

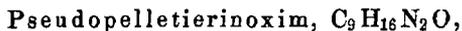
32. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Pseudopelletierin.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorigen Jahre¹⁾ haben wir einige Versuche über die Alkaloide der Granatwurzelrinde kurz veröffentlicht, die sich auf das Pseudopelletierin bezogen, und möchten hier unsere ferneren Beobachtungen auf diesem Gebiete in Kürze mittheilen.

Das Pseudopelletierin verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim, welchem die Formel



zukommt.

Diese Verbindung bildet sich sehr leicht, sowohl in der Wärme als auch in der Kälte, beim Behandeln einer wässrigen Lösung der Base mit einer neutralen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron. Nach zweitägigem Stehen erhält man aus der mit Potasche gesättigten Flüssigkeit durch Ausäthern eine feste Substanz, die in Wasser leicht löslich ist und sich aus Aether umkrystallisiren lässt. Die Verbindung giebt jedoch bei der Analyse nicht sehr scharfe Zahlen und haben wir daher vorgezogen, das entsprechende salzsaure Salz näher zu untersuchen. — Lässt man 3 g Pseudopelletierin, in 10 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 6 g kohlensaurem Natron in 20 ccm Wasser während 2 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich wohlausgebildete, farblose Krystalle ab, welche sich aus wenig Wasser umkrystallisiren lassen. Sie enthalten kein Krystallwasser und haben eine der Formel $C_9H_{16}N_2O \cdot HCl$ entsprechende Zusammensetzung.

Gef. Proc.: C 52.74, H 8.63, Cl 17.14; ber. für $C_9H_{16}N_2O \cdot HCl$ Proc.: C 52.81, H 8.31, Cl 17.36.

Das Salz verflüchtigt sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Es ist unlöslich in Aether, löst sich dagegen leicht in Wasser, namentlich in der Wärme. Beim Sättigen der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kali scheidet sich das freie Oxim als feste krystallinische Masse ab, die aus Aether in farblosen, rhombischen Tafeln anschießt. Der Schmelzpunkt liegt bei 128 — 129°.

Gef. Proc.: C 63.67, H 9.55, N 16.87; ber. für $C_9H_{16}N_2O$ Proc.: C 64.28, H 9.52, N 16.67.

Das Pseudopelletierin enthält somit eine Aldehyd- oder Ketongruppe, wahrscheinlich die letztere, und kann daher die folgende durch Reduction mit Natriumamalgam daraus erhaltene Verbindung als der entsprechende Alkohol angesehen werden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1601.

Lässt man auf die wässrige Lösung der Granatwurzelbase Natriumamalgam einwirken, so macht sich alsbald die Ausscheidung eines weissen feinen Pulvers bemerkbar, die nach ungefähr 2 Tagen beendet ist. Filtrirt man die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit, so erhält man den gebildeten festen Körper in sehr geringer Menge, weil neben diesem vorwiegend eine in Wasser leicht lösliche Verbindung entsteht. Der erstere krystallisirt aus Alkohol in langen, bei $240-260^{\circ}$ schmelzenden Nadeln und konnte bisher nicht näher untersucht werden. Die wässrige Flüssigkeit wurde zur Trockne gebracht, wobei die zweite Verbindung als zerfliesslicher Rückstand zurückbleibt. Zur näheren Untersuchung wurde letzterer in das ebenfalls zerfliessliche salzsaure Salz verwandelt und in wässriger Lösung mit Goldchlorid gefällt. Es scheiden sich beim Umkrystallisiren des gelben Niederschlages aus heisser verdünnter Salzsäure lange goldgelbe Nadeln aus, welche bei 203° unzersetzt schmelzen und die folgende Zusammensetzung besitzen:

Ber. für $C_9H_{17}NO \cdot HAuCl_4$ Proc.: C 21.86, H 3.64, Au 39.83; gef. Proc.: C 21.87, H 3.85, Au 39.63.

Aus diesen Zahlen geht mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit hervor, dass die neue Base die Formel $C_9H_{17}NO$ besitzt und dass sie den vom Pseudopelletierin sich ableitenden Alkohol darstellt.

Verhalten des Pseudopelletierinjodmethylats gegen Aetzbaryt.

Wir haben schon in unserer ersten Mittheilung des eigenthümlichen Verhaltens der Jodmethylverbindung der Granatwurzelbase gegen Aetzkali Erwähnung gethan. Bei der Destillation des Jodmethylates mit Aetzbarytlösung findet dieselbe Spaltung statt, nur geht der Vorgang glatter und ohne Bildung harziger Nebenproducte vor sich. Man destillirt im Wasserdampfströme eine Lösung von 3 g des Jodmethylates in 300 ccm Wasser mit 30 g Aetzbaryt und fängt die Spaltungsproducte in verdünnter Salzsäure auf. Der ungelöste, ölige, nach Acetophenon riechende Antheil wird hierauf ausgeäthert und die wässrige saure Lösung eingedampft. Der Rückstand besteht aus salzsaurem Dimethylamin und können wir daher unsere früheren, vorläufigen Angaben durchaus bestätigen. Die Identität des Chloroplatinats unserer Base mit dem Platinsalz des Dimethylamins wurde durch den krystallographischen Vergleich der beiden Salze, welchen Hr. Prof. G. B. Negri in Genua mit grosser Geschicklichkeit und Liebenswürdigkeit ausgeführt hat, auf das Sicherste erwiesen.

Nach den Angaben von Lüdecke¹⁾ und Topsoë²⁾ und von Hjortdahl³⁾ ist das Platinsalz des Dimethylamins dimorph und beide Formen gehören dem rhombischen Systeme an.

1) Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 4, 325.

2) ibid. 8, 249. 3) ibid. 6, 463.

Winkel	Lüdecke	Topsoë	Negri
120 : $\bar{1}20$	53.27 ⁰	53.20 ⁰	53.19 ⁰
011 : $0\bar{1}1$	88.40	88.44	88.42
120 : 011	51.23	51.22	51.19
011 : 122	19.21.5	19.21.5	19.16
120 : 110	18.29	—	18.28
110 : $1\bar{1}0$	—	89.34	89.42
122 : $1\bar{2}2$	82.30	—	82.36

Die zweite Form, welche ebenfalls an unserem Salze von Hrn. Negri beobachtet wurde, ergab:

Winkel	Hjortdahl	Negri
110 : $1\bar{1}0$	63.58 ⁰	64.00 ⁰
110 : 010	58.08	58.00
011 : $0\bar{1}1$	83.19	83.20
011 : 010	48.20	48.20
110 : 011	69.26	69.23

Der Aetherauszug, mit Chlorcalcium getrocknet, hinterlässt nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein farbloses Oel, welches bei 197 bis 198° siedet. Es hat die Zusammensetzung $C_8H_{10}O$.

Gef. Proc.: C 78.38, H 8.24; ber. für $C_8H_{10}O$ Proc.: C 78.69, H 8.20.

Sein Geruch ist, wie angegeben, dem des Acetophenons äusserst ähnlich; in Wasser ist es kaum, in den anderen üblichen Lösungsmitteln dagegen äusserst leicht löslich. Für seine Constitution bezeichnend ist sein Verhalten gegen oxydirende Agentien. Es reducirt schon in der Kälte eine 2procentige alkalische Kaliumpermanganatlösung und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Ansäuern und Ausäthern ein Säuregemisch, aus welchem wir durch Fällen in wässriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin die Phenylglyoxylsäure als Hydrazon abscheiden konnten.

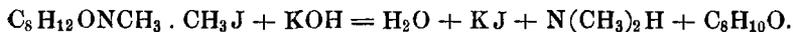
Gef. Proc.: C 69.99, H 5.25; ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$ Proc.: C 70.00, H 5.00.

Den Schmelzpunkt des Hydrazons haben wir an unserem Präparat bei 159° gefunden, während er sonst als bei 153° liegend angegeben wird¹⁾. Wir haben aber Acetophenon unter denselben Bedingungen oxydirt²⁾ und daraus ein Hydrazon erhalten, welches ebenfalls bei 159° schmolz und mit dem aus unserer Säure stammenden durchaus identisch war. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass der Körper der Formel $C_8H_{10}O$ bei der Oxydation neben einer anderen Säure,

¹⁾ Siehe Elbers, Ann. d. Chem. 227, 341.

²⁾ Siehe A. Claus, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 45, 377.

die wir noch nicht vollkommen rein erhalten konnten, wesentlich Phenylglyoxylsäure giebt. Dadurch erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass derselbe als ein hydrirtes Benzolderivat, vielleicht als Dihydroacetophenon, zu betrachten sei. Die Keton- oder Aldehydgruppe, die er sicherlich enthält, stammt wohl von der gleichartigen Gruppe her, welche im Pseudopelletierin vorgebildet ist. Die Spaltung des Jodmethylates mit Aetzkali oder Aetzbaryt ist wahrscheinlich durch folgende Gleichung auszudrücken:



Einwirkung von Brom auf das bromwasserstoffsäure
Pseudopelletierin.

Wenn man eine wässrige Lösung von bromwasserstoffsäurem Pseudopelletierin mit Brom behandelt oder auf das trockene Salz Brom einwirken lässt, das letztgenannte Verfahren ist vorzuziehen, so erhält man eine in Wasser unlösliche, in Säuren und Alkalien lösliche Verbindung der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$.

Zu ihrer Darstellung versetzt man in einem Kölbchen das bromwasserstoffsäure Salz mit einem Ueberschuss von Brom; dabei entweichen Ströme von Bromwasserstoff und es entsteht eine harzartige, weiche Masse, die aber nach dem Verjagen des überschüssigen Halogens, und namentlich beim Aufnehmen mit schwefliger Säure, weiss wird und krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol und schliesslich aus Essigäther umkrystallisirt bildet sie lange Nadeln, die bei 207° schmelzen.

Gef. Proc.: C 43.67, H 5.42, Br 32.50, N 5.85; ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$
Proc.: C 43.90, H 4.88, Br 32.52, N 5.69.

Der neue Körper löst sich leicht in heissem Alkohol, Essigäther, Aether und nur schwer in heissem Wasser, er wird nach längerem Digeriren sowohl von Säuren als von Alkalien und auch kohlensauen Alkalien aufgenommen. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine gelbe, körnige Fällung.

Wir halten es gegenwärtig noch nicht für zweckmässig, Vermuthungen über die wahrscheinliche Constitution des Pseudopelletierins auszusprechen, obwohl die bisher beobachteten Thatsachen schon vieles darüber errathen und erkennen lassen.

Bologna, am 14. Januar 1893.

Chemisches Laboratorium der Universität.