

479. Martin Freund und F. Lutze: Zur Kenntniss des Hydrastins. XII.¹⁾

[Mittheilung aus der chemischen Abthlg. des pharmak. Instituts zu Berlin.]
(Eingegangen am 14. October.)

Hydrastinbenzyljodid, $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_7H_7J^2$.

Erhitzt man äquimoleculare Mengen von Hydrastin und Benzyljodid in alkoholischer Lösung, so ist die Vereinigung nach 20 Minuten beendet. Aus heissem Wasser scheidet sich die Verbindung als gelblichweisse, krystallinische Masse vom Schmp. 177° ab.

Analyse: Ber. Procente: C 55.9, H 4.66, N 2.33, J 21.13.

Gef. » » 55.88, » 4.60, » 2.67, » 20.90.

¹⁾ Hr. E. Schmidt hat seiner letzten Abhandlung über das Hydrastin wiederum eine Fülle persönlicher, gegen mich gerichteter Bemerkungen vorausgeschickt (Arch. d. Pharm. 1893, 542, siehe auch Arch. d. Pharm. 1890, 49 und 219). Es wird diesmal hauptsächlich der Vorwurf erhoben, dass ich in der Zusammenstellung, welche von mir kürzlich in den Ann. d. Chem. (271, 311) veröffentlicht worden ist, seine Untersuchungen absichtlich »ignorirt hätte, um mich als den alleinigen Erforscher des Hydrastins und seiner Beziehungen zum Narcotin hinzustellen«. Ich habe in der jener Abhandlung vorausgeschickten Litteraturübersicht ausdrücklich nur diejenigen Arbeiten citirt, welche bis zu dem Zeitpunkt erschienen waren, wo W. Will und ich unsere Untersuchung begannen (1885). Aber selbst wenn bis dahin die erste »Veröffentlichung« des Hrn. E. Schmidt (Tageblatt der Naturforsch.-Vers., Berlin, 1886, 421) — über deren Entstehung meine Mittheilung: »Zur Geschichte des Hydrastins, diese Berichte 23, 416 Aufschluss giebt — bereits vorgelegen hätte, würde ich dieselbe dennoch nicht erwähnt haben, weil ich eine drei Zeilen umfassende Notiz, welche keine einzige positive Angabe enthält, als eine »Veröffentlichung« nicht betrachten kann. Hr. E. Schmidt wirft mir ferner nochmals vor, dass ich nach einer damals von ihm mit W. Will getroffenen Vereinbarung überhaupt nicht berechtigt war, gewisse, das Hydrastin betreffende Untersuchungen in Angriff zu nehmen. Ich habe, nachdem Hr. W. Will die zuerst gemeinsam geführte Untersuchung in entgegenkommender Weise mir allein überlassen hatte, jenes Abkommen im Anfange sehr wohl geachtet. Als aber im Jahre 1888 eine Abhandlung (Arch. d. Pharm. 1888, 326, siehe auch diese Berichte 22, 841 Ref.) erschien, in welcher unsere grundlegenden Resultate ganz ungenügend berücksichtigt waren, und, um ein Beispiel zu geben, das Narcotin als Methoxyhydrastin angesprochen würde — ohne zu erwähnen, dass wir die Analogie der beiden Alkaloide und ihrer Spaltungsproducte bereits erkannt und auf die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2O längst ausdrücklich hingewiesen hatten — habe ich mich an das erwähnte Abkommen nicht mehr gebunden gehalten.

Freund.

²⁾ Nähere Angaben über die hier beschriebenen Verbindungen finden sich in: Beiträge zur Kenntniss des Hydrastins, F. Lutze, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Hydrastinbenzylhydroxyd, $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_7H_7OH$.

Das Jodid wurde mittels Chlorsilber in das Chlorid verwandelt, die wässrige Lösung des letzteren stark concentrirt und kalt mit Silberoxyd behandelt.

Das Filtrat schied im Vacuum Krystalle ab, die einmal aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Man gewinnt so krystallwasserhaltige Nadeln, die bei 100° trocken werden. Schmp. 194 .

Analyse: Ber. Procente: C 68.43, H 5.90.
Gef. » » 68.19, » 6.09.

Benzylhydrastin, $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6$.

Wird eine wässrige Lösung des Jodbenzylates mit überschüssiger Kalilauge einige Zeit mässig erhitzt, so scheidet sich eine gelbe, klumpige Masse ab, aus welcher sich durch Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol das Benzylhydrastin in gelben Krystallsäulen vom Schmp. 135° erhalten lässt.

Analyse: Ber. Procente: C 71.04, H 5.71.
Gef. » » 70.98, » 5.90.

Das Chlorhydrat schmilzt getrocknet bei 224° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}NO_6 \cdot HCl$.
Procente: Cl 6.97.
Gef. » » 6.56.

Das Bromhydrat schmilzt bei 228° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}NO_6 \cdot HBr$.
Procente: Br 14.44.
Gef. » » 14.67.

Das Nitrat schmilzt bei 177° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}NO_6 \cdot HNO_3$.
Procente: C 62.69, H 5.22.
Gef. » » 62.75, » 5.62.

Benzylhydrastein, $C_{28}H_{29}NO_7$.

Beim Kochen von Benzylhydrastin mit starker Kalilauge entsteht ein gelbliches Oel, welches sich allmählich in eine feste Masse verwandelt. Dieselbe besteht aus dem Kaliumsalz des Benzylhydrasteins und giebt, in Wasser gelöst, beim Neutralisiren einen weissen Niederschlag, welcher öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Farblose, an der Luft verwitternde Nadeln, welche, im Vacuum getrocknet, bei 159° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 68.43, H 5.90.
Gef. » » 68.15, » 6.04.

Benzylhydrasteinoximanhydrid, $C_{28}H_{28}N_2O_6$.

Das Benzylhydrastein bildet beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin das Chlorhydrat des Benzyl-

hydrasteinoximanhydrids. Die daraus mit Soda in Freiheit gesetzte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen, bei 135° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 68.85, H 5.74.
Gef. » » 68.62, » 5.99.

Benzyhydrastamid, $C_{28}H_{30}N_2O_6$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Hydrastinbenzyljodid mit stärkstem, wässrigem Ammoniak, so krystallisirt bei einigem Stehen das Benzyhydrastamid aus. Schmp. 116°.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 6.12, N 5.71.
Gef. » » 68.44, » 6.30, » 5.95.

Benzyhydrastimid, $C_{28}H_{28}N_2O_5$.

Die Verwandlung des Amids in das Imid kann sowohl durch gelindes Erwärmen mit Mineralsäuren, wie auch durch Erhitzen mit starkem Alkali bewerkstelligt werden. Das Benzyhydrastimid krystallisirt aus Spiritus in schwach gelben, bei 140° schmelzenden Säulen.

Analyse: Ber. Procente: C 71.18, H 5.93, N 5.93.
Gef. » » 71.04, » 6.31, » 6.00.

Der Chlorhydrat bildet Nadeln vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. für $C_{29}H_{28}N_2O_5.HCl$.

Procente: C 66.08, H 5.70.
Gef. » » 66.18, » 6.01.

Das Benzyhydrastimid vereinigt sich als tertiäre Base mit Halogenalkylen zu krystallisirten Additionsproducten, von denen das bei 230° schmelzende Jodmethylat und das bei 232° schmelzende Jodäthylat analysirt wurden¹⁾.

480. Paul Eschert und Martin Freund:

Ueber einige Derivate des 1-Amino-2,2-dimethylbutan und sein Verhalten gegen salpetrige Säure²⁾.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.

(Eingegangen am 14. October.)

Vor einiger Zeit haben Freund und Lenze³⁾ bei einem Versuch zur Herstellung des letzten, damals noch unbekanntem Amyl-

¹⁾ In Betreff der Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindungen vergl. man M. Freund, Ann. d. Chem. 271, 311.

²⁾ Auszug aus der Inaug.-Diss.: Beiträge zur Kenntniss der Linne-mann'schen Reaction, Paul Eschert, Berlin 1892.

³⁾ Diese Berichte 23, 2865 und 24, 2150.