

halten die Gruppe »CONHR« an Stelle von »CONH₂«. Eine Stütze für eine derartige Auffassung bildet das Verhalten der Alkylhydrastamide gegen Salpetersäure; der Hemipincomplex des Moleküls bleibt unverändert und es entsteht Hemipinimid oder ein Derivat desselben, je nach der Natur der angewandten Base. Auch die etwas überraschende Erscheinung, dass die Alkylhydrastamide beim Erhitzen mit Alkalien, anstatt Ammoniak abzuspalten, in die Imide übergehen, findet beim Desoxybenzoïncarbonsäureamid ihr Analogon. Dasselbe geht nach Gabriel's Beobachtungen beim Kochen mit Kalilauge nur partiell in Desoxybenzoïncarbonsäure über, während ein anderer Theil sich in Benzalptalimidin verwandelt. Dass die neuen Basen, obgleich sie zwei Stickstoffatome enthalten, sich mit nur einem Aequivalent der Säuren vereinigen, ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass das zugefügte Stickstoffatom zur Bildung einer Amid- resp. Imidgruppe dient. Ferner ergibt es sich aus den für die neuen Verbindungen aufgestellten Formeln, dass die Alkylhydrastamide und die Alkylhydrastimide tertiäre Basen sind. Das Experiment bietet dafür Bestätigung, denn jene Basen vereinigen sich, wie oben gezeigt, mit nur einem Molekül Jodmethyl.

**468. Martin Freund und Alfred Philips:
Zur Kenntniss des Hydrastins (X).**

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

Hydrastinallyjodid, C₂₁H₂₁NO₆ · C₃H₅J.

Hydrastin bildet mit Allyljodid ein Additionsproduct, das dem mit Jodmethyl¹⁾ bereiteten analog ist. Setzt man zur alkoholischen Lösung von Hydrastin einen Ueberschuss von Allyljodid, so fällt das Additionsproduct nach kurzem Kochen als dicker Krystallbrei aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet das Hydrastinallyjodid schneeweisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 193°. Auch in heissem Wasser ist das Product löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0.2000 g der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0.3845 g Kohlen- säure und 0.0987 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2799; XXIII, 404.

0.5978 g derselben Substanz gaben bei der Jodbestimmung 0.1157 g reducirtes Silber.

	Ber. für $C_{24}H_{26}NO_6J$	Gefunden
C	52.26	52.43 pCt.
H	4.71	5.48 »
J	22.98	22.73 »

Allyhydrastin, $C_{24}H_{25}NO_6$.

Versetzt man die heisse wässrige Lösung des Hydrastinallyljodids mit 1 Molekül Kaliumhydrat, in Wasser gelöst, so scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Das neue Product krystallisirt aus Alkohol und Aether in schönen, tiefgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 116° .

Die Analysen ergaben die Zahlen:

0.2184 g der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben 0.5435 g Kohlensäure und 0.1281 g Wasser.

0.2203 g derselben Substanz gaben bei 757 mm Druck und 19° 7.57 cem Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{25}NO_6$	Gefunden
C	68.09	67.87 pCt.
H	5.91	6.40 »
N	3.31	3.95 »

Allyhydrastein, $C_{24}H_{27}NO_7 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Durch Kochen des Allyhydrastins mit starker Kalilauge bildet sich ein Oel von dunkelgelber Farbe. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und ist ein Kalisalz, das durch Aufspaltung der im Allyhydrastin noch enthaltenen Lactonbindung entsteht. Neutralisirt man die wässrige Lösung vorsichtig mit verdünnter Essigsäure, so fällt eine weisse Krystallmasse nieder. Der neue Körper, das Allyhydrastein, scheidet sich aus heissem Wasser in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 136° ab. Die Substanz enthält Krystallwasser, das sich durch Erwärmen nicht bestimmen lässt, da der Körper sich dann zersetzt. Den Analysen zufolge kann man dem Körper die Formel $C_{24}H_{29}NO_8 \cdot \frac{1}{2} aq$ oder $C_{24}H_{27}NO_7 \cdot 1\frac{1}{2} aq$ zuertheilen; doch ist nach den von F. Schmidt beim Methyl- und Aethylhydrastinhydrat gemachten Beobachtungen (Arch. d. Pharm. 1890 [6], 248, 254) der letzten Formel der Vorzug zu geben.

0.2109 g der lufttrockenen Substanz gaben 0.4786 g Kohlensäure und 0.1279 g Wasser.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}NO_7 + 1\frac{1}{2} Mol. H_2O$	Gefunden
C	61.54	61.42 pCt.
H	6.41	6.74 »

Allylhydrastamid, $C_{24}H_{28}N_2O_6$.

Löst man Hydrastinallyodid in heissem verdünntem Alkohol, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak zuerst das vorher erwähnte Allylhydrastin, das im vorhandenen Alkohol mit gelber Farbe gelöst bleibt. Bei Zusatz von einem grossen Ueberschuss von Ammoniak bei fortwährendem gelindem Kochen fällt eine schneeweisse Base, die durch Anlagerung von Ammoniak entstanden ist. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, hat dieselbe den Schmelzpunkt 156° .

0.2015 g der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0.4875 g Kohlen- säure und 0.1240 g Wasser.

0.1810 g derselben Substanz gaben bei 763 mm Druck und 20° 10.43 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{27}N_2O_6$	Gefunden
C	65.45	65.86 pCt.
H	6.36	6.83 »
N	6.36	6.65 »

Allylhydrastimid, $C_{24}H_{26}N_2O_5$.

Aus der eben beschriebenen weissen Amidbase erhält man leicht ein um ein Molekül Wasser ärmeres Product. Kocht man die weisse Base mit starker Kalilauge, so bildet sich ein gelbes Oel, das bei weiterem Kochen erstarrt. Das neue Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 139° .

Die Analysen zeigen, dass eine Abspaltung von einem Molekül Wasser stattgefunden hat:

0.2413 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.6055 g Kohlensäure und 0.1363 g Wasser.

0.2154 g derselben Substanz gaben bei 759 mm Druck und 22° 12.94 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_5$	Gefunden
C	68.24	68.43 pCt.
H	6.16	6.27 »
N	6.64	6.83 »

Versucht man, aus dem vorher beschriebenen weissen Allylhydrastamid Salze darzustellen, so erhält man beim Uebergiessen mit sehr verdünnten Säuren gelbe Lösungen, aus denen die Salze der um ein Molekül Wasser ärmeren Base auskrystallisiren. Giebt man zur wässerigen Lösung der Salze etwas Soda, so fällt ein gelbes bald erstarrendes Oel, das sich, aus Alkohol umkrystallisirt, als die wasserärmere Base vom Schmelzpunkt 139° erwies.

Das salzsaure Salz des Allylhydrastimids wurde erhalten durch Uebergiessen der Amidbase mit Wasser und tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure, bis alles bei gelindem Erwärmen in Lösung geht. Dann wird bis zur öligen Consistenz unter Umrühren eingedampft, worauf

sich das Salz beim Erkalten durch längeres Reiben als hellgelbe Krystallmasse ausscheidet. Dasselbe wurde, aus 96procentigem Alkohol umkrystallisirt, in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 211° erhalten. Das Salz ist sehr hygroscopisch und färbt sich beim Stehen an der Luft bräunlich.

0.2566 g des bei 100° getrockneten salzsauren Salzes gaben 0.5924 g Kohlensäure und 0.1495 g Wasser.

0.2930 g derselben Substanz gaben 0.0945 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_5 \cdot HCl$		Gefunden
C	62.81	62.92 pCt.
H	5.89	6.47 »
Cl	7.74	7.97 »

Bei der Darstellung des sauren schwefelsauren Salzes wurde ähnlich verfahren, doch scheidet sich dasselbe aus der eingedampften öligen Masse, nachdem sie durch Umrühren fest geworden, schon durch Zusatz von Alkohol beim Erwärmen in Krystallen ab. Das Salz bildet äusserst feine, intensiv gelbe Nadelchen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 235° besitzen.

0.2884 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0.1348 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_5 : H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	18.85	19.65 pCt.

Allylhydrastimidallyljodid, $C_{27}H_{31}N_2O_5J$.

Durch Behandeln der Allylhydrastamidbase mit Allyljodid entsteht ein neues Additionsproduct, das auf dieselbe Weise wie das Hydrastinallyljodid erhalten wird. Doch tritt hier wieder eine Wasserabspaltung ein, so dass das Additionsproduct der wasserärmeren Base entsteht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, hat das hellgelbe Product den Schmelzpunkt 207°. Der Körper wurde sowohl aus der weissen wie aus der gelben Base getrennt gewonnen und beide Präparate analysirt.

0.2377 g der bei 100° getrockneten aus der weissen Base gewonnenen Substanz gaben 0.4763 g Kohlensäure und 0.1042 g Wasser.

0.2200 g der aus der wasserärmeren Base gewonnenen Substanz gaben 0.4429 g Kohlensäure und 0.1184 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{27}H_{31}N_2O_5J$	I.	II.
C	54.92	54.65	54.91 pCt.
H	5.25	4.87	5.98 »

Einwirkung von Alkali auf Allylhydrastimidallyljodid.

Wird das eben erwähnte Additionsproduct mit starker Kalilauge gekocht, so färbt es sich intensiv gelb und sintert allmählich zusammen, während sich gleichzeitig starker Amingeruch bemerkbar macht.

Beim Erkalten wird die gelbe Masse fest und kann mechanisch leicht von der Kalilauge getrennt werden. Das neue Product lässt sich aus viel absolutem Alkohol, ferner aus Chloroform mit Ligroin, am reinsten aus Eisessig mit Wasser umkrystallisiren. Die Verbindung, für welche wir aus weiter unten zu erörternden Gründen den Namen »Hydrastphtalimidin« vorschlagen, ist identisch mit dem in der vorigen Abhandlung erwähnten Körper, welcher bei der Spaltung von Methylhydrastimidmethyljodid mit Alkali gewonnen wurde. Die Substanz bildet in reinem Zustande intensiv gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 226°. Um nochmals die Identität der aus den beiden Basen gewonnenen Jodallyladditionsproducte nachzuweisen, wurden zwei Präparate mit Alkali zersetzt, von denen das eine aus Allylhydrastamid, das andere aus Allylhydrastimid durch Behandlung mit Allyljodid gewonnen war. Beide Präparate lieferten vollkommen identische Producte, die auch bei der Analyse dieselben Zahlen ergaben. Analyse I ist mit einem aus Imid, Analyse II mit einem aus Amid bereiteten Präparat angestellt:

- I. 0.2028 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0.5081 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.
- II. 0.2235 g Substanz gaben 0.5582 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser.
- III. 0.2190 g der Substanz I gaben bei 760 mm und 18° Druck 7.48 cem Stickstoff.

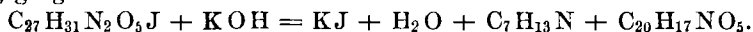
	Berechnet	Gefunden		
	für C ₂₀ H ₁₇ NO ₅	I.	II.	III.
C	68.37	68.33	68.11	— pCt.
H	4.84	5.24	5.19	— »
N	3.99	—	—	3.96 »

Um die Natur des bei der Reaction sich bildenden Amins kennen zu lernen, wurde ein Quantum Allylhydrastimidallyljodid mit Natronlauge unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung der Reaction wurde von dem gelben Product abfiltrirt, das Filtrat mit Wasserdampf destillirt und das übergelassene Amin in verdünnte Salzsäure geleitet. Das daraus gewonnene Platindoppelsalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1279 g des Platindoppelsalzes gaben 0.0413 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $\left[\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)} \\ \text{(C}_3\text{H}_5\text{)}_2 \end{array} \right] \text{N} \cdot \text{HCl} \Big]_2 \text{PtCl}_4$		
Pt	30.97	31.5 pCt.

Das entstandene Amin ist also, wie zu erwarten war und wie es sich aus den am Schlusse der Abhandlung befindlichen Constitutionsformeln ergibt, Diallylmethylamin. Die Zersetzung des Jodallyladditionsproductes ist demnach gemäss folgender Gleichung vor sich gegangen:



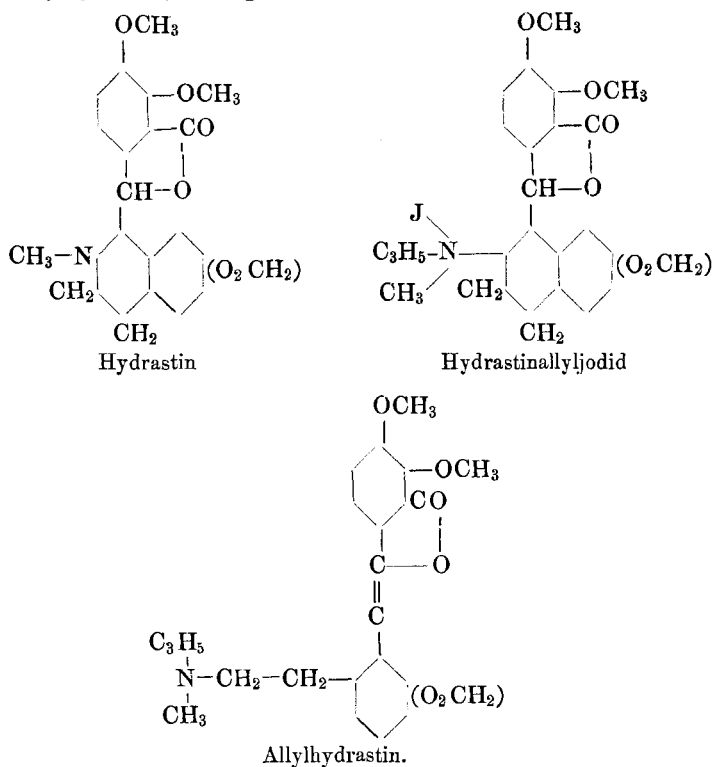
Dibromhydrastphtalimidin, $C_{20}H_{17}NO_5Br_2$.

Lässt man eine Chloroformlösung von 1 Mol. Hydrastphtalimidin und 2 Mol. Brom zusammen langsam verdunsten, so hinterbleibt ein braunes, öliges Liquidum, welches beim Reiben erstarrt. Aus Benzollösung durch Zusatz von Ligroin krystallisiert, bildet es gelblich-weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 158° . Die Analyse zeigt, dass von den beiden Molekülen Brom nur eins fixirt worden ist.

0.2319 g Substanz gaben 0.1897 g Bromsilber.

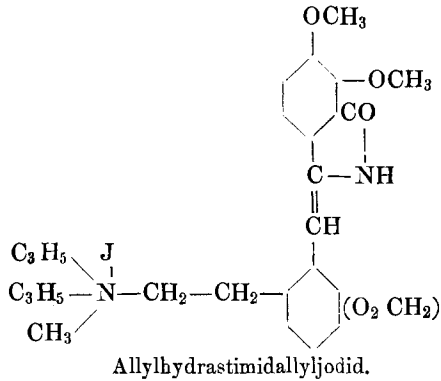
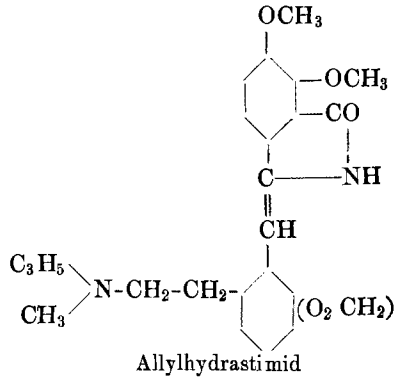
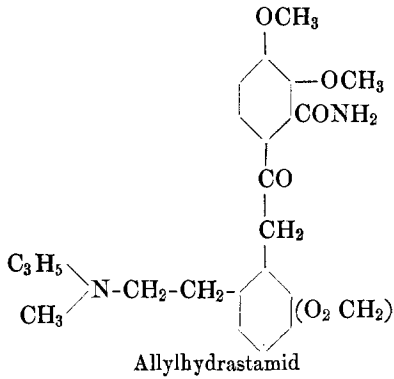
Ber. für $C_{20}H_{17}NO_5Br_2$	Gefunden
Br 31.37	30.54 pCt.

Die Constitution der im Vorangegangenen beschriebenen Verbindungen ergibt sich aus der jüngst für das Hydrastin aufgestellten Formel und aus den Betrachtungen, welche früher über die alkylierten Hydrastine ¹⁾ und die davon sich herleitenden Alkylhydrastamide ²⁾ und Alkylhydrastimide angestellt worden sind.

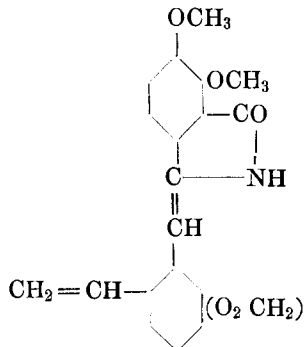


¹⁾ Diese Berichte XXIII, 413.

²⁾ Siehe die vorhergehende Abhandlung.



Wird die letzte Verbindung mit Alkali behandelt, so spaltet sie sich in ganz ähnlicher Weise wie das Methylhydrastinmethyljodid ¹⁾, nämlich in Methylallylamin und einen Körper $C_{20}H_{17}NO_5$, dem die Constitution



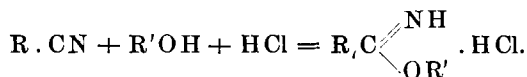
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 408.

zugeschrieben werden muss. Die Verbindung erscheint danach als Benzalphtalimidin, in welchem fünf Wasserstoffatome substituirt sind. Sie könnte als Aethenylmethylenoxybenzalhemipinimidin bezeichnet werden. Zur Vermeidung dieses umständlichen Namens möchten wir die Verbindung »Hydrasphtalimidin« benennen. Eine derartige Verbindung sollte 2 Moleküle Brom aufzunehmen im Stande sein, während wir nur einen Körper $C_{20}H_{17}NO_5Br_2$ herzustellen vermochten. Weitere Versuche sollen lehren, an welcher Stelle die Addition erfolgt ist.

469. A. Pinner: Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Im Laufe der ausgedehnten Untersuchungen über die Darstellung der Imidoäther aus den Nitrilen, welche entweder von mir selbst oder auf meine Veranlassung von jüngeren Fachgenossen ausgeführt worden sind, hat diese ausserordentlich einfache und so sehr allgemeine Reaction doch in einigen Fällen entweder ganz oder theilweise versagt. Bekanntlich liefert jedes Nitril, wenn es mit der äquivalenten Menge Alkohol vermischt wird, beim Einleiten von Salzsäuregas in die Mischung das salzsaure Salz des entsprechenden Imidoäthers:



Vor mehreren Jahren hat Hr. Glock in meinem Laboratorium versucht, den salzsauren Imidoäther aus dem Nitril der Homophtal-säure darzustellen, weil es wahrscheinlich war, dass das aus dem Imidoäther zu gewinnende Amidin dasselbe eigenthümliche Verhalten zeigen würde, wie die aus dem Bernsteinsäurenitril, $C_2H_4(CN)_2$ bereitete analoge Verbindung. Es wurde deshalb in das mit 2 Mol. Alkohol vermischte Nitril, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CN \cdot CN(1.3.4)$ Salzsäuregas ge-

leitet, aber statt des erwarteten Imidoäthers, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot \left(C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2H_5 \end{array} \right)_2$

wurde das Salz $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CN \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2H_5 \end{array} \cdot HCl$ erhalten, d. h. nur

eine der beiden Cyangruppen hatte sich an der Reaction betheiligt.