

Die Verbindung wird dadurch vollständig vom Ueberschuss des Anhydrits getrennt. Sie bläht sich dabei etwas auf und bildet schliesslich glänzende, gelbliche Blättchen.

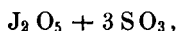
Die Eigenschaften der Verbindung betreffend, so verträgt sie noch eine Temperatur von ca. 60°, entlässt bei höherem Wärmegrade Schwefelsäureanhydrit, hält aber einen gewissen Theil so hartnäckig zurück, dass davon noch bei 100° ein Residuum verbleibt. Sie ist nicht unzersetzt schmelzbar, löst sich nur sehr wenig in heissem Anhydrit, was bei der analogen Phosphorsäureverbindung mehr der Fall war.

Die Zusammensetzung der Verbindung lässt sich durch den oben beschriebenen synthetischen Weg ermitteln, und hat derselbe den grossen Vorzug, dass er die Herausnahme der höchst zersetzlichen Substanz aus den Röhren vermeidet.

Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Jodsäure	Verbindung	Jodsäure in Procenten
0.7815	1.342	58.23
0.6945	1.190	58.36

Diese Data führen zu der Formel



welche erfordert

J_2O_5	58.03 pCt.
SO_3	41.97. »

21. M. Freund und W. Will: Zur Kenntniss des Hydrastins.

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 22. November 1886.)

In unserer letzten Notiz¹⁾ hatten wir auf die nahe Verwandtschaft zwischen Narcotin und Hydrastin hingewiesen und mitgetheilt, dass ebenso wie dass erstere in Opiansäure und Cotarnin gespalten wird, sich das letztere unter dem Einflusse der verdünnten Salpetersäure in Opiansäure und einen neuen, stickstoffhaltigen, dem Cotarnin sehr ähnlichen Körper zerlegt.

Derselbe ist inzwischen eingehend untersucht worden, und es soll hier gleich vorausgeschickt werden, dass durch genaue Analysen für diese Base, welche wir mit dem Namen »Hydrastinin« bezeichnen

¹⁾ M. Freund und W. Will, diese Berichte XIX, 2707.

wollen, die Formel $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$ ermittelt worden ist. Es unterscheidet sich demnach

das Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$

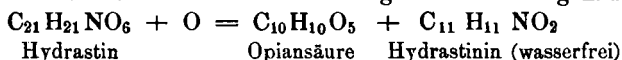
von dem Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$

durch einen Mindergehalt von CH_2O .

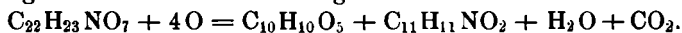
Bekanntlich entsteht dieser letzt erwähnte Körper beim Behandeln des Narcotins mit oxydirenden Agentien nach folgender einfacher Gleichung



Wenn nun die Spaltung der beiden Alkaloide in ganz analoger Weise von statten geht, dann muss auch das Hydrastin in seiner Zusammensetzung vom Narcotin um $\text{>CH}_2\text{O<}$ differiren; es käme dem ersteren alsdann nicht mehr die von Mahla¹⁾ ermittelte Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ zu, dasselbe müsste vielmehr die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$ besitzen, und die bei der Zerlegung sich vollziehende Reaction würde somit ihren Ausdruck in folgender Gleichung finden:



Ist hingegen die alte Formel die richtige, so musste bei der Zersetzung noch 1 Mol. Kohlensäure gebildet werden:



Arbeitet man nun mit hinreichend verdünnter Salpetersäure und steigert man die Temperatur nicht über 50—60°, so entwickelt sich keine Spur von Kohlensäure und aus der erkalteten Flüssigkeit lässt sich durch Uebersättigen mit Kalihydrat fast die theoretische Menge der Base abscheiden.

Spricht nun auch dieses Verhalten gegen die alte Formel, so war doch hierdurch die Frage nach der Zusammensetzung des Hydrastins noch nicht entschieden und nur auf Grund genauer Elementaranalysen liess sich ein endgültiges Urtheil fällen.

Das Hydrastin ist zuerst von Mahla²⁾ analysirt worden, welcher auf Grund der gefundenen Werthe die Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ für dasselbe aufgestellt hat.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{22}H_{23}NO_6$
C	66.69	66.38	66.5 pCt.
H	6.01	5.69	5.8 „

Später hat Power³⁾ das Hydrastin sowie einige seiner Verbindungen untersucht und für die freie Base folgende Zahlen ermittelt:

¹⁾ Sill. Amer. Journ. (2) XXXVI, 57.

²⁾ Sill. Amer. Journ. (2) XXXVI, 57.

³⁾ Arch. d. Pharm. 1884, pag. 910.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6$
C	66.69	66.5 pCt.
H	5.61	5.8 »

Als wir bei der Extraction der Wurzel von *Hydrastis canadensis* einen Körper erhalten hatten, der, seinen äusseren Eigenschaften nach zu urtheilen, das schon bekannte Hydrastin sein musste, haben auch wir, um ihn zu identifiziren, eine Analyse ausgeführt. Die angewandte Substanz, welche schön krystallisirt, aber nicht weiss, sondern gelbbraun gefärbt war, enthielt:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6$
C	66.21	66.5 pCt.
H	6.01	5.8 »

Schon damals hegten wir einige Zweifel an der Richtigkeit der alten Formel und bemerkten deshalb nur, dass die Ergebnisse unserer Analyse dieselbe zu bestätigen »scheine«.

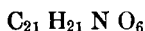
Wir haben nunmehr eine grössere Quantität von Hydrastin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol sorgfältig gereinigt, und mit der bei 100° getrockneten, beinahe rein weissen Substanz eine Reihe von Analysen gemacht.

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V. für $C_{21}H_{21}NO_6$	für $C_{22}H_{23}NO_6$
C	65.87	65.64	65.75	65.82	65.23	65.80 66.5 pCt.
H	5.86	5.79	6.12	5.94	5.92	5.48 5.8 »

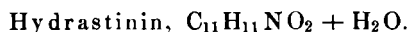
Es ist fernerhin das Platindoppelsalz einer Elementaranalyse unterzogen worden, die zu folgenden Ergebnissen führte:

	Gefunden	Berechnet
	für $(C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HCl)_2PtCl_4$	für $(C_{22}H_{23}NO_6 \cdot HCl)_2PtCl_4$
C	43.02	42.87 43.86 pCt.
H	3.72	3.74 3.98 »

Aus diesen Zahlen ergibt es sich, dass dem Hydrastin in der That die Formel



anstatt der von Mahla aufgestellten $C_{22}H_{23}NO_6$ zukommt. Die detaillirte Untersuchung der Base und ihrer Salze hat, laut brieflicher Mittheilung Prof. Schmidt in Marburg in Arbeit genommen, weshalb wir darauf nicht weiter eingegangen sind.



Die Darstellungsweise dieser Base ist bereits näher beschrieben worden; hat man ein nicht ganz reines Hydrastin in Anwendung gebracht oder die Temperatur zu hoch gesteigert, so ist der beim Uebersättigen mit Kalihydrat entstehende Niederschlag etwas bräunlich gefärbt. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und Wiederfällen des Filtrats wird aber ein rein weisses Pro-

duct erhalten. Aus Benzol sowohl wie aus Essigäther scheiden sich gut ausgebildete, grosse Krystalle ab; jedoch wird stets ein Theil der Base beim Auflösen in diesen Lösungsmitteln zersetzt. Petroleumäther, aus welchem die Verbindung in Nadeln anschiesst, sowie absoluter, siedender Aether, der beim Erkalten die Base in kleinen, glänzenden Krystallen absetzt, rufen eine derartige Zersetzung nicht hervor.

In ganz reinem Zustande ist der Körper vollkommen weiss und schmilzt im Röhrchen bei 116—117°; erhitzt man ihn aber einige Zeit in einem Schälchen auf 100°, so erweicht er bald und schmilzt zu einer zähen, braungefärbten Flüssigkeit.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Werthe:

	Gefunden			Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$
	I.	II.	III.	
C	63.99	—	63.82	63.77 pCt.
H	6.73	—	6.53	6.28 „
N	—	6.92	—	6.76 „

Die Base enthält ähnlich wie das Cotarnin 1 Mol. Wasser so fest gebunden, dass sie es beim Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln nicht abgibt; die Salze enthalten jedoch dasselbe nicht.

Aus der Lösung in verdünnter Säure wird die Base durch Kali- und Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak oder Natriumcarbonat gefällt. Aus kaltem Wasser, in welchem dieselbe etwas löslich ist, scheidet sie sich nach längerem Stehen in kleinen, weissen Krystallen ab; Kalilauge bringt in einer solchen, wässrigen Lösung, die einen intensiv bitteren Geschmack besitzt und stark alkalisch reagirt, sofort einen weissen Niederschlag hervor.

Mit den Halogenwasserstoffsäuren sowohl, wie mit Schwefel-, Phosphor- und Oxalsäure bildet die Base leicht lösliche Salze; etwas schwerer löslich hingegen sind die Verbindungen mit Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, welche beim Vermischen der Blutlaugensalze mit der salzsauren Lösung sich in Krystallen abscheiden. Das Kaliumferricyanid liefert hierbei feine rothbraune Nadeln, die aus heissem Wasser in prachtvollen, zolllangen Krystallen sich absondern und, über Schwefelsäure getrocknet, unter Wasserabgabe gelbbraun werden. Charakteristisch für das Hydrastinin ist besonders das doppelt-chromsaure Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und auch aus unreinen Lösungen der Base sich bald abscheidet.

Platinchlorid, sowie Goldchlorid bringen in concentrirten, chlorwasserstoffsäuren Lösungen dichte, gelbe Niederschläge hervor, in verdünnten entstehen die Doppelsalze in schön krystallisirtem Zustande.

Salzsaures Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2HCl$.

Uebergiesst man etwas Hydrastinin mit concentrirter Salzsäure, so löst sich dasselbe unter starker Wärmeentwicklung darin auf. Man engt die entstandene Lösung hierauf so weit ein, dass beim Erkalten sich eine feste Krystallmasse bildet. Löst man dieselbe nun in wenig Alkohol, welchem man Aether bis zur Trübung hinzusetzt, so geseht die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem Brei schwach gefärbter Nadeln, die, in vacuo getrocknet, bei 100° kein Wasser verlieren und gegen 212° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt schwache Fluorescenz, besitzt, wie die freie Base, einen sehr bitteren Geschmack und ist optisch inactiv. Bei der Analyse wurde folgender Chlorgehalt ermittelt:

Gefunden		Berechnet f. $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
Cl	15.2	15.73 pCt.

Saures schwefelsaures Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot H_2SO_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Base in verdünnter Schwefelsäure, dampft beinahe bis zur Trockne ein und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Beim Erkalten desselben scheiden sich prachtvolle, gelbgefärbte Krystalle ab, die eine schöne, grüne Fluorescenz zeigen und bei etwa 216° sich zersetzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Gefunden	I.	II.	Ber. f. $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot H_2SO_4$
H_2SO_4	34.8	34.2	34.11 pCt.

Zweifach chromsaures Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2H_2Cr_2O_7$.

Versetzt man eine Lösung der salzsauren Base mit Kaliumbichromat, so entsteht sofort ein gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt aus feinen goldgelben Nadeln besteht. Dieselben färben sich beim Erhitzen dunkel und zersetzen sich bei 175° unter heftiger Gasentwicklung. Das Salz ist wasserfrei; sein Chromgehalt wurde durch Verglühen bestimmt, wobei trotz aller Vorsicht durch die plötzliche Zersetzung der Substanz ein kleiner Verlust entstand. Es wurde

Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot H_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3	25.05	25.60 pCt.

Jodmethylat des Hydrastinins, $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot CH_3J$.

Digerirt man die Base einige Zeit mit Jodmethyl, so liefert der beim Verdunsten des Ueberschusses erhaltene Rückstand, aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, feine, gelbliche glasglänzende Nadeln. Eine Jodbestimmung führte zu folgendem Ergebnisse.

Gefunden		Ber. f. $C_{11}H_{11}NO_2J$
J	38.1	38.4 pCt.

Platindoppelsalz des Hydrastinins, $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$.

In unserer ersten Mittheilung ist durch ein Versehen der Platingehalt zu 28.88 pCt. angegeben, während wir einen solchen von 24.88 pCt. gefunden hatten. Wir haben unterdessen ein vollkommen reines Präparat der Base in die Platinverbindung verwandelt und dieselbe analysirt.

	I.	II.	Schmidt fand ¹⁾	Ber. f. $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$
Pt	24.88	24.6	24.55	24.7 pCt.

Hydrohydrastinin.

Das Hydrastinin lässt sich mit grosser Leichtigkeit hydriren. Trägt man in die überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung desselben Zinkgranalien ein, so bemerkt man schon nach wenigen Stunden weisse Flocken, welche das chlorwasserstoffsäure Salz der neuen Base vorstellen. Nach 20 bis 30 Stunden ist die Reaction vollendet; man erwärmt das Produkt zur Lösung jener Flocken, trägt das Filtrat in einen Ueberschuss von Kalilauge ein, welche das Zink löst, und schützt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein Oel, welches sehr bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Zur Reinigung des erhaltenen Körpers benützt man seine Eigenschaft mit den Halogenwasserstoffsäuren schwer lösliche Salze zu bilden. Man behandelt die Base am besten mit heisser, verdünnter Bromwasserstoffsäure, krystallisirt das aus dem Filtrat beim Erkalten sich abscheidende Salz wenn nötig noch einmal um, und erhält durch Zersetzen desselben mit Alkali und Ausschütteln mit Aether nun die Verbindung als völlig weisse Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 66° liegt.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
C	68.41	69.0 pCt.
H	7.10	6.8 „

Die hydrierte Base ist in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Aceton so leicht löslich, dass diese Solventien zur Reinigung nicht verwendet werden können. In alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure behandelt giebt sie ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz; Ihre Lösung in Salzsäure wird durch Platinchlorid gefällt.

Analysirt wurde:

1. Salzsäures Hydrohydrastinin. Eine Lösung der hydrierten Base in Salzsäure scheidet nach einigem Stehen das Chlorhydrat als feines, weisses Krystallpulver ab. Dasselbe enthält:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{HCl}$
Cl	15.47	15.6

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1886.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt auf Zusatz von Brom- und Jodammonium nach kurzer Zeit Krystalle der entsprechenden Verbindungen.

2. Bromwasserstoffsäures Hydrohydrastinin; dasselbe wird am einfachsten erhalten durch Digestion der Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen, zu Rosetten vereinigten, weissen Nadeln. Dieselben enthalten:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HBr$
Br	28.9	29.08	29.4
C	—	48.03	48.5 pCt.
H	—	5.05	5.14 »

Hydrastinsäure, $C_8H_7NO_4$.

Wird Hydrastin mit verdünnter Salpetersäure so lange am Rückflusskühler gekocht, bis das Product auf Zusatz von Kalilauge keine Fällung, sondern nur eine braune Färbung giebt — was nach 3 bis 4 Stunden gewöhnlich der Fall ist, — so scheiden sich, wenn man die erhaltene Flüssigkeit mit Alkohol versetzt und Aether bis zur Trübung hinzufügt, Krystalle ab. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie schmelzen constant bei 232° und zersetzen sich bei dieser Temperatur unter Gasentwicklung. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche zu folgenden Werthen führten:

	I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_7NO_4$
C	53.05	53.26	52.89	53.04 pCt.
H	3.9	4.13	4.27	3.86 »

Der Körper besitzt demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Apophyllensäure und zeigt auch in seinem Verhalten gewisse Aehnlichkeit mit derselben. Die Apophyllensäure schmilzt jedoch nach den Angaben von Gerichten¹⁾ 10° höher. Ob hier Identität oder Isomerie vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Das Silbersalz erhält man aus der Säure indem man dieselbe mit Ammoniak genau neutralisirt und Silbernitrat hinzufügt. Es krystallisirt in gut ausgebildeten Nadeln, deren Silbergehalt durch Verglühen bestimmt wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6NO_4 Ag$
Ag	37.6	37.5 pCt.

Wir gedenken die durch Spaltung des Hydrastins entstehende Base — das Hydrastinin — auch weiterhin zu studiren, um vielleicht die Beziehungen, in welchen dieselbe zum Cotarnin steht, zu ermitteln.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1635.

Nachschrift.

Während des Durchlesens der Correctur dieser Zeilen kommt uns mit dem Decemberheft des »Recueil des trav. chim. V, 290« eine Arbeit von Hrn. Prof. Eykman zu Händen, in welcher der Verfasser sehr sorgfältige mit ganz reinem Material ausgeführte Analysen veröffentlicht und auf Grund derselben, sowie einiger an unsere letzte Mittheilung über diesen Gegenstand anknüpfenden Betrachtungen dem Hydrastin ebenfalls die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$ zuerkennt. Seine Resultate stimmen also mit den von uns schon im November mitgetheilten und in vorliegender Arbeit abgedruckten Ansichten überein.

22. W. La Coste und Fr. Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ehe ich zur Mittheilung der erhaltenen Resultate über die Untersuchung der Chinolindisulfonsäuren schreite, möchte ich Einiges betreffend die Gewinnung des Ausgangsmaterials, der Chinolinmonosulfonsäuren, vorausschicken.

Nach dem von Ljubawin¹⁾ angegebenen Verfahren zur Darstellung dieser Säuren giesst man vorsichtig 10 Theile rauchende Schwefelsäure zu 1 Theil Chinolin und erhitzt das Gemisch einige Tage lang auf dem Wasserbade. Noch nach 40stündigem Erhitzen konnte der genannte Chemiker unverändertes Chinolin nachweisen.

Diese sehr zeitraubende Methode ist später von La Coste bedeutend vereinfacht worden; derselbe machte die Erfahrung, dass wenn man 1 Theil Chinolin mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure in einem Kolben auf dem Sandbade bei 170° C. erhitzt, die Reaction nach wenigen Stunden schon beendet ist. Nach einigen weiteren Versuchen in diesem Sinne kam ich zu dem Resultate, dass man das Verhältniss der auf 1 Theil Chinolin anzuwendenden rauchenden Schwefelsäure von 3 Theilen nur auf $3\frac{1}{2}$ Theile zu erhöhen braucht, um die Zeitdauer der Einwirkung bei 170° C. auf 1 Stunde herabzumindern.

Die Ausbeute ist in allen Fällen die nämliche; man muss jedoch dafür Sorge tragen, dass die Temperatur nicht über 170° C. steigt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 313—316.