das Methylhydrastinhydrat: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn Methylhydrastin mit Wasser anhaltend gekocht, oder wenn Hydrastinmethylhydroxyd aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bezüglich im trockenen Zustande auf 100^0 erhitzt wird. Aus Äthylhydrastin läßt sich in analoger Weise ein Äthylhydrastinhydrat: $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$, gewinnen.

Das Methylhydrastinhydrat und das Äthylhydrastinhydrat zeigen sowohl in der Zusammensetzung als auch in der Bildungsweise die grüßte Analogie mit dem von Roser¹ aus Narkotinmethylhydroxyd bezüglich Narkotinäthylhydroxyd dargestellten Pseudonarcein und Pseudohomonarcein:

$C_{22}H_{23}NO_7$ Narkotin.	$C_{21}H_{21}NO_6$ Hydrastin.
$C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3 \cdot OH$ Narkotinmethylhydroxyd.	$C_{21}H_{21}NO_6 \cdot CH_3 \cdot OH$ Hydrastinmethylhydroxyd.
$C_{22}H_{24}(CH_3)NO_8 + 3H_2O$ Pseudonarcein.	$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$ Methylhydrastinhydrat.
$C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ Narkotinäthylhydroxyd.	$C_{21}H_{21}(C_2H_5)NO_6 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ Hydrastinäthylhydroxyd.
$C_{22}H_{24}(C_2H_5)NO_8 + 3H_2O$ Pseudohomonarcein.	$C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$ Äthylhydrastinhydrat.

Durch Eindampfen mit verdünnten Mineralsäuren geht das Methylhydrastinhydrat und das Äthylhydrastinhydrat in Methyl- und Äthylhydrastin bezüglich deren Salze über. Wirken diese Säuren dagegen nur in der Kälte unter geeigneten Bedingungen darauf ein, so entstehen Salze der Verbindungen $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7$ und $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7$.

Über Alkyl-Hydrastine und deren Derivate.

Von Dr. Friedrich Schmidt aus Lieme.

Über die Alkylhydrastine finden sich bisher in der Litteratur nur spärliche Angaben von Fr. Wilhelm,² Freund und Will³ und von W. Kerstein⁴ vor. Fr. Wilhelm hat das Hydrastinäthyljodid, aus

¹ Annalen d. Chemie 247, 169.

² Diese Zeitschr. 1888, p. 339.

³ Ber. d. d. chem. Ges. XIX, p. 2797 (1886).

⁴ Diese Zeitschr. 1890, p. 71.

demselben das entsprechende Chlorid, sowie die entsprechende Ammoniumbase dargestellt. Freund und Will stellten dagegen das Hydrastinmethyljodid dar, behandelten diese Verbindung mit Silberoxyd und erhielten auf diese Weise kleine, bei 236 bis 238° schmelzende Krystalle, welche sie jedoch nicht näher untersuchten.

W. Kerstein hat endlich durch Behandeln des Hydrastinäthyljodids mit Kalilauge Äthylhydrastin erhalten und aus demselben das Gold- und Platindoppelsalz dargestellt.

Bei den nachstehenden Untersuchungen habe ich mich auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt speziell mit den Abkömmlingen des Hydrastinmethyljodids und des Hydrastinäthyljodids, bezüglich dem hieraus gewonnenen Methyl- und Äthylhydrastin, beschäftigt. Hierbei richtete ich mein Augenmerk besonders darauf, durch Einführung von möglichst viel Methylgruppen in das Molekül des Hydrastins eine glatte Spaltung dieses methylierten Alkaloids in eine tertiäre Aminbase und einen stickstofffreien Körper zu ermöglichen.

Das für die nachstehenden Untersuchungen verwendete Hydrastin wurde von E. Merck in Darmstadt bezogen. Da dasselbe noch etwas gelb gefärbt war, so reinigte ich es zunächst durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen, vollkommen farblosen Alkaloids lag, in Übereinstimmung mit den früheren Angaben, bei 132°. Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Hydrastins führten zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$.

I. 0,1781 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4316 g CO_2 und 0,0892 g H_2O .

II. 0,2036 g gaben 0,4912 g CO_2 und 0,1000 g H_2O .

III. 0,2668 g Substanz lieferten nach der Methode von Kjeldahl (es wurden 6,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure durch das gebildete Ammoniak gesättigt) 0,00966 g Stickstoff.

IV. 0,3960 g in gleicher Weise behandelt lieferten 0,01316 g Stickstoff (es wurden 9,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure gesättigt).

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{21}NO_6$:
C	66,08	65,79	—	—	65,79 Proz.
H	5,56	5,45	—	—	5,48 „
N	—	—	3,62	3,32	3,63 „

Hydrastinmethyljodid:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 30 g fein zerriebenes Hydrastin in einer Druckflasche mit überschüssigem Jodmethyl übergossen und das Gemisch hierauf 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung beider Verbindungen auf einander begann unter Wärmeentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem ich den Überschuss von Jodmethyl abdestilliert hatte, löste ich die zurückbleibende weiße Masse in siedendem Alkohol und reinigte die beim Abkühlen dieser Lösung erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel.

Das Hydrastinmethyljodid bildet farblose, zu Büscheln geordnete, nadelförmige oder prismatische Krystalle. In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. Die Krystalle des Hydrastinmethyljodids enthalten kein Krystallwasser; sie sintern bei 197° zusammen und schmelzen bei 202 bis 205°. Freund und Will (l. c.) fanden den Schmelzpunkt des Hydrastinmethyljodids bei 208°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Prozentzahlen:

- I. 0,2282 Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4218 g CO₂ und 0,1031 g H₂O.
- II. 0,2383 g lieferten nach der Methode von Kjeldahl 0,0063 g Stickstoff (es wurden 4,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure gesättigt).
- III. 0,1737 g ergaben durch direkte Fällung der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat 0,0765 g Jodsilber.
- IV. 0,3306 g lieferten in gleicher Weise 0,1471 g Jodsilber.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{CH}_3\text{J}$:
C	50,41	—	—	—	50,28 Proz.
H	5,01	—	—	—	4,57 „
N	—	2,64	—	—	2,66 „
J	—	—	23,80	24,04	24,18 „

Die gefundenen Werte führen somit zu der bereits von Freund und Will acceptierten Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6 \cdot \text{CH}_3\text{J}$.

Hydrastinmethylchlorid:

Um das Hydrastinmethylchlorid darzustellen, löste ich ungefähr 5 g Hydrastinmethyljodid in Wasser, verdünnte diese Lösung, setzte derselben

überschüssiges Chlorsilber zu und erwärmte die Mischung, um die Einwirkung des Chlorsilbers zu beschleunigen. Nachdem eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit keine Jodreaktion mehr ergab, wurde dieselbe filtriert und das zurückbleibende Chlor- und Jodsilber gut ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate dampfte ich alsdann auf ein kleines Volumen ein und stellte diese konzentrierte Lösung über Schwefelsäure zur Krystallisation. Die Lösung trocknete jedoch nur zu einer amorphen, gummiartigen, grünschillernden Masse ein. Da letztere auch weder durch Schichten ihrer alkoholischen Lösung mit Äther, noch durch freiwilliges Verdunstenlassen ihrer Lösung in Wasser krystallisiert erhalten werden konnte, so stellte ich daraus durch Fällung mit Goldchlorid und Platinchlorid im Überschufs das entsprechende Gold- und Platindoppelsalz dar.

Golddoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids:

Das Golddoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids schied sich zunächst als amorphes, hellrotes Pulver ab, jedoch konnte dasselbe durch Lösen in möglichst wenig heifsem, mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser in feine, gelbrote Nadeln übergeführt werden. Letztere erwiesen sich als wasserfrei; sie schmolzen bei 183 bis 184°. Die Goldbestimmung des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2865 g Substanz lieferten 0,0767 g Gold.			
II. 0,2662 g gaben 0,0710 g Gold.			
Gefunden:		Berechnet für	
I.	II.	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$:	
Au	26,77	26,67	26,65 Proz.

Platindoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids:

Das Platindoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids schied sich ebenfalls nur in hellgelben, amorphen Flocken ab, die zur weiteren Reinigung zunächst mit der Saugpumpe abgesaugt und dann in salzsäurehaltigem, heifsem Wasser gelöst wurden. Jedoch auch beim Erkalten dieser Lösung schied sich dieses Doppelsalz ebenfalls nur amorph wieder ab. Das auf diese Weise erhaltene krystallwasserfreie Doppelsalz besitzt eine gelbe Farbe; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 204 bis 205°.

Die Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Doppelsalzes gab folgende Werthe:

I. 0,1726 g Substanz lieferten 0,0277 g Platin.

II. 0,1220 g ergaben 0,0194 g Platin.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$(C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl)_2PtCl_4$:
Pt 16,04	15,90	16,16 Proz.

Die bei der Analyse des Gold- und Platindoppelsalzes des Hydrastinmethylchlorids gefundenen Prozentzahlen beweisen, daß sich das Chlorsilber mit dem Hydrastinmethyljodid im Sinne der Gleichung:

umgesetzt hat.

Hydrastinmethylammoniumhydroxyd:

Zur Darstellung des Hydrastinmethylammoniumhydroxyds wurden 5,0 Hydrastinmethyljodid in heißem Wasser gelöst und die auf etwa 30° abgekühlte Lösung so lange mit feuchtem Silberoxyd versetzt, als eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit noch eine Jodreaktion ergab. Einen Überschufs von Silberoxyd suchte ich hierbei möglichst zu vermeiden. Nachdem alles Jod ausgefällt war, wurde die Flüssigkeit von dem Jodsilber abfiltrirt, das letztere gut ausgewaschen, die vereinigten Filtrate bei mäßiger Wärme auf ein kleines Volumen eingedampft und schließlich über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Schon am folgenden Tage hatten sich in der Flüssigkeit kleine, derbe Krystalle von noch gelber Farbe ausgeschieden, die jedoch durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht farblos erhalten werden konnten. Wird das Hydrastinmethylammoniumhydroxyd jedoch in kochendem Wasser gelöst, so entsteht durch Molekularumlagerung ein neuer Körper, das Methylhydrastinhydrat, auf welchen ich später noch zurückkommen werde. Dieselbe Molekularumlagerung tritt ein, wenn die Ammoniumbase bei 100° getrocknet wird. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Hydrastinmethylammoniumhydroxyds liegt bei 214 bis 215°. Die Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab folgende Prozentzahlen:

I. 0,1479 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,3303 g CO_2 und 0,0847 g H_2O .

II. 0,1635 g gaben 0,3654 g CO_2 und 0,0948 g H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{21}NO_6 \cdot CH_3 \cdot OH + H_2O$:
C	60,90	60,95	60,97 Proz.
H	6,36	6,44	6,23 „

Der aus dem Hydrastinmethyljodid durch Einwirkung von Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbase kommt somit die Formel:

zu.

I. Methylhydrastin:

Kerstein (l. c.) hat durch Einwirkung von einem Äquivalent Ätzkali auf Hydrastinäthyljodid in heifser, wässriger Lösung Äthylhydrastin dargestellt. Es schien daher von Interesse zu sein, festzustellen, ob das Hydrastinmethyljodid bei gleicher Behandlung eine entsprechende Methylverbindung liefern würde. Zu diesem Zwecke wurden daher 20,0 Hydrastinmethyljodid in heifsem Wasser gelöst und die heifse Lösung mit 38,1 ccm Normalkalilauge, einem Äquivalent KOH entsprechend, versetzt. Es schied sich hierdurch sofort ein gelbes Öl ab, welches beim Erkalten alsbald zu einer gelben, festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde hierauf zerrieben und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat kein Jod mehr nachgewiesen werden konnte. Der neue Körper löste sich leicht in Alkohol, Essigäther und Methylalkohol mit prachtvoll grüner Fluorescenz auf. Einen Teil desselben löste ich daher, behufs weiterer Reinigung, in möglichst wenig heifsem, absoluten Alkohol auf und erhielt hierdurch beim Erkalten dieser Lösung kleine, gelbe, grünschillernde Nadeln, deren Menge sich am folgenden Tage noch bedeutend vermehrt hatte. Ein anderer Teil des Reaktionsproduktes wurde durch Umkrystallisieren aus Essigäther in schön gelben, glänzenden, derben Nadeln erhalten. Sowohl die aus absolutem Alkohol, als auch die aus Essigäther erhaltenen Krystalle erwiesen sich als wasserfrei; sie schmolzen bei 156 bis 157°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Daten:

I. 0,2032 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,4923 g CO_2 und 0,1119 g H_2O .

II. 0,2244 g gaben 0,5479 g CO_2 und 0,1146 g H_2O .

III. 0,4583 g wurden nach der Methode von Kjeldahl behandelt. Das gebildete Ammoniak verbrauchte zur Sättigung 11,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure = 3,57 Proz. N.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$:
C	66,07	66,59	—	66,49 Proz.
H	6,11	5,67	—	5,79 „
N	—	—	3,57	3,52 „

Analyse I wurde von den aus Alkohol, Analyse II und III von den aus Essigäther erhaltenen Krystallen ausgeführt. Nach den vorstehenden analytischen Belegen ist dem neuen Körper die Formel $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$ zuzuertheilen.

Die Kalilauge hat somit im Sinne der Gleichung:

auf das Hydrastinmethyljodid eingewirkt.

Methylhydrastinplatinchlorid:

Das Methylhydrastinplatinchlorid wird in Gestalt gelber, amorpher Flocken erhalten, wenn das in salzsäurehaltigem Wasser gelöste Methylhydrastin mit Platinchlorid im Überschufs versetzt wird. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Doppelsalzes liegt bei 199 bis 200°. — Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

I. 0,2246 g lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0076 g H_2O .

II. 0,2605 g verloren in gleicher Weise getrocknet 0,0090 g H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$:
H_2O	3,38	3,45	2,90 Proz.

Der Wassergehalt ist demnach für obige Formel etwas zu hoch gefunden. Da aber nur ein amorphes Pulver vorlag, so dürfte dies von keiner Bedeutung sein.

I. 0,2388 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3785 g CO_2 und 0,0913 g H_2O .

II. 0,2159 g bei der gleichen Temperatur getrocknet, gaben 0,3415 g CO_2 und 0,0794 g H_2O .

III. 0,2170 g in gleicher Weise getrocknet, lieferten 0,0352 g Platin.

IV. 0,2515 g des ebenfalls bei 100° getrockneten Körpers hinterließen 0,0408 g Platin.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$[\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$:
C	43,22	43,13	—	—	43,87 Proz.
H	4,24	4,08	—	—	3,98 „
Pt	—	—	16,22	16,22	16,16 „

Dem lufttrocknen Platindoppelsalz kommt somit die Formel:
 $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu.

Methylhydrastingoldchlorid.

Um das Methylhydrastingoldchlorid darzustellen, setzte ich zu einer Lösung von Methylhydrastin in salzsäurehaltigem Wasser einen Überschuß von Goldchlorid. Es entstand hierdurch sofort ein schmutzig gelber, flockiger Niederschlag, welcher nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein dunkelgelbes Pulver bildete. Aus heißem, stark salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol wurde das Golddoppelsalz in kleinen, braunroten, bei 205 bis 206° schmelzenden Nadeln erhalten. Die verschiedenen Goldbestimmungen, welche ich mit dem zweimal dargestellten Doppelsalze ausführte, fielen sonderbarerweise viel zu niedrig aus. Zu jeder Bestimmung wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Analyse I und II wurden von dem nicht umkrystallisierten, Analyse III und IV dagegen von dem umkrystallisierten Doppelsalze ausgeführt.

- I. 0,3738 g Substanz gaben 0,0649 g Gold.
- II. 0,3096 g lieferten 0,0564 g Gold.
- III. 0,2936 g hinterließen 0,0495 g Gold.
- IV. 0,1769 g ergaben 0,0296 g Gold.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$:
Au	17,36	18,21	16,85	16,73	26,65 Proz.

Der geringe Goldgehalt dieses Doppelsalzes ist um so auffälliger, als Kerstein (l. c.) in dem aus Äthylhydrastin dargestellten Golddoppelsalze 26,16 und 26,20 Proz. Gold fand.

Berechnet für
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_6\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$:
 Au 26,20 Proz.

Die bei dem umkrystallisierten Doppelsalze gefundenen Werte würden dagegen sehr gut für eine Verbindung von der Formel:
 $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6\text{HCl}]_2\text{AuCl}_3$ stimmen, welche 16,77 Proz. Au verlangt.

Saures schwefelsaures Methylhydrastin:

Das Methylhydrastin löst sich sehr leicht in verdünnter Schwefelsäure, und zwar mit gelbgrüner Farbe auf. Wird eine derartige Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt zunächst eine harzige, grün schillernde Masse zurück, welche allmählig gelb und krystallinisch wird. Dieser gelbe Rückstand löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung besitzt eine schön gelbgrüne Farbe und zeigt eine prachtvoll grüne Fluorescenz. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Salz in feinen, gelben, wasserfreien Nadeln ab. Die Schwefelsäurebestimmung des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Werthe:

I. 0,4833 g Substanz lieferten 0,2224 g BaSO ₄ .			
II. 0,5502 g ergaben 0,2506 g BaSO ₄ .			
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$:
H ₂ SO ₄	19,35	19,15	19,79 Proz.

Da die Schwefelsäurebestimmung des nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Salzes etwas zu niedrig ausgefallen war, so stellte ich dasselbe noch einmal auf folgende Weise dar: Das Methylhydrastin wurde zu diesem Zwecke in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit einem Überschuss von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das schwefelsaure Salz fiel hierdurch sofort als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol resultierte dieses Salz ebenfalls in schön gelben Nadeln.

0,6880 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,3259 g BaSO ₄ .			
	Gefunden:		Berechnet für
			$\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$:
H ₂ SO ₄	19,91		19,79 Proz.

Das analysierte Salz dürfte somit als saures schwefelsaures Methylhydrastin anzusprechen sein.

Neutrales schwefelsaures Methylhydrastin:

Das neutrale schwefelsaure Salz des Methylhydrastins wird erhalten, wenn man Methylhydrastin in möglichst wenig verdünnter Schwefel-

säure löst und dann mit dieser Lösung wie bei der ersteren Darstellungsmethode des sauren Salzes verfährt. — Aus heißem Alkohol scheidet sich das neutrale Methylhydrastinsulfat in schön gelben Blättchen ab. Dieselben sind in Alkohol schwer, dagegen in Wasser leicht löslich. Die alkoholische Lösung des Salzes zeigt ebenfalls eine schön grüne Fluoreszenz. — Dasselbe enthält kein Krystallwasser. Die Analysen wurden mit dem bei 100° getrockneten Körper ausgeführt.

I. 0,2393 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,5108 g CO₂ und 0,1200 H₂O.

II. 0,4798 g lieferten 0,1276 g BaSO₄.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	[C ₂₁ H ₂₀ (CH ₃)NO ₆] ₂ H ₂ SO ₄ :
C	58,21	—	59,19 Proz.
H	5,57	—	5,38 „
H ₂ SO ₄	—	11,18.	10,98 „

Der Umstand, daß für die Formel [C₂₁H₂₀(CH₃)NO₆]₂H₂SO₄ etwas zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Schwefelsäure gefunden wurde, dürfte darin eine Erklärung finden, daß sich dem neutralen Sulfat bei der Darstellung leicht etwas saures Sulfat beimengt.

Salzsaures Methylhydrastin:

Das Methylhydrastin wurde zur Darstellung dieses Salzes in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der gelbe Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen. — Das Methylhydrastinhydrochlorid schied sich alsdann beim Erkalten der grün fluorescierenden alkoholischen Lösung in feinen, gelben Nadeln ab. Dieselben sind in Wasser leicht, dagegen in Alkohol ziemlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Verbindung lag bei 233 bis 234°. Die Analyse derselben ergab folgende Werte:

0,2545 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0100 g H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für
		C ₂₁ H ₂₀ (CH ₃)NO ₆ HCl + H ₂ O:
H ₂ O	3,92	3,98 Proz.

0,2597 g des bei 100° getrockneten Körpers gaben nach der Methode von Carius 0,0860 AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für
		C ₂₁ H ₂₀ (CH ₃)NO ₆ · HCl:
HCl	8,42	8,42 Proz.

Dem lufttrockenen salzsauren Methylhydrastin kommt somit der Ausdruck $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl + H_2O$ zu.

Salpetersaures Methylhydrastin:

Das salpetersaure Methylhydrastin erhielt ich durch Versetzen einer Lösung von Methylhydrastin in absolutem Alkohol mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion. Dasselbe schied sich hierbei sofort als gelbes, krystallinisches Pulver ab. Das Salz wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem, heißem Alkohol umkrystallisiert. Aus dieser gelb gefärbten und grün fluoreszierenden Lösung krystallisierte das Methylhydrastinnitrat beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 230 bis 231°. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Prozentzahlen:

I. 0,2070 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,4402 g CO_2 und 0,1003 g H_2O .

II. 0,2019 g gaben 0,4262 g CO_2 und 0,0946 g H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HNO_3$:
C	57,99	57,56	57,39 Proz.
H	5,38	5,20	5,21 „

Die vorstehenden Daten führen somit zu der Formel

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Salze des Methylhydrastins durch eine gelbe Farbe und durch eine starke Fluoreszenz ihrer Lösungen ausgezeichnet sind, wogegen die früher von Kerstein beschriebenen Salze des Hydrastins ungefärbt sind und in ihren Lösungen entweder gar keine oder doch nur eine sehr schwache Fluoreszenz zeigen.

Methylhydrastinmethyljodid:

Um die Frage zu entscheiden, ob dem Methylhydrastin der Charakter einer primären, sekundären oder tertiären Base zukommt, wurden 10 g der fein zerriebenen Verbindung in einer Druckflasche mit einem Überschuß von Jodmethyl 4 Stunden lang im Wasserbade

erhitzt. Die Einwirkung des Jodmethyls begann unter Wärmeentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Reaktionsprodukt reinigte ich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung desselben besaß ebenfalls eine prachtvoll grüne Fluorescenz. Aus derselben schied sich der neue Körper in gut ausgebildeten, gelben, etwas grün schillernden prismatischen Krystallen ab. Dieselben waren in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. In Essigäther sind sie fast vollständig unlöslich. Krystallwasser enthalten sie nicht. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 250 bis 251°. Die Jodbestimmung des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,7259 g Substanz lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,3128 g AgJ.

II. 0,5621 g gaben in gleicher Weise 0,2464 g AgJ.

Gefunden:

I.

II.

J 23,28

23,68

Berechnet für

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot CH_3J$.

23,56 Proz.

Die vorstehenden Daten führen somit zu der Formel

Das Methylhydrastin dürfte daher ebenso wie das Hydrastin selbst als eine tertiäre Base anzusprechen sein. Die dem Methylhydrastinmethyljodid entsprechende Ammoniumbase habe ich allerdings nicht im krystallisierten Zustande dargestellt. Ich zweifle jedoch nicht, daß dieselbe in dem Produkte vorlag, welches ich durch Behandeln des Methylhydrastinmethyljodids mit Silberoxyd zu einem der folgenden Versuche dargestellt habe.

Verhalten von Hydrastin gegen salpetrige Säure.

Da nach den vorstehenden Beobachtungen noch immer die Möglichkeit vorlag, daß das Hydrastin nur eine sekundäre Base sei, obschon dies mit den Versuchen von Fr. Wilhelm, Freund und Will, sowie mit einigen der von mir erzielten Resultate im Widerspruch stehen würde, so hielt ich es für wünschenswert, das Verhalten des Hydrastins gegen salpetrige Säure, über welches sich in der Litteratur bis jetzt keine Angaben finden, zu studieren. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Hydrastin in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Überschuß von salpetrigsaurem Natron versetzt. Aus dieser Mischung schied sich alsbald eine braune, in verdünntem salzsäurehal-

tigem Alkohol leicht lösliche, harzige Masse ab. Dieselbe wurde, behufs weiterer Reinigung und näherer Charakterisierung, in salzsäurehaltigem verdünnten Alkohol gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid gefällt. Es entstand hierdurch ein flockiger, gelber Niederschlag. Die mit dem ursprünglichen Reaktionsprodukte und mit diesem Doppelsalze ausgeführte Liebermann'sche Nitrosoreaktion ergab ein negatives Resultat. Das Doppelsalz verlor bei 100° kein Krystallwasser. Die Platinbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

0,2348 g Substanz lieferten 0,0384 g Platin.

Gefunden:

Pt 16,35 Proz.

Berechnet für
 $(C_{21}H_{21}NO_6HCl)_2PtCl_4$:
 Pt 16,54

Berechnet für
 $(C_{21}H_{20}(NO)NO_6HCl)_2PtCl_4$:
 15,74 Proz.

Durch diese Versuche wird somit von Neuem bestätigt, daß dem Hydrastin thatsächlich der Charakter einer tertiären Base zukommt, wie dies Fr. Wilhelm (l. c.) auf andere Weise bereits früher nachgewiesen hat.

Oxydation des Methylhydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure.

Fr. Wilhelm hat das Hydrastin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Opiansäure und Hydrastinin gespalten. Freund und Will (l. c.) haben die gleiche Spaltung mit verdünnter Salpetersäure bewirkt. Es mußte daher von Interesse sein, festzustellen, ob sich das Methylhydrastin unter den gleichen Bedingungen entsprechend dem Hydrastin verhalten würde.

3 g Methylhydrastin wurden zu diesem Zwecke in Schwefelsäure gelöst und hierauf in die kochende Flüssigkeit 4,5 g fein gepulverter Braunstein eingetragen. Das Gemisch erhitzte ich alsdann so lange, bis sich kein Sauerstoff mehr entwickelte. Die vom überschüssigen Braunstein abfiltrirte Lösung dampfte ich auf ein kleines Volumen ein und schüttelte dieselbe dann mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers von den vereinigten Auszügen blieben schwach bräunlich gefärbte Krystalle zurück. Dieselben wurden zur weiteren Reinigung in Wasser gelöst und diese Lösung mit Tierkohle entfärbt.

234 Friedrich Schmidt, Über Alkyl-Hydrastine und deren Derivate.

Die entfärbte Lösung dampfte ich alsdann auf ein kleines Volumen ein und überließ sie schließlich über Schwefelsäure der Krystallisation. Schon am folgenden Tage hatten sich farblose, nadelförmige Krystalle in reichlicher Menge ausgeschieden, deren Äußeres und Verhalten mit dem der Hemipinsäure übereinstimmte. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Körpers lag bei 162°.

Die Krystalle verloren bei 100° 14,74 Proz. Wasser.

0,2086 g der bei 100 getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen 0,4079 g CO₂ und 0,0827 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für
	C ₁₀ H ₁₀ O ₆ :
C 53,33	53,09 Proz.
H 4,40	4,42 „

Die gewonnenen Krystalle bestanden also aus Hemipinsäure:

Der mit Äther ausgeschüttelte Rückstand wurde zur Isolierung der weiteren Oxydationsprodukte mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich hierdurch jedoch nur eine geringe Menge eines flockigen, braungelben Niederschlages ab. Um denselben zu reinigen, löste ich ihn in salzsäurehaltigem Wasser und fällte das Platin mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat vom Schwefelplatin wurde alsdann durch Eindampfen vom Schwefelwasserstoff befreit und die genügend konzentrierte Lösung hierauf von neuem mit Platinchlorid gefällt. Das jetzt rein gelb ausfallende Platinsalz konnte durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem, heißem Wasser in kleine gelbe Blättchen verwandelt werden. Dieselben verloren bei 100° kein Wasser. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 208°.

0,1207 g der bei 100° getrockneten Substanz hinterließen 0,0186 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für
	[C ₂₁ H ₂₂ (CH ₃)NO ₇ HCl] ₂ PtCl ₄ :
Pt 15,41	15,41 Proz.

Ein Teil des Methylhydrastins war somit unoxydiert geblieben und hatte sich durch Aufnahme von Wasser in das im Nachstehenden beschriebene Methylhydrastinhydrat verwandelt, mit dessen Platinsalz die analysierte Verbindung sowohl in dem Äußern als auch in dem Schmelzpunkte, den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung übereinstimmte.

Zum Nachweis weiterer Oxydationsprodukte des Methylhydrastins wurden alsdann die vereinigten Filtrate obiger Platinniederschläge mit Kalilauge übersättigt und erwärmt. Hierbei konnte sehr deutlich ein ammoniakalischer Geruch wahrgenommen werden. Zur Darstellung eines Platinsalzes war die Menge des entwickelten Gases jedoch leider zu gering.

Das Methylhydrastin war somit bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure nicht, entsprechend der Spaltung des Hydrastins in Hydrastinin und Opianssäure, in Methylhydrastinin und Opianssäure übergeführt worden, da als Oxydationsprodukte nur Hemipinsäure und eine flüchtige Base nachgewiesen werden konnten. Ein Teil des Alkaloids war dagegen der Oxydation entgangen.

Oxydation des Methylhydrastins mit Salpetersäure.

Zur Ausführung dieses Oxydationsversuches erwärmte ich 5 g Methylhydrastin mit 25 ccm Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht und 12 ccm Wasser 5 Stunden lang im Wasserbade auf 50 bis 60°. Trotzdem ich die obige Temperatur genau innehielt, entwickelte sich doch hierbei ziemlich viel Kohlensäureanhydrid. Nachdem das Oxydationsgemisch erkaltet war, wurde es so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis nichts mehr in denselben hineinging. Den nach dem Abdestillieren der vereinigten ätherischen Flüssigkeiten zurückbleibenden krystallinischen Rückstand nahm ich mit Wasser auf, dampfte die erhaltene, zuvor filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen ein und stellte dieselbe über Schwefelsäure zur Krystallisation. Nach einigen Tagen hatte sich auch hier eine reichliche Menge von fast farblosen, nadelförmigen Krystallen ausgeschieden, deren Äußeres und Schmelzpunkt, welcher bei 162° lag, mit dem der Hemipinsäure übereinstimmte. Um die erhaltenen Krystalle noch weiter mit Hemipinsäure zu identifizieren, führte ich einen Teil derselben in das Anhydrid über. Zu diesem Zwecke erhitzte ich die Krystalle in einem trockenen Reagenzglase eine halbe Stunde lang im Glycerinbade auf 170°, wodurch sich ein Teil des gebildeten Anhydrids in langen, farblosen Nadeln an dem kälteren Teil des Reagenzglases ansetzte. Die am Boden des Reagenzglases zurückbleibende Schmelze wurde, im Verein mit dem Sublimate in heißem, absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung fluorescierte schön blau. Beim Erkalten derselben schied sich das Anhydrid in feinen, farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt derselben, welcher bei 165 bis 166° lag, stimmte mit dem des Hemipinsäureanhydrids überein.

Die Wasserbestimmung der ursprünglichen Krystalle ergab folgende Werthe:

0,8974 g Substanz verloren bei 100° 0,1267 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für
H ₂ O 14,11	C ₁₀ H ₁₀ O ₆ + 2H ₂ O:
	13,74 Proz.

Die aus den Oxydationsprodukten des Methylhydrastins mit Salpetersäure erhaltenen Krystalle bestanden somit aus Hemipinsäure: C₆H₁₀O₆ + 2H₂O.

Der mit Äther ausgeschüttelte saure Rückstand wurde hierauf zur Isolierung der weiteren Oxydationsprodukte mit Kalilauge übersättigt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Da das Chloroform jedoch nur sehr wenig aufnahm, so machte ich die restierende Flüssigkeit mit Salzsäure wieder sauer und versetzte sie mit einem Überschuss von Goldchlorid. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Eine von demselben ausgeführte Goldbestimmung ergab jedoch nur Werte, welche dem Goldgehalte des Methylhydrastingoldchlorids sehr nahe kommen.

0,2073 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz hinterließen 0,0585 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für
Au 28,22	C ₂₁ H ₂₀ (CH ₃)NO ₆ HClAuCl ₃ :
	26,65 Proz.

Methylhydrastiningoldchlorid verlangt 36,18 Proz. Au.

Um dieses Goldsalz zu charakterisieren, löste ich es in salzsäurehaltigem Wasser, fällte aus dieser Lösung das Gold mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirte das Schwefelgold ab, verjagte den Schwefelwasserstoff und versetzte die auf ein kleines Volumen eingeeengte Flüssigkeit mit Platinchlorid. Es entstand hierdurch ein geringer gelber Niederschlag. Da die Menge desselben nicht genügte, um ihn noch weiter zu reinigen, so wurde direkt eine Platinbestimmung von derselben ausgeführt. Der gefundene Platingehalt kam ebenfalls dem des Methylhydrastinplatinchlorids sehr nahe.

0,1890 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0334 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für
Pt 17,67	[C ₂₁ H ₂₀ (CH ₃)NO ₆ HCl] ₂ PtCl ₄ :
	16,16 Proz.

Methylhydrastininplatinchlorid verlangt 23,85 Proz. Platin. Wenn die bei der Platin- und Goldbestimmung gefundenen Werte für das Platin- bzw. Goldsalz des Methylhydrastins auch etwas zu hoch gefunden waren, so dürften dieselben doch immerhin beweisen, daß auch hier ein Teil des Methylhydrastins der Oxydation entgangen war. Die mit Äther, Chloroform und Goldchlorid behandelte Lauge wurde schliesslich, um auf weitere Oxydationsprodukte zu prüfen, mit Essigäther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb jedoch nur eine geringe Menge kleiner, farbloser Nadeln zurück, welche durch ihren bei 100° liegenden Schmelzpunkt und ihr Verhalten gegen Kalksalze als Oxalsäure erkannt wurden.

Die mit Essigäther ausgeschüttelte Flüssigkeit erwärmte ich sodann mit einem Überschuss von Ätzkalk. Da hierbei ein ammoniakalischer Geruch auftrat, so wurde die Mischung längere Zeit am Rückfluschkühler, welcher mit einem, verdünnte Salzsäure enthaltenden Kugelapparat verbunden war, gekocht. Während des Kochens wurde ein kohlensäurefreier Luftstrom durch die siedende Flüssigkeit geleitet, um die ausgetriebene Aminbase in die Salzsäure überzuführen. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, dampfte ich die vorgelegte Salzsäure mit Platinchlorid ein, befreite den Rückstand mit Äther-Alkohol vom überschüssigen Platinchlorid und krystallisierte ihn dann aus salzsäurehaltigem Wasser um. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle waren nicht einheitlich. Ein Teil derselben gab sich durch die Krystallform und die Unschmelzbarkeit als Platinsalmiak zu erkennen, wogegen der Schmelzpunkt des anderen Teils der Krystalle bei 200° lag. Die Menge des bei 200° schmelzenden Platinsalzes genügte leider nicht für eine Platinbestimmung. Der Schmelzpunkt und das Äußere der Krystalle ließen jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit Dimethylaminplatinchlorid nicht verkennen.

Bei der Oxydation des Methylhydrastins mit verdünnter Salpetersäure wurde somit als Hauptprodukt ebenfalls Hemipinsäure erhalten. Als weitere Oxydationsprodukte wurden Ammoniak, anscheinend Dimethylamin (?), Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure nachgewiesen. Ein Teil des Alkaloids war auch hier nicht oxydiert worden.

Es ist somit auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Hydrastin, welches hierdurch ziemlich glatt in Hydrastinin und Opiansäure zerfällt, und dem Methylhydrastin zu konstatieren.

Verhalten des Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyds beim Erhitzen auf 160°.

Kerstein (l. c.) hat bei der Destillation des Hydrastins im Wasserstoffstrome Trimethylamin und Mekonin als Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Da jedoch bei dieser Operation eine tief greifende Zersetzung des Hydrastins stattfindet, so läßt sich der Zersetzungs Vorgang nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken. Es schien daher wünschenswert zu sein, den Stickstoff auf glattere Weise aus dem Hydrastin zu eliminieren, um hierdurch gleichzeitig zu einem stickstofffreien Körper zu gelangen, welcher weitere Anhaltspunkte zur Aufklärung der Konstitution des Hydrastins bieten konnte.

Zu diesem Ziele hoffte ich durch die von A. W. Hofmann¹ bei der Untersuchung des Piperidins entdeckte Methode der erschöpfenden Methylierung und der darauf folgenden Spaltung des mit Methylgruppen möglichst angereicherten Alkaloids zu gelangen. In dem Methylhydrastinmethyljodid, bezüglich in der daraus darzustellenden Ammoniumbase, glaubte ich ein geeignetes Material zu diesem Spaltungsversuche zu besitzen. Ich versuchte daher zunächst das Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd durch Wärme zu zerlegen.

Um das zu diesem Versuche nötige Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd zu erhalten, löste ich 5 g Methylhydrastinmethyljodid in verdünntem, heißem Alkohol und setzte zu der auf etwa 30° abgekühlten Lösung so lange feuchtes Silberoxyd, bis eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit keine Jodreaktion mehr gab. Die Flüssigkeit wurde alsdann von dem Jodsilber abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei ein ammoniakalischer Geruch nicht wahrgenommen werden konnte. Den Rückstand brachte ich hierauf in eine kleine tubulierte Retorte und liefs ihn im Wasserbade vollständig eintrocknen. Das Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd, welches hierbei vermutlich zurückblieb, besafs eine rotbraune Farbe. Dasselbe wurde schliesslich im Glycerinbade auf 160° erhitzt. Da sich hierbei eine flüchtige Base entwickelte, so wurde der Hals der Retorte mit einem Kugelapparat verbunden, welcher mit verdünnter Salzsäure gefüllt war. Durch den Tubus der Retorte leitete ich einen Wasserstoffstrom, um das entwickelte Gas möglichst in die Salzsäure überzuführen. Das Erhitzen auf 160° wurde alsdann so lange fortgesetzt, als sich noch Gas entwickelte. Nachdem

¹ Ber d. d. chem. Ges. XIV, 494, 659.

die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die vorgelegte Salzsäure mit Platinchlorid eingedampft, der Rückstand mit Äther-Alkohol behandelt, um das überschüssige Platinchlorid zu entfernen, und das ungelöst bleibende Platinsalz aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Die Menge der erhaltenen Krystalle genügte leider nicht für eine Platinbestimmung. Durch ihre Form und durch den Schmelzpunkt kennzeichneten sie sich jedoch als Trimethylaminplatinchlorid. Da die Menge des entwickelten Trimethylamins wesentlich größer sein mußte, wenn die Zersetzung des angewendeten Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyds vollständig in dem gewünschten Sinne verlaufen wäre, so wurde die in der Retorte zurückbleibende harzige, braune Masse nochmals mit konzentrierter Kalilauge gekocht. Hierbei entwickelte sich in der That noch eine etwas größere Menge einer flüchtigen Base. Dieselbe wurde ebenfalls in verdünnter Salzsäure aufgefangen und in gleicher Weise durch ihr Platinsalz als Trimethylamin gekennzeichnet.

Da die auf der Kalilauge schwimmende harzige Masse auf keine Weise rein und krystallinisch erhalten werden konnte, so habe ich von einer Untersuchung derselben und von einem weiteren Verfolgen der Gesamtreaktion abgesehen.

Verhalten des Methylhydrastinmethyljodids gegen konzentrierte Kalilauge.

Da die Spaltung des Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyds durch Wärme nur eine sehr unvollständige war, und auch das Kochen des Destillationsrückstandes mit konzentrierter Kalilauge ein befriedigendes Resultat nicht ergeben hatte, so versuchte ich durch Kochen des Methylhydrastinmethyljodids mit konzentrierter Kalilauge zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Methylhydrastinmethyljodid mit konzentrierter Kalilauge in einem Kolben zunächst vorsichtig erwärmt. Da sich auch hierbei schon nach kurzer Zeit eine flüchtige Base entwickelte, so setzte ich den Kolben mit einem Rückfluschkühler in Verbindung und brachte am Ende des letzteren einen mit verdünnter Salzsäure gefüllten Kugelapparat an. Die Mischung wurde hierauf 3 bis 4 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Während dieser Operation wurde ein kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat geleitet, um die entwickelten alkalischen Dämpfe möglichst in die Salzsäure überzutreiben. Die gelben Krystalle des Methylhydrastin-

methyljodids verschwanden hierbei sehr rasch unter Abscheidung einer öligen, braunen Masse, welche nach dem Erkalten der Mischung erstarrte. Das Kochen der Mischung wurde auch hier so lange fortgesetzt, als sich noch alkalisch reagierende Dämpfe entwickelten.

Bei einem zweiten Versuche erwärmte ich das Methylhydrastinmethyljodid mit der konzentrierten Kalilauge nur im Wasserbade. Hierbei ging die Gasentwicklung zwar etwas langsamer, jedoch wesentlich gleichmäßiger vor sich, ebenso resultierte das erwartete stickstofffreie Spaltungsprodukt in größerer Reinheit als beim direkten Sieden der alkalischen Mischung. In beiden Fällen dampfte ich die vorgelegte Salzsäure mit Platinchlorid ein, zog den Rückstand mit Ätheralkohol aus, löste das zurückbleibende Platindoppelsalz in salzsäurehaltigem Wasser und überliefs diese Lösung über Schwefelsäure der Krystallisation. Schon am folgenden Tage hatten sich große Krystalle ausgeschieden, die sich durch ihre Krystallform und durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 212 bis 213° lag, schon als Trimethylaminplatinchlorid kennzeichneten. Aus 5 g Methylhydrastinmethyljodid wurden etwas über 2 g von diesem Platinsalze erhalten.

Die Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergab folgende Werte:

I. 0,2668 g Substanz lieferten 0,0984 g Platin.

II. 0,3224 g hinterließen 0,1191 g Platin.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$:
Pt 36,88	36,89	36,87 Proz.

Bestimmung I wurde von dem bei dem ersten, Bestimmung II von dem bei dem letzten Versuch gewonnenen Platinsalz ausgeführt.

Die in dem Kolben befindliche konzentrierte Kalilauge wurde durch Glaswolle von dem in derselben schwimmenden braunen Körper abfiltriert und dann mit Salzsäure übersättigt, wodurch sich noch eine kleine Menge des nachstehend beschriebenen jod- und stickstofffreien Körpers abschied. Um auch nun auf etwa abgespaltene Opian- oder Hemipinsäure zu prüfen, dampfte ich die von dem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein und schüttelte dieselbe dann mit Äther aus. In dem ätherischen Auszuge konnte jedoch weder eine der beiden Säuren, noch irgend ein anderer gut charakterisierter Körper nachgewiesen werden. Der nach Filtration der Kalilauge zurück-

gebliebene braune Körper war in Alkohol vollständig unlöslich, dagegen löste er sich sehr leicht in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher sich auf Zusatz von Salzsäure ein ziemlich schwerer, fast farbloser Niederschlag ausschied. Letzterer wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus 5 g Methylhydrastinmethyljodid resultierten 3,2 g dieser Verbindung.

Diese neue Verbindung ist in Wasser, Ligroin und Benzol unlöslich, dagegen leicht löslich in Eisessig, absolutem Alkohol und verdünnter Kalilauge. Aus letzterer Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder ab.

Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich diese neue Verbindung in farblosen, krystallinischen Massen, welche aus sehr kleinen vierseitigen Tafeln bestanden. Dieselben waren jod- und stickstofffrei. Ihr Schmelzpunkt lag bei 168 bis 169°. Bei 100° verlor der Körper kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

I.	0,2233 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,5305 g CO ₂ und 0,0994 g H ₂ O.		
II.	0,1947 g gaben 0,4609 g CO ₂ und 0,0854 g H ₂ O.		
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	C ₂₀ H ₁₈ O ₇ :
C	64,79	64,56	64,86 Proz.
H	4,94	4,87	4,86 „

Die Spaltung des Methylhydrastinmethyljodids hatte sich somit, unter Berücksichtigung der erzielten Ausbeuten an Trimethylaminplatinchlorid und an diesem stickstofffreien Körper, glatt im Sinne folgender Gleichung vollzogen:

Oxydation des Körpers C₂₀H₁₈O₇ mit Kaliumpermanganat.

E. Schmidt und Fr. Wilhelm, sowie Freund und Will haben seiner Zeit das Hydrastin durch Oxydation in saurer und alkalischer Lösung in Hydrastinin und Opiansäure, bzw. Hemipinsäure gespalten. Freund und Lachmann¹ haben ferner durch Methylierung des Hydrastinins ein Methylhydrastininmethyljodid erhalten, welches sie als Trimethylhydrastylammoniumjodid bezeichnen. Letzteren Körper haben

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1889, p. 2332.

sie alsdann durch Alkali in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper von der Formel $C_{10}H_8O_3$, den sie Hydrastal nennen, gespalten. Durch Oxydation dieses Hydrastals mit Kaliumpermanganat haben dieselben Forscher eine bei 170^0 schmelzende Säure erhalten, welche sie für die von ihnen schon auf anderem Wege dargestellte Hydrastsäure¹ halten.

Nach diesen Beobachtungen erschien es möglich, daß sich der von mir dargestellte stickstofffreie Körper bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Opian- oder Hemipinsäure und Hydrastal spalten könnte:

Es war allerdings zu erwarten, daß durch überschüssiges Kaliumpermanganat das eventuell gebildete Hydrastal zu Hydrastsäure oder einem Abkömmlinge derselben oxydiert werden würde.

Die Oxydation meines stickstofffreien Körpers führte ich in folgender Weise aus: Je 1 g desselben wurde möglichst fein in Wasser suspendiert und diese Mischung so lange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Am folgenden Tage filtrierte ich alsdann die durch Zusatz einer geringen Menge Alkohols entfärbte Flüssigkeit von dem Manganniederschlage ab, dampfte das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und liefs hierauf im Wasserbade erkalten. Aus der alkalisch reagierenden Flüssigkeit hatte sich nach dem Erkalten eine verhältnismäßig große Menge kleiner Nadeln abgeschieden, welche, nachdem sie durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der braunen Mutterlauge befreit worden waren, fast farblos erschienen. Da das Verhalten dieser Krystalle darauf schlofsen liefs, daß in denselben das Kaliumsalz einer Säure vorlag, so löste ich sie, um Verluste zu vermeiden, in der Mutterlauge wieder auf und säuerte diese Lösung hierauf mit Salzsäure stark an. Es entstand hierdurch ein etwas gelblich gefärbter Niederschlag, der in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak leicht löslich war und auf Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen unverändert ausgeschieden wurde. In kaltem Wasser löste sich der neue Körper sehr schwer, in heißem Wasser etwas leichter auf. Aus der heißen wässerigen Lösung krystallisierte er beim Erkalten in farblosen, feinen, zu Büscheln geordneten Nadeln. Da der Schmelzpunkt dieser Krystalle bei 234^0 lag, so konnte der Körper nicht mit Hydrast-

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1889, p. 2324.

(Fortsetzung im Heft VI.)

säure identisch sein. Die weitere Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen. Ich behalte mir vor, hierüber demnächst zu berichten.

Die von dem bei 234° schmelzenden Körper abfiltrierte Mutterlauge schüttelte ich so lange mit Äther aus, bis von demselben nichts mehr aufgenommen wurde. Die vereinigten ätherischen Auszüge ließen nach dem Abdestillieren des Äthers ein öliges, bräunliches Liquidum zurück, welches bald krystallinisch erstarrte. Dasselbe wurde behufs weiterer Reinigung in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus der erkalteten Lösung schied sich zunächst noch eine kleine Menge des oben beschriebenen, bei 234° schmelzenden Körpers ab, wogegen aus dem Filtrat fast farblose Krystalle von Hemipinsäure resultierten. Obschon der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Krystalle, welcher bei 162° gefunden wurde, im Verein mit der Krystallform und den Reaktionen die Identität derselben mit der wiederholt von mir isolierten Hemipinsäure anzeigten, führte ich zur weiteren Identifizierung damit einen Teil dieser Säure in der bereits beschriebenen Weise in das Anhydrid über. Ein Teil desselben setzte sich auch hier in langen, feinen, farblosen Nadeln an dem kälteren Teil des Reagenzglases an. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten, im Verein mit dem gebildeten Sublimat, in absolutem, siedendem Alkohol gelöst und auf diese Weise eine schön blau fluoreszierende Lösung erzielt, aus der sich beim Erkalten das Anhydrid in feinen Nadeln abschied. Der Schmelzpunkt derselben, welcher bei 165° gefunden wurde, stimmte mit dem des Hemipinsäureanhydrids überein.

Da ich mich durch Wiederholung der vorstehenden Versuche in den Besitz eines beträchtlichen Quantums des stickstofffreien Spaltungsproduktes $C_{20}H_{18}O_7$ gesetzt habe, so hoffe ich nicht allein die chemische Natur der neben Hemipinsäure gebildeten Säure zu ermitteln, sondern auch durch die weiteren, noch ihres Abschlusses harrenden Spaltungsversuche die Konstitution der Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$ feststellen zu können. Ich behalte mir vor, auf diese Versuche in einer zweiten Abhandlung zurückzukommen.

II. Methylhydrastinalkoholat:

Wird das Methylhydrastin in Alkohol gelöst, zu dieser Lösung so lange Wasser gesetzt, bis eine Trübung eintritt, und letztere dann durch

Erwärmen wieder aufgehoben, so scheiden sich beim Erkalten der Mischung kleine, hellgelbe Krystalle aus, welche sich beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit noch etwas vermehren. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle, welche sich in Wasser und in Alkohol zu Flüssigkeiten lösen, die im Verhältnis zu den Lösungen des Methylhydrastins nur eine schwache Fluoreszenz zeigen, liegt bei 95 bis 96°. Zu den nachstehenden Analysen wurde diese Verbindung daher nur bei 90° getrocknet.

- I. 0,2242 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,5293 g CO₂ und 0,1359 g H₂O.
 II. 0,2158 g gaben 0,5102 g CO₂ und 0,1325 g H₂O.
 III. 0,1640 g wurden nach der Methode von Kjeldahl behandelt. Das gebildete Ammoniak sättigte 3,75 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure = 0,00525 g Stickstoff.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₂₁ H ₂₀ (CH ₃)NO ₆ · C ₂ H ₅ · OH:
C	64,38	64,47	—	65,01 Proz.
H	6,73	6,82	—	6,54 „
N	—	—	3,20	3,16 „

Die grüne Fluoreszenz, durch welche die Lösungen des Methylhydrastins ausgezeichnet sind, zeigte in der vom Methylhydrastinalkoholat abfiltrierten Mutterlauge eine starke Abnahme. Beim Eindampfen derselben verschwand die gelbe Farbe und die grüne Fluoreszenz der Lauge sogar vollständig, um einer rotbraunen Farbe Platz zu machen. In letzterer Flüssigkeit war alsdann ein neuer Körper, das Methylhydrastinhydrat, enthalten, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Methylhydrastinalkoholatplatinchlorid:

Etwa 1 g Methylhydrastinalkoholat wurde zur Darstellung eines Platindoppelsalzes in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid im Überschuß versetzt. Das hierdurch ausfallende Platindoppelsalz wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen bildete dasselbe ein hellgelbes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 163 bis 164° ermittelt wurde. Dieses Doppelsalz erwies sich als wasserfrei. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Werte:

- I. 0,2615 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,4221 g CO₂ und 0,1079 g H₂O.

II. 0,2100 g gaben 0,3370 g CO_2 und 0,0857 g H_2O .

III. 0,3080 g hinterließen 0,0468 g Platin.

IV. 0,1802 g ergaben 0,0273 g Platin.

V. 0,2645 g lieferten 0,0401 g Platin.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$[\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$:
C	44,02	43,76	—	—	—	44,45 Proz.
H	4,58	4,53	—	—	—	4,63 „
Pt	—	—	15,19	15,14	15,16	15,01 „

Das analysierte Platinsalz ist somit als ein Doppelsalz des unveränderten Methylhydrastinalkoholats anzusprechen.

Salpetersaures Methylhydrastinalkoholat:

Wird Methylhydrastinalkoholat in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Salpetersäure im Überschuss versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit eine kleine Menge eines gelben, krystallinischen, anscheinend aus Methylhydrastinnitrat bestehenden Pulvers ab. Wird das letztere abfiltriert und die Flüssigkeit dann mit Äther geschichtet, so scheiden sich allmählich fast farblose, nadelförmige Krystalle aus. Dieselben können durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Schichten der Lösung mit Äther vollständig farblos erhalten werden. Das Salz ist wasserfrei; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 145 bis 146°. Zu den Analysen wurde der Körper bei 100° getrocknet.

I. 0,2505 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,5259 g CO_2 und 0,1351 g H_2O .

II. 0,2127 g lieferten 0,4455 g CO_2 und 0,1130 g H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}, \text{HNO}_3$:
C	57,25	57,12	56,91 Proz.
H	5,99	5,90	5,92 „

Dem analysierten salpetersauren Salze kommt somit die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}, \text{HNO}_3$ zu. Dasselbe ist demnach ebenfalls als ein Salz des unveränderten Alkoholats anzusprechen.

In derselben Weise wie das salpetersaure Salz erhielt ich auch das salzsaure Salz und auch das schwefelsaure Salz des Methylhydrastinalkoholats in farblosen Nadeln.

Die vorstehenden Analysen des Platindoppelsalzes und des salpetersauren Salzes des Methylhydrastinalkoholats bestätigen die für das

Methylhydrastin alkoholat aufgestellte Formel und beweisen zugleich, daß der Alkohol des Alkoholats bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen mit in das Molekül dieser Salze eintritt. Es schien in Anschluß an diese Beobachtungen von Interesse zu sein, zu konstatieren, ob dies auch unter anderen Bedingungen, besonders unter Anwendung von Wärme, der Fall sein würde.

Verhalten des Methylhydrastinalkoholats beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Alkoholat des Methylhydrastins löst sich sehr leicht in verdünnter Schwefelsäure auf. Wird diese Lösung zur Trockne verdampft und der gelbe Rückstand in heisem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten der prachtvoll grün fluorescierenden Lösung feine gelbe Nadeln von saurem schwefelsaurem Methylhydrastin aus. Es findet also unter diesen Bedingungen eine Zersetzung des Methylhydrastinalkoholats in seine Komponenten statt.

Daß in dem erhaltenen Salze wirklich schwefelsaures Methylhydrastin vorlag, wurde durch die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers bestätigt.

- I. 0,2154 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4239 g CO₂ und 0,0997 g H₂O.
- II. 0,2283 g ergaben 0,4526 g CO₂ und 0,1088 g H₂O.
- III. 0,4714 g gaben 0,2147 g BaSO₄.
- IV. 0,5161 g lieferten 0,2378 g BaSO₄.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	
C	53,67	54,06	—	—	Proz.
H	5,14	5,29	—	—	„
H ₂ SO ₄	—	—	19,13	19,37	„

Berechnet für

C₂₁H₂₀(CH₃)NO₆, H₂SO₄:

C	53,33
H	5,05
H ₂ SO ₄	19,79

Berechnet für

C₂₁H₂₀(CH₃)NO₆ · C₂H₅OH · H₂SO₄:

53,23 Proz.
5,73 „
18,11 „

Der Umstand, daß für die Formel C₂₁H₂₀(CH₃)NO₆, H₂SO₄ etwas zu wenig Schwefelsäure und etwas zu viel Kohlenstoff gefunden wurde, findet darin seine Erklärung, daß sich dem sauren Salze leicht etwas neutrales beimengt.

Verhalten des Methylhydrastinalkoholats beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure. Wird das Methylhydrastinalkoholat in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne ver-

dampft und der gelbe Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert so erhält man ein Salz, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem salzsauren Methylhydrastin übereinstimmt. Es findet somit auch unter diesen Bedingungen eine Spaltung des Methylhydrastinalkoholats in seine Komponenten statt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2068 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0084 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für
	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot HCl + H_2O$:
H ₂ O 4,06	3,98 Proz.

0,1984 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach der Methode von Carius 0,0665 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für
	$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl$:
HCl 8,52	8,41 Proz.

Das analysierte salzsaure Salz ist somit mit dem salzsauren Methylhydrastin identisch.

Die obigen Angaben beweisen, daß der Alkohol des Methylhydrastinalkoholats, unter Rückbildung von Methylhydrastin, abgespalten wird, wenn letzteres mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure eingedampft wird, daß derselbe dagegen mit in das Molekül dieser Salze eintritt, wenn bei deren Darstellung die Anwendung von Wärme vermieden wird.

III. Methylhydrastinhydrat:

Die Mutterlauge vom Methylhydrastinalkoholat verliert, wie oben bereits angegeben ist, beim Eindampfen vollständig ihre grüne Fluorescenz, um sich allmählich braunrot zu färben. Aus letzterer, auf ein kleines Volumen eingeeengten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten kleine, zu Drusen gruppierte, noch etwas braun gefärbte Nadeln aus. Dieselben können jedoch durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht farblos erhalten werden. Dieser neue Körper ist in Wasser und in Alkohol ohne Fluorescenz löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 151 bis 152°.

0,2399 g lufttrockener Substanz lieferten beim Verbrennen 0,5120 g CO₂ und 0,1418 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für
		$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 + 3H_2O :$
C	58,20	58,53 Proz.
H	6,56	6,43 „

Von den 3 Molekülen Wasser, durch welche sich diese neue, als Methylhydrastinhydrat bezeichnete Base von dem Methylhydrastin unterscheidet, ist eines direkt in das Molekül des letzteren eingetreten, wogegen die beiden übrigen nur nach Art des Krystallwassers gebunden sind. Die Formel des Methylhydrastinhydrats ist somit zu schreiben: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$, wenigstens dürfte sich dieser Ausdruck aus den bei der Analyse des Platindoppelsalzes und des salzsauren Salzes gefundenen Werten, sowie aus dem Verhalten des Methylhydrastinhydrats gegen Jodmethyl und des Äthylhydrastinhydrats beim Trocknen ergeben.

Das Methylhydrastinhydrat verliert schon bei 30 bis 40° $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser; durch anhaltendes Trocknen bei 100° geht allmählich dann noch ein, vielleicht auch $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser fort. Es ist jedoch schwierig, das Methylhydrastinhydrat bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Über 100° kann die Temperatur beim Trocknen nicht gesteigert werden, da die Substanz dann leicht zusammenschmilzt. Die Analyse der bei 30 bis 40° getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

- I. 0,1820 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,3976 g CO_2 und 0,1100 g H_2O .
- II. 0,2319 g gaben 0,5067 g CO_2 und 0,1412 g H_2O .
- III. 0,2300 g ergaben 0,5003 g CO_2 und 0,1411 g H_2O .
- IV. 0,2327 g wurden nach der Methode von Kjeldahl behandelt.

Das gebildete Ammoniak verbrauchte 4,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure = 0,00658 N.

Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O :$
C	59,57	59,59	59,32	59,72 Proz.
H	6,71	6,76	6,81	6,33 „
N	—	—	—	3,16 „
			2,82	

Im vorhergehenden habe ich bei der Besprechung des Hydrastin-methylammoniumhydroxyds erwähnt, daß sich aus dieser Verbindung durch Molekularumlagerung ein neuer Körper bildet, wenn dasselbe in kochendem Wasser gelöst oder wenn es bei 100° getrocknet wird. Dieser neue Körper scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen

Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht farblos erhalten werden.

Das Aussehen, der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften letzterer Verbindung stimmen vollständig mit denen des Methylhydrastinhydrats: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$, überein. Ebenso führen auch die bei der Analyse der lufttrocknen Substanz gefundenen Werte zu obiger Formel.

0,1925 g des lufttrockenen Körpers lieferten beim Verbrennen
0,4107 g CO_2 und 0,1148 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für
		$C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$:
C	58,18	58,53 Proz.
H	6,63	6,43 „

Das Methylhydrastinhydrat wird ebenfalls gebildet, wenn Methylhydrastin mit Wasser bis zur Lösung gekocht wird. Bei dem Verdunstenlassen einer derartigen Lösung resultierten ebenfalls farblose Krystalle, die in der Form, in den Löslichkeitsverhältnissen, im Schmelzpunkte und in der Zusammensetzung mit Methylhydrastinhydrat anderer Provenienz übereinstimmen.

Das Methylhydrastinhydrat dürfte sich in seiner chemischen Natur dem von Roser¹ aus dem Narkotinmethylchlorid dargestellten Pseudonarcotin stellen.

Wird das Methylhydrastinhydrat in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher sich in Alkohol mit schön grüner Fluorescenz löst. Aus der heißen, alkoholischen Lösung krystallisieren beim Erkalten kleine gelbe Nadeln, deren Eigenschaften vollständig mit denen des sauren schwefelsauren Methylhydrastins übereinstimmen. Die bei der Analyse für Kohlenstoff zu hoch gefundenen und für Schwefelsäure zu niedrig gefundenen Werte dürften dadurch zu erklären sein, daß sich neben dem sauren Salze leicht etwas neutrales bildet.

Zu Analyse II wurde eine neu dargestellte Menge dieses Salzes verwendet. Beide Bestimmungen wurden mit Material, welches bei 100° getrocknet worden war, ausgeführt:

I. 0,1874 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,3722 g CO_2 und 0,0895 g H_2O .

II. 0,5140 g lieferten 0,2387 g $BaSO_4$.

¹ Annalen 247, 169.

Gefunden:			
	I.	II.	
C	54,16	—	Proz.
H	5,30	—	"
H ₂ SO ₄	—	19,53	"
Berechnet für		Berechnet für	
C ₂₁ H ₂₀ (CH ₃)NO ₆ H ₂ SO ₄ :		C ₂₁ H ₂₂ (CH ₃)NO ₇ H ₂ SO ₄ :	
C	53,33	51,46 Proz.	
H	5,05	5,26 "	
H ₂ SO ₄	19,79	19,10 "	

Das analysierte schwefelsaure Salz ist somit als saures schwefelsaures Methylhydrastin, mit welchem es auch in der Farbe und in der Fluorescenz seiner Lösungen übereinstimmt, anzusprechen. Das in dem Methylhydrastinhydrat enthaltene eine Molekül Konstitutionswasser ist demnach durch das Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückbildung von Methylhydrastin wieder eliminiert worden.

Die entsprechende Veränderung des Methylhydrastinhydrats findet auch statt, wenn dasselbe mit Salzsäure im Wasserbade eingedampft wird. Auch hierbei resultiert ein intensiv gelb gefärbter Rückstand, welcher sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol zu einer stark fluorescierenden Flüssigkeit auflöst. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol läßt sich jener gelbe Verdampfungsrückstand leicht in schön gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle überführen, die in allen ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung dem im vorstehenden beschriebenen salzsauren Methylhydrastin: C₂₁H₂₀(CH₃)NO₆, HCl + H₂O, entsprechen.

Methylhydrastinhydratplatinchlorid:

Das Platindoppelsalz des Methylhydrastinhydrats wird erhalten, wenn man das Methylhydrastinhydrat in salzsäurehaltigem Wasser ohne Anwendung von Wärme löst und diese Lösung dann mit einem Überschuß von Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz fällt hierbei in gelben, amorphen Flocken aus, welche nach einiger Zeit krystallinisch werden. Dasselbe wurde abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildet dieses Salz ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 100° getrocknet kein Wasser verliert. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 208°. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

- I. 0,1933 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,2999 g CO_2 und 0,0733 g H_2O .
 II. 0,2118 g ergaben 0,3298 g CO_2 und 0,0816 g H_2O .
 III. 0,1952 g hinterließen 0,0302 g Platin.
 IV. 0,2149 g gaben 0,0335 g Platin.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$[\text{C}_{21}\text{H}_{22}(\text{CH}_3)\text{NO}_7\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$:
C	42,31	42,46	—	—	42,59 Proz.
H	4,21	4,28	—	—	4,19 „
Pt	—	—	15,47	15,58	15,69 „

Die obigen Daten führen somit zu der Formel

Salzsaures Methylhydrastinhydrat:

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Methylhydrastinhydrat in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit einem Überschuss von rauchender Salzsäure versetzt. Die so erhaltene Mischung schichtete ich alsdann mit Äther. Schon am folgenden Tage hatten sich kleine, etwas gelblich gefärbte Nadeln, welche zu Warzen gruppiert waren, ausgeschieden. Dieselben wurden durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol und erneutes Schichten dieser Lösung mit Äther vollständig farblos erhalten. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 182 bis 183°. Die Salzsäurebestimmung ergab folgende Werte:

0,3062 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach der Methode von Carius 0,0996 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für
		$\text{C}_{21}\text{H}_{22}(\text{CH}_3)\text{NO}_7\text{HCl}$:
HCl	8,27 Proz.	HCl 8,08 Proz.

Dem salzsauren Salze kommt somit der Ausdruck $\text{C}_{21}\text{H}_{22}(\text{CH}_3)\text{NO}_7, \text{HCl}$ zu.

Entsprechend dem salzsauren Methylhydrastinhydrat läßt sich auch das Sulfat desselben, und zwar ebenfalls in farblosen Krystallen, sowie andere Salze dieser Base darstellen.

Die Analysen des salzsauren Methylhydrastinhydrats und des Methylhydrastinhydratplatinchlorids dürften beweisen, daß das eine der im Methylhydrastinhydrat enthaltenen Moleküle Wasser fester gebunden

ist als die beiden übrigen. Das salzsaure Methylhydrastinhydrat unterscheidet sich durch seine Farblosigkeit schon äußerlich sehr wesentlich von dem entsprechenden, gelb gefärbten und stark fluorescierenden Salze des Methylhydrastins.

Einwirkung von Methyljodid auf Methylhydrastinhydrat.

Nach dem Studium des Verhaltens des Methylhydrastinhydrats gegen Säuren schien es von Interesse zu sein, auch zu untersuchen, ob sich das Methylhydrastinhydrat gegen Methyljodid entsprechend dem Methylhydrastin verhalten würde.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich 1 g des fein zerriebenen Methylhydrastinhydrats mit überschüssigem Jodmethyl in einer Druckflasche vier Stunden lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde der Überschuss von Jodmethyl abdestilliert. In der Flasche blieb eine harzige, grünliche Masse zurück, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser etwas schwerer löslich war. Da dieselbe weder aus dem einen, noch aus dem anderen Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte, so wurde sie in verdünntem Alkohol gelöst und die erwärmte Lösung mit einem Überschuss von Chlorsilber versetzt. Das hierdurch gebildete Chlorid blieb jedoch beim Eindampfen des Filtrats ebenfalls nur als eine gelblich-grüne, harzige Masse zurück. Dieselbe wurde dann zur weiteren Charakterisierung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid gefällt, wodurch ein gelber, flockiger, bei 166 bis 167° schmelzender Niederschlag entstand; die Analyse des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergab folgende Werte:

I. 0,2242 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,3593 g CO₂ und 0,0954 g H₂O.

II. 0,2701 g lieferten 0,0408 g Platin.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	[C ₂₁ H ₂₂ (CH ₃)NO ₇ · CH ₃ Cl] ₂ PtCl ₄ :
C	43,70	—	43,55 Proz.
H	4,72	—	4,41 „
Pt	—	15,10	15,34 „

Die vorstehenden Daten dürften beweisen, daß sich das Methylhydrastinhydrat mit Methyljodid zu Methylhydrastinhydratmethyljodid vereinigt. Auch dieses Verhalten bestätigt ebenfalls die Annahme, daß das eine der drei im Methylhydrastinhydrat enthaltenen Moleküle Wasser fester gebunden ist als die beiden anderen.

IV. Äthylhydrastin:

Die Beobachtungen, welche ich an dem Hydrastinmethyljodid, bezüglich an dem Methylhydrastin gemacht hatte, fanden eine Bestätigung bei der Untersuchung der entsprechenden Äthylderivate.

Das bereits von Kerstein (l. c.) beschriebene Äthylhydrastin stellte ich aus Hydrastinäthyljodid durch Einwirkung von Kalilauge in heifser, wässriger Lösung dar. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich dasselbe in schönen, grünlich gelben, feinen Nadeln, aus Essigäther in derben Prismen von gleicher Farbe. Den Schmelzpunkt der aus Alkohol und aus Essigäther erhaltenen Krystalle fand ich in Übereinstimmung mit Kerstein bei 127°.

Äthylhydrastinhydrat:

Zur Gewinnung von Äthylhydrastinhydrat wurde das Äthylhydrastin in der bei der Methylverbindung angegebenen Weise behandelt. Auch hierbei verschwand beim Eindampfen der Lösung in verdünntem Alkohol allmählich die gelbe Farbe und die Fluorescenz des Äthylhydrastins vollständig. Aus der auf ein kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten noch etwas braun-gefärbte Nadeln ab, die jedoch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol vollständig farblos erhalten werden konnten. Beim Erhitzen im Kapillarrohre schmolz dieser neue Körper gegen 130° zusammen, um sich jedoch bei höherer Temperatur, vermutlich durch molekulare Umlagerung, wieder in eine feste, und zwar gelb gefärbte, Masse zu verwandeln, die dann erst bei 206 bis 207° von neuem schmolz. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,2334 g der lufttrockenen Substanz verloren nach wochenlangem Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht 0,0188 g Wasser = 8,05 Proz. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für	
		$\text{C}_{21}\text{H}_{22}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}:$	
H_2O	8,05		7,74 Proz.

0,2146 g des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Körpers gaben beim Verbrennen 0,5034 g CO_2 und 0,1233 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für
		$C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7$:
C	63,97	64,33 Proz.
H	6,38	6,29 „
0,2277 g der lufttrockenen Verbindung lieferten		0,4924 g CO_2
und 0,1397 g H_2O .		

Gefunden:		Berechnet für
		$C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$:
C	58,97	59,35 Proz.
H	6,81	6,66 „

Aus den vorstehenden Daten geht hervor, daß die Zusammensetzung des Äthylhydrastinhydrats der des Methylhydrastinhydrats entspricht:

Von den drei Molekülen Wasser, durch die sich das Äthylhydrastinhydrat von dem Äthylhydrastin unterscheidet, sind, wie das Verhalten über Schwefelsäure zeigt, zwei leicht eliminierbar, während das dritte, wie auch aus der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes und anderer Salze hervorgeht, fester gebunden ist.

Durch Eindampfen mit verdünnten Mineralsäuren geht das farblose Äthylhydrastinhydrat in die gelb gefärbten, stark fluorescierenden Salze des Äthylhydrastins über; jedoch lassen sich auch ohne Schwierigkeiten farblose Salze des Äthylhydrastinhydrats in der unter Methylhydrastinhydrat beschriebenen Weise darstellen.

Das Äthylhydrastinhydrat dürfte sich in seiner chemischen Natur dem von Roser¹ aus dem Narkotinäthylchlorid dargestellten Pseudohomonarcein zur Seite stellen.

Äthylhydrastinhydratplatinchlorid:

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löste ich Äthylhydrastinhydrat in salzsäurehaltigem Wasser und setzte zu dieser Lösung einen Überschuß von Platinchlorid. Der entstandene gelbe, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des Platinsalzes lag bei 137 bis 138°.

¹ Annalen d. Chemie 247, p. 173,

Die Platinbestimmung ergab folgende Werte:

- I. 0,2419 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0347 g Platin,
 II. 0,2780 g des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Körpers hinterliessen 0,0404 g Platin.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$[C_{21}H_{22}(C_3H_5)NO_7HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$:
Pt 14,34	14,53	14,52 Proz.

Das analysierte Platinsalz ist somit als Athylhydrastinhydratplatinchlorid anzusprechen.

V. Einwirkung von Methylenjodid auf Hydrastin.

Durch die Arbeiten von E. Schmidt,¹ Fr. Wilhelm,² Freund und Will³ und von W. Kerstein⁴ ist nachgewiesen worden, daß das Hydrastin und Narkotin in sehr naher Beziehung zu einander stehen. Da das Narkotin drei Methylgruppen und das Hydrastin nur zwei derartige Gruppen enthält, so sprach E. Schmidt¹ das Narkotin als methoxyliertes Hydrastin an.

Diese nahe Verwandtschaft der beiden Alkaloide läßt die Möglichkeit der Darstellung des Narkotins oder eines Isomeren desselben aus dem Hydrastin als wahrscheinlich erscheinen und muß zu Versuchen in dieser Richtung anregen. Im folgenden mag eine vorläufige Mitteilung über einige zu diesem Zwecke ausgeführte Versuche folgen. Zunächst habe ich im Anschluß an die Alkylhydrastine das Verhalten des Hydrastins gegen Methylenjodid, bezüglich das des hierbei zu erwartenden Additionsproduktes gegen Kalilauge ins Auge gefaßt. 3 g fein zerriebenes Hydrastin wurden 4 Stunden lang mit überschüssigem Methylenjodid in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Das harzige, rotbraune Einwirkungsprodukt löste sich ziemlich schwer in starkem Alkohol, etwas leichter in verdünntem. Da dasselbe weder aus verdünntem, noch aus starkem Alkohol, noch durch Schichten der alkoholischen Lösung mit Äther in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte, so wurde es in verdünntem Alkohol gelöst und durch Digerieren mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt.

¹ Mitteil. a. d. pharm.-chem. Inst. Marburg 1888.

² Inaug.-Dissert., Erlangen 1888.

³ Ber. d. d. chem. Ges. XX, p. 88.

⁴ Inaug.-Dissert., Erlangen 1889.

Die vom Chlor- und Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit, in welcher Jod nicht mehr nachgewiesen werden konnte, hinterließ beim Eindampfen eine grünlich schillernde, harzige Masse. Letztere löste ich zur weiteren Charakterisierung in salzsäurehaltigem Wasser und setzte zu der Lösung einen Überschuss von Platinchlorid. Es entstand ein hellgelber, amorpher Niederschlag, welcher weder aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol, noch aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisiert erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Körpers lag bei 184 bis 185°. Die Platinbestimmung der bei derselben Temperatur getrockneten Verbindung ergab folgende Werte:

- I. 0,2722 g Substanz gaben 0,0459 g Platin.
- II. 0,2576 g hinterließen 0,0436 g Platin.
- III. 0,4217 g lieferten 0,0726 g Platin.
- IV. 0,3974 g gaben 0,0686 g Platin.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
Pt	16,86	16,92	17,21	17,26 Proz.

Die Bestimmungen I und II, sowie III und IV sind von Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt.

Da diese Daten zunächst keinen Schluss auf die Zusammensetzung des analysierten Doppelsalzes gestatten, habe ich den Rest des erhaltenen Chlorids in Wasser gelöst und diese Lösung mit Kalilauge versetzt. Es entstand hierdurch ein harziger, bräunlicher Niederschlag, welcher gesammelt, gut ausgewaschen und in salzsäurehaltigem Wasser gelöst wurde. Diese salzsaure Lösung versetzte ich alsdann mit einem Überschuss von Platinchlorid, wodurch ein hellgelber, flockiger Niederschlag erzeugt wurde. Die Platin- und Chlorbestimmungen des bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben folgende Werte:

- I. 0,3519 g Substanz gaben 0,0538 g Platin.
- II. 0,2428 g hinterließen 0,0371 g Platin.
- III. 0,2777 g wurden mit chlorfreiem Natriumcarbonat in einem schwer schmelzbaren Glasrohr geglüht, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung filtriert und in derselben das Chlor in der gewöhnlichen Weise mit Silbernitrat gefällt. Ich erhielt 0,1897 g AgCl.

Gefunden:

	I.	II.	III.	
Pt	15,28	15,28	—	Proz.
Cl	—	—	16,89	„

Die gefundenen Werte würden zu der Formel

führen, welche 15,29 Proz. Pt und 16,75 Proz. Cl verlangt. — Ob jedoch das analysierte Doppelsalz wirklich zu dem Narkotin: $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7$, in Beziehung steht, werden die weiteren Versuche, die im hiesigen Laboratorium von anderer Seite ausgeführt werden, lehren.

Marburg, im Januar 1890.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich.

Beiträge zur forensischen Chemie und Mikroskopie.

Von Ed. Schär.

(Eingangen den 24. III. 1890.)

Bei Gelegenheit einer im August vergangenen Jahres (1889) ausgeführten gerichtlichen Expertise, welche zu den seltener vorkommenden gehörte und nach verschiedenen Richtungen Abnormitäten aufwies, wurde eine Anzahl von Beobachtungen gemacht, die ich in dieser Zeitschrift besprechen zu sollen glaube. Sind doch die Methoden zur Identifizierung der Substanz, um die es sich hier wesentlich handelt und welche auch bei Lebensmittelpfütungen in Frage kommen kann, noch keineswegs so allseitig befriedigend und so absolut sicher, daß nicht gewisse, auf Versuche gestützte Abänderungen des bisherigen Verfahrens in schwierigeren Fällen willkommen sein könnten.

I. Über die mikroskopische Erkennung von *Secale cornutum* im Mageninhalt.

Anläßlich der gerichtlichen Behandlung eines hier vorgekommenen Todesfalles, bei welchem wegen eigentümlicher, durch die Sektion konstatierter Entzündungserscheinungen in den Verdauungswegen Vergiftung durch anorganische oder organische Substanzen vermutet wurde, erhielt ich zum Zwecke mikroskopischer und eventuell mikrochemischer Untersuchung eine Anzahl kleinerer und größerer Klümpchen, welche durch Abschlämmen von dem übrigen Mageninhalt der (weiblichen) Leiche