

besten durch Zersetzung des schönen Golddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie bildet rhombenähnliche, glänzende, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 107—109°.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
N 11.9	11.9 pCt.

Das Chlorhydrat und das Nitrat bilden weisse, das Platindoppelsalz orangegefärbte kleine, das Golddoppelsalz lange, goldgelbe Nadeln. Letzteres schmilzt unter Zersetzung bei 214—215°.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 504. M. Freund und W. Will: Zur Kenntniss des Hydrastins. (III.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXIV.]

(Eingegangen am 11. August.)

##### Verhalten des Hydrastinins gegen Kalilauge.

Wir haben bereits darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, dass, wenn man Hydrastin mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt und das Product mit Alkali fällt, eine neue Base — das Hydrastinin — in fast reinem Zustande gewonnen wird. Zur weiteren Verarbeitung wurde diese Substanz meist nur mit Wasser gewaschen und nachher getrocknet. Wir machten hierbei wiederholt die Beobachtung, dass das so gewonnene Hydrastinin sich nach längerem Stehen in eine braune, schmierige Masse verwandelte, während es sich unzersetzt aufbewahren liess, wenn man es durch Krystallisation vorher gereinigt hatte. Es stellte sich bald heraus, dass diese Zersetzung einem geringen Gehalt an Alkali zuzuschreiben war, welches durch das Waschen sich nur schwer der Substanz vollständig entziehen liess.

Diese Umwandlung, die sich in der Kälte langsam vollzieht, tritt schnell und mit grosser Leichtigkeit in der Wärme ein.

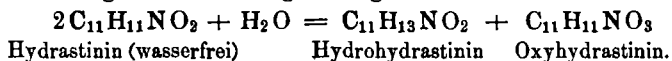
Uebersättigt man die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrastin erhaltene Lösung ohne besondere Vorsichtsmaassregeln mit Kalilauge, so erleidet ein Theil des ausfallenden Hydrastinins durch die eintretende Wärme stets jene Zersetzung.

Fast augenblicklich tritt jene Reaction ein, wenn man Hydrastinin in einem Kölbchen mit einer wässerigen Lösung von Kaliumhydrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX. 2787 und XX, 88.

(33 pCt.) erhitzt. Während chinolinartig riechende Dämpfe in geringer Menge entweichen, schmilzt die Base zu einem klaren Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt. Man erhält nun die Masse zur Vollendung der Reaction 2—3 Minuten lang im Sieden und schüttelt sie nach dem Erkalten mit Aether aus. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten ein hellgelbes Liquidum, welches beim Kühlen und Agitiren mit einem Glasstabe allmählich fest wird. Da mancherlei Versuche, diese Substanz durch Krystallisation zu reinigen, erfolglos blieben, so wurde sie mit concentrirter Salzsäure übergossen. Unter Erwärmung tritt alsbald Lösung ein und beim Abkühlen verwandelt sich die Masse in einen Brei von Krystallen, deren Abscheidung man durch Zufügung von absolutem Alkohol noch begünstigt. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit starker Salzsäure befeuchtet und der Ueberschuss an letzterer durch Erhitzen verjagt. Auf Zusatz von Alkohol gewinnt man so eine weitere Menge des Salzes, während in dem Alkohol ein anderer Körper gelöst bleibt, den man durch öftere Wiederholung der eben beschriebenen Operation fast vollkommen von dem stark basischen Product zu trennen vermag.

Das chlorwasserstoffsäure Salz lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol leicht reinigen. Alkalien scheiden aus seiner Lösung eine Base ab, welche bei 66° schmilzt. Bei derselben Temperatur schmilzt auch das schon früher beschriebene Hydrohydrastinin,  $C_{11}H_{13}NO_2$ , und es soll hier gleich vorausgeschickt werden, dass eine genaue Vergleichung, von welcher weiter unten ausführlich die Rede sein wird, über die Identität beider Körper Aufschluss ertheilt hat. Der in dem alkoholischen Filtrat verbleibende Körper ist eine schwache Base von der Formel  $C_{11}H_{11}NO_3$ , welche wir mit dem Namen »Oxyhydrastinin« bezeichnen wollen. Es hat sich demnach die Reaction im Sinne folgender Gleichung vollzogen:



Diese Spaltung ist ganz analog derjenigen, welche — wie Cannizzaro zuerst beobachtet — die aromatischen Aldehyde unter dem Einfluss von alkoholischem Kaliumhydrat erleiden. Es würde gewagt sein, hieraus entnehmen zu wollen, dass eine Aldehydgruppe in dem Hydrastinin enthalten sei. Das Verhalten dieser Base gegen Phenylhydrazin, sowie ein genaueres Studium der beiden Spaltungsproducte wird diese Frage völlig aufzuklären vermögen.

Chlorwasserstoffsäures Hydrohydrastinin,  $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl$ .

Wird das aus dem Reactionsproduct gewonnene Chlorhydrat in Alkohol gelöst und das Filtrat mit etwas Aether gemischt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei weisser Krystalle, welche bei völliger Reinheit den Schmelzpunkt 273—274° zeigen.

Auch aus Wasser lässt sich das Salz in schön krystallisirtem Zustande erhalten. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl$
	I.	II.	III.	
C	57.78	58.32	—	58.02 pCt.
H	6.93	6.66	—	6.1 „
Cl	—	—	15.49	15.6 „

Zur Vergleichung wurde etwas Hydrastinin in der früher beschriebenen Weise mit Zink und Salzsäure reducirt, die so gewonnene Base in das Chlorhydrat verwandelt und letzteres durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Das so bereitete Salz schmolz ebenfalls bei  $274^{\circ}$ . Gegen Reagentien verhalten sich beide gleich; aus der wässrigen Lösung scheidet Natriumcarbonat die freie Base in Form eines dichten, flockigen Niederschlages ab, welcher bei gelindem Erwärmen zu kleinen Oeltröpfchen schmilzt, die leicht wieder erstarren. Die so gewonnene Base ist bei einer mittelst des Quecksilberthermometers nicht mehr bestimmbar Temperatur unzersetzt destillirbar. Auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge trübt sich die Lösung der Chlorhydrate und bei einigem Stehen erscheint die Base in Form von schönen weissen Nadeln. Aus dem einen oder anderen Material hergestellt, schmilzt letztere gereinigt bei  $64-66^{\circ}$ . Gelbes und rothes Blutlaugensalz erzeugen in den Lösungen beider Salze keinen Niederschlag; Brom- und Jodkali liefern schöne Krystallisationen der entsprechenden Verbindungen; ebenso giebt Quecksilberchlorid ein in weissen und Goldchlorid ein in braunen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches letzteres leicht zu Oeltröpfchen schmilzt, während Ammoniumoxalat, chromsaures Kalium und Natriumphosphat keinen Niederschlag hervorbringen. Eine genauere Vergleichung hat hinsichtlich der Platindoppelsalze stattgefunden.

Platindoppelsalz des Hydrohydrastinins,  
 $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Versetzt man die wässrige Lösung des aus dem Reactionsproducte abgeschiedenen Chlorhydrates mit Platinchlorid, so fallen schöne, gelbe Blättchen aus, die ohne Zersetzung bei  $100^{\circ}$  getrocknet werden können und bei  $216^{\circ}$  schmelzen.

Dieselben enthalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.60	24.58 pCt.

Die durch directe Reduction gewonnene Base liefert eine Doppelverbindung, die in Krystallform und Schmelzpunkt mit der soeben beschriebenen völlig übereinstimmt.

Zweifach chromsaures Hydrohydrastinin,  
 $(C_{11}H_{13}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$ .

Ganz gleiches Verhalten zeigen die Lösungen der Chlorhydrate gegen Kaliumbichromat. Sind dieselben nicht zu verdünnt, so scheiden sich beim Vermischen Oeltröpfchen aus, die nach einiger Zeit zu derben Krystallen erstarren. Löst man die Oeltröpfchen durch gelindes Erwärmen, so erhält man beim Erkalten rothe, breite Krystallblätter, welche sich am Lichte dunkel färben und bei etwa  $150^\circ$  verpuffen. Da Alkalien aus denselben wieder die unveränderte Hydrobase abschieden, so war zu vermuthen, dass hier das Bichromat des Hydrohydrastinins vorlag, was durch das Ergebniss der Analyse in der That bestätigt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$
$Cr_2O_3$	25.8	25.4 pCt.

Ganz andere Erscheinungen nimmt man wahr, wenn man zu der Lösung der salzsauren Base einen Ueberschuss von Kaliumbichromat nebst einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzusetzt und zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und setzt beim Erkalten nach einiger Zeit prachtvolle, goldgelbe Krystallnadeln ab, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind und so leicht gereinigt werden können. Dieselben verlieren, dem Lichte ausgesetzt, bald ihre prachtvolle Farbe; bei  $175^\circ$  verpuffen sie. Behandelt man sie, in Wasser aufgeschwemmt, in der Kälte mit Kalilauge, so gewinnt man eine Base, die, aus Petroläther umkrystallisirt, bei  $116-117^\circ$  schmilzt, und wie im Schmelzpunkt so auch in allen anderen Eigenschaften mit dem Hydrastinin übereinstimmt. Die schönen goldgelben Nadeln sind also mit dem Bichromat dieser Base, welches schon früher <sup>1)</sup> beschrieben worden ist, identisch. Es sind demnach durch den oxydirenden Einfluss der Chromsäure die beiden Wasserstoffatome, welche man dem Hydrastinin durch Reduction angefügt hatte, wieder fortgenommen worden. Diese Reaction, welche äusserst empfindlich ist, tritt stets in derselben Weise ein, ganz gleichgiltig, ob die Hydrobase durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder durch Erhitzen mit Alkalien aus dem Hydrastinin gewonnen wurde, und lässt keinen Zweifel an der Identität beider Producte.

Bromwasserstoffsäures Hydrohydrastinin,  $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HBr$ .

Dasselbe ist schon früher beschrieben worden; bei einer nochmaligen Darstellung aus beiden Materien ist der Schmelzpunkt übereinstimmend bei  $272^\circ$  gefunden worden.

<sup>1)</sup> Das Bichromat des Hydrastinins hat ebenfalls die Formel  
 $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$ . Vergl. diese Berichte XX, 92.

### Jodwasserstoffsäures Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HJ$ .

Wie bereits erwähnt, erhält man diese Verbindung in schönen, glänzenden Krystallen, wenn man die Lösung des salzsauren Salzes mit Jodkalium oder Jodammonium versetzt. Nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser liegt der Schmelzpunkt bei  $232^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2)HJ$
J	39.64	39.57 pCt.

### Jodäthylat des Hydrohydrastinins, $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot C_2H_5J$ .

Das Hydrohydrastinin löst sich klar auf, wenn es mit etwas Jodäthyl erwärmt wird. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodides bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, welche von heissem Alkohol gelöst wird und beim Erkalten desselben sich in Form schön ausgebildeter, derber Nadeln wieder absondert. Dieselben schmelzen bei  $206-207^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, bei höherer Temperatur sich aber zersetzt. Eine Jodbestimmung ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2)C_2H_5J$
Jod	36.35	36.6 pCt.

### Bereitung und Eigenschaften des Oxyhydrastinins, $C_{11}H_{11}NO_3$ .

Das alkoholische Filtrat, welches bei der Abscheidung des salzsauren Hydrohydrastinins aus dem Reactionsproduct erhalten wird, hinterlässt beim Verdunsten eine schmierige Masse, welche leicht erstarrt. Extrahirt man die Substanz mit siedendem Aether, so gewinnt man nach dem Verjagen desselben eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei  $95-96^{\circ}$  schmilzt und bei mehr wie  $350^{\circ}$  unzersetzt destillirt. Einige Elementaranalysen zeigten, dass dieses Product noch nicht völlig rein war:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$
	I.	II.	
C	65.9	66.3	64.4 pCt.
H	6.47	6.3	5.36 »

Alkohol, Chloroform, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff lassen sich, da der Körper in diesen Solventien ausserordentlich leicht löslich ist, zur weiteren Reinigung nicht verwenden. Vortrefflich eignet sich aber hierzu Petroleumäther. Kocht man die Substanz längere Zeit damit, so geht sie in Lösung und beim Erkalten derselben krystallisiren schneeweisse, feine, fächerartig gruppirte Nadeln vom

Schmelzpunkt 97—98°, deren Analyse nunmehr die verlangten Werthe ergab:

	I.	Gefunden II.	III.	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$
C	64.09	64.75	—	64.4 pCt.
H	5.91	5.86	—	5.36 »
N	—	—	7.53	6.8 »

Ein Versuch, das Oxyhydrastinin durch Behandlung mit Natrium-amalgam in Hydrastinin resp. Hydrohydrastinin zu verwandeln, führte zu keinem Resultat. Ebenso wenig liess sich die Bildung eines Jod-methylates constatiren, als man den Körper mit Jodmethyl digerirte. Es erfolgt hierbei Lösung; aber die nach dem Verdunsten hinterbleibende Masse ist unveränderte Substanz.

#### Salzsaures Oxyhydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl$ .

Das Oxyhydrastinin ist eine sehr schwache Base; sie löst sich in concentrirter Salzsäure auf, aber sowohl beim Verdünnen mit Wasser, wie auch beim Eindampfen zersetzt sich das gebildete Salz unter Abscheidung der Base und hieraus erklärt sich die Art und Weise, in welcher die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Hydrohydrastinin bewerkstelligt wurde. Zur Gewinnung des Chlorhydrates ist es erforderlich, das Oxyhydrastinin in absolutem Aether zu lösen; leitet man alsdann in diesen trockenes Salzsäuregas ein, so erfolgt bald Trübung der Flüssigkeit und es scheiden sich weisse Krystalle in reichlicher Menge aus. Dieselben wurden schnell abfiltrirt, und im Vacuum getrocknet; doch zeigte eine Chlorbestimmung, dass auch hier eine partielle Zersetzung bereits stattgefunden hatte:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl$
Cl	13.2	14.6 pCt.

Das Salz zieht sehr leicht Wasser an und wird nicht nur durch dieses, sondern auch durch absoluten Alkohol schnell zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Kaliumbichromat bringt in der Lösung des Oxyhydrastinins in starker Salzsäure eine ölige Fällung hervor. Auch auf Zusatz von Quecksilberchlorid fallen Oeltropfen aus, die aber bald erstarren, während rothes Blutlaugensalz sofort einen dicken, krystallinischen Niederschlag erzeugt.

#### Platinverbindung des Oxyhydrastinins.

Löst man die Base in concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid Oeltropfen aus, die aber nach einiger Zeit zu schönen, gelben Krystallen erstarren. Im Exsiccator zerfallen dieselben zu einem gelben Pulver, welches bei 160° schmilzt. Beim Verglühen ergab sich ein Gehalt von 15.2 pCt. Platin.

Einem normal zusammengesetzten Doppelsalz von der Formel  $[C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$  würde ein Platingehalt von 23.7 pCt., einer Verbindung von der Zusammensetzung  $[C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl]_4 \cdot PtCl_4$  ein solcher von 14.94 pCt. entsprechen. Das Doppelsalz ist in Alkohol leicht löslich und kann beim Verdunsten desselben krystallisirt erhalten werden.

#### Golddoppelsalz des Oxyhydrastinins.

Fügt man zu der Lösung des Körpers in Salzsäure Goldchlorid hinzu, so füllt ein rothbraunes bald erstarrendes Oel aus, die feste Masse schmilzt etwas über  $100^{\circ}$  und zersetzt sich bei circa  $150^{\circ}$ . Sie wurde gewaschen, im Exsiccator getrocknet und dann verglüht.

	Gefunden	Ber. für $[C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl]_2AuCl_3$
Au	25.05	24.48 pCt.

#### Nitrooxyhydrastinin, $C_{11}H_{10}NO_3 \cdot (NO_2)$ .

Das Oxyhydrastinin, löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure beim Erhitzen unter Entwicklung brauner Dämpfe auf und scheidet alsdann gelbe Flocken ab, welche aus verdünntem Alkohol oder besser aus Eisessig krystallisirt werden können. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei  $271^{\circ}$ . In Salzsäure ist dieselbe ebenso wenig wie in Ammoniak oder Natriumcarbonat löslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht der Körper dagegen in Lösung und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure als Gallerte wieder aus.

#### Analysen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}NO_3 \cdot NO_2$
C	52.6	52.3 pCt.
H	4.57	4.7 »

Wir beabsichtigen nach Neubeschaffung des durch die vorstehenden Versuche aufgebrauchten Materials den Gegenstand weiter zu verfolgen und benutzen hier die Gelegenheit der Firma Parke, Davis in Detroit (Michigan) für Ueberlassung einer grösseren Quantität von Hydrastiswurzel unsern besten Dank auszusprechen.