

### 250. Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss des Strychnins und Brucins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf der 57. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Magdeburg im Jahre 1884 habe ich Mittheilung gemacht über das Verhalten des Strychnins gegen Brom, dessen Studium Herr stud. Fr. Haubner auf meine Veranlassung unternommen hatte. Ein Referat über meinen auf Seite 311 des Tageblattes dieser Versammlung abgedruckten Vortrag ist auch in der Chemikerzeitung 1884 No. 79 und 82 erschienen. Inzwischen habe ich aus dem mir am 15. April zugegangenen 6. Hefte dieser Berichte entnommen, dass W. A. Shenstone (Chem. Soc. 1885. I. 139, 142) dieses Arbeitsgebiet, welches ich mir vorbehalten hatte, ebenfalls betreten hat. Unter diesen Umständen sehe ich mich veranlasst, der Gesellschaft in aller Kürze über die Arbeiten zu berichten, welche Herr Fr. Haubner nach ihrer Abrundung als Promotionsarbeit zu verwerthen beabsichtigt.

#### Strychnin.

Das reine Strychnin, aus grösseren Mengen von E. Merk in Darmstadt bezogenen salpetersauren Strychnins dargestellt, krystallisirte in wasserfreien vierseitigen Prismen, und erwies sich bei fraktionirter Krystallisation aus Weingeist als ein einheitlicher bei 285° (uncorr.) unter Schwärzung schmelzender Körper.

Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

C = 75.37 pCt.	75.41 pCt.	75.38 pCt.
H = 6.36 »	6.3 »	6.35 pCt.,

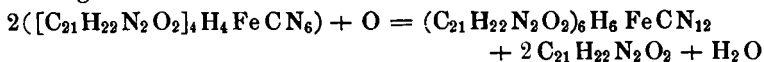
welche auf die Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  hinweisen, die 75.44 pCt. C. und 6.58 pCt. H. verlangt.<sup>1)</sup>

Das schon von mir beobachtete eigenthümliche Verhalten<sup>2)</sup> des Ferrocyanstrychnin sich unter Einwirkung von Luft und Licht in Ferricyanstrychnin zu verwandeln, hat Herr Haubner näher studirt und gefunden, dass sich bei diesem Prozesse neben Ferricyanstrychnin nicht, wie ich anfangs glaubte, ein Oxystrychnin bildet, sondern der

<sup>1)</sup> conf. A. d. Claus und R. Glassner, diese Berichte XIV, 773.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 3071.

Uebergang des Ferrocyanstrychnin in Ferricyanstrychnin gemäss der Gleichung:



unter Bildung von Strychnin und Wasser verläuft.

Bromstrychnin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Durch Einwirkung von 2 Atomen Brom (als Bromwasser) auf eine Lösung von bromwasserstoffsauerm Strychnin (1 Molekül) wird eine farblose Lösung von bromwasserstoffsauerm Bromstrychnin erhalten, aus welcher Natronlauge Monobromstrychnin fällt. Aus Weingeist krystallisirt dasselbe in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche bei  $222^\circ$  schmelzen. Die Analyse ergab C = 60.6 pCt., H = 5.2 pCt., Br = 19.08 pCt.; die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$  verlangt C = 61.0 pCt., H = 5.1 pCt., Br = 19.3 pCt.

Das Bromstrychnin giebt mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eine schnell verschwindende, hellblaue Färbung, ist in Wasser wenig, in Aether schwer, in Chloroform, Benzol, Weingeist leicht löslich. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Gerbstoff, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Chromsaures Kalium, Chlorwasser, Platinchlorid und Rhodankalium gefällt.

Chlorwasserstoffsaueres Bromstrychnin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ , HCl. Dasselbe bildet zu rosettenförmigen Aggregaten verbundene dem rhombischen Systeme zugehörige Krystalle.

Bromwasserstoffsaueres Bromstrychnin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ , HBr. Rhombische Tafeln.

Salpetersaueres Bromstrychnin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HN O}_3$ . Durch Auflösen von Bromstrychnin in Salpetersäure haltendem Wasser dargestellt. Seidenglänzende schwerlösliche Nadeln.

Schwefelsaueres Bromstrychnin,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Rosettenförmig vereinigte lange glänzende Nadeln.

Die alkoholische Lösung des Bromstrychnins giebt mit Methyljodid einen krystallinischen Niederschlag von

Monobromstrychninmethyljodid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{J})$ , perlmutterglänzende Blättchen, welche in verdünntem Alkohol leicht, schwerer in Wasser löslich, dagegen in Aether, Chloroform und Petroleumäther unlöslich sind und sich an der Luft gelb färben. (Gefunden Jd = 22.75 pCt.; Berechnet Jd = 22.9 pCt.)

Monobromstrychninmethylhydroxyd. Aus dem in verdünnten Alkohol gelösten Jodid wurde durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd unter Abscheidung von Jodsilber die Ammoniumbase erhalten, welche nach Entfernung des Jodsilbers sich beim Eindunsten in verfilzten Nadeln abschied. Diese sind in Weingeist und

Wasser sehr leicht löslich, enthalten vier Moleküle Krystallwasser und verkohlen bei  $265^{\circ}$ , ohne vorher zu schmelzen.

Trihydromonobromstrychnin entsteht beim Kochen von Bromstrychnin mit alkoholischer Kalilauge. Die Untersuchung desselben ist noch nicht vollendet.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromstrychnin unter Anwendung der von A. Claus und R. Glassner<sup>1)</sup> für die Nitrirung von Strychnin angegebenen Bedingungen konnten Nitroderivate nicht erhalten werden.

Durch Einwirkung von 4 Atomen Brom (als Bromwasser) auf 1 Molekül bromwasserstoffsäures Strychnin entsteht in geringer Menge ein in Wasser unlöslicher goldgelber Niederschlag. Das Filtrat enthält einen durch Natronlauge fällbaren, weissen voluminösen Körper, welcher nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus Weingeist keinen einheitlichen Schmelzpunkt besitzt und wie die Analyse auswies, ein Gemenge von Mono- und Dibromstrychnin repräsentirt.

Lässt man 3 Moleküle Brom (als Bromwasser) auf 1 Molekül bromwasserstoffsäures Strychnin einwirken, so entsteht der erwähnte gelbe Niederschlag in reichlicher Menge, dagegen giebt die Lösung keine Fällung mehr mit Natronlauge. Der gelbe Körper besitzt die Zusammensetzung eines Tribromstrychnins, und ist wahrscheinlich Monobromstrychnindibromid  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot Br_2$ .

In mässiger Wärme, auch schon beim Liegen an der Luft erfolgt Abspaltung von Brom, die Farbe des Körpers wird dadurch heller. Bei  $130-140^{\circ}$  bläht er sich unter Entwicklung vom Bromdämpfen auf. Die kalt bereitete spirituose Lösung reagirt alkalisch, nach dem Erwärmen aber sauer. Verdunstet man diese Lösung unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, um Bildung von harzigen Produkten zu umgehen, so färbt sie sich allmählich roth und scheidet harte rhombische Krystalle aus, welche die Zusammensetzung eines Dibromstrychnins besitzen.

Das Dibromstrychnin,  $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$ , ist in verdünntem Alkohol Chloroform und Benzol leicht, in Wasser schwerer löslich. Die alkoholischen Lösungen verharzen leicht. Bei  $230^{\circ}$  bläht das Dibromstrychnin sich unter Ausstossung rothbrauner Dämpfe auf, mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt es keine Färbung. (Gefunden C = 50.84, H = 4.4, Br = 32.3; Berechnet C = 51.2, H = 4.1, Br = 32.5).

Salzsaures Dibromstrychnin,  $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 \cdot HCl$ . Glänzende rosettenförmig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 773.

Lösungen verharzen in der Wärme leicht. (Gefunden Cl = 6, 68 pCt. Br = 30.15 pCt.; Berechnet Cl = 6.69 pCt., Br = 30.2 pCt.)

Während Monobromstrychnin das Brom sehr festgebunden enthält, zersetzt sich Dibromstrychnin beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff; Natronlauge fällt aus der erhaltenen Lösung eine neue Base, welche wahrscheinlich nach der Formel  $C_{21}H_{20}BrN_2O_2$  zusammengesetzt ist. Dieselbe krystallisirt aus Weingeist in weissen feinen Nadeln, welche wasserfrei bei  $216^{\circ}$  schmelzen, sich leicht bräunen und in Lösung auch leicht verharzen. (Gefunden C = 60.7 pCt., H = 5.0 pCt., Br = 19.35 pCt.; Berechnet C = 61.1 pCt., H = 4.85 pCt., Br = 19.41 pCt.)

Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen des Monobromstrychnindibromids mit Wasser und Ausfällen der erhaltenen sauren Lösung mittelst Natronlauge.

Das nähere Studium dieser Base, ihre Zusammensetzung und Beziehung zum Monobromstrychnin beschäftigt Herrn Haubner zur Zeit noch.

### B r u c i n.

Lässt man allmählich 1 Molekül Brom (als Bromwasser) in eine kalte wässrige Lösung von bromwasserstoffsauerm Brucin (1 Molekül) einfließen, so entsteht ein anfangs brauner, dann gelber Niederschlag. Dieser besitzt die Zusammensetzung eines Tribrombrucins. Das Filtrat von demselben giebt mit Ammoniak einen weissen voluminösen Niederschlag, der aus unverändertem Brucin besteht. Kocht man die gelbe Verbindung von der Zusammensetzung eines Tribrombrucins mit Wasser, so entsteht eine rothe Lösung, aus welcher Ammoniak unverändertes Brucin fällt.

In Weingeist löst sich die gelbe Verbindung nur wenig, aus der erhaltenen Lösung wird bromwasserstoffsaueres Brucin erhalten.

Wahrscheinlich besitzt diese Verbindung die Zusammensetzung eines bromwasserstoffsaueren Brucindibromides von der Formel  $C_{23}H_{26}N_2O_4Br_2 \cdot HBr$ .

Bislang ist es noch nicht gelungen, auch unter veränderten Versuchsbedingungen Substitutionsprodukte des Brucins zu erhalten; Laurent hat bekanntlich früher ein Monobrombrucin beschrieben, diesbezügliche Versuche werden von uns fortgesetzt.

Braunschweig, den 25. April 1885.