

neten Magnesiumchromats,  $MgCrO_4 \cdot H_2O^1$ ), und — entgegen den Angaben von Atterberg — ein stabiles basisches Salz der konstanten Zusammensetzung  $BeCrO_4 \cdot 6Be(OH)_2$ .

Hrn. Prof. Dr. S. M. Tanatar danke ich für das Interesse, welches er ständig meinen Arbeiten entgegenbringt.

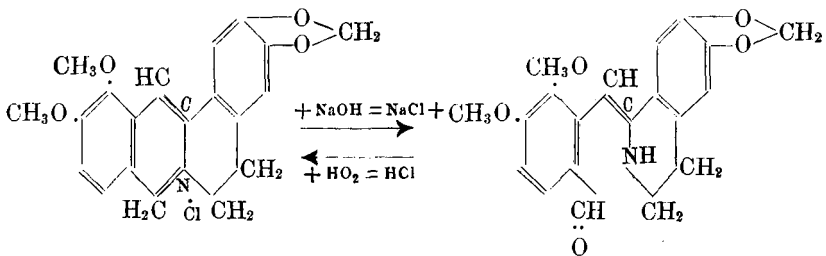
Odessa, den 7. Mai 1907. Privatlaboratorium des Verfassers.

### 354. Martin Freund und Fritz Mayer: Über Homologe des Berberins und Canadins.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 10. Mai 1907.)

Auf Grund seiner erschöpfenden Untersuchungen hat Perkin<sup>2)</sup> für das Berberin eine Formel aufgestellt, welche neuerdings von Gadamer<sup>3)</sup> modifiziert worden ist. Demzufolge sind die Berberinsalze als Isochinolin-Ammoniumverbindungen aufzufassen, welche — in derselben Weise wie beim Übergang der Kotarninsalze in Kotarnin — durch Alkali unter Öffnung des Isochinolinringes zerlegt werden. Das freie Alkaloid — von Gadamer als Berberinal bezeichnet — ist danach als Aldehyd zu betrachten, welcher mit Säuren unter Ringschließung wieder die ursprünglichen Salze zurückbildet:



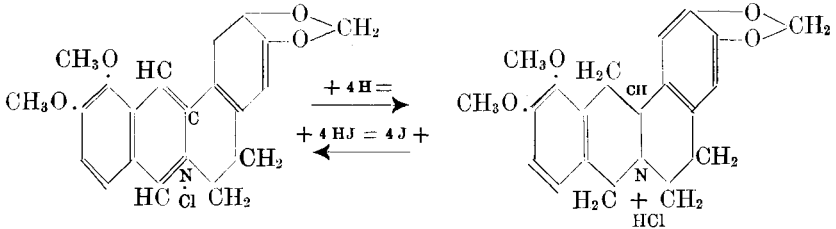
Zum Berberin, welches in der Natur sehr verbreitet ist, stehen einige andere Alkaloide in nächster Beziehung: Das Canadin, welches sich neben Hydrastin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vorfindet, ist Tetrahydroberberin und kann durch Reduktion von Berberin her-

<sup>1)</sup> Abbot, Amer. Journ. of Sciences and Arts [3] **14**, 281 und Dammer, loc. cit.

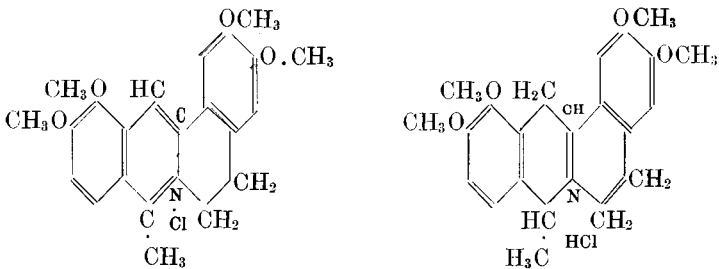
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **55**, 63; **57**, 991.

<sup>3)</sup> Ar. **239**, 657; Chem.-Ztg. **26**, 291.

gestellt werden<sup>1)</sup>. Da bei der Anlagerung von Wasserstoff an das Alkaloid ein Kohlenstoffatom asymmetrisch wird, so sind zwei optische Isomere möglich, von denen das natürliche Canadin die linksdrehende Form ist, während die rechtsdrehende Form durch Spaltung der bei der Reduktion sich bildenden Racemverbindung von Gadamer<sup>2)</sup> gewonnen werden konnte. Durch Oxydation läßt sich das Canadin in Berberin zurückverwandeln<sup>3)</sup>, so daß die Beziehungen der beiden Alkaloide durch folgende Formeln veranschaulicht werden können:



In demselben Verhältnis wie Canadin zum Berberin steht das in der Wurzel von *Corydalis cava* aufgefundene Corydalin zum Dehydrocorydalin<sup>4)</sup>:



Canadin und Berberin einerseits, Corydalin und sein Dehydroderivat andererseits unterscheiden sich demnach, wenn man von dem für den Charakter der Verbindung unwesentlichen Ersatz einer Methylendioxygruppe durch zwei Methoxyle absieht, nur durch die im Isochinolinkomplex erfolgte Substitution von Wasserstoff durch eine Methylgruppe. Die Reduktion des Berberins zum Canadin und ebenso diejenige des Dehydrocorydalins zum Corydalin kann der Theorie nach in zwei Stufen erfolgen, deren erste darin besteht, daß zunächst unter Addition von zwei Wasserstoffatomen eine Doppelbindung gelöst

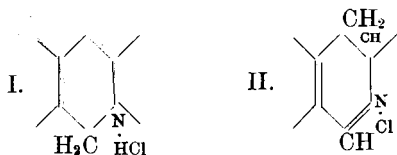
<sup>1)</sup> Schmidt, Ar. **232**, 136.

<sup>2)</sup> Ar. **239**, 658.

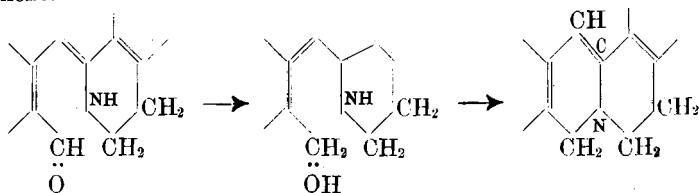
<sup>3)</sup> Schmidt, Ar. **232**, 148.

<sup>4)</sup> Schmidt und Ziegenbein, Ar. **234**, 489 ff.

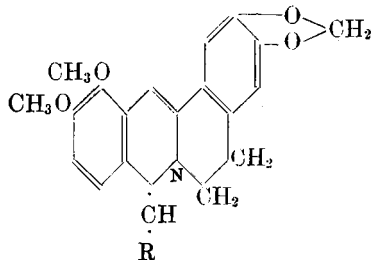
wird: Je nachdem die eine oder die andere Doppelbindung des Isochinolinkomplexes der Reduktion unterliegt, sind zwei Isomere denkbar.



In der Berberinreihe ist die erste der beiden Formen bekannt. Dieselbe ist von Gadamer<sup>1)</sup> bei der Behandlung des Berberins mit Kalilauge erhalten worden, wobei das Alkaloid der Cannizaroschen Reaktion unterliegt und das eine der dabei primär entstehenden Produkte, nämlich der Alkohol, unter Wasserabspaltung sich zum Ringe schließt:



Homologe dieses Dihydroberberins von der Formel



können, wie Freund und Beck<sup>2)</sup> vor einiger Zeit gezeigt haben, durch Einwirkung von Grignardlösungen auf freies Berberin (Berberinal) oder, einfacher, auf dessen Salze erhalten werden.

Es war nun zu erwarten, daß diese Basen bei ihrer Reduktion zwei Wasserstoffatome aufnehmen und in Homologe des Tetrahydroberberins (= Canadins) übergehen würden. In der Methylreihe haben wir<sup>3)</sup> bereits früher diesen Versuch durchgeführt und sind dabei zu einer Substanz gelangt, welche, strukturchemisch betrachtet, das genaue Analogon des Corydalins repräsentiert.

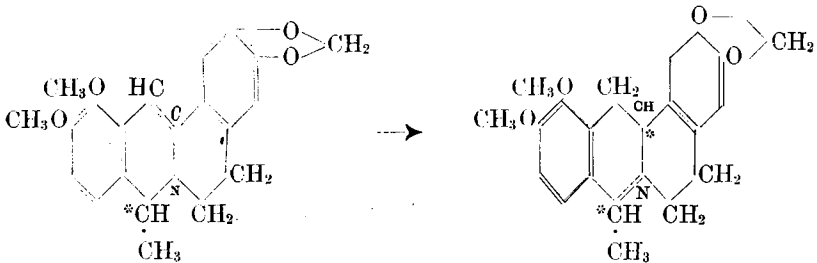
Während beim Übergang des Berberins in das bekannte Dihydroberberin kein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, weisen

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **26**, 385.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 4673 [1904].

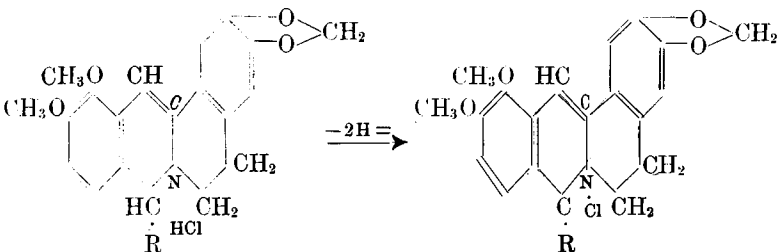
<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 2652 [1905].

die durch Grignard-Synthese erhaltenen substituierten Dihydroberberine ein solches auf, und müssen demnach in zwei optisch-aktiven Isomeren auftreten. Werden an diese Dihydroderivate noch zwei Wasserstoffatome angelagert, so wird ein weiteres Kohlenstoffatom asymmetrisch. Infolgedessen sind der Theorie nach zwei stereoisomere racemische Tetrahydrobasen möglich, von denen eine jede in zwei optisch-aktiven Formen sich zerlegen lassen müßte:



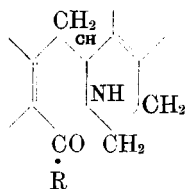
Da wir seinerzeit bei der Reduktion des Methyl-dihydroberberins nur einen der beiden theoretisch zu erwartenden Körper erhalten hatten, haben wir die Versuche noch auf einige andere Homologe, nämlich auf die Äthyl- und Propyldihydroverbindungen, ausgedehnt. Von den letzteren ausgehend, ist es uns gelungen, durch Addition von Wasserstoff zwei isomere Propyltetrahydroberberine zu gewinnen, in denen die beiden räumlich isomeren Racemformen vorliegen dürften<sup>1)</sup>. Einige Versuche zur Spaltung derselben in die optisch-aktiven Komponenten sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Verdienen diese durch Reduktion entstehenden Basen als Homologe des Canadins und nahe Verwandte des Corydalins einiges Interesse, so gilt dies nicht minder für die Substanzen, welche wir, von den Alkyldihydroberberinen ausgehend, durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen erhalten haben, und welche als Homologe des Berberins zu betrachten sind:



<sup>1)</sup> Wir haben dieselben durch die Bezeichnung  $\alpha$ -Propyltetrahydroberberin und Pseudo- $\alpha$ -Propyltetrahydroberberin unterschieden.

Wir haben nur die Salze, welche sich durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen, näher untersucht. Die denselben zugrunde liegenden Basen kommen jedenfalls, analog der Bildung des Berberinals, durch Ringaufspaltung zu Stande, so daß sie als Ketone aufzufassen sind:



Trotz mehrfacher Versuche ist es uns nicht gelungen, die Basen in analysierbarer Form zu gewinnen.

Alkaloide vom Typus des Berberins scheinen in der Natur ziemlich verbreitet zu sein, und es wäre nicht ausgeschlossen, daß die von uns gewonnenen synthetischen Produkte mit in der Natur vorkommenden Alkaloiden identisch befunden würden.

Der Firma E. Merck in Darmstadt, welche uns in freigebigster Weise mit Ausgangsmaterial unterstützt hat, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aus.

### Experimenteller Teil.

#### $\alpha$ -Methyl-tetrahydroberberin-hydrochlorid.

Man erhält diesen Körper durch Lösen des in diesen Berichten 38, 2652 [1905] beschriebenen  $\alpha$ -Methyltetrahydroberberins in Alkohol, Zusatz von verdünnter, wäßriger Salzsäure und Auskrystallisierenlassen des salzsauren Salzes. Er schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 264° unter vorherigen Erweichen und besteht aus weißen Nadeln, die in heißem Alkohol leichter, in heißem Wasser schwerer löslich sind.

0.1532 g Stbst.: 0.3610 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>Cl. Ber. C 64.70, H 6.16.

Gef. » 64.27, » 6.08.

#### $\alpha$ -Methyl-berberin-hydrojodid.

5 g  $\alpha$ -Methyldihydroberberin werden mit 5 g Jod und 160 ccm Alkohol 3 Stunden im verschlossenen Gefäß im Wasserbad erhitzt. Es entstand eine dunkle Flüssigkeit mit einem fast schwarzen Bodensatz. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde mit etwas Kaliumbicarbonat versetzt, dann wäßrige schwellige Säure zugefügt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert, wobei die Flüssigkeit all-

mählich heller wurde, während der Bodensatz sich in eine intensiv gelb gefärbte Masse verwandelte. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wird der gelbe Rückstand nochmals mit schwefliger Säure behandelt, dann abfiltriert und aus verdünntem kochendem Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält so goldgelbe, fein verfilzte Nadeln, welche, bei 110° getrocknet, bei 255—260° sich zersetzen. Wie wir später fanden, gelangt man einfacher zu der gleichen Verbindung, wenn man das  $\alpha$ -Methyldihydroberberinjodid in heißem Eisessig suspendiert und eine Lösung von etwas mehr als 2 Molekülen Brom in Eisessig zusetzt, wobei momentan Lösung und Farbumschlag nach tief braunrot eintritt: man läßt nach halbstündigem Kochen, welches von Bromwasserstoffentwicklung begleitet ist, erkalten. Es scheidet sich eine dunkelbraune Masse ab, welche beim Behandeln mit wäßriger schwefliger Säure in das oben beschriebene hellgelbe  $\alpha$ -Methylberberinhydrojodid übergeht.

0.2128 g Sbst.: 0.4115 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub>J. Ber. C 52.83, H 4.19.

Gef. » 52.73, » 4.41.

#### $\alpha$ -Methyl-berberin-nitrat.

Versetzt man die wäßrig-alkoholische Lösung des Jodids mit Silbernitrat in wäßriger Lösung und filtriert vom entstandenen Silberjodid ab, so erhält man beim Erkalten das salpetersaure Salz des  $\alpha$ -Methylberberins, welches leichter in Wasser löslich ist und bei 240—260° sich zersetzt. Es besteht aus hellgelben, feinen Nadeln. Erst nach längerem Trocknen bei 140° konnten annähernd stimmende Werte erhalten werden.

0.1541 g Sbst.: 0.3429 g CO<sub>2</sub>, 0.0787 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub>. Ber. C 61.10, H 4.85.

Gef. » 60.69, » 5.68.

#### $\alpha$ -Äthyl-dihydroberberin.

Um den oben genannten Körper darzustellen, wurde analog der von Freund und Beck<sup>1)</sup> angegebenen Methode verfahren.

4.8 g Magnesium wurden mit 31.2 g Jodäthyl in Reaktion gebracht und 18.6 g bei 110° scharf getrocknetes Berberinhydrochlorid zugegeben, wobei eine heftige Reaktion eintrat, so daß der Äther ins Sieden kam. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde von dem nur noch geringen Bodensatz abgegossen und die ätherische Lösung vorsichtig mit Wasser zersetzt, sodann nach Zusatz von Salzsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 4673 [1904].

durchgeschüttelt. Es fiel ein öliger, gelber, bald ganz erstarrender Körper aus, der abfiltriert wurde. Das ausgeschiedene Salz erwies sich als das Hydrojodid der gesuchten Base. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert die Substanz in braungelben Blättchen vom Schmp. 223°.

0.1604 g Sbst.: 0.3104 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>.HJ. Ber. C 53.55, H 4.86.

Gef. » 52.78, » 4.87.

Die Base, die schwach gelb gefärbt ist, läßt sich entweder durch Verreiben des jodwasserstoffsäuren Salzes mit Ammoniak oder durch Fällen der alkoholischen Lösung des Jodids mit Ammoniak gewinnen; sie kristallisiert aus Alkohol in Blättern und schmilzt bei 164—165°.

0.2000 g Sbst.: 0.5304 g CO<sub>2</sub>, 0.1174 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 72.33, H 6.31.

Gef. » 72.33, » 6.52.

#### α-Äthyl-tetrahydroberberin.

Die Reduktion wurde wie beim α-Methyldihydroberberin (vergl. diese Berichte 38, 2652 [1905]) vorgenommen. Es wurden 10 g α-Äthyldihydroberberin ca. 2 Stunden mit 120 ccm 30-proz. Schwefelsäure und unter Zusatz von 50 ccm Alkohol, um eine bessere Löslichkeit zu erzielen an Bleikathoden mit ca. 20 Ampère Stromstärke nach Tafel unter Kühlung mit Eis reduziert. Sodann wurde mit Soda gefällt und nach dem vollkommenen Erstarren von der in halbflüssigem Zustande sich ausscheidenden Masse abfiltriert. Ausbeute ca. 10 g Rohprodukt. Die Substanz wurde in Alkohol aufgenommen und mit verdünnter, wäßriger Salzsäure versetzt, wobei das salzsaure Salz auskristallisierte. Aus den dunkelgefärbten Mutterlaugen ließ sich noch etwas salzsaures Salz gewinnen, die Endlaugen ergaben beim Verdunsten dunkelgefärbte Schmierer. Das salzsaure Salz ist fast weiß und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in verfilzten Blättchen. Die Substanz wird bei 220° weich und schmilzt bei 245° unter Zersetzung.

0.1800 g Sbst.: 0.4336 g CO<sub>2</sub>, 0.1126 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>.HCl. Ber. C 65.43, H 6.44.

Gef. » 65.70, » 6.44.

Die Base läßt sich durch Fällen der alkoholisch-wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak erhalten und wird aus Alkohol umkristallisiert. Sie bildet kleine Blättchen oder Säulen und schmilzt bei 151—152°.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 71.93, H 6.81.

Gef. » 72.41, » 7.05.

#### α-Äthyl-berberin-hydrojodid.

3 g α-Äthyldihydroberberin, 3 g Jod und 160 ccm Alkohol wurden im Druckgefäß erhitzt und dann die schwarze Lösung mit dem Boden-

satz wie bei der Gewinnung des  $\alpha$ -Methylberberinhydrojodids mit Natriumbicarbonat und schwefliger Säure behandelt. Auch durch die früher beschriebene Oxydation mit Brom in Eisessig erhält man den gewünschten Körper. Man gewinnt feine, goldgelbe Nadeln, die zweimal aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Das  $\alpha$ -Äthylberberinhydrojodid zersetzt sich bei 248° unter vorheriger Dunkelfärbung bei 230°.

0.2188 g Sbst.: 0.4306 g CO<sub>2</sub>, 0.0958 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub>J. Ber. C 53.77, H 4.48.

Gef. » 56.67, » 4.86.

Versetzt man die alkoholisch-wäßrige Lösung des Hydrojodids mit Alkali, so scheidet sich die Base im amorphen Zustande dunkelbraun gefärbt ab. Sie ist in Benzol, Äther und Alkohol leicht löslich und konnte daraus nicht krystallisiert erhalten werden. Versuche, ihren Ketoncharakter durch Kondensation mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin darzutun, blieben ergebnislos.

#### $\alpha$ -Äthyl-berberin-nitrat.

Das Nitrat läßt sich, wie beim Methylkörper beschrieben, darstellen und wird in gelben Nadeln, deren Zersetzung bei 240° beginnt, erhalten. Es ist in Wasser leichter löslich als das Hydrojodid.

0.1772 g Sbst.: 0.4022 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub>. Ber. C 61.97, H 5.16.

Gef. » 61.90, » 5.41.

#### $\alpha$ -Propyl-dihydroberberin.

4.8 g Magnesium wurden mit 34 g Propyljodid und der entsprechenden Menge Äther zur Reaktion gebracht und 4 Stdn. gekocht, sodann wurden 18.6 g Berberinchlorid, das scharf getrocknet und in viel Äther suspendiert war, zugegeben, wobei eine ziemlich starke Reaktion eintrat. Nachdem noch 3 Stdn. gekocht und nur noch ein geringer Bodensatz vorhanden war, wurde abgossen und mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Das Jodid des  $\alpha$ -Propyl-dihydroberberins fiel aus; es war sehr schmierig, erstarrte jedoch nach und nach zu einem braungelben Pulver. Das Salz krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättern oder Warzen. Schmelzpunkt unter vorherigem Erweichen 207°.

0.2244 g Sbst.: 0.4442 g CO<sub>2</sub>, 0.1071 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>.HJ. Ber. C 54.43, H 5.13.

Gef. » 53.87, » 5.29.

Die Base läßt sich durch Lösen des Jodids in Alkohol und Ausfällen mit Ammoniak darstellen. Sie krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, die sich warzenförmig gruppieren und ist von gelber Farbe. Schmp. 132°.

0.1625 g Sbst.: 0.4294 g CO<sub>2</sub>, 0.1059 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 72.82, H 6.59.

Gef. » 72.07, » 7.24.



*α*-Propyl-tetrahydroberberin.

Die Reduktion wurde wie in der Methylreihe durchgeführt, wobei es sich als zweckmäßig empfiehlt, die Base zu der aus Alkohol und Schwefelsäure bestehenden Kathodenflüssigkeit erst allmählich zuzufügen. Im Verlauf der Reduktion schied sich soviel Sulfat der reduzierten Base aus, daß starkes Schäumen eintrat und der Fortgang der Reduktion sich verzögerte. Der Endpunkt der Reduktion läßt sich daran erkennen, daß die anfänglich dunkel gefärbte Kathodenflüssigkeit fast farblos wird. Man verdünnt alsdaun, ohne zu filtrieren, mit Wasser und übersättigt mit fester Soda.

Vorversuche ließen erkennen, daß der so gewonnene Niederschlag nicht einheitlich ist. Zur Trennung wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Eine größere Menge Rohprodukt wurde zuerst mit Wasser versetzt, dann tropfenweise unter schwachem Erwärmen mäßig verdünnte Salpetersäure zugefügt, wobei das Basengemisch in das Nitrat überging. Das Nitrat bildet eine hellbraune Krystallmasse. Es wird mit einer zur vollkommenen Lösung ungenügenden Menge Alkohol aufgeköcht und heiß filtriert. Der Rückstand (A) enthält nun die Hauptmenge des unten beschriebenen *pseudo-α*-Propyl-tetrahydroberberins. Das Filtrat, die heiße alkoholische Lösung, scheidet beim Erkalten das noch unreine Nitrat des *α*-Propyltetrahydroberberins aus. Nach dem Filtrieren wird dasselbe in heißem Alkohol gerade gelöst und mit wäßrigem Ammoniak versetzt, wobei sich die Base abscheidet. Sie schmilzt noch unscharf bei 110—120°. Zur Reinigung wird sie mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol aufgeköcht, wobei ein schwerer löslicher Anteil — ein Gemisch von *α*-Propyltetrahydroberberin und der Pseudobase — zurückbleibt. Das heiße Filtrat scheidet beim Erkalten Krystalle aus, die mehrfach in der gleichen Weise behandelt werden. Schließlich bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 111—114°. Die Base ist von schwach grügelber Fluorescenz und krystallisiert in flachen Säulen.

0.1759 g Subst.: 0.4706 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 72.44, H 7.09.  
 Gef. » 72.97, » 7.23.

*pseudo-α*-Propyl-tetrahydroberberin.

Der zurückgebliebene, schwer lösliche Anteil A wurde mit viel kochendem Alkohol gelöst und mit Ammoniak in die Base verwandelt, letztere zweimal aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Sie besteht aus rein weißen, flachen Tafeln und schmilzt bei 177—179° scharf.

0.2265 g Subst.: 0.6055 g CO<sub>2</sub>, 0.1459 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 72.44, H 7.09.  
 Gef. » 72.91, » 7.16.

Zur Trennung der beiden Isomeren in Bild- und Spiegelbildform wurden je 0.41 g des betreffenden *α*-Propyltetrahydroberberinchlorids, das zu diesem Zwecke dargestellt wurde, mit Alkohol und Wasser in Lösung gebracht und mit 0.164 g in wäßriger Lösung befindlichem *o*-bromcampfersulfosaurem Am-

monium versetzt. Es schieden sich Öltröpfchen ab, die nach dem Abgießen mit Wasser und Ammoniak behandelt wurden. Die abgeschiedene Base wurde in Chloroform oder Äther aufgenommen. Eine Drehung der Polarisationssebene des Lichtes konnte jedoch in keinem Falle beobachtet werden.

Die Salze beider Verbindungen sind rein weiß, diejenigen des *pseudo*- $\alpha$ -Propyltetrahydroberberins sind etwas schwerer löslich wie die des  $\alpha$ -Propyltetrahydroberberins.

Die Nitrate entstehen, wenn man die Basen mit etwas Alkohol und der entsprechenden Menge verdünnter Salpetersäure in Lösung bringt. Sie krystallisieren dann allmählich aus.

$\alpha$ -Propyl-tetrahydroberberin-nitrat; weiße Nadeln, löslich in heißem verdünntem Alkohol. Zersetzungspunkt 203—212°.

*pseudo*- $\alpha$ -Propyl-tetrahydroberberin-nitrat; weiße kleine Warzen, schwerer in heißem verdünntem Alkohol löslich. Zersetzungspunkt 200°.

Die Chloride entstehen, wenn man die Basen in etwas Alkohol und verdünnter Salzsäure in Lösung bringt. Sie krystallisieren dann beim Erkalten aus.

$\alpha$ -Propyl-tetrahydroberberin-chlorhydrat; weiße Nadeln, leicht löslich in heißem, verdünntem Alkohol. Zersetzungspunkt 230—240°.

*pseudo*-Propyl-tetrahydroberberin-chlorhydrat; rechteckige Blättchen, etwas schwerer löslich in heißem, verdünntem Alkohol. Zersetzungspunkt etwa 245°.

### $\alpha$ -Propyl-berberin.

Merkwürdigerweise gelang die Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung nicht. Wir lösten deshalb etwa 3.5 g Propyldihydroberberinhydrojodid in Eisessig und gaben eine Eisessiglösung von 1.6 g Brom zu, erhitzen 30 Minuten zum Sieden und ließen auskrystallisieren. Die ausgeschiedene dunkelrote Masse wurde mit schwelliger Säure gekocht und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das  $\alpha$ -Propylberberinhydrojodid besteht aus goldgelben Nadeln, die sich bei 230° bräunen, bei 240° sintern und bei 246° sich zersetzen.

0.2052 g Sbst.: 0.4117 g CO<sub>2</sub>, 0.0977 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>J. Ber. C 54.62, H 4.75.

Gef. » 54.72, » 5.29.

### Physiologische Untersuchung.

Hr. Geheimrat Prof. Dr. Hans Meyer-Wien, welcher bereits das Corydalin einer physiologischen Untersuchung unterzogen hat, besaß die Güte, auch das  $\alpha$ -Methyl-tetrahydroberberin-hydrochlorid zu prüfen. Er teilt uns mit, daß weder bei Kalt- noch Warmblütern bemerkenswerte Wirkungen festgestellt wurden; er bezeichnet es als direkt indifferent.

Hr. Prof. Dr. Heintz-Erlangen hat sowohl das  $\alpha$ -Methyltetrahydroberberinhydrochlorid wie auch das  $\alpha$ -Methyldihydroberberinhydrochlorid untersucht, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken. Er berichtet:

**$\alpha$ -Methyl-tetrahydroberberin-hydrochlorid.**

In Wasser wenig löslich. Ist offenbar wegen dieser Schwerlöslichkeit ohne ausgeprägte physiologische Wirkungen; 0.25 g, einem Kaninchen in den Magen gegeben, erwiesen sich als wirkungslos. Wirkungen auf die Gefäße waren nicht zu konstatieren. Lokal wirkt die Substanz wenig reizend, etwas die Sensibilität herabsetzend.

**Äthyl-dihydroberberin-hydrochlorid.**

Die Substanz hat ausgeprägte lokalschädigende Wirkungen; 0.1-prozentige Lösung tötet einzellige Lebewesen rasch ab, bringt Muskeln zur Erstarrung, lähmt weiße Blutkörperchen usw. Wird das Krystallpulver ins Auge eingestäubt, so erzeugt es sofort Verätzung; auch noch in 2-prozentiger Lösung erzeugt es Trübung der Cornea. (Auch andere lebende Gewebe macht 2-prozentige Lösung trübe, undurchsichtig.) Am Frosch erzeugt es keine ausgesprochene resorptive Wirkungen, ebenso auch nicht beim Warmblüter. Es wurde speziell die Wirkung auf das Gefäßsystem (im Blutdruckversuch) untersucht. Das Äthyldihydroberberinhydrochlorid erzeugt, zu 0.01—0.025—0.05 direkt in das Gefäßsystem injiziert, ausgesprochene Pulsbeschleunigung und Atmungsbeschleunigung — wie das Hydrastinin und Cotarnin in ähnlicher Weise tun —, aber es kommt nicht, wie bei diesen, zu Blutdrucksteigerung durch Gefäßverengung. Das Präparat kommt also als gefäßverengendes, blutstillendes Mittel nicht in Betracht, abgesehen davon, daß es auch wegen seiner lokalschädigenden Wirkung zu praktischer Verwendung nicht geeignet wäre.

**355. A. Werner: Zur Kenntnis der Rutheniumammoniakverbindungen.**

**Beitrag III zur Theorie der Hydrolyse.**

(Eingegangen am 16. Mai 1907.)

Die ersten Beobachtungen über ammoniakalische Rutheniumverbindungen verdanken wir C. Claus<sup>1)</sup>, der durch Einwirkung von Ammoniak auf das rote Ammoniumrutheniumchlorid, dem er die Formel  $[\text{RuCl}_6](\text{NH}_4)_2$  zuschrieb, ein Rutheniumammoniakchlorid erhielt, welches er als  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  formulierte. A. Joly hat vor einigen Jahren gezeigt<sup>2)</sup>, daß das rote Ammoniumrutheniumchlorid eine ganz andere

<sup>1)</sup> N. Petersb. akad. Bull. 1, 122; 4, 455.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 107, 994 [1888].