$\begin{array}{c} C_4 \, N_3 \, H_9 \, O_9 \, \, \text{fordert:} \\ \text{Kohlenstoff } 36.7 \, \dots \, 36.6, \\ \text{Wasserstoff } 7.2 \, \dots \, 6.9, \\ \text{Stickstoff } 32.3 \, \dots \, 32.0. \\ \text{Diese Verbindung, augenscheinlich ein Derivat des Guanidins,} \\ CH_2 \cdots CH_2 \cdots CO \cdots OH + CN. \quad NH_2 = \\ NH_2 \\ NH_2 \\ C \leqslant =:: NH_2 \\ NH_2 -:: NH_2 -: CH_2 -: CO \cdots OH, \\ \end{array}$

kann mit dem Namen β -Guanidopropionsäure belegt werden, und ist mit Kreatin und Alakreatin [von Baumann¹) und Salkowski²]], beide gleichfalls Derivate von Guanidin, isomer. Die Verbindung ist sehr stabil, und wird erst bei $205-210^\circ$, ohne Bildung von gefärbten Produkten zersetzt. Ausführliche Mittheilung über diesen Körper und andere Derivate von β -Amidopropionsäure, besonders über den mit Cyansäure erhaltenen, hoffe ich bald folgen zu lassen.

Utrecht, 11. October.

373. Ernst Schmidt: Ueber Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloide.

(Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor längerer Zeit erhielt A. W. Hofmann³) durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Strychnin in alkoholischer Lösung eine eigenthümliche Verbindung dieses Alkaloids mit Wasserstoff-hypersulfid (H₂ S₃). Es lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht weitere Pflanzenbasen derartige Verbindungen eingehen, ja ob sogar dieses Verhalten nicht als eine besondere Eigenthümlichkeit der Alkaloide zu betrachten sei. Obschon es Hofmann auf diesem Wege nicht gelungen war, von einem anderen der zahlreichen Alkaloide einen derartigen Abkömmling darzustellen, so hatte schon Hr. Wichelhaus, nach privater Mittheilung, sich überzeugt, dass ausser dem Strychnin auch das Brucin schwefelbaltige Verbindungen und zwar durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung jener Körper liefere.

Bei einer Wiederaufnahme meinerseits der Wichelhaus'schen Versuche, hat es sich herausgestellt, dass nicht nur Strychnin und Brucin unter jenen Bedingungen schwefelhaltige Verbindungen liefern,

¹⁾ Ber. VI, 1371.

²) Ber. VI, 535.

³⁾ Diese Ber. I, 80.

sondern dass von den bekaunteren Pflanzenbasen nur sehr wenige, wie zum Beispiel die der Harnsäuregruppe angehörenden schwachen Basen, das Coffeïn und Theobromin, gegen Schwefelwasserstoff sich indifferent verhalten. Obschon jene Körper theilweise als wohl characterisirte Individuen erscheinen, so hat doch bei der Untersuchung die Mehrzahl derselben keine Zahlen geliefert, welche auf constante chemische Verbindungen hindeuten, sondern es scheinen dieselben Gemenge verschiedener Körper zu sein, deren Trennung durch die leichte Zersetzbärkeit bisher illusorisch gemacht wurde.

Um zunächst den Verlauf der Reaction, auf welcher die Bildung dieser eigeuthümlichen Körper beruht, näher zu studiren, habe ich zunächst die Strychnin- und Brucinverbindungen, welche sich leicht in beliebigen Mengen und von vollständiger Reinheit erhalten lassen, specieller untersucht.

I. Strychniu.

Sättigt man eine alkoholische Strychninlösung mit Schwefelwasserstoff und überlässt die Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe, so scheiden sich allmälig orangerothe Nadeln von grosser Schönheit aus, deren Menge durch erneute Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff bedeutend vermehrt werden kann. Ein Abgiessen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol genügt sodann, um jene Krystalle in vollstäudiger Reinheit zu erhalten. Zahlreiche Analysen, welche von dieser Verbindung ausgeführt wurden, lieferten Zahlen, die mit der Formel:

C₂₁ H₂₄ N₂ O₂ S₃ = C₂₁ H₂₂ N₂ O₂ H₂ S₃ übereinstimmen, dieselbe also, analog dem von A. W. Hofmann dargestellten Körper, als eine Vereinigung von je einem Molekül Strychnin und Wasserstoffhypersulfid zu charakterisiren schienen. Diese Annahme erfuhr noch eine weitere Bestätigung dadurch, dass es gelang durch Uebergiessen mit Mineralsäuren, schwere, ölige Tropfen von penetrantem Geruche abzuscheiden, welche in ihrem Aeusseren und Verhalten, die von Hofmann für das Wasserstoffhypersulfid angegebenen Eigenschaften besassen, während Strychnin unverändert in Gestalt des betreffenden Salzes in Lösung ging. Auch bezüglich der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln gleicht der von mir erhaltene Körper vollkommen dem von A. W. Hofmann dargestellten.

Diese so übereinstimmenden Merkmale jener beiden Körper liessen mich früher die Identität derselben vermuthen; ein weiterer Vergleich der beiden Verbindungen hat mich jedoch zu einer entgegengesetzten Ansicht geführt.

Abgesehen von den Unterschieden in der Färbung und Krystallform (der Hofmann'sche Körper besitzt eine intensiv rothe Farbe und scheidet sich in compacten, prismatischen Krystallen aus, während die durch Schwefelwasserstoff erhaltene Verbindung sich in orangerothen, zarten, fast zolllangen, bisweilen federbartartig gruppirten Nadeln absondert), welche vielleicht auf die Verschiedenartigkeit der betreffenden Lösungen zurückgeführt werden könnte, scheint mir der wesentlichste Unterschied in der grösseren oder geringeren Zersetzbarkeit zu liegen. Der von A. W. Hofmann dargestellte Körper lässt sich nach den Angaben dieses Forschers und wie ich mich zu überzeugen selbst mehrfache Gelegenheit hatte, monatelang ohne alle Zersetzung aufbewahren, während die von mir isolirte Verbindung schon nach Verlauf von 1—2 Tagen Schwefelwasserstoff abspaltet und hierdurch langsam ihre Farbe verändert. Eine Differenz im Schmelzpunkte konnte nicht beobachtet werden, da beide Verbindungen schon vor dem Schmelzen (gegen 200—205°) eine Zersetzung erleiden.

Das verschiedene Verhalten jener beiden Körper bei der Aufbewahrung, sowie namentlich die entsprechenden Brucinverbindungen lassen mich vermuthen, dass dem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin resultirenden Körper nicht die Formel:

zu ertheilen ist, dass also die durch Säuren aus demselben abgeschiedenen öligen Tropfen nicht H_2 S_3 , sondern H_2 S_2 sind. Beide Formeln würden nur durch ein Atom Wasserstoff sich unterscheiden, eine Differenz (0.2 pCt.), die sich nur schwierig durch Analyse constatiren lässt, um so mehr, da derartige schwefelhaltige Körper bei der Verbrennung, wie von mir sowohl, als auch von anderer Seite in hiesigem Laboratorium beobachtet wurde, sehr häufig etwas zu wenig Wasserstoff liefern. Ebenso wenig war es möglich, die Identität jener öligen Tropfen, ausser durch ihr allmäliges Zerfallen in Schwefelwasserstoff und Schwefel, durch analytische Daten mit dem Wasserstoffdisulfid (H_2 S_2) direct zu erweisen.

Ob der Bildung dieser Wasserstoffdisulfidverbindung die eines einfachen Additionsproduktes von Schwefelwasserstoff und Strychnin, entsprechend der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniak in alkoholischer Lösung vorausgeht, lässt sich nicht constatiren. Es scheint mir jedoch die Annahme einer derartigen Verbindung zweifelhaft, da, wenn eine solche zuerst entstehen würde, man auch eine Umwandlung in das Polysulfid entsprechend der Zersetzung des NH₄ S vermuthen sollte, welches sich ja bekanntlich unter dem Einflusse des Sauerstoffs in Ammoniumpolysulfid und unterschwefligsaures Salz nach nachstehender Gleichung zerlegt:

$$4 \frac{NH_{4}}{H^{4}} \left\{ S + 5O = \frac{NH_{4}}{NH_{4}} \right\} S_{2} + \frac{NH_{4}}{NH_{4}} \left\{ S_{2}O_{3} + 2H_{2}O \right\}$$

Gegen eine solche Bildung der Strychninverbindung sprechen jedoch die Mengen, welche sich bei der Darstellung derselben ergeben. Es wurden erhalten schwankend, nach der Dauer der Operation, 84.7, 87.4 und 97.3 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Allerdings finden sich in den Mutterlaugen geringe Mengen von unterschwefligsaurem Strychnin, resp. nach dem Verdunsten des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser durch weitere Oxydation auch schwefelsaures Salz, jedoch sind dieselben ganz verschwindend gegen die Quantitäten, welche eine derartige Gleichung bedingen würde.

Nachdem so dieser Körper als eine Verbindung von Wasserstoffdisulfid mit Strychuin charakterisirt war, lag es zunächst nahe, zu ermitteln, in welcher Weise das H_2S_2 aus dem H_2S gebildet werde. Unter den bei der Darstellung dieser Verbindung obwalten Bedindungen konnte es wohl nicht zweifelhaft sei, dass jenes Disulfid nur aus zwei Molekülen H_2S unter Abspaltung von Wasserstoff, nach der Gleichung:

$$2 H_2 S = H_2 S_2 + H_2$$

entstanden sein konnte und war daher nicht zu constatiren, in welcher Weise jene Wasserstoffatome zur Verwendung kommen, ob sie zur Bildung einer Hydroverbindung Veranlassung gaben, oder ob sie zu Wasser oxydirt wurden, oder ob sie schliesslich vielleicht als freie Moleküle entwichen. Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche ergaben zunächst, dass die Bildung des Strychninwasserstoffdisulfid von einer Wasserstoffentwickelung nicht begleitet ist, ebensowenig konnte in den Mutterlaugen eine Hydroverbindung, oder ein anderes durch den nascirenden Wasserstoff aus dem Strychnin entstandener Abkömmling nachgewiesen werden. Gegen die Bildung einer solchen Verbindung, wenigstens wenn sie den bei der Entstehung jenes Disulfids frei werdenden Wasserstoffmengen entsprechend gewesen wäre, sprechen schon von vornberein die Quantitäten, in denen das Strychninwasserstoffdisulfid sich aus den Lösungen ab-In den Mutterlaugen fanden ausser geringen Mengen unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Strychnin, sich nur schmierige, penetrant nach Mercaptan riechende Produkte, die sich jedoch bisher der Reinigung entzogen. Es zeigte sich dagegen, dass das Strychninwasserstoffdisulfid nur bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht, denn wurde letzterer vollständig abgehalten, was sich leicht nach dem Verdrängen der Luft in den zur Darstellung benutzten Schwefelwasserstoffentwicklungs- und Einleitungsapparaten durch Kohlensäure und schliessliches Hindurchleiten des Gases durch alkalische Pyrogallussäurelösung bewerkstelligen liess, so schied sich Nichts von dieser Verbindung aus, die Bildung und Abscheidung trat dagegen in reichlichem Maasse ein, sobald der Kolben geöffnet, die Flüssigkeit mit Luft geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen wurde.

Es scheint mir durch diesen Versuch der Beweis geliefert, dass die Bildung des Strychninwasserstoffdisulfids durch Schwefelwasserstoff nur unter Mitwirkung von Sauerstoff sich vollziehen kann. Folgende Gleichung dürfte daher den Process veranschaulichen:

 $2C_{21}H_{22}N_2O_2 + 6H_2S + 3O = 3H_2O + (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2(H_2S_2)^3$.

Die so dargestellte Verbindung des Strychnins mit Wasserstoffdisulfid bildet schön ausgebildete, orangerothe Nadeln, welche in den
gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Wie schon erwähnt, erleiden dieselbeu bei der Aufbewahrung eine Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Schwefel und gleichzeitiger Bildung geringer Mengen schwefelsauren Strychnins. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung, indem Wasserstoffdisulfid in gelben, öligen
Tropfen sich abscheidet und das betreffende Salz des Strychnins gebildet wird. Die Identität des letzteren mit dem gewöhnlichen Strychnin wurde sowohl durch die Analyse der freien Base, als auch des
salzsauren, schwefelsauren und chromsauren Salzes, sowie weiter durch
die charakteristische Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat
oder Bleisuperoxyd constatirt.

II. Brucin.

Während bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin in alkoholischer Lösung nur eine Verbindung von der Zusammensetzung \mathbf{R}_2 [(\mathbf{H}_2 \mathbf{S}_2) $_3$ entsteht, ist es mir gelungen bei dem Brucin zwei Derivate des Wasserstoffdisulfids zu isoliren.

Leitet man in eine concentrirte Auflösung von Brucin in Alkohol (10.0:100.0) einen anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoff, jedoch in der Weise, dass der Sauerstoff der Luft unbehinderten Zutritt hat, so färbt sich die Flüssigkeit fast momentan gelb und nach einiger Zeit scheiden sich am Boden und den Wänden des Gefässes (Becherglas) gelbe, nadelförmige Krystalle aus, welche bei längerem Stehen sich mit einer gelbrothen Schicht einer anderen Schwefelverbindung überziehen. Unterbricht man jedoch die Operation, sobald ein zur Analyse genügendes Quantum von Krystallen sich abgeschieden hat, wäscht dieselben nach dem Abfiltriren mit absolutem Alkohol und schliesslich wasserfreien Aethers, um das Trocknen zu beschleunigen, so ist man im Besitz einer Verbindung, welche bei den verschiedenen Darstellungen und Analysen sich von der Zusammensetzung $C_{2,3}$ $H_{2,6}$ N_2 O_4 H_2 S_2 + 2 H_2 O erwies.

Es ist jedoch zur Reindarstellung dieses Körpers absolut erforderlich, die Operation in der angegebenen Weise mit möglichster Schnelligkeit auszuführen, da anderenfalls nur ein Gemenge dieses Körpers mit dem gleich näher zu beschreibenden resultirt.

Diese Monoverbindung des Brucins mit Wasserstoffdisulfid bildet gelbe, prismatische Nadeln, die ähnlich dem Strychninderivat sich durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln charakterisiren. Beim Aufbewahren erleiden die Krystalle eine theilweise Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Schwefel. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung, indem Wasserstoffdisulfid sich in öligen Tropfen abscheidet und das betreffende Brucinsalz gebildet wird.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf zu bestimmen, er scheint bei 125° zu liegen.

Mit grösserer Leichtigkeit und in beliebigen Mengen lässt sich ein weiteres Derivat des Brucins isoliren, wenn man die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die betreffende alkoholische Lösung in folgender Weise regulirt. In eine verdünnte Auflösung des Alkaloids (1:100) wird so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine intensive Gelbfärbung zeigt und dann dieselbe in lose verstopften Gefässen der Ruhe überlassen. Nach Verlauf von 24 Stunden haben sich reichliche Mengen wohl ausgebildeter, rubinrother Krystalle ausgeschieden, welche nur zu sammeln, mit Alkohol und schliesslich mit Aether zu waschen sind, um sie in vollständiger Reinheit zu erhalten. Bei einer Wiederholung des Einleitens von H₂ S erfolgt eine weitere Abscheidung derselben Verbindung, wenn auch in weniger schön ausgebildeten Krystallen.

Die Analyse, welche der leichten Zersetzbarkeit wegen, unmittelbar nach dem Abfiltriren und beschleunigten Trocknen ausgeführt wurde, lieferte Zahlen, die mit der Formel C_{23} H_{26} N_2 O_4 $\left\{ \begin{array}{l} H_2$ S_2 gut übereinstimmen.

Die Bildung dieser Verbindung ist ebenso wie das im Vorstehenden beschriebene Monoderivat des Wasserstoffdisulfids mit Brucin an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft, denn wird derselbe vollständig in der bei der Strychninverbindung angedeuteten Weise abgehalten, so findet weder eine Gelbfärbung der alkoholischen Brucinlösung, noch eine Abscheidung eines jener Verbindungen statt, mag auch die Einwirkung des Schwefelwasserstoff beliebig lange ausgedehnt werden. Oeffnet man dagegen das Gefäss und bringt so die Lösung mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Berührung, so macht sich fast momentan eine Gelbfärbung, und nach einiger Zeit auch die Abscheidung der zweiten jener Verbindungen bemerkbar. Ich glaube daher auch hier die Entstehung jener Körper auf nachstehenden Gleichungen zurückführen zu dürfen:

1)
$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2S + O = H_2O + C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2S_2$$

2)
$$C_{23}H_{26}N_{2}O_{4} + 4H_{2}S + 2O = 2H_{2}O + C_{23}H_{26}N_{2}O_{4} \begin{cases} H_{2}S_{2} \\ H_{2}S_{2} \end{cases}$$

Auch hier glaube ich nicht, dass der Abscheidung dieser Verbin-

dung die Bildung eines Sulfhydrats, entsprechend dem Ammoniumsulfhydrat, vorausgeht, denn die Mengenverhältnisse der erhaltenen Verbindungen, wenigstens bei der zweiten, wo ich nur quantitative Bestimmungen ausführen konnte, sprechen gegen die Bildung nach der Gleichung

$$4 \frac{NH_4}{H} \left\{ S + 5O = \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_2 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_2 O_3 + 2H_2 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_2 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_4 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{NH_4} \right\} S_5 + \frac{NH_4}{NH_4} \left\{ S_3 O_3 + \frac{NH_4}{$$

wie sich ja bekanntlich bei dem Ammoniumsulfhydrat die Oxydation und die dadurch bedingte Bildung von Polysulfiden vollzieht.

Die Ausbeuten an der Verbindung R $\left\{ \begin{array}{ll} \mathbf{H_2 \, S_2} \\ \mathbf{H_2 \, S_2} \end{array} \right.$ betrugen 66-68 pCt.

der nach Gleichung 2) berechneten Mengen, sie blieben also gegen die Strychninverbindungen erheblich zurück. Bei der grossen Reactionsfähigkeit des Brucins gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff scheinen noch höhere, bisher nicht isolirbare Schwefelverbindungen zu entstehen, welche allmälig bei dem Aufbewahren der Lösungen und noch schneller bei der Verdunstung derselben unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefligsaures und schwefelsaures Salz verwandelt werden, wenigstens wurde eine reichliche Abscheidung von Schwefelkrystallen, sowie in den Verdampfungsrückständen neben schmierigen, mercaptanartig riechenden Massen beträchtliche Mengen von letzterem Salz vorgefunden.

Die Verbindung C_{23} H_{26} N_2 O_4 $(H^2$ $S^2)^2$ scheidet, wie bereits erwähnt, sich in rubinrothen Krystalleu, Zwillingsbildungen des triklinen Systems ab. In ihrem Verhalten zeigt dieselbe grosse Aehnlichkeit mit der in Vorstehendem beschriebenen, gelben Brucinverbindung. Auch sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und erleidet in ähnlicher Weise eine partielle Zersetzung unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Mineralsäuren scheiden auch hier H_2 S_2 ab und bilden die entsprechenden Brucinsalze. Die Identität der aus letzten abgeschiedenen freien Base mit dem gewöhnlichen Brucin charakterisirt sich sowohl durch die bekannte Salpetersäurereaction, als auch die mit Salpetersäure und Zinnchlorür. Auch die Analyse der freien Base, sowie die ihres Platindoppelsalzes wurde ausgeführt.

Der Schmelzpunkt scheint gegen 1550 zu liegen.

Die Darstellung dieser beiden Verbindungen und ihre Charakterisirung als Mono- und Diderivate des Wasserstoffdisulfids scheint mir einestheils ein weiterer Fingerzeig zu sein, dass der entsprechenden, im Vorstehenden beschriebenen Strychninverbindung nicht die Formel R H_2 S_3 , sondern R_2 $(H_2$ $S_2)_3$ zuzuertheilen ist, sie liefert aber auch andererseits den Beweis für die Existens des Wasserstoffdisulfid $(H_2$ $S_2)$, welche von manchen Forschern bisher noch angezweifelt wurde.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unter den augegebenen Bedingungen findet jedoch nur bei freien Basen statt, die Salze derselben erleiden keinerlei Veränderung.

Nachdem so bei dem Strychnin und Brucin der Velauf der Einwirkung von Schwefelwasserstoff studirt worden war, musste es von Interesse sein, auch die übrigen Alkaloïde wenigstens in ihren wichtigsten Vertretern in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. habe daher Schwefelwasserstoff unter analogen Bedingungen auf alkoholischen Lösungen von Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Morphin, Codeïn, Thebaïu, Papaverin, Narcotin, Atropin, Veratrin, Coniin, Nicotin, Coffein und Theobromin einwirken lassen und habe gefunden, dass sie sämmtlich, mit Ausnahme der beiden letzten schwachen Basen, hierbei verändert werden. Bei allen zeigten sich nach einiger Zeit eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung, häufig begleitet von einer Abscheidung von Schwefel neben schwefelhaltigen Verbindungen. Es ist mir jedoch vorläufig bei keinem der erwähnten Körper gelungen, charakteristische Verbindungen von der Reinheit, wie bei dem Strychnin und Brucin zu isoliren. Abgesehen von der leichten Zersetzbarkeit der betreffenden Verbindungen, wird ihre Gewinnung noch dadurch erschwert, dass sie nur in wenigen Vertretern, wie z. B. das Chinin, Cinchonin und Morphinverbindung, sich aus der alkoholischen Lösung freiwillig abscheiden und dann anscheinend nur in Gemengen verschiedener Körper, deren Trennung durch ihre geringe Stabilität illusorisch gemacht wird. Jedoch glaube ich auch hier annehmen zu dürfen, dass die Einwirkung des HoS in einer ähnlichen Weise stattfindet, wie ich es bei dem Strychnin und Brucin dargethan habe. -Zunächst habe ich constatirt, dass nur eine Einwirkung bei Gegenwart von Sauerstoff stattfindet, denn wird derselbe vollständig fern gehalten, so macht sich keine Veränderung der Basen durch Färbung der Lösung oder Abscheidung von Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen bemerkbar. Ist dagegen Sauerstoff bei der Einwirkung des H2S vorhanden, so geht dieselbe anscheinend unter Bildung von dem Strychnin- und Brucinverbindungen ähnlichen Polysulfureten von Statten, wenigstens liessen aus dem Chinin, Cinchonin und Morphinderivaten sich ölige Tropfen von Wasserstoffhypersulfid auf Zusatz von Mineralsäuren abscheiden. Ob allerdings neben diesen Verbindungen nicht noch anderweitige Schwefelverbindungen, Sulfhydrate oder Polysulfurete entstehen, konnte bisher nicht ermittelt ermittelt werden. In den Verdampfungsrückständen sämmtlicher in Vorstehendem namhaft gemachten Pflanzenbasen (Coffein und Theobromin ausgenommen) fand sich schwefelsaures Salz, entsprechend den Brucin- und Strychninrückständen.

Die Zerlegung von Schwefelwasserstoff in derartigen alkoholischen Alkaloïdlösungen durch den Sauerstoff der Luft vollzieht sich überhaupt mit grosser Leichtigkeit, denn nur zu häufig musste ich bei meinen Versuchen die Beobachtung machen, dass neben der Schwefelverbindung des betreffenden Alkaloïds und bisweilen auch vor deren Abscheidung, Schwefel in schönen Krystallen an den Wänden der lose verstopften Gefässe anschoss, sowohl in octaëdrischer Gestalt, als auch in fast zolllangen, durchsichtigen Prismen, die allerdings schon nach kurzer Zeit in erstere Modification übergingen.

Lässt man gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf Strychnin und Brucin in alkoholischer Lösung einwirken (CS₂ allein bewirkt keine Veränderung), so findet entweder sofort oder nach einiger Zeit die Abscheidung gelber, krystallinischer Körper statt, über deren Natur die Versuche noch nicht zum Abschluss gelangt sind.

Ich behalte mir vor, über diese Verbindungen, sowie über den weiteren Verlauf vorstehender Untersuchung nähere Mittheilungen zu machen.

Universitätlobaratorium Halle a. S., September 1875.

374. Ernst Schmidt: Ueber das Aloïn der Barbados-Aloë. (Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, den Bittersaft der Aloë, das Aloïn, mit einigen anderen Bitterstoffen bezüglich seines Verhaltens gegen Agentien zu vergleichen, bezog ich durch Vermittlung von Hrn. Tromsdorff in Erfurt circa 100 Grm. dieses Präparats aus einer englischen Fabrik. Da in England hauptsächlich die Barbados-Aloë sowohl als solche, als auch das daraus isolirte Aloïn arzneiliche Verwendung finden, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass das betreffende Präparat, zum Unterschiede von dem Soccotrina-, Natal- und Zanzibar-Aloïn, welche man nach ihrer Abstammung und namentlich auf Grund der Abweichungen, welche die über diese Körper vorliegenden analytischen Daten zeigen, unterscheidet, als ein Barbados-Aloïn zu betrachten sei. Obschon dieses Aloïn nach der Umkrystallisation aus Alkohol in seinen physikalischen Eigenschaften mit den von Stenhouse 1) über dus Aloïn des Barbados-Aloë gemachten Angaben übereinstimmten, zeigten jedoch die davon ausgeführten Analysen wesentliche Differenzen. Ich veranlasste daher Herrn Liebelt, behufs eines weiteren Versuchs, diesen Bitterstoff aus einer Aloë, welche durch ihre äussere Merkmale sich als eine echte Barbados-Aloë charakterisirte, darzustellen und ihn in seinen Eigenschaften näher zu präcisiren.

¹⁾ Annal. d. Chemie 77, p. 208.