

von diesem Artikel, aus einer der Apotheken aus Manaós stammend, habe ich etwas mitgebracht und insoweit einer Untersuchung unterzogen, um leicht und sicher feststellen zu können, ob man es mit einem ächten Tamacoaréöl zu thun hat oder nicht. Die gefälschte Ware ist in Farbe dem ächten Tamacoaré ähnlich, aber von festerer Konsistenz und einem eigentümlichen aromatischen Geruch. Es unterscheidet sich aber vom ächten Tamacoaré sofort durch sein Verhalten gegen verdünnte Alkalien. In verdünnter Kali- oder Natronlauge ist das ächte Tamacoaré schon in der Kälte leicht löslich, in konzentrierter Lösung fällt es als Natron oder Kaliverbindung aus, die aber auf Zusatz von Wasser sich sofort wieder löst. Die Verfälschung des Tamacoarés dagegen ist in Alkalien unlöslich, auch beim Erhitzen. Dieser Unterschied gestattet sofort die Entscheidung der Frage, ob man es mit der ächten Ware zu thun hat, oder nicht.

Was nun die therapeutische Verwendung des Tamacoarés anbetrifft, so war Herr Professor Dr. Wolff in Straßburg so freundlich, auf seiner Klinik Versuche damit anstellen zu lassen. Nach der mir gemachten freundlichen Mitteilung, für die ich mir gestatte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, verhält sich das Tamacoaré bei Ulcerationen etc. ungefähr wie Perubalsam oder Kampfer. Es ist als Deckmittel gut zu gebrauchen und fördert die Granulation. Eine spezifische Wirkung hat dasselbe nicht.

London, Ende Mai 1893.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

49. Über das Hydrastin.

Von Ernst Schmidt.

(Vierte Mitteilung.)

(Eingegangen den 15. IV. 1893.)

Im Nachstehenden möchte ich über Versuche berichten, welche zum größten Teil schon vor zwei und mehr Jahren zum Abschluss gelangten, sodafs ich bereits auf der Naturforscher-Versammlung

zu Halle (1891)¹⁾ in der Lage war, über die wichtigsten der hierbei erzielten Resultate kurz zu referieren. Die ausführliche Publikation derselben hat sich zum Teil aus äußerlichen Gründen, zum Teil auch dadurch verzögert, daß einige ergänzende Untersuchungen nur sehr langsam zur Erledigung gelangten. Letzteres gilt namentlich von Versuchen, welche ich zur Bestätigung früherer Beobachtungen anstellte, um das Hydrastin in das Narkotin oder ein Isomeres davon, bezüglich umgekehrt, um das Narkotin in Hydrastin zu verwandeln, Versuche, die ein gewisses Interesse beanspruchten, nachdem ich das Narkotin als ein methoxyliertes Hydrastin erkannt hatte.

Der Erfolg letzterer Versuche hat zwar bisher der aufgewandten Mühe und dem Verbrauch an Hydrastin und Narkotin kaum entsprochen, immerhin haben diese Untersuchungen doch zu einigen nicht uninteressanten Beobachtungen geführt. Ohne jedoch zunächst auf diese zeitraubenden Arbeiten näher einzugehen, möchte ich an dieser Stelle nur über das berichten, was zur Abrundung meiner und meiner Schüler früherer Untersuchungen, welche bereits in diesem Archiv²⁾ zur Publikation gelangten, erforderlich ist. Es scheint mir dies umsomehr angezeigt zu sein, als Herr M. Freund vor kurzem eine Zusammenstellung von Untersuchungen über das Hydrastin und das Hydrastinin veröffentlicht hat,³⁾ welche zum Teil zu den von mir erzielten Resultaten in direkter Beziehung stehen.

In meinen früheren Mitteilungen über das Hydrastin und seine Abkömmlinge war ich zu meinem lebhaften Bedauern bereits wiederholt genötigt, mich mit den Publikationen des Herrn M. Freund zu beschäftigen und die sonderbare Art, in welcher dieser Autor die den gleichen Gegenstand betreffenden Arbeiten Anderer zu ignorieren beliebt, zu kennzeichnen.⁴⁾ Die neueste Publikation des Hrn. M. Freund, in welcher derselbe nach Möglichkeit bemüht ist, sich abermals als den alleinigen Erforscher des Hydrastins und seiner Beziehungen zum Narkotin hinzustellen, bildet für diese,

¹⁾ Tageblatt der Naturf.-Vers. S. 181.

²⁾ Dieses Archiv 1886, 9/4; 1888, 326; 1890, 49; 1890, 217.

³⁾ Annal. d. Chem. 271, 311.

⁴⁾ Dieses Archiv 1890, 49 u. 219.

allen wissenschaftlichen Gebräuchen widersprechende Gepflogenheit eine weitere, eigenartige Illustration.

Obschon meine ersten Untersuchungen über das Hydrastin zu einer Zeit ausgeführt und auch mitgeteilt sind,¹⁾ wo in der Litteratur über die Arbeiten des Hrn. M. Freund auch nicht das Geringste vorlag, finden sich dieselben in der Litteraturübersicht, welche der letzten Freund'schen Publikation vorausgeschickt ist, mit keinem Worte erwähnt. Auch in der Abhandlung selbst erachtet es Herr M. Freund für ausreichend, wenn er z. B. auf meine Untersuchungen über die Alkylhydrastine etc., zu deren nochmaliger Ausführung er weder eine Veranlassung, noch nach den von mir mit Hrn. W. Will getroffenen, ihm wohl bekannten Vereinbarungen überhaupt eine Berechtigung hatte, kurz durch eine Fußnote „vgl. E. Schmidt, Archiv d. Pharmacie“ hinweist. Nur in ganz vereinzelt Fällen macht Hr. M. Freund den schüchternen Versuch, meinen Namen auch dem Texte seiner Arbeit einzuverleiben, jedoch meist nur da, wo es sich darum handelt, seinerseits irrtümliche Beobachtungen, z. B. über die Alkylhydrastinhydrate und über die Hydrastonsäure, an der Hand meiner und meiner Schüler Untersuchungen in möglichst kurzer Weise zu berichtigen.

Soviel über die letzte Publikation des Hrn. M. Freund. Im Nachstehenden die eigenen Arbeiten.

Durch erschöpfende Methylierung des Hydrastins war es Herrn F. Schmidt²⁾ gelungen, zu einem stickstofffreien Spaltungsprodukte dieses Alkaloids zu gelangen, und zwar durch einen Prozeß, der durch die Gleichung:



zum Ausdruck kommt. Im Gegensatz zu diesen, mit aller Sorgfalt durchgeführten Beobachtungen, glaubte jedoch Hr. M. Freund dieser Verbindung auf Grund von Analysen, welche M. Heim³⁾ für ihn ausführte, die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$ zuzuerteilen zu sollen. Letztere Angaben erklärte jedoch Hr. Heim selbst kurze Zeit darauf als auf einem Irrtum beruhend, da nach seinen weiteren Untersuchungen die Zusammensetzung der exsiccatorgetrockneten Ver-

¹⁾ Naturforschervers. Berlin 1886.

²⁾ Dieses Archiv 228, 240.

³⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 404.

bindung (Schmelzp. 166—169°) durch die Formel $C_{20}H_{22}O_9$ zum Ausdruck gelangt. Diese „Berichtigung“ des Hrn. M. Heim hat sich aber als wenig stichhaltig erwiesen, da Hr. M. Freund in seiner letzten Publikation, nachdem er diese leicht rein darzustellende und ohne Schwierigkeiten zu analysierende Verbindung noch durch C. Dormeyer der Analyse hat unterwerfen lassen, sich zu der Erklärung herbeiläßt, daß nur die von mir und Herrn F. Schmidt seiner Zeit aufgestellte Formel $C_{20}H_{18}O_7$ die richtige ist.

Bei der Wiederholung der Versuche von Hrn. F. Schmidt, welche ich vornahm, um in den Besitz einer größeren Menge dieses stickstofffreien Spaltungsproduktes $C_{20}H_{18}O_7$ zu gelangen, habe ich die exakten Beobachtungen meines früheren Schülers durchaus bestätigen können. Bei der Umkrystallisation aus absolutem Alkohol resultierte diese Verbindung in farblosen Nadeln, bei der Abscheidung aus Essigäther dagegen in durchsichtigen, kompakten, säulenförmigen Krystallen. Beide Formen erwiesen sich, entsprechend den Angaben von F. Schmidt, bei 100° als wasserfrei, so daß die Zusammensetzung der lufttrockenen Verbindung (α) durch die Formel $C_{20}H_{18}O_7$ zum Ausdruck gelangt. Aus Weingeist krystallisiert dieselbe mit 1 Mol. H_2O (β), welches durch Trocknen bei 100° leicht entfernt wird.

- I. 0,197 g der exsiccatorgetrockneten Verbindung (α) lieferten 0,466 g CO_2 und 0,088 g H_2O .
 II. 0,192 g derselben Substanz gaben 0,455 g CO_2 und 0,087 g H_2O .
 III. 0,208 g der Verbindung (β) verloren bei 100° 0,010 an Gewicht = 4,80 Proz.; der Formel $C_{20}H_{18}O_7 + H_2O$ entspricht 4,64 Proz. H_2O . Der Trockenrückstand von 0,198 g ergab 0,470 g CO_2 und 0,0885 g H_2O .

Gefunden			F. Schmidt		Berechnet für
I.	II.	III.			$C_{20}H_{18}O_7$
C. 64,51	64,63	64,74	64,79	64,56	64,87
H. 4,96	5,03	4,99	4,94	4,87	4,87

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde bei 169° ermittelt. Bei der weiteren Untersuchung hat sich dieses stickstofffreie Spaltungsprodukt des Hydrastins als eine einbasische Säure herausgestellt, dasselbe mag daher der Kürze wegen mit dem Namen „Hydrastonsäure“ belegt werden.

Der Säurecharakter der Hydrastonsäure kennzeichnet sich

zunächst durch die Reaktion ihrer verdünnt-alkoholischen Lösung, sowie weiter auch dadurch, daß 1 Mol. derselben zur Sättigung genau 1 Mol. KOH verbraucht.

0,2391 g Hydrastonsäure, gelöst in verdünntem Alkohol, erforderten zur Neutralisation 6,5 cc $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge, wogegen der Theorie nach 6,47 cc erforderlich sind.

Diese Beobachtung findet eine Bestätigung durch die Analysen des hydrastonsauren Silbers. Letzteres scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisierten wässerigen Lösung der Hydrastonsäure auf Zusatz von Silbernitrat meist als ein weißer, amorpher, sehr lichtempfindlicher Niederschlag aus, der bei längerem Stehen sich jedoch unter Umständen auch in kleine Kryställchen verwandelt. Die Analyse dieses, im Exsiccator getrockneten Salzes ergab Folgendes:

0,320 g lieferten 0,0729 g Ag = 22,77 Proz.; für $C_{20}H_{17}AgO_7$ berechnen sich 22,64 Proz. Ag.

Durch diese Charakterisierung der Hydrastonsäure als einbasische Säure sind 2 der in derselben enthaltenen 7 Sauerstoffatome als zu einer Carboxylgruppe: CO.OH, gehörig gekennzeichnet.

Nachdem ich früher den Nachweis geführt habe, daß das Hydrastin zwei Methoxylgruppen: O, CH₃, enthält, so lag die Vermutung nahe, daß dieselben auch in der Hydrastonsäure noch als solche vorhanden sein würden. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Nach dem Verfahren von Zeisel lieferten 0,355 g Hydrastonsäure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 0,2804 g CH₃J = 0,464 g Ag J = 0,0612 g O.CH₃.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{12}(O.CH_3)_2O_5$
O.CH ₃	17,25	17,22

Acetylchlorid, welches auf Hydrastin in einer ganz eigenartigen Weise reagirt ¹⁾, erwies sich ohne Einwirkung auf Hydrastonsäure. Dagegen gelang es durch Einwirkung von Hydroxylamin ein Oxim der Hydrastonsäure darzustellen, und hierdurch den Nachweis des Vorhandenseins einer COH-, oder wahrscheinlicher einer CO-Gruppe in derselben darzuthun.

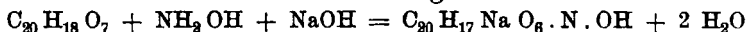
Einwirkung von Hydroxylamin auf Hydrastonsäure. 1 g Hydrastonsäure wurde zu diesem Zwecke, unter Zu-

¹⁾ Dieses Archiv 1890, 65.

satz von etwas Natronlauge, in etwa 20 g Wasser gelöst, 1 g salzsaures Hydroxylamin zugefügt und diese Mischung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum schieden sich aus diesem Liquidum reichliche Mengen von feinen, weissen, zu grossen Warzen gruppirten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser leicht gereinigt werden konnten. Die allmählig bei 100° getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Daten:

1.	0,390 g	lieferten	0,056 g	NaCl.
2.	0,572 g	"	0,0253 g	NH ₃
Gefunden:		Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ NaO ₆ N . OH		
Na	5,65		5,65	
N.	3,64		3,44	

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Hydrastonsäure ist somit im Sinne nachstehender Gleichung verlaufen:



Der chemische Charakter der letzten beiden, in der Hydrastonsäure enthaltenen Sauerstoffatome und damit die Gesamtkonstitution dieser Säure ergab sich durch das Verhalten derselben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Einwirkung von Brom. Die Hydrastonsäure enthält, und zwar in einer Seitenkette, eine doppelte Bindung, da die Lösung derselben in Chloroform oder in Eisessig Brom in reichlicher Menge unter Entfärbung addirt. 1 Mol. Hydrastonsäure nimmt hierbei 2 Atome Brom auf, wie leicht durch Titration festgestellt werden konnte. Die Isolirung der hierbei gebildeten Dibromhydrastonsäure scheiterte an dem Umstande, dafs diese Verbindung schon beim Verdunsten ihrer Lösung und noch mehr bei dem Umkrystallisieren des Verdunstungsrückstandes Bromwasserstoff abspaltete.

Oxydation der Hydrastonsäure. Die Oxydation der Hydrastonsäure mit Kaliumpermanganat ist in neutraler Lösung bereits von H. r. F. Schmidt¹⁾ ausgeführt und hierbei das Auftreten von Hemipinsäure und einer schwer löslichen, bei 234° schmelzenden Säure, welche vielleicht als ein intermediäres Oxydationsprodukt anzusprechen ist, konstatiert worden. Da die weiteren, in dieser Richtung angestellten Versuche lehrten, dafs die Oxydation der Hydrastonsäure glatter bei Anwendung ihrer Alkalisalze verläuft, so wurden

¹⁾ Dieses Archiv 1890, 241.

die Versuche von F. Schmidt vorläufig nicht weiter fortgesetzt, sondern dieselben in folgender Weise abgeändert:

Je 1 g Hydrastonsäure wurde mit Hilfe einer berechneten Menge von Natronlauge gelöst, diese Lösung mit Wasser zu etwa 100 ccm verdünnt und letzterer Flüssigkeit unter Umschwenken Kaliumpermanganatlösung von 3 Proz. in kleinen Anteilen so lange zugesetzt, bis die Rosafärbung nur sehr langsam verschwand. An Kaliumpermanganat war hierzu etwa 1,1 g erforderlich, so daß 4 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Hydrastonsäure zur Einwirkung gelangten. Es resultierte hierbei zunächst eine dunkelbraune, klare Lösung, aus welcher sich das bei dieser Oxydation gebildete Mangansuperoxydhydrat erst beim Stehen oder beim Erwärmen ausschied. Die aus 60 g Hydrastonsäure auf diese Weise erhaltenen Oxydationsprodukte wurden vereinigt, das allmählig ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat abfiltriert, wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Filtrate mit Essigsäure angesäuert, die hierdurch ausgeschiedenen kleinen Mengen von Zwischenoxydationsprodukten abfiltriert und schließlich das zuvor wieder neutralisierte Filtrat auf ein mäßiges Volumen eingedampft. Beim Erkalten erfolgte allmählig eine reichliche Ausscheidung (A) eines, aus feinen, glänzenden Nadeln bestehenden Krystallpulvers, dessen Menge sich bei längerem Stehen der Mutterlauge vermehrte. Beim Umkrystallisieren aus heißem verdünnten Alkohol, unter Anwendung von etwas Tierkohle, ging diese Ausscheidung in centimeterlange, glänzende Nadeln, welche bei 154° schmolzen, über. Dieselben zeigten neutrale Reaktion, waren in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in kaltem Alkohol löslich. Von siedendem Wasser und Alkohol wurden sie leichter gelöst.

Die Analysen, welche von dieser Verbindung ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

Eine Gewichtsabnahme war bei 100° nicht zu konstatieren.

1.	0,222 g Substanz	lieferten	0,4678 g CO_2	und	0,0779 g H_2O
2.	0,223 g	"	0,4691 g	"	0,0804 g
3.	0,2046 g	"	0,4323 g	"	0,0726 g

Gefunden:

Berechnet für

	1.	2.	3.	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$
C.	57,47	57,36	57,71	57,69
H.	3,90	3,99	3,94	3,84

Die analysirte Verbindung zeigte den Charakter eines Lactons,

sie mag daher als „Hydrastlacton“ bezeichnet werden. Das Hydrastlacton erinnerte in seinen Eigenschaften an das Cotarnlacton: $C_{11}H_{10}O_5$, welches W. Roser¹⁾ bei seinen Untersuchungen über das Narkotin durch Oxydation des Cotarnons erhalten hatte. Aus Ammoniak- und aus Sodalösung krystallisirte dasselbe unverändert wieder aus, wogegen es in wässerigen ätzenden Alkalien, unter Bildung eines Alkalisalzes der Hydrastlactonsäure, gelöst blieb.

Aus dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und gegen Benzoësäureanhydrid geht hervor, dafs das Hydrastlacton eine alkoholische Hydroxylgruppe: OH, enthält, deren Wasserstoffatom leicht durch Acetyl, bezüglich durch Benzoyl ersetzt wird.

Acetyl-Hydrastlacton. Zur Darstellung dieses Acetyl-derivates wurde das Lacton in Essigsäureanhydrid gelöst, diese Lösung 2 Stunden lang am Rückflufskühler gekocht, alsdann das überschüssige Essigsäureanhydrid verdampft und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Hierbei resultierten farblose, dicke, rechtwinklige Tafeln, welche bei 115° schmolzen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

0,223 g Substanz lieferten 0,4732 g CO_2 und 0,815 g H_2O	
Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_5 \cdot C_2H_5O$
C. 57,87	57,60
H. 4,06	4,00

Benzoyl-Hydrastlacton. Behufs Gewinnung der entsprechenden Benzylverbindung wurde das Lacton kurze Zeit mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoësäureanhydrid erhitzt und das Reaktionsprodukt alsdann wiederholt aus Eisessig, worin dasselbe in der Wärme leicht und in der Kälte schwer löslich war, umkrystallisiert. Es resultierten hierdurch farblose, blätterige Krystalle, deren Analyse folgende Daten ergab:

0,176 g Substanz lieferten 0,420 g CO_2 und 0,0627 g H_2O	
Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_5 \cdot C_7H_5O$
C. 65,08	65,38
H. 3,96	3,84

Die Formel des Hydrastlactons würde hiernach $C_{10}H_7O_4 \cdot OH$ zu schreiben sein.

Da das Narkotin, wie ich früher gezeigt habe, als ein methoxylirtes Hydrastin anzusprechen ist, Cotarnlacton und Hydrast-

¹⁾ Annal. d. Chem. 254, 342.

lacton sich in der Elementarzusammensetzung nur durch OCH_2 unterscheiden, ersteres nach den Untersuchungen von W. Roser (l. c.) eine Methoxylgruppe: $\text{O} \cdot \text{CH}_3$, letzteres dagegen, wie direkte Versuche lehrten, keine derartige Gruppe im Molekül enthält, so war a priori mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch das Cotarnlacton nur ein methoxyliertes Hydrastlacton sein könnte.

Hydrastin $\text{C}_{21} \text{H}_{21} \text{NO}_6$

Hydrastlacton $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{O}_4 \cdot \text{OH}$

Narcotin $\text{C}_{21} \text{H}_{20} (\text{O} \cdot \text{CH}_3) \text{NO}_6$

Cotarnlacton $\text{C}_{10} \text{H}_9 (\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$

Nach den Untersuchungen von W. Roser¹⁾ geht das Cotarnlacton bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine zweibasische Säure, die Cotarnsäure, über. Lag in dem Cotarnlacton nur ein methoxyliertes Hydrastlacton vor, so mußte letzteres unter den gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls eine zweibasische Säure liefern. Der Versuch hat diese Annahme durchaus bestätigt.

Oxydation des Hydrastlactons. Das Hydrastlacton wurde zu diesem Zwecke mit der doppelten Menge Aetzkali in der fünfzigfachen Menge Wasser gelöst und dieser Lösung die 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge einer 4prozentigen Kaliumpermanganatlösung, unter Vermeidung des Erwärmens, nach und nach in kleinen Anteilen zugesetzt. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisiert, alsdann auf ein kleines Volum eingedampft und das restierende Liquidum schließlich mit Salzsäure sauer gemacht. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge eines fein krystallinischen Niederschlags ausgeschieden, welcher nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, leicht durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt werden konnte. Durch Ausschütteln mit Äther wurde aus der salzsauren Mutterlauge noch ein weiteres, jedoch wesentlich geringeres Quantum derselben Verbindung gewonnen.

Das auf diese Weise erzielte Oxydationsprodukt bildete weißliche, glänzende, breite Nadeln von stark saurer Reaktion, welche sich wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, sowie auch in Alkohol und in Äther lösten. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei $174-175^\circ$ ermittelt. Die Analysen dieser Säure lieferten folgende Daten:

1.	0,196 g	ergaben	0,368 g.	CO ₂	und	0,055 g.	H ₂ O
2.	0,202 g	"	0,381 g	"	"	0,058 g	"
	Gefunden					Berechnet für	
	1		2			C ₉ H ₈ O ₆	
	C.	51,21	51,39			51,42	
	H.	3,12	3,18			2,85	

Die durch Oxydation des Hydrastlactons erhaltene Säure ist, wie aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften derselben, sowie auch aus der Untersuchung ihres Silbersalzes und ihres Anhydrids hervorgeht, identisch mit der Hydrastsäure, welche M. Freund¹⁾ durch Kochen des Hydrastmethylimids mit Kalilauge erhielt.

Silbersalz der Hydrastsäure. Aus der wässerigen, mit Ammoniak genau neutralisierten Lösung der gewonnenen Säure schied Silbernitrat einen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag ab, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung C₉H₄Ag₂O₆ besaß.

0,2501 g Silbersalz lieferten	0,1276 g Ag
Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₄ Ag ₂ O ₆
Ag. 51,02	50,94

Hydrastsäureanhydrid. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die Hydrastsäure einige Zeit lang über ihren Schmelzpunkt erhitzt und die restierende Masse alsdann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten hierbei farblose, bei 174—175° schmelzende Nadeln, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

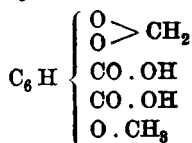
0,164 g Substanz lieferten	0,335 g CO ₂	und	0,037 g H ₂ O
Gefunden		Berechnet für	C ₉ H ₄ O ₅
C. 55,71		56,25	
H. 2,50		2,08	

Durch die Überführung des Hydrastins in Hydrastonsäure und die Verwandlung letzterer Verbindung in Hydrastlacton, bezüglich in Hydrastsäure, welche nach den Untersuchungen von M. Freund, ebenso wie die Roser'sche Cotarnsäure, zwei Atome Sauerstoff als Dioxymethylengruppe $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{>CH}_2$, enthält, ist der chemische Charakter auch der letzten beiden Sauerstoffatomen der Hydrastonsäure ermittelt. Die Hydrastonsäure: C₂₀H₁₈O₇, enthält somit 2 Atome Sauerstoff als Carboxyl: CO.OH, 2 Atome Sauerstoff als Oxymethyl: O.CH₃,

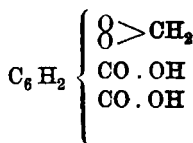
¹⁾ Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 22, 2324.

2 Atome Sauerstoff als Dioxymethylen: $\text{CH}_2:\text{O}_2$, und 1 Atom Sauerstoff als Carbonyl: CO , wie ich später noch spezieller darthun werde.

Die Hydrastsäure stellt sich somit der Cotarnsäure direkt zur Seite:

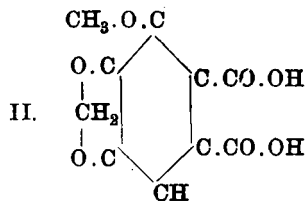
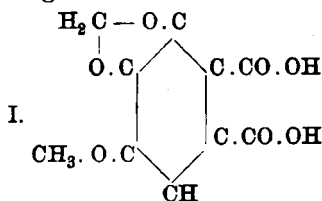


Cotarnsäure

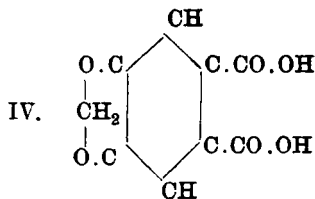
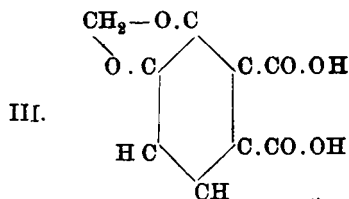


Hydrastsäure

W. Roser nimmt aus theoretischen Gründen an, daß die Konstitution der Cotarnsäure durch die nachstehende Formel I. zum Ausdruck gelangt, obschon sich die Überführung derselben in Gallussäure und Methylengallussäure auch durch die Formel II. ungezwungen würde erklären lassen:



Dem entsprechend würde der Hydrastsäure, welche sich von der Cotarnsäure nur durch das Fehlen der Methoxylgruppe: $\text{O} \cdot \text{CH}_3$, unterscheidet, entweder die Formel III oder die Formel IV zukommen:



Ist die Roser'sche Ansicht über die Struktur der Cotarnsäure richtig und das Narcotin nur einfach als ein methoxyliertes Hydrastin anzusprechen, so muß die Konstitution der Hydrastsäure durch die Formel III zum Ausdruck kommen.

Die Versuche, welche ich anstellte, um die Stellung der Dioxymethylengruppe in der Hydrastsäure zu ermitteln, haben jedoch, im Einklang mit den vor Kurzem von M. Freund publizierten Untersuchungen, für die Formel IV entschieden.

Dafs die beiden Carboxylgruppen in der Cotarnsäure und in der Hydrastsäure in der Orthostellung vorhanden sind, geht, wie bereits von W. Roser und von M. Freund hervorgehoben ist, aus der leichten Überführbarkeit beider Säuren in ihre Anhydride hervor. Es war somit nur noch die Stellung zu ermitteln, in welcher sich die Dioxymethylengruppe zu jenen Carboxylgruppen befindet. Letzteres erschien am einfachsten durch Abspaltung einer Carboxylgruppe, bezüglich Überführung der Hydrastsäure in Piperonylsäure oder eine damit isomere Säure, oder durch Abspaltung der Methylengruppe, bezüglich Überführung der Hydrastsäure in eine Dioxyphtalsäure, zu erreichen zu sein.

Der erstere Weg führte nicht zu dem gewünschten Resultate, da sich die Hydrastsäure, sowohl in der Kalischmelze, als auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoff, als sehr beständig erwies. Während die Cotarnsäure nach den Versuchen von W. Roser durch konzentrierte Salzsäure schon bei 130—140° unter Austritt einer Carboxylgruppe in Methylmethylengallussäure übergeht, wurde die Hydrastsäure unter den gleichen Bedingungen bei 150—160° nicht angegriffen. Als die Temperatur alsdann auf circa 190° gesteigert wurde, fand sich in dem Einschmelzrohre eine schwarze, kohlige Masse, suspendiert in einer gelblichen Flüssigkeit, vor. Beim Öffnen des Rohres war zwar starker Druck — Entwicklung von Kohlensäureanhydrid — zu konstatieren, jedoch konnte in dem Reaktionsprodukte durch Ausschütteln mit Äther, Fällen mit Bleiacetat etc., nur die Gegenwart von etwas Protocatechusäure (Schmelzpunkt 199°) und anscheinend auch von etwas Brenzcatechin dargethan werden. Piperonylsäure oder eine damit isomere Verbindung konnte dagegen in dem Einwirkungsprodukte nicht aufgefunden werden. Diese Beobachtungen würden jedoch nicht ausschließen, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrastsäure intermediär doch Piperonylsäure gebildet wird, da letztere Verbindung nach Fittig und Remsen¹⁾ schon bei 170° durch Salzsäure in Kohle und Protocatechusäure und durch Erhitzen mit Wasser auf 210° in Kohlensäure und Brenzcatechin verwandelt wird.

Günstiger gestaltete sich das Resultat bei Anwendung von Jod-

¹⁾ Annalen d. Chem. 159, 191.

wasserstoffsäure. Hydrastsäure wurde zu diesem Zwecke mit etwas amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° , letztere im Ueberschuß angewendet, 3—4 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 150 — 160° erhitzt, hierauf letzteres geöffnet (was ohne merkbaren Druck geschah) und alsdann der fast farblose Inhalt auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Verdampfungsrückstand wurde hierauf mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die hierdurch erzielte Lösung schließlich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultierten hierbei zunächst warzenförmige, gelbbraun gefärbte Krystalle, deren Lösung mit Eisenchlorid die bekannte Protocatechureaktion in intensiver Weise lieferte. Nach dem Entfärben der Lösung dieser Krystalle mit etwas Tierkohle Umkrystallisieren des Verdunstungsrückstandes aus heißer, verdünnter Salzsäure ging diese Säure in farblose, meist sechseckig ausgebildete, kleine Kryställchen über, welche bei 247° schmolzen. Die Charakterisirung der vorliegenden Verbindung wurde ungemein erleichtert, da zu derselben Zeit eine Arbeit von Rofsin¹⁾ über Dioxyphthalsäure erschien. Ein Vergleich der aus Hydrastsäure gewonnenen Verbindung mit der Rofsin'schen Dioxyphthalsäure ließ keinen Zweifel darüber, daß in beiden Produkten identische Körper vorlagen.

Auch bei der aus Hydrastsäure gewonnenen Verbindung konnte, entsprechend den Angaben von Rofsin, bereits bei 180 — 190° ein Zusammensintern derselben und die Bildung eines geringen gelblichen Sublimates beobachtet werden; ein vollständiges Schmelzen trat jedoch erst bei 247° ein. Die gleiche Uebereinstimmung beider Säuren konnte bei der Sublimation, sowie in dem Verhalten gegen Eisenchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat, Kupfersulfat und Quecksilberoxydulnitrat konstatiert werden.

Bei 100° verlor die fragliche Säure nichts an Gewicht; bei 110° verloren $0,245\text{ g} : 0,0209\text{ g} = 8,5$ Proz., ohne daß jedoch hierbei eine vollständige Gewichtskonstanz eintrat. Letztere konnte erst bei 150° konstatiert werden, nachdem eine weitere Gewichtsabnahme von $0,0208\text{ g}$ stattgefunden hatte.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$	
H_2O	17,02	für 2 H_2O	16,66

¹⁾ Monatsch. f. Chem. XII (1891) 494.

Die analysierte Säure war somit, entsprechend der Dioxyphtalsäure oder Normetahemipinsäure, bei 150° in ihr Anhydrid übergegangen.

0,134 g der bei 150° getrockneten Verbindung lieferten

0,261 g CO₂ u. 0,030 g H₂O

Gefunden:

C. 53,12

H. 2,48

Berechnet für C₈H₄O₅

53,33

2,22

Der Rest der bei 150° getrockneten Säure wurde der Sublimation unterworfen, wobei farblose, glänzende, bei 247—247,5° schmelzende, breite Nadeln resultierten.

Nach diesen Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Hydrastsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in die Rösins'sche Dioxyphtalsäure oder Normetahemipinsäure übergeführt wird. Die Ausbeute an letzterer Säure ist jedoch unter diesen Versuchsbedingungen eine wenig befriedigende, da ein Teil der angewendeten Hydrastsäure dabei unverändert bleibt, ein anderer Teil, anscheinend unter Bildung von Protocatechusäure und anderen Körpern, eine weitere Zersetzung erleidet.

In einem Reaktionsprodukte, bei dessen Darstellung die Temperatur über 160° gestiegen war, konnte weder die Bildung von Dioxyphtalsäure, noch die einer andern, die Protocatechurreaktion liefernden Verbindung konstatiert werden. Die Hydrastsäure hatte hierbei unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und Bildung brauner, harzartiger Substanzen eine vollständige Zersetzung erlitten.

Die Normetahemipinsäure wurde ebenfalls erhalten, als die Hydrastsäure, entsprechend den Angaben von Fittig und Remsen¹⁾ über Verwandlung von Piperonylsäure in Protocatechusäure, mit Phosphorpentachlorid in Reaktion versetzt wurde. Die Hydrastsäure erwies sich jedoch hierbei wesentlich weniger reaktionsfähig als die Piperonylsäure, da erst bei etwa 160° im geschlossenen Rohre eine Einwirkung von Phosphorpentachlorid erzielt werden konnte. Ich verzichte auf eine eingehende Beschreibung der bei dieser Reaktion gemachten Beobachtungen, da sich dieselben im Wesentlichen mit denen decken, welche M. Freund²⁾ inzwischen über denselben Gegenstand publiziert hat, und beschränke mich daher

¹⁾ Annal. d. Chem. 159, 152

²⁾ Annal. d. Chem. 271, 283.

auf eine Mitteilung der Daten, welche bei der Analyse der auf diese Weise gewonnenen Dioxyphtalsäure gewonnen wurden.

0,151 g der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,247 g CO₂ und 0,054 g H₂O.

Gefunden:

C. 44,61

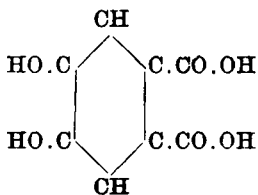
H. 3,97

Berechnet für C₈H₆O₆ + H₂O

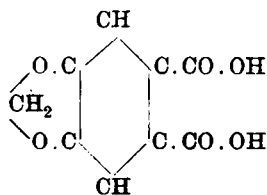
44,45

3,70

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich somit, daß die Hydrastsäure, im Einklange mit den inzwischen publizierten Angaben von M. Freund (l. c.), als Methylendioxyphthalsäure anzusprechen und durch folgende Formel auszudrücken ist:

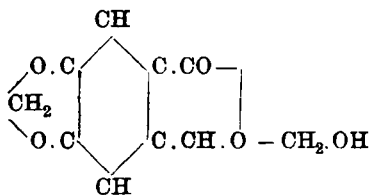


Dioxyphtalsäure

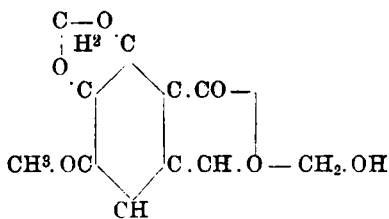


Hydrastsäure

Dem Hydrastlacton, welches, wie oben gezeigt wurde, bei der Oxydation in Hydrastsäure übergeht, kann somit nur die folgende, der des Roser'schen Cotarnlactons nicht ganz entsprechende Formel zukommen:



Hydrastlacton



Cotarnlacton

Behufs Gewinnung der weiteren Oxydationsprodukte der Hydrastsäure wurde das Filtrat von dem zunächst ausgeschiedenen Hydrastlacton (s. S. 547) mit Bleiacetat im geringen Ueberschusse ausgefällt, der hierdurch gebildete weiße, zum Teil krystallinische Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt. Nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen der auf diese Weise erzielten Lösung resultierte eine reichliche Quantität fast farbloser, durchsichtiger Nadeln, deren Menge sich beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge noch wesentlich vermehrte. Diese Krystalle erwiesen sich als Hemipinsäure. Die

zur Analyse und zur weiteren Charakterisierung verwendeten Krystalle wurden zuvor durch nochmalige Ueberführung in das Bleisalz gereinigt. Der Schmelzpunkt der auf letztere Weise gereinigten, zuvor bei 100° getrockneten Verbindung lag bei 162°.

Bei 100° erlitt dieselbe einen Gewichtsverlust von 13,81 Proz.; für $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$ berechnen sich 13,74 Proz. H_2O .

0,210 g der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben 0,4078 g CO_2 und 0,084 g H_2O .

Gefunden :		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C.	52,96	53,09
H.	4,44	4,42

Das aus dieser Säure dargestellte Anhydrid bildete farblose, bei 165° schmelzende Nadeln, welche auch in den sonstigen Eigenschaften mit dem Hemipinsäureanhydrid vollständig übereinstimmten.

Finigen Krystallisationen der Hemipinsäure waren glänzende, matte Krystallblättchen beigemengt, welche durch den Schmelzpunkt: 175°, und durch das sonstige Verhalten leicht als das weitere Oxydationsprodukt des Hydrastlactons, als Hydrastsäure, gekennzeichnet werden konnten. Bleiacetat hatte somit aus den Oxydationsprodukten der Hydrastonsäure, Hemipinsäure und etwas Hydrastsäure ausgeschieden.

Das Filtrat dieses Bleiacetatniederschlags wurde behufs weiterer Untersuchung zunächst durch Schwefelwasserstoff entbleit, alsdann nach dem Filtrieren zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand mit starker Salzsäure durchfeuchtet und schließlich mit Aether bis zur vollständigen Erschöpfung ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wurde in siedendem Wasser gelöst und die von geringen Mengen harzartiger Stoffe abfiltrierte Lösung hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei resultierten zunächst noch Krystalle des Hydrastlactons, weiter von Hemipinsäure, Hydrastsäure und von Oxalsäure, Säuren, welche durch Auslesen der durch ihre Form differenzierten Krystalle getrennt wurden.

Außer diesen Säuren wurde noch eine kleine Menge einer sehr leicht löslichen Verbindung von saurem Charakter in feinen Nadeln isoliert, welche nach dem Umkrystallisiren bei 146—148° unter lebhaftem Aufschäumen schmolzen. Gegen 167° erstarrte die geschmolzene Masse wieder, um dann bei 220° von neuem zu schmelzen.

Bei langanhaltendem Trocknen bei 100° schien sich letztere Säure allmählig zu verflüchtigen, wenigstens war allmählig ein Gewichtsverlust von 43,94 Proz. zu konstatieren, ohne dafs hierbei Gewichtskonstanz eingetreten war.

Die Analyse der fraglichen Verbindung ergab folgende Daten: 0,1668 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,2771 g CO_2 und 0,0928 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
C. 45,30	45,80
H. 6,18	5,34

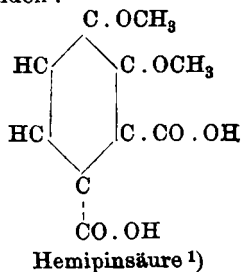
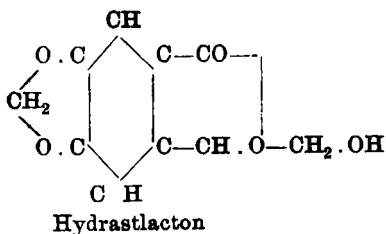
Das aus dieser Säure durch Neutralisation ihrer wässerigen Lösung mit Ammoniak und Fällung mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz bildete weisse, in Wasser schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen. Die Analyse desselben ergab Folgendes:

0,2551 g lieferten 0,2529 g CO_2 , 0,0437 g H_2O und 0,1244 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AgO}_6$
C. 27,03	27,27
H. 1,90	1,82
Ag. 48,76	49,09

Diese Daten stehen mit der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ im Einklang, einer Formel, welche der Hemipinsäure zukommt. An eine Identität der untersuchten Verbindung mit Hemipinsäure ist bei der Verschiedenheit der beiderseitigen Eigenschaften indessen nicht zu denken. Welche Konstitution jedoch sonst dieser Säure zukommt, muß ich dahingestellt sein lassen, da die geringe Menge, in welcher dieselbe nur gewonnen wurde, zu weiteren Versuchen nicht ausreichte.

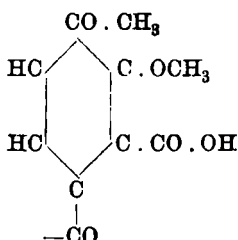
Sieht man ab von den jedenfalls nur sekundären Produkten, welche bei der Oxydation der Hydrastonsäure in kleiner Menge gebildet waren, so sind hierbei als hauptsächlich oxydationsprodukte nur Hydrastlacton und Hemipinsäure entstanden:



¹⁾ Nach Wegscheider.

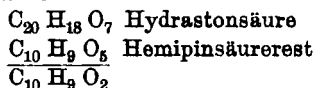
Es ist hierdurch entschieden, in welchem Teile des Hydrastinmolekules die Methoxylgruppe: $O \cdot CH_3$, eingetreten sein muß, durch deren Mehrgehalt sich das Narcotin vom Hydrastin unterscheidet.

Sucht man nun aus diesen Spaltungsprodukten der Hydrastonsäure einen Schluß auf die Konstitution derselben zu ziehen, so dürfte zunächst wohl die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß beide Methoxylgruppen: $O \cdot CH_3$, und die Carboxylgruppe: $CO \cdot OH$, welche in der Hydrastonsäure enthalten sind, sich in derselben bereits als Hemipinsäurerest befinden. Die zweite Carboxylgruppe der Hemipinsäure dürfte erst bei der Oxydation der Hydrastonsäure aus der darin enthaltenen, durch das Verhalten gegen Hydroxylamin gekennzeichneten CO -Gruppe hervorgegangen sein, sodaß in der Hydrastonsäure die leicht in Hemipinsäure überführbare Gruppe $C_{10}H_9O_5$:

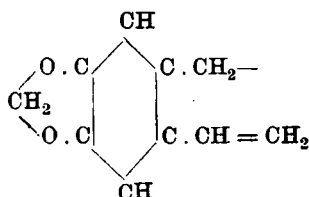


a priori enthalten ist. Die Annahme einer Aldehydgruppe: COH , in der Hydrastonsäure, welche ebenso wie die Ketongruppe: CO , mit Hydroxylamin hätte in Reaktion treten können, erscheint bei Berücksichtigung der Konstitution jener beiden Spaltungsprodukte, sowie des Gesamtverhaltens der Säure selbst, wohl ausgeschlossen zu sein.

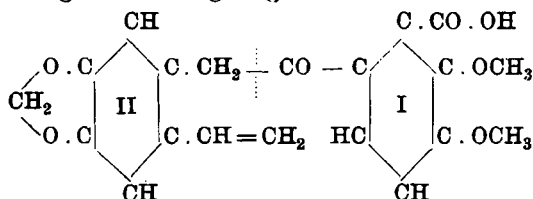
Erwägt man ferner, daß die Hydrastonsäure nach ihrem Verhalten gegen Brom eine doppelte Bindung in einer Seitenkette enthalten muß, die erfahrungsgemäß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung durch Anlagerung von Hydroxylgruppen: OH , aufgehoben wird, so dürfte die in dem Hydrastlacton, bezüglich in der entsprechenden Hydrastlactonsäure enthaltene Gruppe $-\text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus der ungesättigten Gruppe $-\text{CH} = \text{CH}_2$ hervorgegangen sein. Da ferner die beiden Sauerstoffatome des Restes $C_{10}H_9O_2$:



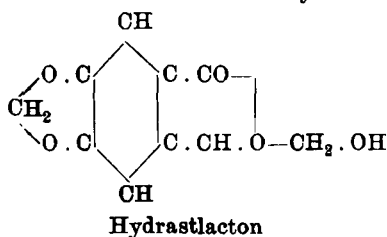
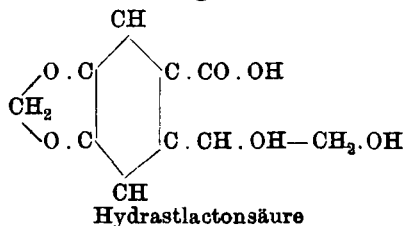
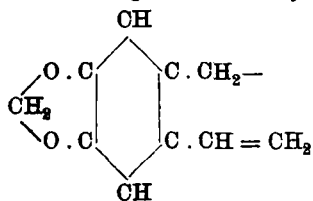
in denselben als Dioxymethylengruppe: $\text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}_2$, enthalten sind, so ist der Atomkomplex $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$, unter Berücksichtigung der Struktur des daraus durch Oxydation gebildeten Hydrastlaktons, nur durch die folgende Formel auflösbar:



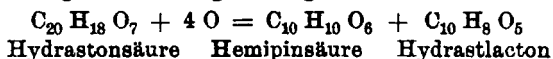
Der Hydrastonsäure selbst kann daher nur die nachstehende, allen Beobachtungen Rechnung tragende Formel zukommen:



Bei der Oxydation dürfte die Hydrastonsäure zunächst an der punktierten Stelle eine Spaltung erleiden und alsdann der Hemipinsäurerest (I) in Hemipinsäure, der Rest II dagegen in Hydrastlaktone übergehen. Der Bildung des Hydrastlaktons dürfte jedoch hierbei die der entsprechenden Hydrastlaktonsäure vorausgehen:



Der schließliche Oxydationsprozeß der Hydrastonsäure gelangt daher durch folgende Bruttogleichung zum Ausdruck:



Nachdem durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche die Konstitution der Hydrastonsäure aufgeklärt war, konnte es weiter keine erheblichen Schwierigkeiten mehr verursachen, hieraus auch die Struktur des Hydrastins selbst, aus welchem jene Säure in glatter Weise auf dem Wege der erschöpfenden Methylierung erhalten war, abzuleiten. Es schien hierzu nur noch von Interesse zu sein, zu konstatieren, ob in dem Hydrastin, dem Methylhydrastin und dem Methylhydrastinhydrat ebenfalls bereits eine CO-Gruppe enthalten ist, oder ob dieselbe erst bei dem Übergange des Hydrastins in letztere beiden Verbindungen durch Atomverschiebung gebildet wird.

Fein gepulvertes Hydrastin wurde zur Entscheidung dieser Frage mit der gleichen Gewichtsmenge salzsaurem Hydroxylamin und der 20fachen Menge Wasser eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wodurch schon nach kurzer Zeit alles Hydrastin in Lösung überging. Nach dem Erkalten der auf diese Weise erhaltenen, kaum gefärbten Lösung schieden sich allmählig weißse, warzenförmige Krystalle in reichlichen Mengen aus. Beim freiwilligen Verdunsten derselben resultierte neben jenen Krystallen ein wenig gefärbtes, in reinem Wasser leicht lösliches, öliges Liquidum.

Die warzenförmigen Ausscheidungen wurden behufs weiterer Reinigung zunächst mit Wasser, worin dieselben unlöslich waren, gewaschen und alsdann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Hierdurch resultierten farblose, durchsichtige, nadel- und säulenförmige Krystalle, welche bei 132° schmolzen. Sowohl die Form, als auch der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle wies darauf hin, daß in denselben nur unverändertes Hydrastin vorlag, eine Annahme, welche durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes derselben eine Bestätigung fand:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6$
N. 3,60	3,63

Das neben diesen Hydrastinkrystallen ausgeschiedene ölige Liquidum bestand aus salzsaurem Hydrastin, da Natriumcarbonat

Fortsetzung im 8. Heft.

aus der wässerigen Lösung desselben einen weissen, krystallinischen Niederschlag auschied, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol nur reines Hydrastin lieferte.

Hydroxylamin hatte somit unter obigen Bedingungen nicht auf das Hydrastin eingewirkt.

Wesentlich anders gestaltete sich das Resultat, als salzsaures Hydroxylamin mit Methylhydrastin und mit Methylhydrastinhydrat unter obigen Versuchsbedingungen in Reaktion versetzt wurde.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylhydrastin.

Wird Methylhydrastin mit der gleichen Gewichtsmenge salzsaurem Hydroxylamin und der 20fachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt, so resultiert alsbald eine gelbgefärbte Lösung. Kocht man alsdann letztere noch eine Stunde lang am Rückflusskühler, so erfolgt nach dem Erkalten eine reichliche Ausscheidung von weissen, bisweilen zu Warzen gruppierten, kleinen Krystallen, die leicht durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser und darauffolgendes Umkrystallisieren aus heissem Wasser zu reinigen sind. Durch Eindampfen der Mutterlaugen auf ein kleines Volum werden weitere Krystallisationen derselben Verbindung erhalten.

Die auf obige Weise erhaltene Verbindung, welche sich als das Hydrochlorid eines Oxims kennzeichnete, bildete nach dem Umkrystallisieren kleine, weisse, tafelförmige Krystalle, die sich wenig in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leichter dagegen in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol lösten. Die Analysen dieses Hydrochlorids führten zu der Formel $C_{22}H_{24}N_2O_6.HCl + 3H_2O$. 0,220 g Substanz verloren im Wassertrockenschranke 0,0212 g an Gewicht = 9,64 Proz.

0,2766 g Substanz verloren bei 100—105° 0,031 g an Gewicht = 11,20 Proz.

Für die Formel $C_{22}H_{24}N_2O_6.HCl + 3H_2O$ berechnen sich 10,74 Prozent H_2O .

1. 0,252 g der lufttrockenen Substanz ergaben 0,0712 g AgCl

2. 0,210 g " " " " 0,4051 g CO_2

und 0,117 g H_2O

3. 0,453 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,032 g NH_3

Gefunden.

Berechnet für

$C_{22}H_{24}N_2O_6.HCl + 3H_2O$

HCl 7,18

—

—

7,26

C. —

52,61

—

52,54

H. —

6,19

—

6,16

N. —

—

5,79

5,57

Zur Gewinnung des freien Oxims wurde das Hydrochlorid in warmem Wasser gelöst und diese Lösung mit Natriumcarbonat bis zur vollständigen Ausfällung versetzt. Hierdurch erfolgte sofort die Ausscheidung eines gelblich weißen, zum Teil klebrigen, zum Teil flockigen Körpers, der jedoch nach mehrstündigem Stehen krystallinische Beschaffenheit annahm. Derselbe wurde gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen durchscheinenden, glänzenden Blättchen schmolzen, nach dem Trocknen, bei 158—159°. Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,356 g verloren im Wassertrockenschranke 0,0354 g an Gewicht
 = 9,94 Proz.
 0,2001 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,471 g CO₂ und
 0,1085 g H₂O.

Gefunden		Berechnet für C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₆	
C.	64,19		64,07
H.	6,02		5,82

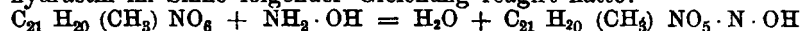
Der Gewichtsverlust, welchen die analysierte Verbindung beim Trocknen erleidet, rührt von Krystallalkohol her; die bei 80—90° entweichenden Dämpfe rochen nach Alkohol und gaben die Jodoformreaktion.

Für die Formel C₂₂H₂₄N₂O₆ + C₂H₆O würde sich ein Gewichtsverlust von 10,04 Proz. berechnen.

Aus dem Filtrate des Natriumcarbonatniederschlages schieden sich bei längerem Kochen allmählich noch kleine, durchsichtige, tafelförmige Kryställchen aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen ebenfalls bei 158—159° schmolzen. Nach den Daten der Analyse bestand diese Ausscheidung nur aus wasserfreiem Methylhydrastinoxim.

0,1502 g ergaben 0,353 g CO ₂ und 0,0836 g H ₂ O			
Gefunden		Berechnet für C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₆	
C.	64,09		64,07
H.	6,18		5,82

Die Ausbeute an Methylhydrastinoxim war nahezu eine quantitative, so daß anscheinend das Hydroxylamin auf das Methylhydrastin im Sinne folgender Gleichung reagiert hatte:



Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylhydrastinhydrat.

Wird Methylhydrastinhydrat mit salzsaurem Hydroxylamin und Wasser unter obigen Bedingungen behandelt, so resultiert alsbald eine nur blaßgelb gefärbte Lösung, welche nach einstündigem Kochen und darauffolgendem Abkühlen ebenfalls eine reichliche Menge von weißen, warzenförmigen Krystallen ausscheidet. Beim Eindampfen der Mutterlauge bis auf ein kleines Volum schieden sich auch hier noch weitere Krystallisationen derselben Verbindung aus. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser stimmten die auf diese Weise erhaltenen Körper sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Krystallform mit dem Hydrochlorid des aus Methylhydrastin gewonnenen Oxims vollständig überein.

0,445 g verloren bei 100—105° 0,0471 g an Gewicht

0,191 g ergaben 0,532 g Ag Cl

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6 \cdot HCl + 3H_2O$
H ₂ O 10,58	10,74
HCl 7,08	7,26

Das Gleiche gilt von dem aus der Lösung dieses Hydrochlorids durch Natriumcarbonat abgeschiedenen und alsdann aus absolutem Alkohol umkrystallisierten freien Oxim, dessen Schmelzpunkt nach dem Trocknen ebenfalls bei 158—159° gefunden wurde. Die Analyse des letzteren ergab folgende Daten:

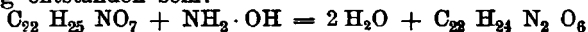
0,323 g verloren 0,0323 g = 10,0 Proz. Alkohol

0,1701 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,401 g

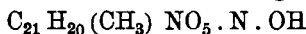
CO₂ u. 0,0922 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6$
C. 64,29	64,07
H. 6,02	5,82

Da dem Methylhydrastinhydrat, wie die Untersuchungen von mir und F. Schmidt gelehrt haben, die Formel $C_{22}H_{25}NO_7$ zukommt, so kann das vorliegende Oxim nur im Sinne der folgenden Gleichung entstanden sein:



Der Umstand, daß das Methylhydrastin und das Methylhydrastinhydrat durch Einwirkung von Hydroxylamin in dasselbe Reaktionsprodukt übergeführt werden, kann nur eine Erklärung darin finden, daß unter jenen Versuchsbedingungen entweder das Methylhydrastin zunächst in Methylhydrastinhydrat, oder umgekehrt das Methylhydrastinhydrat in Methylhydrastin verwandelt wird. War das Letztere der Fall, so mußte der fraglichen Verbindung die Formel



zukommen und war daher in diesem Falle zu erwarten, daß dieselbe mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid in Reaktion treten würde. Leitete sich dagegen das erhaltene Oxim von dem Methylhydrastinhydrat ab, so konnte in demselben nur eine anhydridartige Verbindung vorliegen, die lediglich durch Austritt eines weiteren Moleküls Wasser aus dem a priori gebildeten Oxim des Methylhydrastinhydrats: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_6 \cdot N \cdot OH$, entstanden sein konnte. In diesem Falle mußte eine Acetylierung durch Einwirkung von Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid ausgeschlossen sein. Der Versuch hat für letztere Annahme entschieden.

Bringt man das aus Methylhydrastin oder aus Methylhydrastinhydrat gewonnene, zuvor getrocknete Oxim mit Acetylchlorid im Ueberschuß zusammen, so wird Wärme in so erheblichem Maße entwickelt, daß das Acetylchlorid für kurze Zeit ins Sieden gerät. Erhitzt man diese Mischung alsdann noch eine Stunde lang am Rückflußkühler und verjagt hierauf das überschüssige Acetylchlorid, so verbleibt eine weiße, krystallinische Masse, welche sich vollständig in heißem Wasser auflöst. Beim Erkalten scheidet alsdann diese Lösung eine reichliche Menge von kleinen, glänzenden Krystallblättchen aus, die sich jedoch bei näherer Prüfung nur als Hydrochlorid des ursprünglichen Oxims erwiesen.

0,2432 g der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° 0,0252 g an Gewicht, die beim Stehen an der Luft, ebenso wie von dem entwässerten Hydrochlorid des ursprünglichen Oxims vollständig wieder aufgenommen wurden.

0,2376 g der lufttrockenen Verbindung erforderten 4,8 cc $\frac{1}{10}$ = N. Silberlösung.

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6 \cdot HCl + 3H_2O$
H ₂ O 10,39	10,74
HCl 7,37	7,26

Auch das aus diesem Hydrochlorid durch Natriumcarbonat abgeschiedene freie Oxim stimmte in seinen Eigenschaften vollständig mit denen des Ausgangsmaterials überein.

Aus den Mutterlaugen dieses Hydrochlorids schied Natriumcarbonat, nach Verdünnung derselben mit Wasser, nur eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages aus, der sich beim Stehen in der alkalischen Flüssigkeit zum Teil wieder auflöste. Wurde letztere jedoch nach dem Filtrieren einige Tage sich selbst überlassen, so erfolgte allmählich eine nicht unbeträchtliche Ausscheidung kleiner, farbloser, durchsichtiger Prismen, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 202–203° unter starkem Aufschäumen schmolzen.

Wies schon dieser hohe Schmelzpunkt darauf hin, daß in jener Verbindung nicht mehr das im Vorstehenden beschriebene Oxim vorliegen konnte, so ging dies weiter aus der nahezu vollständigen Unlöslichkeit derselben in siedendem absolutem Alkohol hervor. Ebenso unlöslich erwies sich der fragliche Körper in Wasser. Dagegen konnte derselbe aus siedendem verdünntem Alkohol ohne Schwierigkeit umkrystallisiert und hierdurch in etwas größere, durchsichtige Krystalle übergeführt werden. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

Bei 100° war eine Gewichtsabnahme nicht zu konstatieren.

- 1) 0,213 g lieferten 0,481 g CO₂ und 0,120 g H₂O
- 2) 0,203 g lieferten 0,458 g CO₂ und 0,118 g H₂O
- 3) 0,3001 g lieferten 0,02416 g NH₃

Gefunden			Berechnet für
1.	2.	3.	$C_{22}H_{26}N_2O_7$
C. 61,53	61,53	—	61,40
H. 6,26	6,45	—	6,14
N. —	—	6,63	6,51

Nach dem Ergebnisse der vorstehenden Analysen lag somit auch in dieser Verbindung kein Acetylderivat des ursprünglichen Oxims, sondern nur ein Hydrat desselben vor.

In einer ähnlichen Weise wie Acetylchlorid wirkt auch Essigsäureanhydrid auf das fragliche Oxim $C_{22}H_{24}N_2O_6$ ein. In dem betreffenden Reaktionsprodukte konnte weder die Gegenwart eines Acetylderivates, noch die einer nitrilartigen, durch weitere Abspaltung von Wasser gebildeten Verbindung konstatiert werden. Es folgt hieraus, daß in dem Oxim $C_{22}H_{24}N_2O_6$ die Gruppe = N.OH nicht enthalten sein kann.

Bei dem Uebergießen mit Essigsäureanhydrid löste sich die fragliche Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ leicht und ohne Entwicklung von Wärme auf. Nach dem Kochen am Rückflußkühler und

7,26

*) Der verwendete Alkohol verhielt sich gegen schwach gerötete Phenolphthaleinlösung indifferent.

Nach den vorstehenden Beobachtungen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Verbindung $C_{22}H_{26}N_2O_7$ als das eigentliche Oxim des Methylhydrastinhydrats, die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ dagegen nur als ein Anhydrid desselben anzusprechen ist. Die Bildung eines derartigen Anhydrids ist jedoch nur dann verständlich, wenn das Methylhydrastinhydrat außer der mit Hydroxylamin in Reaktion tretenden Gruppe, ebenso wie die Hydrastonsäure, eine Carboxylgruppe: $CO.OH$, enthält. In dem Oxim des Methylhydrastinhydrats würden alsdann die Gruppen $=N.OH$ und $-CO.OH$, in dem Anhydrid desselben würde dagegen die Gruppe $=N.O$ anzunehmen sein, Gruppen, aus deren Vorhandensein sich der leichte Uebergang der einen Verbindung in die andere in einfachster Weise erklärt.

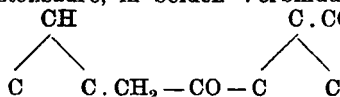
Daß das Methylhydrastinhydrat in der That eine $CO.OH$ -Gruppe enthält, geht einestheils aus seiner leichten Löslichkeit in verdünnter Kali- oder Natronlauge, anderenteils aus dem Umstande hervor, daß 1 Mol. dieser Verbindung in alkoholischer Lösung ¹⁾ 1 Mol. KOH bindet (Phenolphthaleïn als Indicator):

0,423 g erforderten zur Rötung 9,25 cc $\frac{1}{10}$ N. Kalilauge

0,356 g

Für 1 Mol. $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2 H_2O$: 1 Mol. KOH berechnen sich 9,38 bzw. 7,89 cc $\frac{1}{10}$ -N. Kalilauge.

Da die Hydrastonsäure, wie in Vorstehendem erörtert wurde, eine Carbonylgruppe: $=CO$, enthält, welche mit Hydroxylamin in Reaktion tritt, so dürfte auch die Annahme derselben Gruppe in dem Methylhydrastinhydrat gerechtfertigt erscheinen. Da ferner Hydrastonsäure und Methylhydrastinhydrat je eine $CO.OH$ -Gruppe enthalten, so dürfte, unter Berücksichtigung der leichten Umwandlung des Methylhydrastins in Methylhydrastinhydrat, sowie der Ueberführbarkeit des Methylhydrastins in Methylhydrastinmethyljodid, bezüglich in Hydrastonsäure, in beiden Verbindungen die Gruppe



enthalten sein.

Methylhydrastin und Methylhydrastinhydrat liefern nach obigen Versuchen bei Einwirkung von Hydroxylamin dieselbe Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$. Da letztere nicht als das Oxim des Methylhydrastins, sondern als das Anhydrid des Oxims des Methylhydrastinhydrats anzusprechen ist, so geht hieraus weiter hervor, daß das Methylhydrastin an sich keine Carbonylgruppe: $=CO$, enthält, vielmehr bei der Einwirkung von Hydroxylamin nur in das unter diesen Bedingungen reaktionsfähigere Methylhydrastinhydrat verwandelt wird. Da jedoch das Oxim des Methylhydrastinhydrats: $C_{22}H_{26}N_2O_7$ durch Salzsäure in das Hydrochlorid seines Anhydrids:

$C_{22}H_{24}N_2O_6, HCl + 3 H_2O$, übergeführt wird, so ist es wahrschein-

¹⁾ Vgl. Anmerkung S. 565.

lich, daß bei der Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins auf das Methylhydrastinhydrat, bzw. auf das Methylhydrastin zunächst das Oxim des Methylhydrastinhydrats und erst aus diesem dann das mit Säuren verbindbare Anhydrid $C_{22}H_{24}N_2O_6$, bzw. dessen Hydrochlorid gebildet wird.

Das Verhalten des Methylhydrastins gegen salzsaures Hydroxylamin steht im Verein mit den sonstigen, im Vorstehenden skizzierten Beobachtungen durchaus im Einklange mit den Versuchen von F. Schmidt (l. c.), durch welche die leichte Ueberführbarkeit des Methylhydrastins in Methylhydrastinhydrat, schon durch einfaches Verdunstenlassen seiner verdünnt-alkoholischen Lösung, sowie die glatte Zurückverwandlung des Methylhydrastinhydrats in Methylhydrastin durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure darge-
than wurde.

Durch die früheren Versuche, welche F. Wilhelm²⁾ und F. Schmidt (l. c.) auf meine Veranlassung ausführten, ist einerseits bereits konstatiert worden, daß das Hydrastin, entgegen anderen Angaben, als eine tertiäre Base anzusprechen ist, andererseits ist durch dieselben festgestellt, daß das Stickstoffatom in dieser Base nur als $N \cdot CH_3$ -Gruppe enthalten sein kann. Letzteres erhellt aus der Thatsache, daß das durch zweimalige Methylierung gebildete Methylhydrastinmethyljodid durch Einwirkung von Kalilauge den Stickstoff bereits als Trimethylamin abspaltet. Eine derartige Spaltung ist nur verständlich, wenn die Gruppe $N \cdot CH_3$ in dem Molekül des Hydrastins bereits praeexistiert.

Berücksichtigt man die Konstitution der bei dieser Spaltung des Methylhydrastinmethyljodids gebildeten Hydrastonsäure: $C_{20}H_{18}O_7$ (s. S. 559), und erwägt zugleich, daß hierbei eine Abspaltung von Jodwasserstoffsäure (s. unten) stattfindet, so kann es nicht zweifelhaft sein, an welches Kohlenstoffatom jenes quaternären Jodids die einwertige Gruppe $N(CH_3)_3J$ gebunden ist. Diese Jodwasserstoffabspaltung, welche sich bei der Einwirkung der Kalilauge auf das Methylhydrastinmethyljodid vollzieht:

$$C_{21}H_{20}(CH_3)_3NO_6 \cdot CH_3J + H_2O = N(CH_3)_3 + HJ + C_{20}H_{18}O_7$$

muß mit dem Auftreten der in der Hydrastonsäure enthaltenen ungesättigten Gruppe $-CH=CH_2$ Hand in Hand gehen. Letztere Gruppe kann ihre Entstehung nur dem Umstande verdanken, daß unter obigen Bedingungen die in dem Methylhydrastinmethyljodid enthaltene Gruppe $-CH_2-CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$ im Sinne der Gleichung:

$$-CH_2-CH_2 \cdot N(CH_3)_3J = HJ + N(CH_3)_3 + -CH=CH_2$$

in $-CH=CH_2$ übergeht.

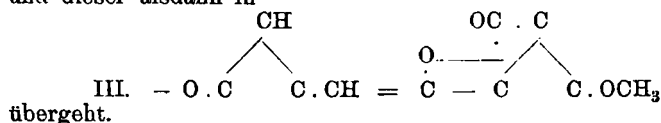
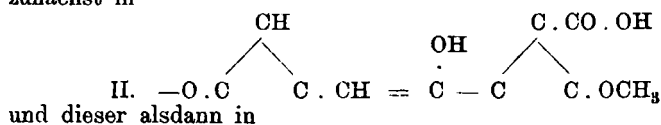
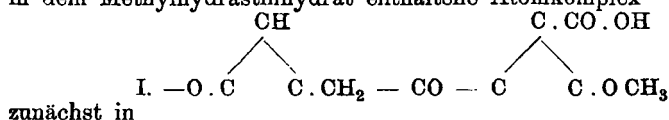
Bei der Ueberführung des Methylhydrastinmethyljodids in Hydrastonsäure findet durch die Einwirkung der Kalilauge jedoch nicht allein eine Abspaltung von Jodwasserstoff und von Trimethylamin, sondern zugleich auch Aufnahme von Wasser statt. Letztere bedingt einestheils die Bildung der $CO \cdot OH$ -Gruppe, andernteils die Entstehung der $=CO$ -Gruppe, welche beide in der Hydrastonsäure

²⁾ Dieses Archiv 1888, 342.

enthalten sind, dagegen in dem Methylhydrastinmethyljodid, ebenso wie in dem Methylhydrastin, aus welchem dieses Jodid durch einfache Anlagerung von Jodmethyl, schon bei gewöhnlicher Temperatur, entsteht, fehlen.

Dafs in dem Methylhydrastin keine Carbonylgruppe: CO, enthalten ist, geht aus dem Verhalten desselben gegen Hydroxylamin hervor; das Fehlen der Carboxylgruppe: CO.OH, erhellt aus der Fällbarkeit dieser Verbindung durch Kalilauge, sowie aus dem Umstande, dafs sich dieselbe gegen $\frac{1}{10}$ — N. Kalilauge in alkoholischer Lösung ¹⁾ (Phenolphthalein als Indikator) indifferent verhält. Sind diese beiden Gruppen aber nicht in dem Methylhydrastin enthalten, so können dieselben auch nicht in dem Methylhydrastinmethyljodid vorhanden sein, da letzteres, wie bereits erwähnt, in seiner Eigenschaft als quaternäres Ammoniumjodid nur durch einfache Addition von Jodmethyl aus jener Base gebildet wird.

Die Entstehung der in der Hydrastonsäure und in dem Methylhydrastinhydrat enthaltenen Gruppen — CO.OH und = CO, erinnert an den durch Wasseraufnahme bedingten Übergang eines Lactons in die entsprechende Lactonsäure. Ein derartiger Vorgang ist bei den fraglichen Verbindungen jedoch nur denkbar, wenn demselben eine, durch molekulare Umlagerung bedingte Atomverschiebung vorausgeht. Letztere kann sich jedoch in diesem Falle nur dadurch realisieren, dafs der in der Hydrastonsäure (s. S. 566) und in dem Methylhydrastinhydrat enthaltene Atomkomplex



Ist diese Annahme richtig, so muß das Methylhydrastin durch das Vorhandensein der Gruppe III befähigt sein, zwei Atome Brom, unter Aufhebung der doppelten Bindung — CH = C —, zu addieren, wogegen das Methylhydrastinhydrat, welches die gesättigte Gruppe I enthält, diese Eigenschaft nicht besitzen kann. Die bezüglichen Versuche haben diese Annahme durchaus bestätigt. Das Methylhydrastin besitzt in Chloroformlösung in der That die Fähigkeit, zwei Atome Brom durch Addition aufzunehmen, während dies bei dem Methylhydrastinhydrat nicht der Fall ist.

¹⁾ Vergl. Anmerkung S. 565.

Versetzt man eine Lösung des Methylhydrastins in Chloroform mit einer dem Gehalt nach bekannten Lösung von Brom in Chloroform, so wird momentan fast soviel davon unter Entfärbung addirt, als einer Aufnahme von zwei Atomen Brom entspricht. Bei dem Methylhydrastinhydrat ist unter den gleichen Versuchsbedingungen dagegen zunächst überhaupt keine nennenswerte Einwirkung zu konstatieren; eine solche tritt erst in gewissem Umfange ein, wenn die Brommischung längere Zeit sich selbst überlassen wird. Jedoch auch unter letzteren Umständen beträgt die Menge des aufgenommenen Broms noch nicht den dritten Teil des Bromquantums, welches bei Aufnahme von zwei Atomen Brom hätte verbraucht werden müssen. Diese nachträgliche, relativ geringe Bromaufnahme dürfte in sekundären Reaktionen, vielleicht in einer teilweisen Rückverwandlung des Methylhydrastinhydrats in Methylhydrastin eine Erklärung finden.

Diese Bromierungsversuche gelangten in der Weise zur Ausführung, daß ich das Methylhydrastin in 10–20 ccm Chloroform auflöste, das Methylhydrastinhydrat in der gleichen Chloroformmenge in feiner Verteilung suspendierte, diese Mischungen alsdann mit einer dem Gehalte nach bekannten Bromlösung in Chloroform im Ueberschuß versetzte und hierauf nach längerer oder kürzerer Zeit die Menge des nicht gebundenen Broms bestimmte. Letzteres geschah indirekt, indem ich der bromhaltigen Mischung zunächst Jodkaliumlösung zufügte, dann einige Zeit, unter zeitweiligem Umschütteln, stehen ließ, hierauf die der angewendeten Bromlösung entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ — N. Natriumthiosulfatlösung zugab und schließlich den Ueberschuß an Natriumthiosulfat mit $\frac{1}{10}$ — N. Jodlösung zurücktitrierte.

0,210 g Methylhydrastin hatten nach 5 Minuten 0,0808 g Brom = 38,5 Proz. gebunden.

0,2118 g nahmen in 5 Minuten 0,083 g Br = 39,2 Proz. auf,

0,242 g " " 5 Stunden 0,0966 g " = 39,9 " "

0,215 g " " 8 " 0,0869 g " = 40,4 " "

0,2218 g " " 15 " 0,0968 g " = 43,6 " "

Wenn 1 Mol. Methylhydrastin 2 Atome Brom addiert, so würden hierzu 40,5 Proz. Br. erforderlich sein.

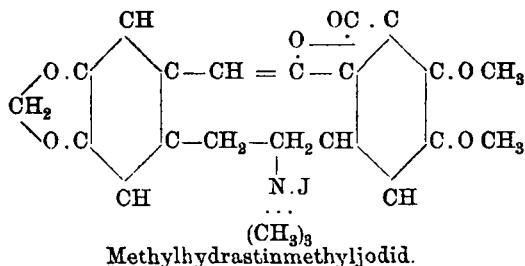
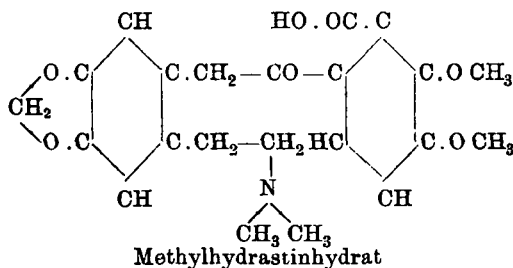
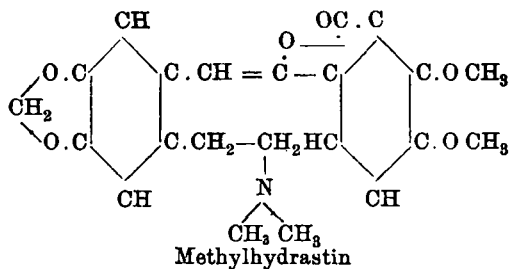
0,1907 g Methylhydrastinhydrat nahmen in 5 Stunden 0,02456 g Br. = 12,8 Proz. auf.

0,1832 g nahmen in 15 Stunden 0,024 g Br. = 13,1 Proz. auf.

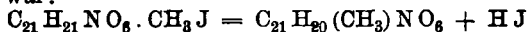
Für eine Aufnahme von 2 Atomen Brom in 1 Mol. Methylhydrastinhydrat: $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$, würden 35,5 Proz. Br. erforderlich sein.

Die vorstehenden Daten dürften zur Genüge beweisen, daß in dem Methylhydrastin eine doppelte Bindung zwischen zwei in einer Seitenkette befindlichen Kohlenstoffatomen vorhanden ist, die durch Addition von 2 Atomen Brom aufgehoben wird, während dies in dem Methylhydrastinhydrat nicht der Fall ist. Nach diesen und den sonstigen, im Vorstehenden dargelegten Beobachtungen dürfte die Konstitution des Methylhydrastins, des Methylhydrastinhydrats und des Methylhydrastinmethyljodids durch folgende, allen Eigenschaften

dieser Verbindungen Rechnung tragende Formeln zum Ausdruck gelangen:



Um aus den bei der Untersuchung des Hydrastins und seiner Derivate erzielten Resultaten auch einen Schluß auf die Konstitution des Hydrastins selbst ziehen zu können, erschien es mir zunächst von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob auch in dieser Base, ebenso wie in dem Methylhydrastin, eine doppelte Bindung zwischen zwei, in einer Seitenkette befindlichen Kohlenstoffatomen vorhanden ist, oder, wie es a priori wahrscheinlicher war, dieselbe erst bei der Bildung letzterer Verbindung aus dem Methylhydrastinmethyljodid, infolge der hierbei stattfindenden Abspaltung von Jodwasserstoff, entstanden war:



Ich habe diese Frage in einer ähnlichen Weise, wie bei dem Methylhydrastin und dem Methylhydrastinhydrat durch das Studium des Verhaltens, welches das Hydrastin gegen Brom in Chloroformlösung zeigt, zu entscheiden gesucht. Bei diesen Versuchen hat es

sich herausgestellt, daß das Hydrastin zwar im Stande ist, Brom in reichlicher Menge zu binden, wie dies bereits von M. Freund beobachtet wurde, daß jedoch die Quantität des aufgenommenen Broms keineswegs eine solche ist, daß daraus das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung gefolgert werden kann. Das von dem Hydrastin aufgenommene Brom beträgt der Menge nach höchstens die Hälfte von dem, welches bei der Einwirkung von 2 Atomen hätte verbraucht werden müssen. Das hierbei gebildete Produkt zeigt ferner, vielleicht infolge einer Bromsubstitution, eine gelbe Farbe, während die aus dem Methylhydrastin durch Bromaddition entstandene Verbindung vollständig ungefärbt ist.

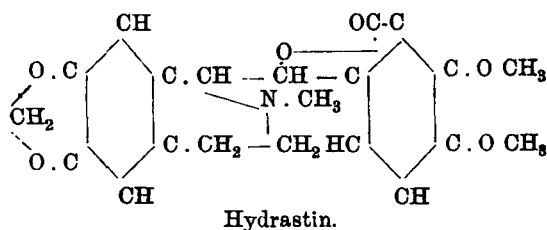
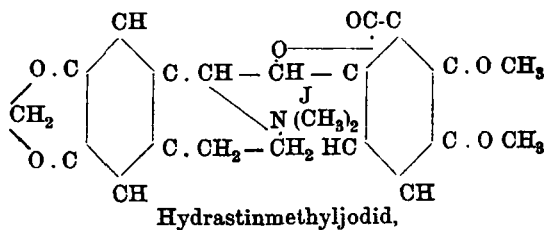
Daß die Einwirkung des Broms auf das Hydrastin sich in einer wesentlich anderen Weise vollzieht, als dies unter den gleichen Versuchsbedingungen bei dem Methylhydrastin der Fall ist, geht auch aus dem Verhalten des Reaktionsproduktes gegen Wasser hervor. Schüttelt man das in Chloroformlösung mit Brom im Ueberschuß behandelte Hydrastin mit Wasser, so giebt diese Lösung an letzteres reichliche Mengen einer Verbindung (als Hydrobromid) ab, die auf Zusatz von Ammoniak als ein rotbrauner Niederschlag gefällt wird, wogegen unter den gleichen Bedingungen bei dem Methylhydrastin weder eine Färbung, noch irgend eine Ausscheidung eintritt.

0,2144 g Hydrastin nahmen in 3 Minuten	0,024 g Br = 11,19 Proz. auf,
0,232 g " " " 5 " "	0,0279 g " = 12,02 " "
0,3026 g " " " 5 Stunden	0,06224 g " = 20,50 " "
0,2946 g " " " 5 " "	0,0560 g " = 19,01 " "
0,2272 g " " " 15 " "	0,0416 g " = 18,31 " "

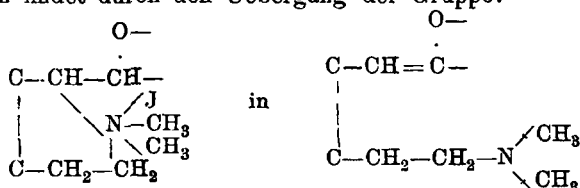
Würde das Hydrastin mit 2 Atomen Brom in Reaktion treten, so wären hierzu 41,77 Proz. erforderlich.

Aus diesen Versuchen dürfte hervorgehen, daß das Hydrastin a priori keine doppelte Bindung in einer Seitenkette enthält; die in dem Methylhydrastin vorhandene doppelte Kohlenstoffbindung kann daher nur erst bei dem Uebergange des Hydrastinmethyljodids in diese Base, durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure (s. oben) entstanden sein.

Da bei der Umwandlung des durch direkte Addition von Hydrastin und Jodmethyl gebildeten Hydrastinmethyljodids in Methylhydrastin nur ein Atom Wasserstoff aus dem Hydrastin eliminiert wird, so kann die doppelte Bindung, welche in dem Methylhydrastin enthalten ist, nur dadurch entstanden sein, daß sich das Stickstoffatom mit einer Affinitätseinheit von einer jener beiden, in dem Methylhydrastin doppelt gebundenen Kohlenstoffatome losgelöst hat. Unter Berücksichtigung der Konstitution des Methylhydrastins, sowie der Valenzverhältnisse der beiden hierbei nur in Frage kommenden Kohlenstoffatome, können daher dem Hydrastinmethyljodid und dem Hydrastin selbst nur die folgenden Formeln zukommen:



Bei der Umwandlung des Hydrastinmethyljodids in Methylhydrastin findet durch den Uebergang der Gruppe:



somit eine Aufspaltung des stickstoffhaltigen, das Stickstoffatom in der Isochinolinstellung enthaltenden Ringes statt, wodurch auch die überraschende Verschiedenheit, welche Hydrastin und Methylhydrastin in der Farbe und in dem Fluorescenzvermögen zeigen, eine Erklärung findet.

Die aus den im Vorstehenden dargelegten Beobachtungen für das Hydrastin und seine direkten Abkömmlinge abzuleitenden Formeln stellen sich denen zur Seite, durch welche W. Roser (l. c.) die Konstitution des Narcotins auf der Basis grundlegender Untersuchungen zum Ausdruck gebracht hat, sie sind identisch mit denen, zu welchen schließlich auch M. Freund*) auf einem wesentlich anderen Wege gelangte, nachdem er zunächst für diese Verbindungen ein Konstitutionsschema aufgestellt hatte,**) das, wie Herr W. Roser (l. c.) hervorhob, weder dem Lactoncharakter des Hydrastins, noch dem tertiären Charakter dieser Base Rechnung trug.

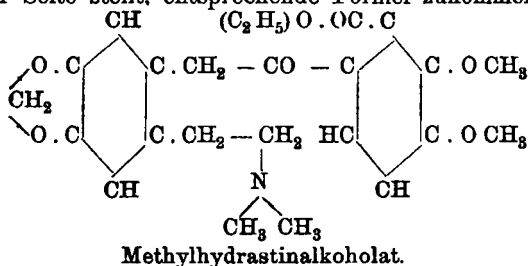
Zwischen der von W. Roser für das Narcotin aufgestellten Konstitutionsformel und der von M. Freund und von mir acceptierten Hydrastinformel ist nur insofern ein Unterschied vorhanden, als Roser der in diesen beiden Alkaloiden enthaltenen Dioxymethylen-

*) Annal. d. Chem. 271, 345.

**) Ber. d. chem. Ges. 22, 2337.

gruppe: $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$, für das Narcotin eine andere Stellung im Benzolkern anweist (vergl. S. 551), als dieselbe in dem Hydrastin einnimmt. Ob diese Verschiedenheit in diesen beiden, einander so überaus ähnlichen Alcaloiden wirklich existiert, müssen erst weitere experimentelle Untersuchungen lehren.

Dem Methylhydrastinalkoholat: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{CH}_3)\text{NO}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, welches im Verein mit dem Methylhydrastinhydrat nach den Untersuchungen von F. Schmidt (l. c.) bei dem Verdunsten einer verdünnt-alkoholischen Lösung des Methylhydrastins gebildet wird, dürfte eine dem Methylhydrastinhydrat, dem es sich in seinen Eigenschaften zur Seite stellt, entsprechende Formel zukommen:



Verhalten des Hydrastins gegen Acetylchlorid.

Vor längerer Zeit habe ich über ein eigentümliches Hydrastinderivat berichtet, welches W. Kerstein*) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrastin erhielt. Diese Verbindung, der die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{NO}_6$ zukommt, ist ähnlich wie das Methylhydrastin durch eine prächtige gelbgrüne, an die Uransalze erinnernde Färbung, sowie durch ein intensives Fluorescenzvermögen in alkoholischer und in Chloroformlösung ausgezeichnet. Es sind bereits früher die Gründe dargelegt worden (l. c.), welche dagegensprechen, daß diese Verbindung, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, als ein einfaches Acetylderivat des Hydrastins anzusprechen ist, eine Aufklärung der chemischen Konstitution dieses eigentümlichen Körpers mußte jedoch zunächst unterbleiben. Die weiteren Untersuchungen desselben haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß sich diese Verbindung in ihrer Konstitution dem Methylhydrastin zur Seite stellt, mit dem sie in Farbe und Fluorescenzvermögen die größte Aehnlichkeit besitzt.

Die erneute Untersuchung dieses Einwirkungsproduktes des Acetylchlorids auf Hydrastin, welche L. Deichmann**) auf meine Veranlassung ausführte, sowie meine eigenen, sich hieran knüpfenden Versuche haben zunächst die Angaben, die Kerstein über diesen Körper macht, vollständig bestätigt. Deichmann sowohl, als auch ich stellten diese Verbindung in der Weise dar, daß Hydrastin mit

*) Dieses Archiv 1890, 66.

**) Inauguraldissert. Rostock 1892.

überschüssigem Acetylchlorid etwa 2 Stunden lang in einer Druckflasche auf 100° erhitzt, hierauf das stark grün fluorescierende Reaktionsprodukt durch Verdunsten im Wasserbade von Acetylchlorid befreit und alsdann mit Wasser aufgenommen wurde. Hierdurch schied sich ein gelbgrüner, flockiger Niederschlag aus, während große Mengen von unverändertem Hydrastin in Lösung gingen, die durch Ammoniak wieder zur Ausscheidung gelangten. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol resultierte die fragliche Verbindung in prächtigen, gelbgrün gefärbten, stark glänzenden Nadeln, die bei 202° schmolzen. Kerstein beobachtete als Schmelzpunkt 198° , Deichmann $200,5^{\circ}$. Die analytischen Daten, welche Deichmann bei der Untersuchung dieser Verbindung ermittelte, stehen im Einklang mit den Angaben von Kerstein und führen daher ebenfalls zu der Formel $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$.

Obschon die Einwirkung des Acetylchlorids auf Hydrastin anscheinend schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, wie aus der alsbald auftretenden starken Fluorescenz hervorgehen dürfte, ist doch die Ausbeute an diesem Reaktionsprodukte, welches als „Acetohydrastin“ bezeichnet sein mag, nur eine verhältnismäßig geringe.

Verdankte das Acetohydrastin seine Entstehung einem ähnlichen Prozesse wie das Methylhydrastin, mit dem es, wie bereits erwähnt, in Farbe und Fluorescenzvermögen die größte Aehnlichkeit zeigt, so war zu erwarten, daß es ebenso wie letztere Base eine doppelte, durch Bromaddition zu beseitigende Bindung enthalten würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt; das Acetohydrastin nimmt in Chloroformlösung, ebenso wie das Methylhydrastin, zwei Atome Brom durch direkte Addition auf.

Versetzt man eine Lösung des Acetohydrastins in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform, so verschwindet die Bromfärbung, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, momentan. Die Menge des unter diesen Bedingungen gebundenen Broms wurde in der auf Seite 569 angegebenen Weise ermittelt.

0,415 g nahmen in 5 Minuten 0,156 g Br. = 36,14 Proz. auf.

0,251 g „ „ 5 Stunden 0,0941 g Br. = 37,49 „ „

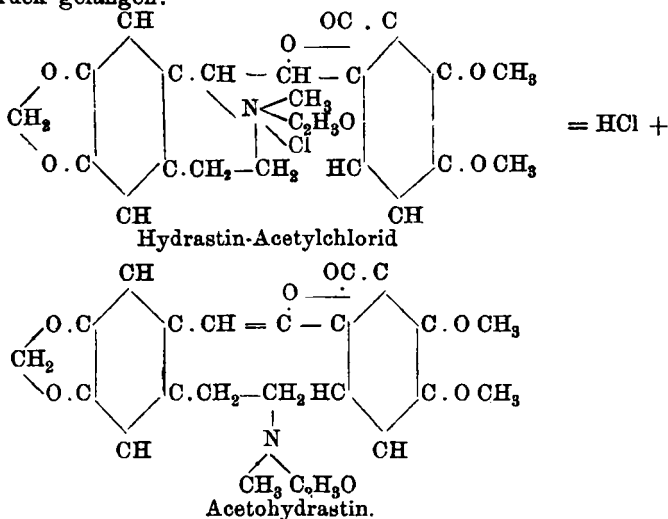
0,202 g „ „ 8 „ 0,078 g Br. = 38,61 „ „

Tritt das Acetohydrastin mit zwei Atomen Brom in Reaktion, so sind 37,64 Proz. Br erforderlich.

Nach diesen Daten kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Acetohydrastin in der That eine doppelte, durch Bromaddition zu beseitigende Bindung zweier Kohlenstoffatome enthält.

Der Umstand, daß das Acetohydrastin keine basischen Eigenschaften besitzt, weist darauf hin, daß die Acetylgruppe nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist. Unter Berücksichtigung der sonstigen Eigenschaften ist es daher wahrscheinlich, daß das Acetohydrastin seine Entstehung einem ähnlichen Prozesse verdankt, wie die des Methylhydrastins aus dem Hydrastinmethyljodid. Ist dies der Fall, so dürfte das Hydrastin mit dem Acetylchlorid zunächst ein ähnliches Additionsprodukt liefern, wie mit dem Methyl-

jodid, welches alsdann unter Chlorwasserstoffabspaltung in das, eine doppelte Kohlenstoffbindung in der Seitenkette enthaltende Acetohydrastin übergeht. Dieser Vorgang würde durch folgende Formeln zum Ausdruck gelangen:



Einwirkung von Ammoniak etc. auf Hydrastinmethyljodid.

Nachdem durch die Herren W. Kerstein¹⁾ und F. Schmidt²⁾ die leichte Ueberführbarkeit der Hydrastinalkyljodide in Alkylhydrastine unter dem Einfluß von Kalilauge konstatiert worden war, lag es nahe, auch die Reaktionsfähigkeit von schwächeren Basen nach dieser Richtung hin zu studieren. Die bezüglichen Versuche, welche sich besonders auf die eigentümliche Einwirkung von Ammoniak auf Hydrastinmethyljodid unter verschiedenen Versuchsbedingungen erstreckten, sind jedoch seiner Zeit abgebrochen worden, da Herr M. Freund es für angezeigt gehalten hat, seine Untersuchungen auch nach dieser Richtung hin auszudehnen. Ich würde unter diesen Umständen auf die Mitteilung dieser zum Teil fragmentarischen Versuchsergebnisse überhaupt verzichtet haben, wenn dieselben nicht einige Beobachtungen enthielten, welche die von M. Freund publizierten hier und da ergänzen.

Die Einwirkung von Natronlauge, von Kalk- und Barytwasser auf eine wässrige Lösung des Hydrastinmethyljodids ist die gleiche, wie die der Kalilauge, indem hierdurch ebenfalls sofort Methylhydrastin als gelber, flockiger Niederschlag zur Ausscheidung gelangt. Kalium- und Natriumcarbonatlösung rufen dagegen in der Kälte zunächst nur eine Gelbfärbung der Lösung des Hydrastinmethyljodids hervor, jedoch wird auch hierdurch bereits nach kurzer

¹⁾ Dieses Archiv 1888, 339; 1890, 71.

²) Ibidem 1890, 226.

Zeit eine Abscheidung von Methylhydrastin hervorgerufen, eine Umsetzung, die durch Erwärmen der Mischungen beschleunigt wird. Dagegen wird durch Ammoniumcarbonatlösung, sowie durch Kalium- und Natriumbicarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur kein Methylhydrastin gebildet. Ammoniak wirkt je nach den obwaltenden Bedingungen in sehr verschiedener Weise auf das Hydrastinmethyljodid ein.

Versetzt man eine kalt gesättigte wässrige Lösung des Hydrastinmethyljodids mit Ammoniaklösung, so erfolgt sofort eine reichliche Ausscheidung von gelbem Methylhydrastin. Ist die Lösung des Hydrastinmethyljodids verdünnt, so tritt auf Zusatz von Ammoniak zunächst nur eine Gelbfärbung auf, jedoch erstarrt gewöhnlich schon nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit zu einer gelben, gallertartigen Masse, die durch starkes Schütteln sich zu gelben Flocken von Methylhydrastin zusammenballt.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und alsdann durch den Schmelzpunkt $156-157^{\circ}$ und durch die sonstigen charakteristischen Eigenschaften als Methylhydrastin gekennzeichnet.

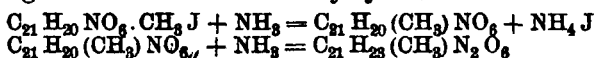
Uebergießt man dagegen trockenes Hydrastinmethyljodid mit starkem wässrigem Ammoniak (von etwa 25 Proz. NH_3) im großen Ueberschuß, so verläuft die Einwirkung desselben in einer wesentlich anderen Weise, als bei Anwendung einer wässrigen Lösung des Hydrastinmethyljodids. Zwar findet unter diesen Bedingungen zunächst ebenfalls eine Bildung von Methylhydrastin statt, wie aus der eintretenden Gelbfärbung der Mischung und der Abscheidung gelber Flocken hervorgeht, jedoch geht diese Verbindung bei längerem Stehen durch weitere Einwirkung von Ammoniak in einen weißen Körper über, der sich schon äußerlich von dem Methylhydrastin wesentlich unterscheidet. Sammelt man dieses Reaktionsprodukt, nachdem die gelbe Farbe des zunächst gebildeten Methylhydrastins nahezu verschwunden ist, wäscht es mit Wasser, worin es fast unlöslich ist, aus und krystallisiert es alsdann aus siedendem Alkohol um, so scheidet es sich in Gestalt von kleinen, weißen, alkalisch reagierenden Blättchen ab, welche bei 178° schmelzen. Die Analyse dieser Verbindung, welche sich bei der qualitativen Prüfung als jodfrei erwies, ergab folgende Zahlen:

1) 0,248 g	lieferten	0,580 g CO_2 und	0,144 g H_2O
2) 0,227 g	"	nach Will-Varrentrapp	0,0185 g NH_3
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$
C.	63,74	—	63,77
H.	6,45	—	6,28
N.	—	6,71	6,76

Nach vorstehenden Daten kommt der analysierten Verbindung die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ zu. Dieselbe ist identisch mit einem von M. Freund*) zu der gleichen Zeit auf etwas andere Weise dargestellten und als Methylhydrastamid bezeichneten Körper, nämlich durch Lösen des Hydrastinmethyljodids in Alkohol, Zufügen

eines großen Ueberschusses stärksten wässerigen Ammoniaks und Kochen dieser Mischung am Rückflusskühler.

Die Bildung dieses Methylhydrastamids dürfte sich unter obigen Bedingungen in der Weise vollziehen, daß hierbei das Hydrastinmethyljodid zunächst in Methylhydrastin, und dieses alsdann, zum Teil vielleicht schon im Momente der Entstehung, durch weitere Einwirkung von Ammoniak in Methylhydrastamid verwandelt wird:



Das Methylhydrastamid entsteht ebenfalls, wenn Methylhydrastin mit stärkstem wässerigen Ammoniak längere Zeit in Berührung bleibt. Sehr rasch wird dasselbe erhalten, wenn Hydrastinmethyljodid mit einem großen Ueberschuß von starkem wässerigem Ammoniak 10—15 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht wird. Kleine Mengen dieser Verbindung resultieren auch, wenn eine mäßig warme wässrige Lösung von Hydrastinmethyljodid mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, das ausgeschiedene Methylhydrastin abfiltriert und das Filtrat einige Zeit bei Seite gestellt wird.

Nach diesen Beobachtungen war ich überrascht, daß eine Lösung von Ammoniak in starkem Alkohol in ganz anderer Weise auf das Hydrastinmethyljodid einwirkt, als dies bei Anwendung von wässerigem Ammoniak der Fall ist.

Wird Hydrastinmethyljodid mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks (von etwa 10 Proz. NH_3 -Gehalt) übergossen und diese Mischung alsdann 1—2 Stunden lang in einer Druckflasche im siedenden Wasser erhitzt, so nimmt die anfänglich gelb gefärbte, grünlich fluorescierende Lösung eine etwas dunklere Farbe an. Stellt man diese Flüssigkeit hierauf 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite, so scheiden sich gelbe Krystallmassen aus, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol leicht gereinigt werden können. Die gleiche Verbindung resultiert, wenn das Reaktionsprodukt direkt zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand mit wenig kaltem Alkohol ausgezogen und das Ungelöste schließlichs aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird.

Auf die eine oder die andere Weise wurden derbe, gelbe Nadeln erzielt, welche in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich waren. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 233° . Die Analyse dieses Körpers, welcher sich bei der qualitativen Prüfung als jodhaltig erwies, lieferte folgende Zahlen:

Bei 100° war ein Gewichtsverlust nicht zu konstatieren.

- 1) 0,2264 g gaben nach Carius 0,1028 g AgJ
- 2) 0,2538 g " 0,4711 g CO_2 und 0,1147 g H_2O
- 3) 0,3789 g " nach Will-Varrentrapp 0,02414 g NH_3

*) Ber. d. chem. Ges. 23, 2897.

	Gefunden :			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{22}H_{24}N_2O_5HJ$
J.	24,58	—	—	24,23
C.	—	50,62	—	50,38
H.	—	5,02	—	4,77
N.	—	—	5,24	5,34

Nach den vorstehenden analytischen Daten ist diese Verbindung als das jodwasserstoffsäure Salz einer Base anzusprechen, die durch Abspaltung eines Mol. Wasser aus dem Methylhydrastamid entstanden ist. Eine solche Base ist von M. Freund (l. c.) durch Erwärmen von Methylhydrastamid mit verdünnten Säuren und Zerlegen der hierbei gebildeten, gelbgefärbten Salze durch Natriumcarbonat erhalten und als Methylhydrastimid bezeichnet worden. Daß es sich bei obiger Verbindung nur um das Hydrojodid dieses Methylhydrastimids handelt, geht aus dem Umstande hervor, daß der gleiche Körper auch beim Erwärmen von Methylhydrastamid mit verdünnter Jodwasserstoffsäure resultiert.

Anilin scheint auf Hydrastinmethyljodid in alkoholischer Lösung bei 100° nur wenig einzuwirken. Das aus heißem Wasser umkristallisierte, weiße Nadeln bildende Reaktionsprodukt enthielt 23,6 Prozent Jod, während für Hydrastinmethyljodid sich 24,19 Proc. Jod berechnen.

Wird das Hydrastin, gemischt mit der zehnfachen Menge Natronkalk, im Wasserstoffstrome, unter Benutzung von Verbrennungsröhren, der trockenen Destillation unterworfen, so entweichen, ebenso wie bei der trockenen Destillation des Hydrastins selbst,¹⁾ neben anderen gasförmigen Produkten große Mengen von Trimethylamin, sowie kleinere Mengen von Methylamin und von Ammoniak. Gleichzeitig resultiert eine geringe Quantität eines öligen, in Wasser wenig löslichen, schwach chinolinartig riechenden Liquidums. Letzteres besteht jedoch weder aus Chinolin, noch aus Isochinolin, sondern enthält einen sauerstoffhaltigen, den Charakter einer Base tragenden Körper, dessen chemische Natur jedoch in Folge der äußerst geringen Ausbeuten nicht festgestellt werden konnte. Platinchlorid rief in der salzsauren Lösung dieses Destillationsproduktes zunächst einen gelben, flockigen Niederschlag hervor, der sich jedoch bei längerem Stehen in nadelförmige, zu kleinen Drusen gruppierte Krystalle verwandelte, welche bei etwa 185° schmolzen. Bei 100° verlor dieses Platindoppelsalz nichts an Gewicht. Die Analyse desselben ergab 24,41 und 24,62 % Pt., 32,53 % C. und 3,91 % H. Werte, die sich den für das Hydrastininplatinchlorid berechneten nähern.

Auf eine nähere Untersuchung des Hydrastinins, welches nach meinen früheren, gemeinsam mit F. Wilhelm²⁾ ausgeführten Versuchen neben Opiansäure, bezw. Hemipiansäure, bei der Oxydation des Hydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure, Platinchlorid, Kaliumpermanganat und Chromsäure entsteht und nach Freund

¹⁾ Vergl. Kerstein l. c.

²⁾ Dieses Archiv 1888, 346.

und Will¹⁾ auch bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hydrastin in reichlicher Menge gebildet wird, habe ich, entsprechend den seiner Zeit mit Herrn W. Will getroffenen Vereinbarungen verzichtet, obschon der Abbau dieser Verbindung, wie die Publikationen von M. Freund bestätigen, sich auf der Basis der schönen Untersuchungen von W. Roser (l. c.) über das Cotarnin einfacher und glatter gestaltet haben würde, als der des Hydrastins selbst.

Bei der Ausführung der vorstehenden, im Wesentlichen in den Jahren 1889 bis 1891 zum Abschlufs gebrachten Untersuchungen bin ich besonders durch Herrn Dr. G. Zöllfel in dankenswerter Weise unterstützt worden.

Das Gyrenbader Mineralwasser.

Von F. P. Treadwell.

(Eingegangen am 20. Juni 1893.)

Im malerischen Tössthal, $\frac{1}{2}$ Stunde von der Station Turbenthal (Kanton Zürich, Schweiz) liegt an einem der südlichen Ausläufer des Schauenberges, 730 Meter über dem Meer, der Bade- und Luftkurort Gyrenbad. Derselbe, mit seinen zwei Mineralquellen, prächtiger Luft, schönen Spaziergängen und herrlicher Alpenaussicht, war nach den Berichten von Dr. Vollmar in Zürich, schon vor dem Jahr 1500 als Badeort in der Schweiz bekannt.

Das Gyrenbader Mineralwasser war meines Wissens nur ein Mal Gegenstand chemischer Untersuchung und zwar im Jahr 1840. In Leuty's: „Begleiter auf der Reise durch die Schweiz“ findet sich eine kurze Analyse ohne Angabe des Autors. Nach dieser Analyse enthält das Gyrenbader Wasser nur kohlensaure Erden, nebst Spuren von Eisen.

Im Auftrage des jetzigen Besitzers, Herrn Peter Meyer, führte ich in diesem Frühjahr eine vollständige Analyse des Gyrenbader Wassers aus. Das zu diesem Zwecke dienende Wasser wurde von mir am Schachte selbst gefasst. Ich lasse eine ausführliche Beschreibung der Analyse folgen:

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 20. 89.