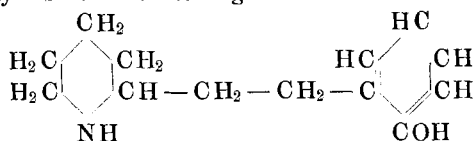


erstarre. Durch Lösen in heisem Benzol gelang es die harzigen Producte zu entfernen und eine gelblich gefärbte feste Masse zu erhalten, welche nun aus Ligroin durch mehrfaches Umkrystallisiren in weissen, baumartig verzweigten Krystallgruppierungen erlangt wurde. Die Base schmolz glatt bei 93—94°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_9NHCH_2 \cdot CH_2C_6H_4OH$.

	Ber. für $C_{13}H_{19}NO$	Gefunden
C	76.09	76.14 pCt.
H	9.26	9.62 »
N	6.82	7.00 »

Dem Oxy- α -stilbazolin ist folgende Structurformel zu geben:



Es gelang mir nicht krystallisirende Salze der Base zu erhalten.

429. Felix B. Ahrens: Ueber krystallisirtes Veratrin.

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Das Material zu den folgenden Untersuchungen wurde aus der chemischen Fabrik von E. Merck, Darmstadt, bezogen. Die Identität wurde festgestellt durch das Golddoppelsalz; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in sehr hübschen, leichten, glänzenden Nadeln, die, nach dem Trocknen bei 100°, bei 178° sich dunkel färben und bei 182° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1002 g Aurat lieferten bei der Verbrennung 0.1508 g Kohlensäure und 0.0534 g Wasser.

0.1296 g Aurat hinterliessen nach dem Glühen 0.0268 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9HClAuCl_3$
C	41.04	41.34 pCt.
H	5.9	5.3 »
Au	20.68	21.06 »

Dieses Golddoppelsalz ist jedoch nicht das einzig krystallisirbare¹⁾ Salz des Veratrin; auch das Quecksilberdoppelsalz und das Pikrat krystallisiren.

¹⁾ F. Bosetti, Arch. f. Pharm. 1883, S. 81.

Das erstere fällt aus wässriger Lösung allerdings amorph aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch und lässt sich — aus Alkohol umkrystallisirt — in Form silberglänzender Blättchen erhalten, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

0.1576 g des Salzes gaben 0.2452 g Kohlensäure und 0.085 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.HgCl_2$
C	42.43	42.8 pCt.
H	5.99	5.46 »

Das Pikrat wird dargestellt, indem man zu einer alkoholischen salzsauren Veratrinlösung wässrige Pikrinsäurelösung giebt; es scheidet sich dann allmählich in Krystallen ab, die durch Beständigkeit ausgezeichnet sind; beim Erhitzen werden sie gegen 225° schwarz, können aber beträchtlich höher erhitzt werden, ohne weitere sichtbare Veränderung zu erfahren.

0.1458 g Pikrat lieferten 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 23.5° C. und 755.4 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{49}NO_9 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$
N	7.55	7 pCt.

Alle diese Salze sind ausgezeichnet durch äusserste Schwerlöslichkeit in Wasser und ziemlich leichte Löslichkeit in Alkohol.

Platinchlorid erzeugt in der concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Veratrin einen amorphen Niederschlag, der in Alkoholäther löslich ist und beim Waschen mit Wasser zersetzt wird.

Veratrin und Brom.

Veratrin nimmt leicht Brom auf und zwar addiren sich 4 Atome Brom an, von denen 2 Atome sehr leicht wieder abspalten werden; gleichzeitig tritt auch in untergeordnetem Maasse Substitution ein.

Zur Ausführung des Versuchs wird Veratrin mit Bromwasser angerieben und unter öfterem Umschütteln und jeweiligem Zusatz von concentrirtem Bromwasser so lange stehen gelassen, als noch Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Dann wird filtrirt, das gelbe Pulver mit Wasser gut ausgewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet. Dieses Product ist amorph; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, schwerer in Benzol.

I. 0.1415 g Substanz gaben bei der Bestimmung nach Carius 0.1142 g Bromsilber.

II. 0.1042 g Substanz lieferten 0.0847 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9Br_4$
	I.	II.	
Br	34.34	34.56	35.16 pCt.

Wird dieses Tetraadditionsproduct mit sehr verdünnter, wässriger Kalilauge einige Zeit stehen gelassen, so restirt ein hellgelbes amorphes Dibromadditionsproduct, wie folgende Bestimmung zeigt:

0.147 g Substanz lieferten 0.075 g Bromsilber.

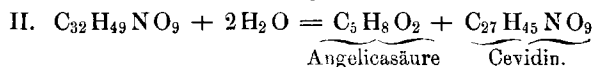
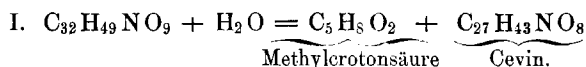
	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9Br_2$
Br	21.7	21.34 pCt.

Die von dem obigen Producte abgeessene wässrige Flüssigkeit reagirte stark sauer und hinterliess nach dem Eindunsten einen dicken Syrup, der jedenfalls das bromwasserstoffsaurer Salz eines substituirt Veratrins darstellte. Die Base, die, nach dem Uebersättigen mit Alkali, durch Chloroform ausgeschüttelt wurde, stellte ein gelbbraunes, sprödes Harz dar, auf dessen Reindarstellung verzichtet wurde.

Spaltung des Veratrins.

a) Durch Alkalien.

Die Spaltung des Veratrins ist bereits zweimal ausgeführt worden; einmal durch Wright und Luff¹⁾ und dann durch Bosetti (l. c.). Die ersteren erhielten beim Kochen des Veratrins mit alkoholischer Kalilauge Methylcrotonsäure und eine Base »Cevin«, $C_{27}H_{43}NO_8$; letzterer durch Kochen mit alkoholischer Barytlösung Angelicasäure und eine Base Cevidin, $C_{27}H_{45}NO_9$. Die Zersetzung erfolgte nach folgenden Gleichungen:



Die Versuche des Verfassers ergaben, dass bei der Spaltung des Veratrins mit Alkalien nur Angelicasäure — nicht Tiglinsäure — entsteht, so dass, wie bereits Bosetti annahm, die Tiglinsäure Wright's und Luff's bei den folgenden Operationen aus Angelicasäure entstanden sein dürfte. Die Annahme Bosetti's, dass das Cevin als secundäres Product durch Wasserabspaltung aus ursprünglich gebildetem Cevidin entstanden sein möge, erscheint mir hinfällig, da die Analysen meiner Spaltungsbasis in Uebereinstimmung mit der Formel $C_{27}H_{43}NO_8$ stehen, obwohl ich alle Operationen vermied, die bei Wright und Luff eine Wasserabspaltung aus dem etwa primär entstandenen Cevidinmolecul hätten herbeiführen können.

Die Eigenschaften des Cevidins und des Cevins sind übrigens sehr ähnlich. Ich habe dem darüber Bekannten Nichts hinzuzufügen.

Es mag hier hervorgehoben werden, dass der Spaltungsvorgang durchaus nicht in der durch obige Gleichung angedeuteten glatten

¹⁾ Chem. Soc. **33**, 328; Diese Berichte XI, 1267.

Weise erfolgt, dass man vielfach noch anderen Basen von wechselnder Zusammensetzung begegnet.

Die Spaltung des Veratrins erfolgt ausserordentlich leicht. Sie wurde — von den früher befolgten Methoden abgesehen — erzielt:

1. Durch concentrirte wässrige Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur: Man übergiesst Veratrin mit der fünffachen Menge concentrirter Kalilauge und lässt einige Tage stehen; das Alkaloïd quillt auf und erfüllt schliesslich die ganze Flüssigkeit; man giesst in Wasser und bringt dadurch Alles in Lösung. Darauf säuert man an und schüttelt zweimal mit Aether aus, worauf man alkalisch macht und oft mit Chloroformäther ausschüttelt.

Die Kalilösung zeigt schöne blaue Fluorescenz und riecht nach Acetamid.

2. Durch Kochen mit Barytwasser.

3. Auch Ammoniak wirkt, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Veratrin ein; vollständige Spaltung erzielt man bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° im Einschmelzrohr.

4. Durch Erhitzen mit Wasser auf 200°, wobei das Veratrin zum Theil verharzt.

Der aus saurer Lösung erhaltene ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdunsten des Aethers angenehm riechende Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 46° schmelzen.

0.1122 g Säure gaben bei der Elementaranalyse 0.085 g Wasser und 0.2478 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_3$
C	60.23	60 pCt.
H	8.41	8 »

Analyse und Eigenschaften identificiren die Säure als Angelicasäure.

Die Reinigung der Base ist sehr mühsam; da dieselbe weder krystallisirt noch krystallisirbare Salze bildet, auch in Wasser (in kaltem leichter als in warmem) und in Alkohol leicht löslich ist, so muss man sie mehrmals in verdünnter Säure lösen, und die alkalisch gemachte Lösung mit Aetherchloroform ausschütteln. Das schliesslich restirende gelbe Harz löst man dann in absolutem Aether, worin es ziemlich schwer löslich ist, und lässt die Lösung in hohen Cylindern verdunsten. So gelingt es mitunter, die Base in Form kleiner, weisser, glanzloser Wärzchen zu erhalten.

I. 0.1201 g gaben bei der Elementaranalyse 0.277 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

II. 0.1124 g lieferten 0.2602 g Kohlensäure und 0.0908 g Wasser.

III. 0.1126 g lieferten 0.2620 g Kohlensäure und 0.0905 g Wasser.

	Gefunden			Ber. für $C_{27}H_{43}NO_8$
	I.	II.	III.	
H	8.84	8.97	8.97	8.44 pCt.
C	62.90	63.13	63.46	63.65 »

b) Durch concentrirte Salzsäure.

Bekanntlich färbt sich Veratrin beim Erwärmen mit Salzsäure roth; dieselbe Farbenreaction tritt auch auf, wenn Veratrin einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salzsäure stehen bleibt. Der Grund dieser Farbenreaction ist nun ebenfalls in einer tiefgreifenden Zersetzung des Veratrins zu suchen: Das Veratrin wird gespalten — wenige Stunden Kochen mit starker Salzsäure bewirken vollständige Spaltung — und zwar entstehen hierbei Tiglinsäure und eine glänzende, rubinrothe, nicht krystallinische Masse von schwachem Farbstoffcharakter.

Die Verarbeitung geschah in folgender Weise: Nach mehrstündigem Kochen des Alkaloids mit starker Salzsäure wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Die tiefrothe, wässrige Lösung, die beim Uebersättigen mit Alkalien einen dunkelgrünen, in Wasser unlöslichen, nicht krystallisirbaren Körper fallen liess, wurde mit Wasser mehrfach zur Trockne gebracht, um die grösste Menge der Salzsäure zu verjagen und schliesslich zerrieben längere Zeit über Kalk gestellt.

Aus der ätherischen Lösung wurde nach Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes Tiglinsäure, $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—COOH}$, in fettglänzenden, intensiv nach Benzoësäure riechenden Blättchen vom Schmp. 64° gewonnen; die Säure tritt in sehr reichlicher Menge auf.

0.1397 g Säure lieferten bei der Elementaranalyse 0.307 g Kohlensäure und 0.105 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
C	59.93	60 pCt.
H	8.33	8 »

Der aus der wässrigen Lösung erhaltene rothe Körper ist in Wasser und in Alkohol löslich; er löst sich in Aether nicht; er ist jedenfalls als Chlorhydrat einer (?) Base anzusehen. Da die einheitliche Natur dieses Körpers vorderhand durch nichts verbürgt ist, so gebe ich in Folgendem lediglich die für ihn gefundenen analytischen Belege, ohne dieselben durch eine Formel zu erläutern.

0.166 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0.446 g Kohlensäure und 0.122 g Wasser.

0.156 g Substanz gaben 0.417 g Kohlensäure und 0.117 g Wasser.

0.24 g Substanz lieferten 6.3 ccm feuchten Stickstoff bei 26° C. und 753 mm Luftdruck.

	In Procenten:		
C	73.28	72.9	—
H	8.2	8.33	—
N	—	—	2.9.

Die Chlorbestimmungen schwankten zwischen 7.5—9 pCt. Chlor.

Oxydation des Veratrins.

Oxydationsmittel wirken sehr energisch auf Veratrin ein.

Erwärmt man das Alkaloïd mit gewöhnlicher, verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so tritt nach wenigen Minuten stürmische Entwicklung von Stickstoffdioxyd ein: das Veratrin wird vollständig verbrannt.

Kaliumpermanganat oxydirt unter den verschiedensten Bedingungen zu Essigsäure und Oxalsäure.

Bei einem Oxydationsversuche mit Chromsäure machte sich ein deutlicher Aldehydgeruch bemerkbar. Der Versuch wurde darauf in folgender Weise angestellt. Ein mit einer Lösung von Veratrin in Eisessig beschicktes Siedekölbchen, durch dessen Hals ein Chromsäure in Eisessig enthaltender Tropftrichter eingeführt war, wurde mit einem Kübler verbunden, dessen Destillationsrohr mit zwei Kölbchen verbunden war, so dass etwa entweichende Gase dieselben nach einander passiren mussten. In dem ersten Kölbchen befand sich Wasser, im zweiten Barytlösung, zu deren Schutze noch ein Natronkalkrohr mit der zweiten Vorlage combinirt war. Zu Anfang des Versuchs wurde die Veratrinlösung erwärmt, darauf die Flamme entfernt und nun tropfenweise Chromsäurelösung zufließen gelassen. Jeder Tropfen erzeugte eine heftige Reaction, die Flüssigkeit wurde tiefgrün und bald zeigte die Barytlösung eine starke, mehr und mehr zunehmende Trübung. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die wässrige Lösung, die stark nach Aldehyd roch, mit ammoniakalischer Silberlösung, sowie mit durch Schwefeldioxyd entfärbter Fuchsinlösung geprüft; in beiden Fällen trat starke Aldehydreaction ein. Schliesslich wurde die Aldehydlösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und dadurch in Essigsäure übergeführt.

Ausser Acetaldehyd und Kohlendioxyd lieferte die Oxydation mit Chromsäure Nichts.

Trockne Destillation des Veratrins.

Um das Veratrin in einfachere Producte zu zerlegen, die vielleicht einen Schluss für die Constitution dieses Alkaloids zu ziehen gestatteten, wurde dasselbe der trockenen Destillation unterworfen. Die Ausführung derselben nimmt man am geeignetsten aus kleinen Retorten vor, die mit Kupferdrahtnetz oder Asbest ganz eingebüllt sind, um eine gleichmässig schnelle Erhitzung zu ermöglichen; es wird möglichst schnell abdestillirt. Es treten zuerst wässrige Destillate auf, dann zeigen sich im Kühlrohre Krystalle, die in der Regel von den darauf folgenden öligen Producten wieder gelöst werden. Das ganze Destillat wurde, da bei einem diesbezüglichen Versuche von Brom nichts aufgenommen wurde, in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung wurde mit Aether sorgfältig ausgeschüttelt;

der ätherische Auszug reagirte stark sauer; er wurde entweder mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, oder nach dem Abdunsten des Aethers mit Kalkmilch gekocht. In ersterem Falle ging bei 197—200° eine farblose Säure über, die bei 64,5° schmolz; im letzteren wurde ein Kalksalz erhalten, das nach mehrfachem Umkrystallisiren weisse Wäzchen bildete. Wurden dieselben in concentrirter Lösung mit concentrirter Salzsäure übergossen, so schieden sich nach einiger Zeit wohl ausgebildete, farblose, durchsichtige, kleine Krystalle vom Schmp. 64° ab. Die Säure zeigte alle Eigenschaften der Tiglinsäure.

0.1175 g Säure lieferten bei der Verbrennung 0.2584 g Kohlensäure und 0.0881 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₈ O ₂
C	59.97	60.00 pCt.
H	8.4	8.00 »

Die wässerige, salzsaure Lösung wurde, zur Zerstörung von Ammoniak und Abscheidung etwa entstandener secundärer Base, mit Natriumnitrit behandelt, darauf mit Aether ausgeschüttelt (die geringe Menge Nitroverbindung, die entstanden war, wurde hier nicht weiter untersucht; s. u.), mit Kali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging eine Base über, welche einen milden, unverkennbaren Picolingeruch zeigte; dieselbe schwamm zunächst als ölige Schicht auf dem Wasser und löste sich erst allmählich in grösserer Wassermenge vollständig auf. Die Base war in kaltem Wasser beträchtlich löslicher als in warmem, so dass die kalt gesättigte Lösung sich bereits in der warmen Hand milchig trübte. Die Base wurde in das Platindoppelsalz übergeführt. Dasselbe schied sich nach dem Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser in sehr charakteristischen, rothen Rhomben mit abgestumpfter Ecke und stark glänzenden Flächen aus und wurde beim Stehen über Schwefelsäure unter Wasserabgabe matt. In diesem Zustande zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 196—197° unter Zersetzung.

0.1061 g Chloroplatinat gaben bei der Verbrennung 0.0950 g Kohlensäure und 0.0336 g Wasser.

0.1598 g Chloroplatinat hinterliessen beim Glühen 0.0524 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₄ CH ₃ NHCl) ₂ PtCl ₄
C	24.42	24.21 pCt.
H	3.16	2.69 »
Pt	32.72	32.7 »

Analyse und die charakteristischen Formen und Eigenschaften des Salzes weisen zweifellos auf β -Picolinchloroplatinat hin.

Es mag hier noch besonders darauf hingewiesen werden, dass die Eigenschaften dieses β -Picolins, das allerdings nicht in chemisch reinem Zustande vorgelegen hat, völlige Analogie mit denen des von

Stoehr¹⁾ aus Strychnin dargestellten β -Picolins aufweisen und in einigen Punkten von denen des synthetischen β -Methylpyridins auffällige Verschiedenheit zeigen.

Schliesslich wurde auch noch eine

Destillation des Veratrins mit Kalk

ausgeführt und zwar wurde das Alkaloïd mit der dreifachen Menge Kalk in Verbrennungsröhren auf nicht zu hohe Temperatur erhitzt. Mit dem Destillationsrohr war eine doppelt tubulirte Vorlage und zwei Liebig'sche Kaliapparate verbunden, von denen der eine verdünnte Salzsäure, der andere Brom enthielt. Diesen ganzen Apparat passirte während der Destillation ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

Die entstandenen Basen wurden, wie oben angegeben, isolirt. Auch hier wurde β -Picolin erhalten. Da eine etwas reichlichere Menge Nitroverbindung sich abgeschieden hatte, wurde dieselbe in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Chlorwasserstoff zerlegt. Das Chlorhydrat wurde nun mit Kali zersetzt, mit Wasserdampf die secundäre Base abdestillirt und in das Platindoppelsalz verwandelt. Dasselbe wurde in Wasser leicht löslichen, orangen Nadeln vom Schmp. 193° unter Zersetzung erhalten.

0.1852 g Chloroplatinat hinterliessen nach dem Glühen 0.0604 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	32.6	32.34 pCt.

Dadurch war dieses Salz als β -Pipecolinchloroplatinat identificirt.

Der Inhalt der Bromvorlage wurde mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge entfärbt, mit Wasser gewaschen und das gelbliche, schwere, angenehm ätherisch riechende Oel nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt.

Es ging zwischen 147 und 150° über.

0.1642 g gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0.3028 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_5Br_2$
Br	77.95	77.77 pCt.

Analyse und Siedepunkt identificiren die Substanz mit Isobutylbromid, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$.

Breslau, im August 1890.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2727.