

Der Formel $(C_2 H_3 O_3)_2 Ca + 4 H_2 O$ entsprechen 27.55 pCt. $H^2 O$.
Das wasserfreie Glycolat verlangt 21.05 pCt. Ca.

Das Silbersalz bildete glänzende, farblose Krystalle. Die Analyse ergab folgenden Werth: 0.1843 Gr. Salz lieferten 0.1035 Gr. $H_2 O$ entsprechend 56.21 pCt. Ag.

Die Formel $C_2 H_3 Ag O_3 + \frac{1}{2} H_2 O$ verlangt 56.25 pCt. Ag.

III. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure.

Die Untersuchung ist noch nicht vollkommen abgeschlossen und werde ich deren Ergebnisse in einer späteren Mittheilung darlegen.

Bemerken will ich, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die verdünnte, wässrige, mit Silberoxyd geschüttelte Lösung der Glyoxylsäure neben Oxalsäure eine schwefelhaltige, syrupöse Säure entsteht. Die freie Säure wird von essigsauerm Blei nur theilweise gefällt. In Folge dieser Eigenschaft lässt sie sich von der Oxalsäure trennen. Die Lösung ihres Kalisalzes giebt mit essigsauerm Blei, Quecksilberchlorid, Bariumchlorid Niederschläge. Die Säure lässt sich leicht ätherificiren. Sie ist wahrscheinlich Mercaptanglycolsäure.

Darmstadt, 1. Juli 1877.

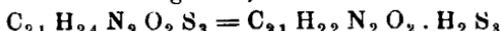
283. A. W. Hofmann: Ueber das Polysulfhydrat des Strychnins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXX.)

Vorgetragen vom Verfasser.

Vor nahezu zehn Jahren habe ich eine eigenthümliche Verbindung des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid entdeckt¹⁾, welche man leicht durch Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von gelbem Schwefelammonium erhält. Die Krystalle — grosse Nadeln von der Farbe des Kaliumbichromats — erwiesen sich im Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich, so dass sie für die Analyse nur mit kaltem Alkohol abgewaschen zu werden brauchten. Die Möglichkeit, dass sich freier Schwefel ausgeschieden habe, hatte mich indessen veranlasst, sie in der Regel auch noch mit Schwefelkohlenstoff auszukochen.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbestimmungen in den Krystallen hatten zu Werthen geführt, aus denen sich die Formel



ableiten liess und ich hatte in diesem Sinne die Krystalle als eine

¹⁾ Hofmann, diese Berichte I, 81.

Verbindung von 1 Mol. Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids von der Formel H_2S_3 , aufgefasst. Dieser Auffassung schien das Verhalten der rothen Krystalle zu den Säuren zu entsprechen. In Berührung mit denselben, — mit concentrirter Schwefelsäure z. B., — entfärbten sie sich, und auf Zusatz von wenig Wasser schieden sich farblose durchsichtige Oeltröpfchen aus, welche sich längere Zeit unzersetzt erhielten, aber schliesslich in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfielen.

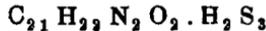
Die Existenz einer so merkwürdigen Strychninverbindung veranlasste mich natürlich zu dem Versuche, ähnliche Verbindungen mit anderen Alkaloiden hervorzubringen; es wurden zumal Brucin, Chinin und Cinchonin in ganz gleicher Weise mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung behandelt, ohne dass indessen ähnliche Erscheinungen wie bei dem Strychnin beobachtet worden wären.

Diese Untersuchung ist später von Hrn. Wichelhaus und von Hrn. E. Schmidt¹⁾ wieder aufgenommen worden. Dieselben und namentlich der letztere haben, allerdings nicht durch alkoholisches Schwefelammonium, wohl aber durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung verschiedener Alkaloide, zumal des Brucins, unter Mitwirkung der Luft, Schwefelsalze erhalten. Die so dargestellte Strychninverbindung soll aber nach Hrn. Schmidt von derjenigen, die ich beschrieb, in mancher Beziehung abweichen. Während sich letztere (mit Hülfe von Schwefelammonium erhalten) durch eine ganz bemerkenswerthe Stabilität auszeichnet — es befinden sich in der That unveränderte Krystalle derselben seit nahezu 10 Jahren in meiner Sammlung — soll die durch Schwefelwasserstoff gebildete Verbindung viel leichter zersetzbar sein. Auch in der Farbe sei ein Unterschied vorhanden. Mit Schwefelammonium dargestellt hat das Strychninsalz, wie bereits bemerkt, die Farbe des Kaliumbichromats; die mit Hülfe des Schwefelwasserstoffs gewonnene Verbindung soll dagegen eine weit hellere Farbe haben. Die Analyse der beiden Substanzen hat im Uebrigen zu denselben Werthen geführt.

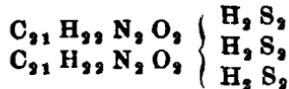
Ist man nun in der That berechtigt anzunehmen, dass hier wirklich zwei verschiedene Substanzen vorliegen? Ich habe nach beiden Methoden arbeitend Präparate erhalten, welche sich, was Farbe und allgemeinen Habitus angeht, nicht von einander unterscheiden liessen. Auch in ihrer Beständigkeit zeigten beide keine auffallende Verschiedenheit; allerdings habe ich die mit Schwefelwasserstoff gewonnene Verbindung nur erst eine kurze Zeit lang beobachtet, indessen entwickelt auch das mit Schwefelammonium dargestellte Product in feuchter Luft langsam Schwefelwasserstoff. Endlich gehört ein weiter unten zu erwähnendes sehr charakteristisches Verhalten beiden Präparaten an.

¹⁾ Schmidt, diese Berichte VIII, 1267.

Die nächste Veranlassung, diesem Gegenstande von Neuem im Versuche näher zu treten, lag für mich in der abweichenden Interpretation, welche Hr. Schmidt den bei der Analyse der Strychninverbindung gefundenen Werthen angeidehen läßt. Während ich die bereits erwähnte Formel



aus denselben abgeleitet hatte, führten dieselben Hrn. Schmidt zu dem Ausdruck:



und es warf sich die Frage auf, welche von beiden Formeln der Wahrheit am nächsten komme?

In dem Ausdruck, welchen Hr. Schmidt für den Strychnin-Körper vorgeschlagen hat, figurirt das Wasserstoffhypersulfid mit der Formel, welche ihm gewöhnlich, zumal von den Lehrbüchern, zugeschrieben wird. Allein ich habe bereits früher¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass diese Formel jeder experimentalen Begründung entbehrt und lediglich in der Voraussetzung gewählt worden ist, es müsse das Wasserstoffhypersulfid dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechend zusammengesetzt sein. Wenn man aber auch für einen Augenblick von dem Umstande, dass die Formel H_2S_3 , auf schwachen Füßen steht, absehen will, so hat auch eine Verbindung von 2 Mol. Strychnin mit 3 Mol. dieses problematischen Wasserstoffhypersulfids an und für sich nur eine geringe Wahrscheinlichkeit. Sie findet weder in der Zusammensetzung der Strychninsalze noch auch in den Verbindungsweisen des Schwefelwasserstoffs, welche man hier doch in erster Linie ansprechen müsste, eine Stütze. Die einfache Elementaranalyse läßt die Frage ganz unentschieden. Weiter unten habe ich die Werthe beider Formeln neben einander gestellt, allein man braucht sich nur daran zu erinnern, dass die beiden concurrirenden Ausdrücke für diesen hochgliederten Körper, bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, nur durch 1 At. Wasserstoff, welches die neue Formel mehr enthält, von einander abweichen, um einzusehen, dass die Unterschiede in der beiden Formeln entsprechenden Zusammensetzung innerhalb der Gräuzen der Versuchsfehler liegen.

Es schien klar, dass die Lösung auf einem andern Wege zu suchen war. Man durfte in der That hoffen, durch eine gesonderte Bestimmung des ausserhalb des Strychninmoleculs befindlichen Wasserstoffs der Entscheidung der Frage näher zu kommen. Diese Bestimmung konnte auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Am einfachsten schien es, den mit Schwefel gesellten Wasserstoff in Jod-

¹⁾ Loc. cit. supra.

wasserstoff überzuführen und die Menge des verbrauchten Jods volumetrisch zu ermitteln.

Der Anwendung dieser Methode stellte sich aber die Neigung des Strychnins sogenannte Superjodide zu bilden, erschwerend in den Weg, denn obwohl eine solche schon vor vielen Jahren entdeckte Verbindung neuerdings analysirt worden ist, also in Rechnung genommen werden konnte, so war doch die Möglichkeit vorhanden, dass sich mehr als eine Verbindung bildete, der Erfolg also immerhin zweifelhaft.

Unter diesen Umständen habe ich meine Zuflucht zu einer Lösung von arseniger Säure genommen, mit deren Hülfe man das angestrebte Ziel ebenfalls zu erreichen hoffen durfte.

Enthielt die Strychninverbindung ein Wasserstoffhypersulfid von der Formel $H_2 S_2$, so musste, vorausgesetzt, dass keine secundären Reactionen eintraten, der durch arsenige Säure hervorgebrachte Niederschlag $As_2 S_6$ enthalten,



hatte andererseits das in der Strychninverbindung vorhandene Hypersulfid die Zusammensetzung $H_2 S_3$, so musste ein Niederschlag von der Formel $As_2 S_9$ entstehen,



Der Versuch hat nun das bemerkenswerthe Ergebniss geliefert, dass der durch arsenige Säure gebildete Niederschlag weder $As_2 S_6$ noch $As_2 S_9$ ist, sondern constant die Zusammensetzung $As_2 S_{18}$ zeigt, so dass man zu dem Schluss geführt wird, es seien in der Verbindung neben dem Strychnin auf 2 At. Wasserstoff 6 At. Schwefel, also $H_2 S_6$, enthalten,



Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man abgewogene Mengen der Krystalle mit einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure übergoss. Wird die Flüssigkeit eine Stunde lang gekocht, so ist die Zersetzung vollständig und man hat nunmehr einen hellgelben Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet wird. Da das durch Säuren in Freiheit gesetzte Wasserstoffhypersulfid schnell Schwefelwasserstoff entwickelt, so konnte man befürchten, es möge trotz der Gegenwart der arsenigen Säure eine kleine Menge Schwefel verloren gehen. Die Operation wurde daher in geschlossenen Röhren ausgeführt und zwar in der Art, dass die in einem kleinen Röhrchen befindlichen Krystalle erst nach dem Zuschmelzen der Digestionsröhre mit der Säure in Berührung kamen. Die Röhren wurden dann einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Diese Vorsicht ist indessen nicht einmal nöthig. Auch beim directen Uebergiessen wird der Schwefelwasserstoff von der arsenigen Säure vollständig fixirt.

Je nach dem Atomverhältnisse, in welchem der ausserhalb des Strychnins befindliche Wasserstoff zu dem Schwefel stand, je nachdem sich also durch die Einwirkung der arsenigen Säure $As_2 S_3 + S_3 = As_2 S_6$ oder $As_2 S_3 + S_6 = As_2 S_9$ oder endlich $As_2 S_3 + S_{15} = As_2 S_{18}$ bildete, mussten sehr ungleiche Mengen von Niederschlag erhalten werden; nämlich für

	$As_2 S_6$	$As_2 S_9$	$As_2 S_{18}$
Theoretische Procente	39.49	33.79	28.07.

Für die Versuche wurden Präparate verschiedener Darstellung angewendet und zwar beziehen sich die Versuche I bis VI auf Salze, welche mit Schwefelammonium gewonnen wurden, während zu Versuch VII ein mit Schwefelwasserstoff bereitetes Salz diente.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Theorie.
Versuchs-Procente	28.23	28.33	27.97	28.12	28.38	28.67	28.62	28.07.

Der Schwefelgehalt dieser Niederschläge konnte, da ja die Schwefelprocente der Strychninverbindung bekannt sind, nicht zweifelhaft sein; er wurde gleichwohl in der Mehrzahl von Fällen nochmals experimental festgestellt und zwar mittelst Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre.

Den drei Niederschlägen entsprechen die folgenden Schwefelgehalte:

	$As_2 S_6$	$As_2 S_9$	$As_2 S_{18}$
Theoretische Schwefelprocente	56.14	65.75	79.34.

Die im Versuche gefundenen Schwefelmengen zeigen unzweideutig, dass dem gebildeten Niederschlage die Zusammensetzung $As_2 S_{18}$ angehört.

	I.	II.	III.	IV.	Theorie.
Experimentale Schwefelprocente	78.66	79.88	79.65	78.50	79.34.

Die mit Hilfe der arsenigen Säure erhaltenen Zahlen bieten eine Uebereinstimmung, wie sie bei derartigen Versuchen kaum befriedigender erwartet werden kann.

Es schien gleichwohl wünschenswerth, auch noch auf anderem Wege Anhaltspunkte für die Beurtheilung der zur Entscheidung vorliegenden Frage zu gewinnen.

Erhitzt man die rothen Krystalle der Strychninverbindung mit einer Lösung von Bleiacetat in Eisessig, so tritt vollständige Zersetzung ein, indem Bleisulfid entsteht. Ehe man den Niederschlag abfiltrirt, muss die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt werden, da sich erhebliche Mengen von Schwefel in Eisessig lösen. Der Vorsicht halber wurde auch in diesem Falle zunächst in geschlossener Röhre operirt. Es genügt aber, die Krystalle mit einer Lösung von Bleiacetat, die mit Essigsäure versetzt ist, zu erhitzen. Der schwarze Niederschlag behält in diesem Falle die Form der Krystalle, die Umsetzung

ist aber eine vollständige. Die weiter unten verzeichneten Analysen II und III sind auf diese Weise ausgeführt worden.

Je nachdem entweder $H_2 S_2$ oder $H_2 S_3$ oder $H_2 S_6$ in der Strychninverbindung vorhanden war, musste der Niederschlag die Zusammensetzung $Pb S_2$ oder $Pb S_3$ oder $Pb S_6$ besitzen und in folgender Menge erhalten werden:

	$Pb S_2$	$Pb S_3$	$Pb S_6$
Theoretische Procente	93.87	70.13	46.28.

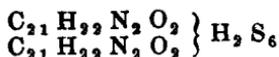
Gefunden wurden:

	I.	II.	III.	Theorie.
Versuchs-Procente	45.60	46.47	46.64	46.28.

Die für Versuch I und II verwendeten Präparate waren mit Hilfe von Schwefelammonium, das für III mit Schwefelwasserstoff gewonnen worden.

Versuche, der Bleilösung eine Silberlösung zu substituiren, misslingen. Die Menge des in verschiedenen Operationen gebildeten Niederschlags war eine wechselnde; stets aber wurden grössere Quantitäten erhalten, als der theoretischen Voraussetzung entsprachen. Die Ursache war bald gefunden. Es hatten sich nicht unerhebliche Mengen von Schwefelsäure gebildet, welche nur durch gleichzeitige Silberreduction entstanden sein konnten.

Nach den Ergebnissen der oben angeführten Versuche ist der Strychninkörper eine Verbindung von 2 Mol Strychnin mit einem aus 2 At. Wasserstoff und 6 At. Schwefel bestehenden Atomcomplexe, mithin als



zu betrachten. Es braucht kaum besonders darauf hingewiesen zu werden, dass sich diese Formel von der ursprünglich von mir vorgeschlagenen für dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen nur um 1 At. Wasserstoff unterscheidet, welchen diese Formel weniger enthält. Die Elementar-Analyse allein hätte mithin in diesem Falle zu einer bestimmten Auffassung der Verbindung nicht führen können, wie sich bei der Vergleichung der den verschiedenen Annahmen entsprechenden Werthe alsbald ergibt.

	$H_2 S_2$ Verb.	$H_2 S_3$ Verb.	$H_2 S_6$ Verb.
Kohlenstoff . . .	58.20	58.33	58.47
Wasserstoff . . .	5.77	5.56	5.33
Stickstoff	6.47	6.46	6.49
Sauerstoff	7.39	7.43	7.42
Schwefel	22.17	22.22	22.29
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Die Versuche haben folgende Zahlen ergeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff .	58.09	58.79	—	—	—	—	—
Wasserstoff .	5.41	5.46	—	—	—	—	—
Schwefel .	—	—	22.53	22.55	22.54	22.18	22.03

Der gefundene Wasserstoffgehalt spricht indessen ebenfalls unzweideutig für die oben aufgestellte Formel.

Wie hat man nun aber die Constitution dieses seltsamen Strychninkörpers zu deuten? Ist man berechtigt, denselben als eine Verbindung von 2 Mol. Strychnin mit einem Wasserstoffhypersulfid von der Formel H_2S_6 aufzufassen? Oder soll man denselben der von Bouchardat entdeckten Gruppe der Superjodide an die Seite stellen, welche neuerdings mit so schönem Erfolge von Hrn. Jörgensen studirt worden sind?

Dafür, dass hier die Strychninverbindung einer eigenthümlichen Säure, eines Wasserstoffhexsulfids H_2S_6 , vorliege, scheint der Umstand zu sprechen, dass Mineralsäuren — concentrirte Salzsäure eignet sich am besten zu dem Versuche — ein klares eigenthümlich riechendes Oel aus den Krystallen ausscheiden, welches man wohl für einen definierten Körper zu halten geneigt ist. Das Oel hat den Geruch des aus den Alkalipolysulfiden ausgeschiedenen Wasserstoffschwefels, und besitzt, wie dieses, die Fähigkeit, Pflanzenfarben zu bleichen. Auch zerlegt es sich, wie letzteres, nur langsam in Schwefelwasserstoff und Schwefel. Nun schreibt man dem Wasserstoffschwefel, wie bereits erwähnt, gewöhnlich die Formel H_2S_2 zu, allein es wurde auch schon darauf hingewiesen, dass dieser Formel jede experimentale Grundlage abgeht, und es ist gewiss bemerkenswerth, dass Thenard¹⁾, welcher nach Feststellung der Zusammensetzung des Wasserstoffhyperoxyds offenbar eine analoge Zusammensetzung des Wasserstoffschwefels erwartete, in seiner grösseren Arbeit über diesen Gegenstand ausdrücklich hervorhebt, dass er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen von Schwefel aufgefunden habe, dass aber alle seine Analysen mehr als 4 At. Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.

Gegen die Annahme der Existenz einer Säure H_2S_6 lassen sich indessen gleichfalls ins Gewicht fallende Gründe geltend machen. Zunächst muss ich anführen, dass es mir trotz mancher Versuche nicht gelungen ist, eine solche Säure unzersetzt aus dem Strychninkörper in andere Verbindungen überzuführen. Die durch arsenige Säure oder Bleisalz hervorgebrachten Niederschläge sind offenbar keine Salze der Säure H_2S_6 sondern mechanische Gemenge der gewöhnlichen Sulfide mit Schwefel, wenigstens lassen sich reichliche Mengen

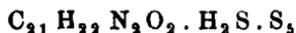
¹⁾ Thenard, Ann. Chim. Phys. XLVIII, 79.

von Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff aus denselben ausziehen. Ebenso wenig ist es geglückt, sei's durch Säuren, sei's durch Alkalien, die schwefelreiche Substanz unverändert darzustellen oder neu zu binden. Versetzt man die Krystalle mit Salzsäure, und nimmt alsdann die ausgeschiedenen Tröpfchen in Aether auf, so giebt diese Lösung mit arseniger Säure behandelt nicht mehr einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung, wie derjenige, welcher durch directe Behandlung der Krystalle mit arseniger Säure erhalten wurde. Dasselbe gilt von den alkalischen Lösungen, welche beim Kochen der Krystalle mit Ammoniak oder Natronlauge entstehen. Die von dem ausgeschiedenen Strychnin abfiltrirten Flüssigkeiten lieferten, mit arsenige Säure geprüft, nicht mehr den früheren Niederschlag, sie enthalten also kein der hypothetischen Säure $H_2 S_6$ entsprechendes Ammonium- oder Natriumsalz.

Dieses Verhalten würde eine einigermassen befriedigende Erklärung finden, wenn man für den Strychninkörper eine ähnliche Constitution annähme, wie sie den durch die Einwirkung des Jods auf Alkaloïde entstehenden Substanzen zugeschrieben wird. Man betrachtet diese Substanzen als Verbindungen der jodwasserstoffsäuren Salze mit Jod, und denkt nicht daran, allen den in zahlreichen Verbindungsverhältnissen auftretenden Jodkörpern entsprechende Jodwasserstoffsäuren anzunehmen. Ein derartiger von Jörgensen analysirter, charakteristischer Jodstrychninkörper hat die Zusammensetzung



Nun kann es allerdings wohl Niemanden einfallen, dem Schwefelkörper die analoge Formel



zuzuschreiben, denn als geschwefeltes Sulphydrat aufgefasst, müsste dasselbe mit Säuren übergossen jedenfalls alsbald Schwefelwasserstoff entwickeln. Wohl aber liesse es sich als die Strychninverbindung eines schwefelreicheren Schwefelwasserstoffs betrachten, vielleicht gerade des dem Hyperoxyde entsprechenden Hypersulfids, dem sich noch Schwefel zugesellt hätte, also etwa als



und die Oeltropfen, welche sich bei der Behandlung der Verbindung mit Säuren ausscheiden, müssten dann als eine Lösung dieser additiven Schwefelmenge in dem Wasserstoffsulfide angesehen werden.

Weitere Versuche sind nöthig, um zu entscheiden, ob der einen oder der anderen Auffassung der Vorzug gebührt.

Hrn. Dr. Oscar Döbner bin ich zu besonderem Dank für die Umsicht und Ausdauer, mit welcher er mich bei den beschriebenen Versuchen hat unterstützen wollen, verpflichtet.