

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	

Die Formel $C_{21} \dots$ verlangt: C = 75.44 pCt.

H = 6.59 -

die Formel $C_{22} \dots$ verlangt: C = 76.30 -

H = 6.36 -

Stickstoffbestimmungen wurden vor der Hand unterlassen, da sie ja bei den geringen Differenzen in den Procentgehalten beider Formeln (8.09 pCt. und 8.3 pCt. N) doch kein ausschlaggebendes Resultat versprechen konnten. — Bei den Analysen der aus unserm Strychnin dargestellten Platindoppelsalze erhielten wir: 17.75 pCt. und 17.95 pCt. Pt, während die Formel mit $C_{21} \dots$ 18.24 pCt., die mit $C_{22} \dots$ 17.84 pCt. Pt verlangt; und da unsere Bestimmungen im, durch 2 Asbestpfropfen verschlossenen Röhrchen ausgeführt wurden, also ein Verlust bei der Platinbestimmung ausgeschlossen war, so weisen auch diese Zahlen evident auf die letztere Formel mit C_{22} hin. Demgegenüber haben vorläufige Analysen, die mit aus anderer Quelle stammendem Strychnin ausgeführt wurden, Zahlen finden lassen, die ebenso entschieden für dieses Präparat die Formel $C_{21} \dots$ ergeben, so dass wir kaum mehr einen Zweifel daran haben können, dass wenigstens innerhalb dieser beiden Kohlenstoffgehalte in der That die Zusammensetzung des Strychnins variiren kann. — Bei dem besonderen Interesse, welches diese Frage deshalb für mich hat, weil ich jüngst ähnliche Verhältnisse für die Zusammensetzung des Cinchonidins (diese Berichte XIII, 2187) beobachtet habe, werde ich Strychninpräparate des verschiedensten Ursprungs in diesem Sinne eingehender untersuchen lassen. — An und für sich übrigens kann es gar nicht so wunderbar erscheinen, dass die Natur sich bei der Bildung derartiger, so kohlenstoffreicher Verbindungen je nach Umständen einmal eine kleine Abwechslung im Kohlenstoffgehalt zu Schulden kommen lässt, ohne dass damit gerade eine prägnante Verschiedenheit in den Eigenschaften verknüpft zu sein braucht, da eine solche Zusammensetzungsdifferenz für die ganze Constitution des betreffenden Körpers ja vollkommen unwesentlich sein kann. —

Nach den Angaben von Schützenberger (Journ. pr. Chem. 75, 122) entstehen beim Behandeln von Strychninsalzen mit salpetrigsaurem Kali 2 neue Basen, eine gelbe und eine rothe, die ihrer Zusammensetzung nach als Oxystrychnine anzusprechen sein sollen. — Wir haben Verbindungen von dieser Zusammensetzung nicht erhalten können, sondern Körper erhalten, die allerdings in ihren Eigenschaften, wie auch in ihrem Kohlenstoffgehalt mit den Angaben Schützenberger's übereinstimmen, aber einen ganz andern Stickstoffgehalt führen und sich evident als Nitroderivate charakterisiren. Dieselben Verbindungen entstehen, wenn man kochende, alkoholische Strychninlösungen mit dem, aus arseniger

Säure und Salpetersäure bereiteten, sogenannten Salpetersäuregas behandelt, oder eine alkoholische Lösung von Strychnin, oder noch besser von Strychninnitrat mit nicht zu viel concentrirter Salpetersäure kocht. Das unter diesen Umständen entstehende Produkt ist: Salpetersaures Dinitrostrychnin, das sich je nach den Concentrationsverhältnissen entweder schon direkt beim Erkalten der alkoholischen Lösungen oder auch erst nach dem Verdampfen eines Theils der Lösung als gelbes Pulver aus den braunen Flüssigkeiten abscheidet. Salpeteräther wirkt auch bei längerem Kochen auf eine alkoholische Strychninlösung nicht ein! —

Das salpetersaure Dinitrostrychnin, $C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$

HNO_3 , ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in heissem Aceton, aus dem man es noch am deutlichsten krystallisirt, in Form von warzenförmigen Aggregaten erhält; in Wasser, auch in kochendem ist es nur sehr wenig löslich, in Aether, Chloroform u. s. w. so gut wie unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2 \cdot HNO_3$
C	53.04	—	52.90 pCt.
H	4.86	—	4.20 -
N	12.95	13.02	14.00 -

Dass der Stickstoff in beiden Analysen etwas zu niedrig gefunden ist, rührt daher, dass das Salz beim wiederholten Reinigen mit Alkohol etwas Säure abgegeben hat. —

Durch Fällen des salpetersauren Salzes mit Ammoniak erhält man: das Dinitrostrychnin, das sich zunächst in Form eines gelben Pulvers ausscheidet, sich aber beim Schütteln zu leichtfiltrirbaren Klumpen zusammenballt. Die Base krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, am Licht dunkler werdenden, meist an einander gelagerten Blättchen, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Reinigen bei $226^{\circ} C.$ gefunden wurde. — Die Verbindung ist nicht sehr leicht vollkommen rein zu erhalten, weil bei Gegenwart von auch nur wenig Wasser die Salpetersäure eine tiefer gehende Zersetzung bewirkt, in Folge deren eine andere, weiter unten zu beschreibende, dem Dinitrostrychnin sehr ähnliche Verbindung entsteht, die wohl kaum vom Dinitrostrychnin getrennt werden kann. — Bei den Analysen wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$
C	60.26	60.10	59.87	60.55 pCt.
H	6.12	6.72	—	4.6 -
N	11.77	11.79	12.21	12.8 -

Ein Präparat einer anderen Darstellung, welches wahrscheinlich etwas mehr von dem verunreinigenden Produkt der tiefergehenden Salpetersäureeinwirkung enthielt, liess finden:

$$C = 59.04 \text{ pCt.}; H = 5.34 \text{ pCt.}$$

$$\text{und } C = 59.12 \text{ -}; H = 5.60 \text{ -}$$

Das Dinitrostrychnin ist in Wasser, wie in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. so gut wie unlöslich; die alkoholische Lösung lässt auf Zusatz von Platinchlorid und wenig Salzsäure ein schön gelbes Doppelsalz fallen, das aber im feuchten Zustand leicht zersetzlich ist und beim Erhitzen unter Explosion verpufft. — Zwei vorläufige Platinbestimmungen ergaben: 14.6 und 16.4 pCt. Pt, während die Formel $(C_{22}H_{30}(NO_2)_2N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$: 15.4 pCt. Pt verlangt.

Diese Analysen sollen wiederholt werden; und ebenso muss ich uns auch die genauere Untersuchung der Reduktionsprodukte, die verhältnissmässig leicht durch die verschiedensten Reduktionsmittel erzeugt, aber ihrer ungemein leichten Oxydirbarkeit wegen sehr schwer isolirt werden können, gleichwie die Titration der Nitrogruppen vorbehalten. — Nach unseren jüngsten Erfahrungen erhält man die Verbindung am sichersten rein, wenn man unter Ausschluss einer jeden Spur Wasser auf die absolut alkoholische Lösung von Strychninnitrat vollständig trockne, sogenannte salpetrige Säure einwirken lässt und dann die etwas eingeengte Lösung mit Ammoniak fällt. —

Die Angaben von Nicholson und Abel (Ann. Chem. Pharm. 71, 90), welche zuerst erwähnt haben, dass beim Kochen von Strychninnitrat mit Salpetersäure „das salpetersaure Salz einer Nitrobasis“ entsteht, müssen nach diesen Beobachtungen also dahin präcisirt werden, dass dieses nur beim Ausführen der Reaktion in möglichst wasserfreier, alkoholischer Lösung zutrifft! Lässt man dagegen die Einwirkung der Salpetersäure auf salpetersaures Strychnin in wässriger Flüssigkeit vor sich gehen, so verläuft die Reaktion, wie schon oben erwähnt ist, anders, sie greift tiefer ein. Es entwickelt sich Kohlensäure und man erhält ein anderes, dem Dinitrostrychnin äusserlich sehr ähnliches Nitroderivat, welches aber nicht mehr so basischer Natur ist, dass es als salpetersaures Salz erhalten würde, sondern aus der salpetersauren Lösung für sich ausfällt, und welches andererseits nicht mehr den ganzen Kohlenstoffkern des Strychnins enthält. — Für die Ableitung der Zusammensetzung dieser neuen Verbindung haben wir zunächst die Menge Kohlensäure quantitativ bestimmt, welche bei ihrer Bildung entwickelt wird. Diese Versuche haben auf das schlagendste bewiesen, dass gerade 1 Atom Kohlenstoff aus dem Molekül des Strychnins als Kohlensäure abgespalten wird.

- 1) Aus 1.804 g Strychninnitrat = 1.5258 g Strychnin entwickelten sich 0.1955 g CO₂ = 0.054409 g C = 3.56 pCt. des Strychnins, oder auf das Molekül Strychnin berechnet, ergibt sich als Atomsumme des abgespaltenen C 12.33 = 1 Atom.
- 2) Aus 1.4685 g Strychninnitrat = 1.2423 g Strychnin wurden erhalten 0.1604 g CO₂ = 0.0437 g C = 3.51 pCt., oder Atomzahl für C = 12.17 = 1 Atom.
- 3) 1.490 g Nitrat = 1.2849 g Strychnin lieferten 0.170 g CO₂ = 0.04636 g C = 3.60 pCt. C — oder Atomsumme für den ausgeschiedenen C = 12.41 = 1 Atom. —

Es verbleiben demnach dem Molekül der neuen Verbindung — ich schlage für dieselbe, da ihre Entstehung wenigstens in gewissem Sinn der Entstehung des Kakotelins aus Brucin analog ist, den Namen **Kakostrychnin** vor — 21 Atome Kohlenstoff, ausserdem sind, wie weiter unten gezeigt werden wird, 3 Nitrogruppen und 2 Sauerstoffatome hinzugetreten. In Betreff des Wasserstoffgehaltes dagegen lassen sich weniger sichere Aufstellungen machen; die im folgenden mitgetheilten Analysen stimmen am besten auf die Annahme, dass der ganze Wasserstoffgehalt des Strychnins im Molekül erhalten geblieben ist; danach ergäbe sich also die Formel: C₂₁H₂₂(NO₂)₃N₂O₄:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	50.31	49.94	—	50.01 pCt.
H	4.69	4.67	4.73	4.38 -
N	14.32	14.26	13.87	13.94 -

Die Formel C₂₁H₁₉(NO₂)₃N₂O₄ würde verlangen: C = 50.2 pCt.
 H = 3.7 -
 N = 14.0 -

Das **Kakostrychnin** ist in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter löslich in heissen Säuren. Am besten krystallisirt erhält man es aus kochender Salpetersäure, und zwar aus verdünnter in goldgelben, concentrisch gruppirten, massiven Nadeln, aus concentrirter in ebenso prachtvoll gelben, hexagonalen Tafeln — die Krystalle lösen sich in alkoholischer Kalilösung mit violetter, in wässriger Kalilauge mit rother Farbe — durch Zinnchlorür, wie durch Essigsäure und Zink u. s. w. werden sie beim Kochen zu vollkommen farblosen Flüssigkeiten gelöst, die aber an der Luft durch Oxydation ungemein schnell sich roth färben, so dass es kaum möglich scheint, die dabei entstehenden Reduktionsprodukte zu isoliren. Auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen die Krystalle, ohne vorher zu schmelzen. Ihre, allerdings nur äusserst verdünnt herstellbare, wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von etwas Salzsäure und Platinchlorid einen

schön gelben Niederschlag eines Chloroplatinats, das, bis 180° C. erhitzt, Nichts an Gewicht verliert, und beim Erhitzen auf höhere Temperatur lebhaft verpufft. Die Analyse dieses Platin-doppelsalzes ergab: 13.75 pCt. Pt; mit Zugrundelegung der oben gegebenen Formeln berechnen sich dafür: 13.8—13.9 pCt. Pt.

Endlich haben wir zur definitiven Feststellung des Charakters der Verbindung als Nitrokörper die Titration der Nitrogruppen ausgeführt. Als wir hierzu bei den ersten Versuchen nach der Limpricht'schen Methode (diese Berichte XI, 35) verfahren, ergab sich, nach der Rücktitration mit Jodlösung bis zum Eintritt der Jodstärkebläuung, für die Reduktion einer gewogenen Menge Kakostrychnin eine solche Menge Zinnchlorür verbraucht, wie sie, auf die Formel: $C_{21}H_{22}N_5O_{10}$ berechnet, genau 2 Nitrogruppen entspricht. Unsere, mit den, in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten, Beobachtungen über die Reduktion des Dinitrobrucins gleichzeitig gemachten Studien zeigten uns bald, dass die bei den Rücktitrationen mit Jodlösung zur Hervorrufung der Jodstärkereaktion verbrauchten Jodmengen nicht nur zur Oxydation von unverändertem Zinnchlorür verbraucht waren, sondern dass genau ein Dritteltheil derselben für Oxydation des, aus dem Kakostrychnin entstandenen, Reduktionsproduktes in Anspruch genommen sind, so dass also, wenn man von der, zur Titration bis zur eintretenden Blaufärbung nöthigen Menge Jodlösung, nur 2 Dritteltheile der reducirten Flüssigkeit zugesetzt hat, in dieser kein Zinnchlorür mehr durch Schwefelwasserstoff nachweisbar ist. Und ebenso haben wir durch eine Reihe von Versuchen constatirt, dass, nachdem gewogene Mengen Kakostrychnin mit den, 3 Nitrogruppen entsprechenden, Mengen von Zinnchlorür einige Zeit erwärmt worden sind, einerseits weder unreducirte Nitroverbindung, noch andererseits unoxydirtes Zinnchlorür vorhanden ist, während bei Zusatz des geringsten Ueberschusses von der letztern Verbindung deutlich Zinnsulfürreaktion durch Schwefelwasserstoff erhalten wird. — Danach dürfte wohl an der Richtigkeit unserer Auffassung des Kakostrychnins als Trinitroverbindung ebenso wenig mehr ein Zweifel gerechtfertigt erscheinen, wie an der Ableitung, dass in dem Molekül des, aus unserem Strychnin erhaltenen, Präparates 21 Atome Kohlenstoff enthalten sind! — Natürlich sollen nun die gleichen Versuche mit Strychnin von der gewöhnlichen Formel: $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ausgeführt werden, aus dem ein entsprechendes Kakostrychnin mit 20 Atomen Kohlenstoff zu erhoffen ist.

Freiburg, 28. März 1881.