

Valenzen ist ja gegeben durch die Anzahl und die Verbindungsweise der Atome. Dass zwischen 2 einander anziehenden Körpern eine von beiden ausgehende Kraft wirkt, ist ein allgemeiner Satz der Physik; einen besonderen Namen für die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte brauchen wir meiner Ansicht nach um so weniger, als unsere theoretischen Darlegungen keineswegs leichter verständlich werden, wenn wir von den Kräften sprechen, wo wir ebenso gut von den Körpern selbst sprechen können.

Königsberg i. Pr., 25. März 1881.

#### 149. Ad. Claus und R. Rohre. Zur Kenntniss des Brucins: Dinitrobrucin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 30. März.)

Leitet man in eine Auflösung von Brucin in absolutem Alkohol einen langsamen Strom von sogenannter salpetriger Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt —, so färbt sich die Lösung goldgelb, wobei sich nach kurzer Zeit schön ausgebildete, durchsichtige Krystalle — vierseitige Prismen — ausscheiden; dieselben sind nichts anderes als salpetersaures Brucin: 1)

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HNO_3 + 2H_2O$ . — Gefunden:  $H_2O = 7.19$  und  $7.23$  pCt. — Berechnet:  $7.30$  pCt.

Die bei  $100^\circ$  C. entwässerte Substanz liess finden:

C = 60.44 pCt.; H = 6.12 pCt.; N = 9.14 pCt.

Für die  $100^\circ$  C. entwässerte Substanz berechnet:

C = 60.39 pCt.; H = 5.90 pCt.; N = 9.19 pCt.

Setzt man nach der Ausscheidung dieses Salzes das Einleiten des Gases unter Erwärmen fort, so lösen sich die Krystalle bald wieder auf, die Lösung nimmt eine intensive, dunkelrothe Farbe an, fängt dabei an sich zu trüben und nach kurzer Zeit hat sich in reichlicher Menge ein schwerer, körniger, prachtvoll blutrother Niederschlag abgeschieden. Nach unseren Untersuchungen unterliegt es keinem Zweifel, dass derselbe nur durch die Einwirkung der, durch Umsetzung der rothen Dämpfe mit Alkohol erzeugten Salpetersäure gebildet wird, denn während beim Kochen von Brucin mit reinem Salpeteräther diese Verbindung nicht erzeugt wird, bildet sie sich ebenso leicht wie bei der oben beschriebenen Reaktion, wenn man in eine kochende alkoholische Brucinlösung vorsichtig

1) Das Salz schmilzt beim Erhitzen bei  $230^\circ$  C. unter vollständiger Zersetzung, indem eine Ausdehnung auf das 15—20fache Volum eintritt.

concentrirte Salpetersäure eintropft; dabei ist jedoch ein Ueberschuss von Salpetersäure und vor Allem die Gegenwart von Wasser zu vermeiden. Dieser schöne, rothe Körper, der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin vor der Kakotelinbildung immer entsteht und, wie die Angaben über die vorübergehende Rothfärbung beweisen, auch schon oft beobachtet worden ist, aber bei der Ausführung der Reaction in wässriger Flüssigkeit wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser u. s. w. nicht isolirt erhalten werden konnte — ist nach unsern, weiter unten angegebenen Analysen nichts anderes als Dinitrobrucin:  $C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$ . Dasselbe stellt nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Aether und Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator ein durchaus amorphes, prachtvoll zinnoberrothes, sammetglänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser, wie in verdünnten und concentrirten Säuren leicht löst, dagegen in Alkohol kaum, in Aether gar nicht löslich ist; aus der wässrigen, schön rothen Lösung erhält man durch Versetzen mit Alkohol und Aether einen braunrothen, nicht mehr so feurigrothen Niederschlag, der aber sonst noch in jeder Beziehung dieselben Eigenschaften wie die ursprüngliche Substanz besitzt. Dieselbe auf irgend eine Weise in krystallinischer Form zu erhalten, ist uns nicht gelungen. — Aus einer concentrirten wässrigen Lösung wird durch Ammoniak ein graubrauner Niederschlag erzeugt, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht wieder löst, und aus einer solchen Lösung durch vorsichtiges Neutralisiren derselben mit Säuren wieder ausgeschieden werden kann. Bleibt der, durch vorsichtiges Versetzen mit Ammoniak erhaltene Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit stehen, so verschwindet er auch bald unter Bildung einer schmutzig grünen Lösung. — Ueberhaupt scheint das Dinitrobrucin nach dem Behandeln mit Ammoniak — wie mit Basen überhaupt — schnell weitergehende Veränderungen zu erleiden: denn sammelt man z. B. den durch Ammoniak frisch gefällten Niederschlag auf einem Filter, so verändert er zusehends seine Farbe und verwandelt sich beim Trocknen in eine dunkelbraune Schmiere; diese löst sich nun, wenn man sie nach kurzer Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, zu einer prachtvoll tiefblauen Lösung, aus der durch Platinchlorid ein schön blauer Niederschlag gefällt wird; aber alle diese Farbenercheinungen verändern sich an der Luft so schnell, dass an das Fixiren und Untersuchen der einzelnen Verbindungen nicht zu denken ist. Durch Reduktionsmittel wird, wie wir weiter unten zeigen werden, das Dinitrobrucin verhältnissmässig leicht entfärbt, aber auch diese Reduktionsprodukte sind so ungemein unbeständig und oxydiren sich so schnell an der Luft zu braunen Substanzen, dass sie nicht zu fassen sind — die einzige, zur analytischen Definition brauchbare Verbindung ist noch das Platin-

doppelsalz, das aus den wässrigen Lösungen des rothen Körpers auf Zusatz von Platinchlorid direkt ausfällt und namentlich schön durch fraktionirtes Fälln und schnelles Absaugen der Niederschläge als rein gelbes, im trocknen Zustand auch unverändert haltbares Pulver erhalten werden kann.

Die Analysen des, wie oben beschrieben, erhaltenen Dinitrobrucins wurden mit der bei 105° C. getrockneten Substanz ausgeführt:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{23}H_{24}N_4O_8$ .
C	56.72	56.94	—	57.03 pCt.
H	5.33	5.16	—	4.95 -
N	11.68	11.84	11.31	11.57 -

Die Analysen des Platindoppelsalzes verschiedener Darstellungen ergaben:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{23}H_{24}N_4O_8 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
C	40.24	40.18	40.05	—	39.98 pCt.
H	4.14	4.07	3.84	—	3.62 -
N	—	7.86	8.23	—	8.11 -
Pt	13.94	14.20	14.00	14.7	14.33 -

Obgleich diese Analysen nun wohl keinen Zweifel über die Zusammensetzung unserer neuen Verbindung gestatten, schien es uns doch, Erfahrungen gegenüber, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Glassner bei der analogen Behandlung des Strychnins mit Salpetersäure gemacht hatte, geboten, auch noch auf anderm Wege für die Richtigkeit der Auffassung des neuen Körpers als Dinitrobrucin weitere Belege beizubringen; es schien uns namentlich nöthig, durch eigene Versuche nachzuweisen, dass in demselben noch der ganze Kohlenstoffgehalt des Brucins unverändert erhalten ist, dass also bei seiner Bildung weder Methylnitrit noch Oxalsäure entsteht, noch auch Kohlensäure abgespalten wird. Wir haben, um besonders die erstere Verbindung sicher nachweisen zu können, die Einwirkung der sogenannten salpetrigen Säure wiederholt in amyalkoholischer Lösung ausgeführt und dabei constatirt, dass die Bildung keines der genannten Abspaltungsprodukte mit der Erzeugung des Dinitrobrucins verbunden ist. — Erhitzt man das letztere aber mit einer grösseren Menge concentrirter Salpetersäure (sei es mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure), dann wird Kakotelin gebildet und dabei tritt Methylnitrit, Oxalsäure und Kohlensäure — letztere in grosser Menge — auf. — Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure allein wird aus dem Dinitrobrucin Kakotelin, unter Entwicklung von Gasen (rothen Dämpfen), erzeugt, aber diese Kakotelinbildung ist, wie begreiflich, keine glatte, es entsteht

daneben in nicht unbedeutender Menge noch ein anderer, harzartiger, braunrother Körper, den wir jedoch nicht weiter untersucht haben.

Was die Reduktion des Dinitrobrucins anbelangt, so gelingt dieselbe, wie schon oben erwähnt, mit den verschiedensten Mitteln im Allgemeinen leicht; man erhält wenigstens beim Erwärmen rasch vollkommen farblose oder nur noch hellgelb gefärbte Flüssigkeiten; fällt man aber z. B. nach der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung mit Schwefelwasserstoff das Zink aus, so tritt beim Eindunsten der filtrirten Lösung, ehe noch aller Schwefelwasserstoff entfernt ist, immer mehr zunehmende Bräunung ein. Auch Versuche, durch fortwährendes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas während des Eindunstens der Lösung die Oxydation hinten zu halten, waren nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, und ebensowenig gelang es, durch direktes Behandeln der reducirten Eisessiglösung mit Acetylchlorid ein beständigeres Acetylderivat der vermutheten Aminverbindung zu erhalten. — Durch wässrige oder alkoholische Schwefelammoniumlösung tritt sofort Entfärbung ein und es fällt dabei, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung des Dinitrobrucins angewendet hatte, ein voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag aus, sobald aber das Reaktionsgefäss nur einige Zeit offen stehen bleibt, färbt sich die obere Schicht der Lösung prachtvoll dunkel blau und schon bei gelindem Durchschütteln des Kolbeninhalts mit Luft dehnt sich diese Färbung auch auf den Niederschlag aus; versucht man dann die blaugewordene Ausscheidung durch Filtriren zu gewinnen, so erfolgen rasch eine ganze Reihe Farbenänderungen und man erhält schliesslich auf dem Filter eine schmutzibraune, zusammengeballte, harzartige Masse, die von jeder weiteren Untersuchung abschreckt. — Nachdem wir uns endlich durch eine grosse Anzahl vergeblicher Versuche überzeugt hatten, dass auch nach Entfärben mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür kein beständiges Reduktionsprodukt zu isoliren ist — vorübergehend scheidet sich wohl beim Arbeiten in concentrirten Lösungen ein farbloses oder wenig violett gefärbtes Zinndoppelsalz aus, das aber, schon wenn man es mit der Flüssigkeit auf das Filter bringt, verändert wird — beschieden wir uns, zu versuchen, ob das Vorhandensein von zwei Nitrogruppen in dem rothen Präparat durch die Limpricht'sche Zinnchlorürtitration<sup>1)</sup> nachgewiesen werden könnte. — Dabei zeigte sich nun das auffallende Ergebniss, dass, nachdem man eine gewogene Menge des Dinitrobrucins mit einer abgemessenen Menge der titrirten Zinnchlorürlösung reducirt hat, zur Erzeugung der Endreaktion (Jodstärkebläuung) gerade ebenso viel Jodlösung zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 35.

gesetzt werden muss, als der ganzen angewandten Zinnchlorür-lösung entspricht, so dass es also diesem Endresultat nach den Anschein haben könnte, als ob gar kein Zinnchlorür durch den rothen Körper oxydirt worden wäre. — Wenn man aber die Rücktitration mit Jodlösung aufmerksam ausführt, so beobachtet man, dass bei dem Punkt des Jodzusatzes, bei welchem, der Berechnung auf Dinitrobrucin nach, gerade die Oxydation der überschüssig zugesetzten Zinnchlorürmenge durch die Jodlösung beendet sein, also auf Zusatz des folgenden Tropfens der letzteren die Bläuung eintreten müsste, statt deren eine Veränderung der hellgelben Farbe der Lösung in roth erfolgt und die rothe Farbe mit jedem weitem Tropfen Jodlösung immer intensiver wird! — Mit dieser Beobachtung aber ist der Schlüssel für die Erklärung des ganzen Vorgangs gefunden. Offenbar ist das, aus dem Dinitrobrucin entstandene Reduktionsprodukt so leicht oxydirbar, dass es bei der Rücktitration mit Jod, nachdem alles Zinnchlorür oxydirt ist, die weiter hinzukommenden Jodmengen zunächst für sich zu seiner Oxydation in Anspruch nimmt, eher als es die Bildung von Jodstärke gestattet. Zu dieser Oxydation des Reduktionsproduktes ist aber, wie unsere Versuche lehren, gerade so viel Sauerstoff nöthig, als bei der Reduktion des Dinitrobrucins von dem Zinnchlorür aufgenommen ist und daher kommt es, dass, bis Bläuung eintreten kann, auch gerade so viel Jod weiter verbraucht wird, als zur Oxydation dieser Zinnchlorürmenge nöthig gewesen wäre. — Natürlich ist die bei dieser Oxydation des Reduktionsproduktes entstehende Substanz von dem Dinitrobrucin total verschieden und es ist immerhin merkwürdig, dass zu ihrer Erzeugung gerade wieder die nämliche Sauerstoffmenge, welche das Zinnchlorür bei der Reduktion aufnahm, erfordert wird! Bei einer, im Uebrigen ganz analog verlaufenden Reaktion mit einem von mir und Hrn. Glassner aus dem Strychnin erhaltenen Nitroprodukt ist das letztere nicht der Fall, da wird nur  $\frac{1}{3}$  der dem zur Reduktion verbrauchten Zinnchlorür entsprechenden Jodmenge zur Oxydation des Reduktionsproduktes verbraucht und dann tritt Jodstärkebildung ein. (S. d. folg. Abb.)

Uebrigens haben wir die Richtigkeit dieser Erklärung auch direkt experimentell nachweisen können. Setzt man nämlich einer gewogenen Menge Dinitrobrucin die für die Reduktion zweier Nitrogruppen genau berechnete Menge Zinnchlorür zu, so ist in der That kein Zinnchlorür mehr in der Lösung vorhanden; es fällt durch Schwefelwasserstoff nur rein gelbes Zinnsulfid aus, während, wenn man auch nur einen kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür zugefügt hat, dieses an dem beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs zuerst sich ausscheidenden braunen Niederschlag

von Zinnsulfür deutlich und sicher zu erkennen ist. — Durch Combination mit dieser letzteren Reaction ist man nun auch im Stande die schöne Limpricht'sche Titrationsmethode auch noch für solche Fälle anwendbar zu machen, in welchen — wie in dem hier beschriebenen — in Folge der leichten Oxydirbarkeit des Reduktionsproduktes durch Jod, die Jodstärkebildung nicht als Indicator zum Erkennen des Endes der Titration benutzt werden kann. Während des Zurücktitrirens des überschüssigen Zinnchlorürs mit der Jodlösung prüft man von Zeit zu Zeit herausgenommene Flüssigkeitsproben mit Schwefelwasserstoff und fährt mit dem Zusatz der Jodlösung so lange fort, bis in der Probe ein rein gelber Niederschlag von Zinnsulfid entsteht. Man kann dann sogar durch Weitertitriren über diesen Punkt hinaus bis zum Eintreten der Jodstärkereaction auch noch bestimmen, wie weit die Oxydirbarkeit des Reduktionsproduktes durch Jod geht. — Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man, um ganz genaue Bestimmungen zu erzielen, nicht mit einem Versnch auskommt, sondern, wie überhaupt bei ähnlichen Methoden, das Resultat einer ersten Titration einer zweiten zu Grunde legen muss; aber dann erhält man auch leicht ganz befriedigende Resultate. So haben wir z. B. für unser Dinitrobrucin, für dessen Formel sich 19.0 pCt.  $\text{NO}_2$  berechnen, in zwei derartig combinirten Bestimmungen: 1) 21.0 pCt., 2) 18.6 pCt.  $\text{NO}_2$  gefunden.

Nachdem wir diese Beobachtungen über die Reduktion des Dinitrobrucins gemacht hatten, haben wir natürlich unsere Untersuchungen auf das, dem Dinitrobrucin so nahe stehende, Kakotelin ausgedehnt, und dabei gefunden, dass die von Hr. Lüdo<sup>1)</sup> und Hr. Röhre<sup>2)</sup> schon früher beschriebenen violetten Verbindungen, welche durch die verschiedensten Reduktionsmittel aus dem Kakotelin entstehen, in der That — wie ich gleich, als Hr. Röhre in meinem Laboratorium seine früheren Versuche wiederholte, vermuthete — nur intermediäre Reduktionsprodukte sind, die nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Behandelt man Kakotelin mit der nöthigen Menge Reduktionsmittel in der Wärme, so geht die Reduktion über die violetten Verbindungen hinaus zur Bildung farbloser oder schwachgelber Lösungen. Wir haben namentlich die Einwirkung von Zinnchlorür näher studirt: Uebergiesst man feingepulvertes Kakotelin mit concentrirter Zinnchlorürlösung und schüttelt einige Zeit tüchtig um, so entsteht zunächst ein violett-weisser Niederschlag, der sich, wenn die nöthige Menge Zinnchlorür und freie Salzsäure vorhanden ist, bei einigem Erhitzen unter vollständigem Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 517.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 74.

schwinden der violetten Färbung zu einer farblosen Lösung auflöst; beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelblich weissgefärbtes Zinndoppelsalz einer, voraussichtlich durch die Reduktion neu entstandenen, Base, welches jedoch als solches zu leicht veränderlich ist, als dass es unzersetzt für die analytische Untersuchung geeignet werden könnte; zersetzt man es direkt nach dem schnellen Abfiltriren mit Schwefelwasserstoff, so erhält man nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns die nur wenig gefärbte Lösung eines salzsauren Salzes, aus dem sich allerdings durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak die neue Base abscheiden lässt; diese scheint in Wasser sehr leicht löslich, färbt sich in fester Form als Niederschlag sowohl, wie auch in Lösung an der Luft intensivblau, verändert aber auch diese Farbe sehr bald wieder und ist überhaupt so leicht zersetzlich, dass sich eine Isolirung derselben in einem für die Analyse brauchbaren Zustand bis jetzt nicht bewerkstelligen liess: Auch das Platindoppelsalz, das noch am ersten als schön gelbes, beständig erscheinendes Pulver Vertrauen erwecken zu können schien, ergab bei den Analysen so sehr von einander abweichende Resultate, dass wir dieselben überhaupt anzuführen unterlassen. Immerhin sind aber diese Reduktionsprodukte des Kakotelins entschieden beständiger, als die oben beschriebenen Derivate des Dinitrobrucins und ich möchte die Hoffnung noch nicht aufgeben, bei einer Wiederholung der Untersuchung in umfassenderem Massstabe doch noch zum Ziele zu gelangen.

Bei der quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen nach der Limpricht'schen Methode zeigt das Kakotelin genau das gleiche Verhalten, wie das Dinitrobrucin: Nach dem Entfärben der Kakotelinlösung mit Zinnchlorür braucht man, um die Jodstärkebläuung zu erhalten, genau die gleiche Menge Jodlösung, als zur Oxydation der angewandten Zinnchlorürmenge für sich nöthig sein würde: das Reduktionsprodukt des Kakotelins nimmt also auch bei seiner Oxydation wieder gerade so viel Sauerstoff auf, als bei der Reduktion seiner Nitrogruppen von dem Zinnchlorür aufgenommen wird; dass aber auch im Kakotelin wirklich 2 Nitrogruppen enthalten sind und dass diese beim Entfärben durch Zinnchlorür genau die entsprechenden Mengen des letzteren oxydiren, das konnten wir auch wieder durch unsere modificirte Bestimmungsmethode mittelst Schwefelwasserstoff nachweisen — die von Strecker aufgestellte Formel des Kakotelins als Dinitroverbindung:  $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$ , lässt die beiden  $(NO_2)$ -Gruppen als 19.9 pCt. ausmachend berechnen: Wir fanden in 3 Versuchen: 18.9, 21.0, 21.4 pCt.  $NO_2$ , ebenso haben wir verschiedentlich constatirt, dass, wenn die genau abgemessene Menge Zinnchlorür, welche zur Reduktion einer gewogenen Menge Kakotelin für die Reduktion der 2 Nitrogruppen sich als nöthig berechnet

mit dem letzteren zur Umsetzung gebracht war, alles Zinnchlorür oxydirt war, während bei Zusatz eines kleinen Ueberschusses dieses Reagenzes dasselbe nach der Reaktion noch deutlich durch die Bildung des braunen Zinnsulfürs auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte.

In Betreff der von Sonnenschein<sup>1)</sup> herrührenden Angabe, dass beim Behandeln des Brucins mit verdünnter Salpetersäure Strychnin gebildet werde, müssen wir die dem widersprechenden Beobachtungen Cownleys<sup>2)</sup> und Shenstones<sup>3)</sup> bestätigen. Wir konnten aus reinem Brucin nicht die geringste Spur von Strychnin erhalten, und wenn die Bildung des letzteren auch wirklich nur in äusserst geringer Menge stattfände, so hätten uns doch auch diese bei den grossen Quantitäten Brucin, die wir verarbeitet haben, nicht wohl entgehen können.

Gegen Chromsäure ist das Brucin, wenn nicht eine stärkere Säure zugegen ist, ganz ungemein beständig: Eine Lösung der beiden Körper in Eisessig kann man stundenlang kochen, ohne dass eine nachweisbare Oxydation erfolgte: wässrige Chromsäurelösung wirkt auch im eingeschmolzenen Rohr beim Erhitzen auf 150° C. nicht oxydirend ein, ebensowenig überträgt sich die oxydirende Wirkung der Chromsäure auf die Base, wenn man die Reaktion in alkoholischer Lösung auszuführen sucht: Es wird in diesem Fall nur der Alkohol oxydirt und man erhält — wie auch bei den erst genannten Reaktionen — nur chromsaures Brucin, das sich in der Regel schön krystallisirt, in Form von gelben, seideglänzenden Nadeln ausscheidet.

Die Halogenalkylverbindungen des Brucins werden beim Kochen mit Kalilauge verhältnissmässig leicht zersetzt, allein es gelingt nicht auf diesem Wege, wie bei den Chinaalkaloiden, zu einem einfachen, substituirten Derivat zu gelangen. Kocht man z. B. Jodmethylbrucin (die entwässerte Verbindung schmilzt bei 290° C. unter vollkommener Zersetzung und Ausdehnung auf das 20—30fache Volumen) mit dem doppelten Gewicht Kali und der 7—8fachen Menge Wasser, so ist schon nach kurzer Zeit die Umsetzung beendet und es schwimmt ein gelbes Oel auf der Lauge, das beim Erkalten zu einem brüchigen, braunen Harz erstarrt: dabei tritt während des Kochens der Geruch nach flüchtigen Basen (Trimethylamin?) auf, doch gelang es uns nicht, derartige Produkte in zur Untersuchung genügenden Mengen zu erhalten. Das durch Waschen mit Wasser vom anhängenden Kali u. s. w. befreite Harz ist in Aether, Chloro-

1) Diese Berichte VIII, 212.

2) Jahresberichte, 1876, 828.

3) Jahresberichte, 1878, 912.



form, Benzol u. s. w. unlöslich, in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol, wie in verdünnten Säuren sehr leicht löslich; die Lösungen in Säuren wurden durch Ammoniak gefällt, aber immer, auch beim Eindunsten der alkoholischen Lösung, erhält man nur wieder ein vollkommen unkrystallinisches Produkt. Die salzsaure Lösung haben wir mit Platinchlorid fraktionirt gefällt und von den einzelnen Fraktionen den Platingehalt bestimmt: die dabei erhaltenen Zahlen: Pt = 30.4, 28.7, 38.9, 17.7, 28.4 pCt., lehrten uns, dass von einem einheitlichen Produkt der Reaktion keine Rede sein kann, und bei der Unhandlichkeit des harzigen Gemenges haben wir daher die weitere Untersuchung vor der Hand sistirt.

Schliesslich möchten wir noch in Betreff des Schmelzpunktes des Brucins, über den wir in den Lehrbüchern Nichts angegeben finden, anführen, dass die bei 105° C. entwässerte Base bei 178° C. (uncorr.) zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt.

Freiburg, im März 1881.

150. Ad. Claus u. R. Glassner: Zur Kenntniss des Strychnins  
(Eingegangen am 30. März.)

Während in den Lehrbüchern die Formel des Strychnins allgemein als  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  angegeben wird, liegen auch verschiedene ältere Angaben vor, namentlich von Schützenberger (Journ. pr. Chem. 75, 123), wonach die Zusammensetzung dieser Base keine constante, sondern nach  $C_{20} \dots$  und  $C_{22} \dots$  variirende sein soll. Besonders stimmen von Gerhard mitgetheilte Analysen (Gerhard, Lehrb. der org. Chem. IV, 175) des Chloroplatinats genau auf die Formel:  $(C_{22}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (vergl. Schützenberger, l. c. 123). — Wir erhielten bei den unten näher beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Strychnin Resultate, welche für die von uns benutzte Base entschieden auf die Formel mit 22 Atomen Kohlenstoff führten und uns veranlassten, diese Frage zunächst etwas näher in Betracht zu ziehen. — Wir hatten zu unseren Versuchen ein salpetersaures Salz aus der hiesigen Franck'schen Apotheke, dessen Ursprung leider nicht weiter zu verfolgen war, benutzt. — Die daraus abgeschiedene Base, von der ich übrigens noch eine zu weiteren Prüfungen genügende Menge in Händen habe, schmilzt constant und ohne Zersetzung bei 284° C. (leider finden sich nirgends Angaben über den Schmelzpunkt der früher untersuchten Basen!) und ergab bei den Analysen folgende Zahlen:

	Gefunden			
	I	II	III	
C	75.34	75.95	—	pCt.
H	6.60	6.59	6.66	