und dazu in der Kälte eine Lösung von Permanganat hinzusetzt, bis die Entfärbung nur noch langsam von statten geht. Dieser Versuch ist unterdessen mit grösseren Mengen wiederholt worden und es hat sich hierbei gezeigt, dass jene Angabe einer Berichtigung bedarf. Das Oxyhydrastinin ist nämlich nur das erste Product der Einwirkung von Permanganat auf Hydrastinin in der Kälte und geht bei weiterer Oxydation ziemlich glatt in eine neue Säure über. — Bei einem Versuche wurden 10 g fein zerriebenes Hydrastinin in einem halben Liter Wasser aufgeschlämmt, mit 20 ccm einer 33 $\frac{1}{3}$ proc. Kalilauge versetzt und 500 g einer 3 proc. Permanganatlösung in kleinen Portionen hinzugegeben. Beim Eindampfen des schwach alkalischen Filtrates schieden sich aus der concentrirten

¹⁾ Diese Berichte XXII, 456.

Lösung Oeltropfen aus, welche beim Erkalten erstarrten und sich als Oxyhydrastinin (5 g) erwiesen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde heiss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und schied beim Erkalten 3.5 g der neuen Säure aus. Das als Nebenproduct gewonnene Oxyhydrastinin (5 g) wurde wiederum mit 500 ccm Wasser und 10 ccm Kalilauge angerieben und durch weiteren Zusatz von 400 ccm der 3 proc. Permanganatlösung oxydirt. Aus dem Filtrat wurden ca. 3 g der Säure gewonnen, so dass sich die Gesamtausbeute aus 10 g Hydrastinin auf 6.5 g der Säure beläuft. — Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, weissen, breiten Nadeln, welche bei 164° schmelzen. Auch aus Alkohol, sowie aus Aether lässt sie sich krystallisirt erhalten; in Chloroform ist sie fast unlöslich. Für die neue Verbindung möchte ich den Namen »Hydrastininsäure« in Vorschlag bringen, eine Bezeichnung, welche zu einem Irrthum keine Veranlassung bietet, da, wie ich bereits erwähnt, an der Identität der Hydrastinsäure — erhalten aus Hydrastinin durch Kochen mit Salpetersäure¹⁾ — mit der Apophyllensäure nicht mehr gezweifelt werden kann. Der Körper enthält Stickstoff; die von demselben ausgeführten Analysen, von denen die beiden ersten mit einem nicht ganz reinen, bei 158° schmelzenden Präparat angestellt sind, weisen auf die Formel $C_{11}H_{11}NO_5$, so dass, da das Hydrastinin die Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO_3$ besitzt, die Bildung der Säure ohne Abspaltung von Kohlenstoff vor sich gegangen ist.

- I. 0.2213 g Substanz gaben 0.4558 g Kohlensäure 0.0933 g Wasser.
 II. 0.2091 g Substanz gaben 0.4308 g Kohlensäure 0.0887 g Wasser.
 III. 0.1953 g Substanz gaben 0.3958 g Kohlensäure 0.0790 g Wasser.
 IV. 0.2485 g Substanz gaben 13 ccm Stickstoff bei 17° und 764 mm B.
 V. 0.1634 g Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei 21° und 760 mm B.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 55.69	56.17	56.19	55.27	—	—
H 4.6	4.68	4.7	4.49	—	—
N 5.9	—	—	—	6.12	6.29

Die wässrige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gab weder mit Silber- noch mit Bleilösung einen Niederschlag. Zur Bestimmung der Basicität wurde das Baryumsalz angewendet. Dasselbe lässt sich leicht gewinnen, wenn man die heisse, wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat sättigt, das Filtrat stark eindampft und mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich feine, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ab, welche abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 94.

Dieselben enthalten Krystallwasser, welches sie erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° vollständig abgeben. Die getrocknete Substanz wurde gelöst und dann mit Schwefelsäure gefällt. Der Barytgehalt zeigt, dass die Säure einbasisch ist.

0.3363 g Substanz verloren 0.0428 g Wasser und gaben 0.1095 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{11}H_{10}NO_3)_2Ba \cdot 5H_2O$	Gefunden
H_2O 12.8	12.7 pCt.
Ber. für $(C_{11}H_{10}NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 19.58	19.1 pCt.

Die Hydrastininsäure schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure; kocht man den festen Rückstand mit Alkohol aus, so bleibt eine kleine Menge Substanz, welche gegen 260° schmilzt, ungelöst. Aus dem Filtrat gewinnt man Krystalle, die gegen 215° schmelzen. Dieselben lösen sich in Sodalösung nicht, wohl aber in Natronlauge auf und werden durch Salzsäure daraus unverändert wieder abgeschieden.

Beim Kochen der Hydrastininsäure mit ganz verdünnter Salpetersäure geht dieselbe in einen schön krystallisirenden Körper über, dessen Schmelzpunkt bei 230° liegt. Die Discussion der Constitution der Hydrastininsäure, deren näheres Studium ich mit Hr. stud. Lachmann in Angriff genommen habe, möchte ich noch verschieben, bis weitere Versuche vorliegen.

Berlin, chem. Abth. des pharmakolog. Instituts.