

liumhydroxyd in Phloroglucin und einen kirschbraunen Farbstoff: die Delokansäure. Von den gefärbten Lösungen der einzelnen Säuren sind jene der Lokaonsäure und der Lokansäure durch charakteristische Absorptionsspectra ausgezeichnet.

Chemisches Laboratorium des Bayerischen Gewerbemuseums in Nürnberg.

670. C. Stoehr: Ueber Sulfonsäuren des Strychnins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

Im letzten 9. Hefte der Wiener Monatshefte für Chemie S. 844 veröffentlichen Loebisch und Schoop in einer Abhandlung über Strychnin die Ergebnisse der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, von Brom und von concentrirter Schwefelsäure auf dieses Alkaloïd. Durch Sulfurirung hofften sie für die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geeignetere Producte zu erlangen, als dies das Strychnin selbst ist für die Oxydation in saurer Lösung. In der gleichen Absicht habe auch ich Sulfosäuren des Strychnins dargestellt und würde nun von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand nehmen, wenn nicht meine Resultate von denen der genannten Herren völlig abweichende wären. Trotzdem dieselben sich bemüht, die Versuchsbedingungen auf das mannichfachste zu variiren, ist es denselben — wie die Abhandlung zeigt — kaum gelungen, ihre Absicht zu erreichen. Meine Versuche haben mich in einfacher Weise und was die Ausbeute anbelangt nahezu quantitativ zu einer Monosulfosäure und einer Disulfosäure des Strychnins geführt, über die ich hier in Kürze berichten möchte, deren weitere Untersuchung mir vorbehalten.

Krystallisirtes Strychnin, bezogen von Trommsdorf-Erfurt, Schmelzpunkt 265—266°, geht beim Erhitzen mit der nöthigen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure schon bei Temperaturen unter 100° C., jedenfalls aber und vollständig bei 100° C. in eine Monosulfosäure über. Nach citirter Abhandlung soll Strychnin unter diesen Bedingungen sich nicht verändern. Das zur Darstellung von Sulfosäuren beliebte Verfahren des Auskochens mit Baryumcarbonat ist hier nicht zweckmässig. Die Sulfosäure ist in Wasser so schwer löslich, dass

sie beim theilweisen Neutralisiren der Schwefelsäure mittelst Ammoniak ausfällt, im Ueberschuss desselben wieder leicht sich lösend.

Die so gewonnene Strychninmonosulfosäure ist ein farbloser oder schwach gelb gefärbter Körper, der sowohl in Wasser und noch mehr in Alkohol sehr schwer löslich ist. Krystallisirt konnte bis jetzt die Säure selbst nicht erhalten werden, wohl aber aus der Lösung in concentrirter Salzsäure farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, wahrscheinlich des salzsauren Salzes. Der von Loebisch und Schoop als Monosulfosäure bezeichnete Körper bildet nach ihren Mittheilungen eine spröde, durchscheinende, hellgelbe und in Wasser zerfliessliche Masse.

Von den Salzen der Monosulfosäure ist das Ammoniaksalz wohl am leichtesten löslich in Wasser und kann durch Concentration der wässrigen Lösung nicht gewonnen werden, da es hierbei Zersetzung erleidet, wohl aber durch Ausfällen mittelst Alkohol.

Das Kalisalz sowie das Natronsalz werden aus der concentrirten Lösung der Säure in Ammoniak durch Kalilauge resp. Natronlauge als farblose Niederschläge gefällt, die besonders in den betreffenden Laugen schwer löslich sind, aber beim Verdünnen mit Wasser leicht in Lösung gehen.

Die Salze der alkalischen Erden sind schon schwerer löslich in Wasser. Das Baryumsalz scheidet sich aus der Lösung der Sulfosäure in Ammoniak auf Zusatz von Baryumchlorid als farbloser, amorpher Niederschlag ab. Auch durch Kochen der freien Säure mit aufgeschlammtem kohlensaurem Baryt kann dasselbe dargestellt werden, doch ist diese Darstellungsweise wegen starker Rothfärbung unter theilweiser Zersetzung nicht vortheilhaft. So gewonnene Präparate enthielten nur 12.0 und 12.7 pCt. Baryum statt der verlangten 14.2 pCt. Baryum.

Eine Barytbestimmung des nach der ersten Methode dargestellten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{21}H_{21}N_2O_2 \cdot SO_3)_2Ba$
Ba	14.3	14.2 pCt.

Die von Loebisch und Schoop als Barytsalz analysirte Säure ergab 15.8 pCt. Baryum und 10.37 pCt. Schwefel statt 6.6 pCt. Schwefel nach der obigen, auch von ihnen angenommenen Formel, aus der sie irrthümlicher Weise 10.17 pCt. Schwefel berechnen.

Das Calciumsalz, wie das vorhergehende dargestellt, ist ebenfalls in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich.

Bleisalz und Kupfersalz sind schwer lösliche Niederschläge. Eine Strychnindisulfosäure erhält man leicht und quantitativ durch Erhitzen von Strychnin mit reiner concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid auf 150°. Schon bei 120° ist soviel Strychnin in Disulfosäure verwandelt, dass ein aus dem Erhitzungs-

gemisch dargestelltes Barytsalz 20.0 pCt. Baryum enthält, statt 21.7 pCt. Baryum, das von dem reinen Salz verlangt wird. Nach dem Erhitzen trägt man die ziemlich dunkel gefärbte, indess kaum nach schwefliger Säure riechende Masse in Wasser, neutralisirt mit Baryumcarbonat und dampft das Filtrat ein. Zersetzung wie bei der Monosulfosäure tritt hier nicht ein oder doch nur minimal. Mittelst Alkohol-Aether kann das Barytsalz vollständig abgeschieden werden.

Dieses neutrale Baryumsalz fällt durch Alkohol aus der wässrigen Lösung als farbloser, amorpher Körper. Aus concentrirter wässriger Lösung scheidet es sich krystallinisch ab in farblosen Täfelchen, oder schön ausgebildeten mikroskopischen Würfeln mit häufiger Zwillingsbildung. Bei einer Barytbestimmung ergaben 0.3652 g 0.1327 g BaSO₄:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O_2 \begin{matrix} \leftarrow SO_3 \\ \rightarrow SO_3 \end{matrix} Ba$
Ba	21.35	21.78 pCt.

Die übrigen neutralen Salze sind ebenfalls in Wasser viel leichter löslich als die der Monosulfosäure.

Neben den neutralen existirt auch eine Reihe von sauren Salzen. Das saure Baryumsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung des neutralen Salzes auf Zusatz von Salzsäure, in einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge, nach wenigen Augenblicken als schwach gelb gefärbtes amorphes Pulver ab. Es ist also in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz. 0.3958 g gaben 0.0841 g BaSO₄.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2 \begin{matrix} \leftarrow SO_3H \\ \rightarrow SO_3 \\ \leftarrow SO_3 \\ \rightarrow SO_3H \end{matrix} Ba$
Ba	12.4	12.2 pCt.

Die freie Disulfosäure gewinnt man zweckmässig aus dem Barytsalz. Man fällt aus der wässrigen Lösung desselben das Baryum geradeauf mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat ein und scheidet die Säure mittelst Alkohol ab. So dargestellt bildet dieselbe einen farblosen, amorphen, in Wasser leicht löslichen Körper. In Alkohol und besonders in Aether ist die Disulfosäure kaum löslich, etwas in Benzol. Einen eigentlichen Schmelzpunkt konnte bei ihr so wenig als bei der Monosulfosäure gefunden werden. Bei 300° war sie zum Theil unter Dunkelfärbung zersetzt. Höher erhitzt zersetzt sie sich völlig unter lebhafter Gasentwicklung und Zurücklassung von viel und sehr schwer verbrennlicher Kohle.

Ueber die Oxydation dieser beiden Sulfosäuren in saurer wie in alkalischer Lösung hoffe ich in Bälde berichten zu können, ebenso

über die Ergebnisse der Natronschmelze, die allerdings wenig Aussicht auf Erfolg bieten dürfte. Dagegen habe ich durch trockne Destillation ein basisches Oel erhalten und einen in farblosen Krystallblättchen sublimirten Körper von diphenylartigem Geruch, wohl einen Kohlenwasserstoff, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin.

671. E. Dürkopf: Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Aldehydcollidins.

[Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ sprach ich die Vermuthung aus, dass das Aldehydcollidin als ein Methyläthylpyridin aufzufassen sei. Ich hatte nämlich durch gemässigte Oxydation eine Säure erhalten, deren Zusammensetzung annähernd auf eine Methylpyridincarbonsäure stimmte. Der Schmelzpunkt lag bei 194—196°. Die Säure war aber noch nicht ganz rein, denn sie hinterliess beim Glühen auf dem Platinblech einen geringen anorganischen Rückstand. Da dieselbe nun in Wasser und Alkohol ganz ausserordentlich löslich ist, so kann sie durch Umkrystallisiren daraus nicht gereinigt werden; ich verfuhr deshalb folgendermaassen. Die Säure, welche in Wasser gelöst war, wurde mit essigsaurem Kupfer versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt; es scheidet sich alsdann das Kupfersalz als blaugrünes krystallinisches Pulver ab, das vor der Saugpumpe sorgfältig mit Wasser, in dem es unlöslich ist, ausgewaschen wurde. Eine Elementaranalyse ergab Zahlen, welche annähernd der Formel:

$$) 2[C_5H_3N(CH_3)CO_2]Cu \{ 2 + (CH_3CO_2)_2Cu$$
 entsprechen.

	Theorie	Versuch
C	45.00	44.54
H	3.52	3.96

Dasselbe wurde in Wasser suspendirt, und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; beim Eindampfen des Filtrats schied sich die Säure in fast weissen Krystallen ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 207° zeigten. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinter-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 929.