

Über Veratrin

von

Dr. Sigmund Stransky.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1890.)

Vor mehreren Jahren begann ich, unterstützt durch den freundlichen Rath Dr. Weidel's, eine Arbeit über Veratrin, deren Beendigung mir damals leider nicht möglich war; die wenigen gewonnenen Resultate gedachte ich, da ich die Untersuchungen bei späterer Gelegenheit fortzusetzen beabsichtigte, erst nach Erhalt weiterer Daten zu veröffentlichen. Indess hat nun, wie dem Septemberhefte der Berliner Berichte¹ zu entnehmen ist, F. B. Ahrens die Erforschung des genannten Alkaloids, welche seit Bosetti's Studien² so ziemlich stagnirte, wieder aufgenommen, und da ich kaum so bald in die Lage kommen dürfte, in dieser Richtung weiter zu arbeiten, so will ich vorläufig als Beitrag zu den Untersuchungen über Veratrin die Beobachtungen mittheilen, welche ich bei meinen Versuchen zu machen Gelegenheit hatte.

Die Reindarstellung des von Merck-Darmstadt bezogenen Veratrin gelang nach der Methode von Schmidt und Köppen.³ Über die Löslichkeitsverhältnisse notirte ich Folgendes: Das Alkaloid ist sehr leicht löslich in Xylol und Glycerin beim Erwärmen, in Anilin schon in der Kälte, ebenso in Schwefelkohlenstoff, Essigäther, zerfliesslich in Aceton, Chloroform, Amylalkohol; schwer löslich ist es in Petroläther bei anhaltendem Erwärmen, in der Kälte scheidet es sich wieder aus.

Nach Bosetti ist das käufliche Veratrin ein Gemenge des wasserunlöslichen, krystallisirbaren Veratrin und des wasser-

¹ XXIII, 13, S. 2700 ff.

Halle 1882, oder Arch. f. Pharm. 1883, S. 81 ff.

³ Annalen 185, S. 224 ff.

löslichen Veratridins, welches aus saurer Lösung durch Ammoniak gefällt wird; ersteres wird durch Alkalien in Cevidin und Angelicasäure gespalten, das zweite zerfällt in Veratroin und Veratrum-säure. Ich erhielt durch Kochen des käuflichen Veratrins mit alkoholischer Lösung von Kalioxydhydrat das Basengemenge von Cevidin und Veratroin und die beiden genannten Säuren; aus der Flüssigkeit, welche nach Abscheidung der Basen mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, krystallisirte zuerst die Veratrum-säure aus, welche ich aus siedendem Wasser umkrystallisirte; dieselbe wurde durch den Schmelzpunkt ($179\cdot5^{\circ}$ C.) und durch eine Verbrennung identificirt.

0·2616 g Substanz gaben 0·5552 Kohlensäure und 0·1272 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C	59·272%	59·341%
H	5·403	5·494

Die Mutterlauge wurde mit überhitztem Wasserdampf destillirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt; Hierauf wurde zur Trockene eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) versetzt, worauf sich ein Öl abschied; dieses wurde destillirt, das Destillat mittelst Kalklösung neutralisirt, der Kalküberschuss durch Einleitung von Kohlensäure gefällt und abfiltrirt; die Lösung wurde dann eingedampft und der Krystallisation überlassen; eine Verbrennung und eine Kalkbestimmung bestätigen den Erhalt von angelica-saurem Kalk.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_5H_7O_2)_2$
Ca	17·09%	16·80%

Das Basengemenge, welches ein hellgelbes Harz darstellt, lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

0·2435 Substanz gaben 0·5665 Kohlensäure und 0·1915 Wasser.

Gefunden		Bosetti	
C	63·45 ⁰ / ₁₀	C	63·1 ⁰ / ₁₀
H	8·73	H	8·5

Ich unterwarf die Basen einer Destillation mit in Wasser gelöstem Ätzkali, welchen Versuch ich in einer Silberretorte ausführte; es destillirte mit Wasser ein gelbes Öl über, welches einen intensiven Geruch nach Homologen des Pyridins besass; dieses wurde mit Salzsäure angesäuert (tiefviolette Färbung nach längerem Stehen: pyrrolroth?), zur Trockene eingedampft (Entwicklung von Chlorpyridindämpfen), mit heissem Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit filtrirt; hierauf wurde Kalilauge zugesetzt, wobei der geschilderte Geruch wieder deutlich auftrat, dann mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt; die gewonnene Base wurde in das Platindoppelsalz verwandelt, welches sich aus siedendem Wasser in sehr schönen rubinrothen Rhomboëdern umkrystallisiren liess; dasselbe wurde als Monomethylaminchloroplatinat bestimmt.

Gefunden		Berechnet	
Pt	41·60 ⁰ / ₁₀	Pt	41·56 ⁰ / ₁₀
Cl	44·53	Cl	44·94

Folgend die Krystallmessung, welche Herr Ed. Palla auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, wofür ihm nachträglich mein Dank gebührt:

„Die hier auftretende Form ist die Combination der Basis mit einem Rhomboëder, das mit dem von Lüdecke (Groth's Zeitschr. f. Kr., IV. Bd., S. 325) beobachteten Rhomboëdern nicht identisch ist, sich aber auf dessen (03 $\bar{3}$ 1) zurückführen lässt.

Gemessen	
(03 $\bar{3}$ 1) (0001)	= 70° 40'
(03 $\bar{3}$ 1) ($\bar{3}$ 301)	= 70° 27'

Lüdecke gibt l. c. (0001) (02 $\bar{2}$ 1) = 61° 6', daraus folgt für (0001) (03 $\bar{3}$ 1) = 69° 47'.

Spaltbar nach der Basis, in Übereinstimmung mit Lüdecke.

Des weiteren führte ich folgende Versuche aus: eine Destillation des Veratrins mit Zinkstaub; dieselbe gab als Product ein

braunes Öl mit intensiv aromatischem Geruch; es wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde im Wasserstoffstrom getrocknet, dann abdestillirt; das resultirende gelblichbraune Öl zeigte Unlöslichkeit in Kalilauge und einen Geruch nach Veratrol, ohne dessen Reactionen aufzuweisen. Die Lösung, welche die an die Salzsäure gebundenen stickstoffhaltigen Substanzen enthielt, wurde eingedampft und mit Kalilauge versetzt; hiebei entwickelte sich ein unverkennbarer Geruch nach Homologen des Pyridins.

Die Oxydation des Veratrin mit Kaliumpermanganat lieferte Spuren von Oxalsäure. Ein Acetylirungsversuch ergab eine in Äther unlösliche, in Alkohol lösliche, stark fluorescirende Schmiere, aus welcher sich kein einheitlicher Körper isoliren liess.

Die Behandlung des aus Veratrin nach Abspaltung der Angelica und Veratrumsäure erhaltenen Basengemenges mit Salzsäure oder mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre ergab kein positives Resultat.
