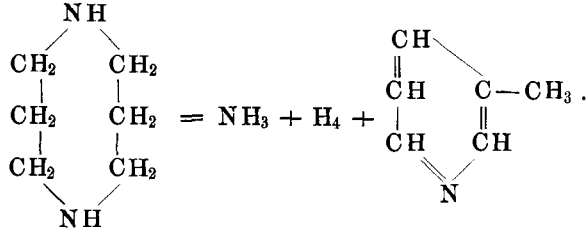
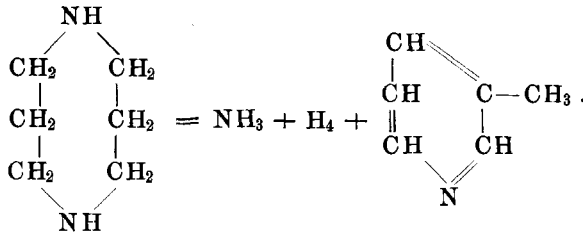


Das Letztere verliert abermals ein Molekül Ammoniak und vier Atome Wasserstoff und geht durch Wanderung eines Atoms Wasserstoff in β -Picolin über:



Man begreift aber mindestens ebenso gut die Entstehung des anderen β -Picolins:



437. Julius Tafel: Ueber Strychnin I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Strychnin addirt, wie schon vor etwa 20 Jahren C. Stahlschmidt¹⁾ gefunden hat, mit Leichtigkeit Jodmethyl und aus dem Producte lässt sich eine sehr gut krystallisirende Base erhalten, das »Methylstrychnin«. Ich habe neuerdings die nähere Untersuchung dieses Körpers aufgenommen, in der Hoffnung, durch dieselbe einen Einblick in die Constitution des Strychnins selbst zu gewinnen. Wenn gleich dieses Ziel bisher noch nicht erreicht ist, will ich doch über die gewonnenen Resultate berichten, weil ich gezwungen bin, die Arbeit einige Monate zu unterbrechen und ich mir die ungestörte Fortsetzung derselben sichern möchte.

Stahlschmidt hat die Zusammensetzung des Jodmethyl-Strychnins $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$ richtig ermittelt, aber er fasste dasselbe als Hydro-

¹⁾ Poggendorff's Annal. CVIII, 513.

jodat auf und gab ihm die Formel $C_{22}H_{24}N_2O_4$, HJ, trotzdem es von Kali nicht zersetzt wird. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Lösung des Salzes konnte Stahl Schmidt nur geringe Mengen der krystallisirten Base erhalten, er erhielt vielmehr dabei als Hauptproduct eine amorphe, sehr oxydable, alkalisch reagirende Substanz, von der er annahm, dass sie durch Oxydation aus dem primär gebildeten Methylstrychnin entstanden sei. Bessere Ausbeute an letzterem erhielt er, wenn er erst das Jodmethyl-Strychnin mit Silbersulfat in das schwefelsaure Salz verwandelte und dieses mit Baryt zersetzte. Die diesbezüglichen Beobachtungen Stahl Schmidt's kann ich vollauf bestätigen, aber seine Auffassung des Zusammenhangs der Producte ist unrichtig.

Das Jodmethylstrychnin besitzt voll und ganz den Charakter eines Ammoniumjodids, es reagirt neutral, wird von Natronlauge nicht zersetzt und liefert in wässriger Lösung mit Silberoxyd eine alkalisch reagirende Base. Letztere giebt beim Neutralisiren mit Jodwasserstoffsäure wieder das ursprüngliche Jodmethylat, an der Luft oxydirt sie sich aber unter intensiver Färbung. Sie ist ohne Zweifel das dem Strychninjodmethylat entsprechende Ammoniumhydroxyd. Die Isolirung ist mir jedoch nicht gelungen.

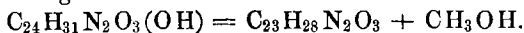
Aus dieser Ammoniumbase entsteht durch Umlagerung das neutral reagirende »Methylstrychnin«, $C_{22}H_{26}N_2O_3$. Letzteres geht bei der Behandlung mit Säuren wieder in die Ammoniumbase über, so dass dabei, wie schon Stahl Schmidt angiebt, dieselben neutral reagirenden, gegen Alkali beständigen Salze erhalten werden, welche auch bei der Umsetzung des Jodmethylats mit Silbersalzen entstehen.

Trotz aller Vorsicht gelang es mir nicht, ein dem Methylstrychnin entsprechendes Salz herzustellen, dass aber solche, wenigstens kurze Zeit, existenzfähig sind, lässt sich aus folgender Beobachtung schliessen: Das Methylstrychnin liefert nach Stahl Schmidt in wässriger Lösung zuerst mit Kaliumbichromat und dann mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt einen braunen Niederschlag. Die Reaction gelingt nun auch, wenn man die Base in kalter, verdünnter Schwefelsäure löst und dann sofort Kaliumbichromat zusetzt. Lässt man aber die saure Lösung einige Zeit stehen oder erwärmt man dieselbe, so bleibt sie auf Zusatz von Kaliumbichromat vollkommen klar. Das Salz des Methylstrychnins ist in das der Ammoniumbase übergegangen, welche jene Reaction nicht mehr zeigt.

Das Methylstrychnin vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nochmals mit Methyljodid unter Bildung eines Jodmethylats der Formel $C_{23}H_{29}N_2O_3J$. Aus diesem entsteht mit Silberoxyd wieder eine alkalisch reagirende Substanz, als secundäres Product aber eine sehr schön krystallisirende, neutral reagirende Base der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_3$,

welche ich Dimethylstrychnin nenne. Dieser Körper bildet zum Unterschied vom Monomethylstrychnin selbständige Salze.

Auch das Dimethylstrychnin hat noch die Fähigkeit, sich mit Jodmethyl zu vereinigen. Das Product hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{31}N_2O_3J$ und ist ein richtiges Jodmethylat, das von Silberoxyd unter Bildung einer alkalisch reagirenden Base zersetzt wird, beim Versuche, dieselbe zu isoliren, wurde aber ausschliesslich Dimethylstrychnin zurückgebildet:



Die Versuche, aus den Methylierungsproducten des Strychnins Stickstoff abzuspalten, haben bisher nur ein unvollkommenes Resultat geliefert, beim Erhitzen von Monomethylstrychnin mit Wasser über 200^0 werden flüchtige Basen erhalten, deren Natur aber noch nicht sicher aufgeklärt ist.

Gleichzeitig mit der Methylierung des Strychnins habe ich die Untersuchung seiner Hydrate aufgenommen. Beim Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser erhielten Gal und Etard ¹⁾ eine Verbindung $C_{21}H_{26}N_2O_4$, welche in Alkali löslich ist und welches Dihydrostrychnin genannt wird. Später haben Loebisch und Schoop ²⁾ einen Körper von angeblich derselben Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften durch Einwirkung von alkoholischem Natron auf Strychnin dargestellt und als »Strychnol« beschrieben. Das letztere ist aber nach meinen Beobachtungen um Wasser ärmer, hat die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3$ und ich nenne es daher Strychninmonohydrat, das Product von Gal und Etard Strychnindihydrat.

Aus dem Natronsalz des Strychnindihydrats habe ich durch Einwirkung von Methyljodid das Jodmethylat eines Tetramethylstrychnindihydrats erhalten, welches in Alkali unlöslich ist und wohl als Tetramethyläther aufgefasst werden muss. Auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Constitutionsfrage des Strychnins werde ich erst eingehen, wenn die betreffenden Substanzen einer ausführlichen Untersuchung unterzogen sind.

Monomethylstrychnin.

Zur Herstellung grösserer Mengen des Strychninjodmethylats wird das feingepulverte Strychnin am besten in derselben Menge Methylalkohol suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid versetzt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Masse von selbst, durch zweistündiges Erwärmen am Rückflusskühler wird die Reaction zu Ende geführt, der Krystallbrei abgesaugt und mit Aether gewaschen. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretisch berechneten.

¹⁾ Bulletin de la Soc. chimique 31, 98.

²⁾ Monatshefte für Chemie VII, 83.

Zur Darstellung des Methylstrychnins wird das Jodmethylat in heissem Wasser gelöst und unter Umschütteln die berechnete Menge Silbersulfat allmählich eingetragen. Das jod- und silberfreie Filtrat wird heiss mit reinem Baryhydrat gefällt und ein geringer Ueberschuss des letzteren mit Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat färbt sich beim Abdampfen an der Luft dunkelbraun, es wird daher am besten rasch im luftverdünnten Raum abdestillirt. Aus dem zurückbleibenden Syrup krystallisirt das Methylstrychnin in derben Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mitunter völlig farblos sind, meist aber einen Stich ins Gelbliche zeigen. Zur Analyse wurde der Körper mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Stahl-schmidt giebt an, dass die krystallisirte Substanz erst bei 100° verwittert, er analysirte die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung fand infolge dessen einen zu hohen Kohlenstoffgehalt und stellte eine unrichtige Formel auf. In der That verliert der Körper schon über Schwefelsäure allerdings sehr langsam Wasser. Ich habe ihn daher zwischen Papier getrocknet.

	Gefunden			Ber. für $C_{22}H_{34}N_2O_7$
C	60.49	60.62	60.07	60.27 pCt.
H	7.73	8.02	7.82	7.83 »

Wenn man das krystallisirte Methylstrychnin zuerst im Vacuum über Schwefelsäure und dann vorsichtig bei 108° trocknet, bis es eben nicht mehr abnimmt, so bleibt es völlig farblos und zeigt die Zusammensetzung $C_{22}H_{26}N_2O_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_3$
C	71.80	72.13 pCt.
H	7.49	7.10 »

Die solchermaassen getrocknete Substanz ist äusserst hygroskopisch und nimmt sogar über Chlorcalcium Wasser auf. Nach mehrstündigem Stehen an der Luft blieb ihr Gewicht constant. Die Gewichtszunahme, sowie die Zusammensetzung des Products entsprechen der Bindung von zwei Molekülen Wasser:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_3 + 2H_2O$
H_2O	9.69	9.84 pCt.
C	65.23	65.67 »
H	7.73	7.46 »

Stahlschmidt trocknete seine Substanz bei 140°. Dabei wird sie aber unter Braunfärbung zersetzt, sodass seine Zahlen, sowie die daraus berechnete Formel der wasserfreien Base nicht richtig sind. Dagegen kann ich die Angaben Stahlschmidt's über die Eigenschaften des Methylstrychnins im Allgemeinen bestätigen mit Ausnahme derjenigen über die Löslichkeit des Körpers in Alkohol. Wird nämlich das Methylstrychnin mit Methyl- oder Aethylalkohol übergossen, so

löst es sich wohl im ersten Moment auf, aber alsbald erstarrt das Ganze zu einem weissen Brei, indem sich ein wasserärmeres Product ausscheidet.

Wird das Methylstrychnin mit Wasser auf 200—220° erhitzt, so scheidet sich in reichlicher Menge ein braunes Harz aus, während flüchtige Basen in Lösung gehen und mit Wasserdampf abgetrieben werden können. Beim Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillates bleibt ein Salz zurück, aus welchem Natron ein piperidin-ähnlich riechendes Oel frei macht, das sich in Wasser leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst, mit demselben aber nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Neben diesem Product ist noch eine leichter flüchtige Base vorhanden, vermuthlich Trimethylamin, sodass die Reindarstellung der ersteren nicht gelang. Der Versuch soll mit grösseren Mengen Methylstrychnin wiederholt werden.

Methylstrychninjodmethylat, $C_{23}H_{29}N_2O_3J$.

10 Theile krystallisirtes Methylstrychnin werden fein zerrieben mit 20 Theilen Methylalkohol geschüttelt und zu dem steifen Brei 6 Theile Methyljodid zugegeben. Bei mehrstündigem Stehen wird die Masse deutlich krystallinisch, zur Vervollständigung der Reaction wurde einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde filtrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Product ist farblos, die Ausbeute beträgt 90 pCt. der theoretisch berechneten. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 108° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $(C_{23}H_{29}N_2O_3J)$
C	54.45	54.33 pCt.
H	6.13	5.91 »
N	5.56	5.51 »
J	25.05	25.00 »

Das Strychninjodmethylat ist in Aether unlöslich, löst sich wenig in heissem Alkohol, leichter (etwa in 30 Theilen) in siedendem Wasser. Aus letzterem krystallisirt es in dünnen Blättchen. Beim Erhitzen über 280° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich das Salz mit intensiv blutrother Farbe.

Dimethylstrychnin.

Die Zersetzung des Methylstrychninjodmethylats wurde genau wie die des Strychninjodmethylats mittelst Silbersulfat und Barythydrat bewerkstelligt. Man erhält eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche direct auf dem Wasserbade eingedampft werden kann. Der zurückbleibende Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch und durch scharfes Absaugen und Waschen mit wenig Wasser lässt sich das Product leicht fast vollkommen farblos erhalten. Seine Menge ist

halb so gross als die des angewandten Jodmethylats, es enthält aber noch zurückgebildetes Methylstrychnin, das am besten durch Behandeln mit kaltem absolutem Alkohol entfernt wird, welcher nur das Dimethylderivat löst. Nach Verdunsten des Alkohols wurde der Körper nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zwischen Papier getrocknet. Er hat dann die Zusammensetzung $C_{23}H_{40}N_2O_9$:

	Gefunden		Berechnet
C	56.68	56.31	56.56 pCt.
C	8.39	8.42	8.20 »

Die Substanz verliert im Vacuum 19 bis 20 pCt. Wasser, während für den Verlust von $5H_2O$ sich 18.51 pCt. von $6H_2O$ 22.13 pCt. berechnen. Demnach nehme ich an, dass der wasserfreien Substanz die Formel $C_{23}H_{28}N_2O_3$ zukommt, dass sie im Vacuum aber noch etwas Wasser zurückhält. Der Versuch, das letztere durch Trocknen bei 100^0 zu entfernen, gelingt nicht. Die Substanz nimmt an Gewicht wieder zu und der Kohlenstoffgehalt fand sich bei einer grossen Zahl von Bestimmungen um 4 bis 5 pCt. niedriger, als der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_3$ entspricht.

Das Dimethylstrychnin ist in Alkohol und Holzgeist leicht löslich, in Aether löst es sich kaum, dagegen leicht in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in glänzenden Prismen krystallisirt. Die wässrige Lösung des Körpers reagirt neutral, durch Oxydationsmittel z. B. Salpetersäure, Chromsäure oder Eisenchlorid entsteht eine intensiv blutrothe Färbung.

Mit Säuren bildet das Dimethylstrychnin Salze, welche von den aus Methylstrychninjodmethylat mit Silbersalzen gewonnenen, verschiedenen sind.

Das Dimethylstrychninhydrojodat ist schon in 15 Theilen heissen Wassers löslich und krystallisirt daraus in Blättchen. Es wird schon von kaltem Alkali zersetzt und liefert in wässriger Lösung mit Silberoxyd eine neutral reagirende Flüssigkeit.

Dimethylstrychninjodmethylat.

Löst man Dimethylstrychnin in der gleichen Menge Methylalkohol und setzt dann Jodmethyl zu, so krystallisirt bei längerem Stehen ein farbloses Salz aus. Dasselbe ist erst in etwa 100 Theilen kochenden Wassers löslich und krystallisirt daraus in prächtigen, farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{24}H_{31}N_2O_3J$.

	Gefunden		Berechnet
C	54.61	54.75	55.17 pCt.
H	6.29	6.23	5.94 »
N	5.35	—	5.36 »
J	24.14	24.15	24.33 »

Das Salz liefert mit Silberoxyd und Wasser eine alkalisch reagierende Base, wird es aber mit Silbersulfat und Barythydrat, wie beim Methylstrychnin beschrieben, behandelt, so hinterbleibt beim Abdampfen ein krystallisirter Rückstand von Dimethylstrychnin, welches nach Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen zwischen Papier analysirt wurde:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{28}N_2O_3J$
C	56.68	56.56 pCt.
H	8.39	8.20 »

Im Vacuum und bei 100° verhielt sich die Substanz genau wie Dimethylstrychnin und endlich gab sie mit Jodmethyl wieder das Dimethylstrychninjodmethylat.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{31}N_2O_3J$
J	24.43	24.33 pCt.

Strychnindihydrat.

Gal und Etard ¹⁾ haben zur Darstellung ihres Dihydrostrychnins das Strychnin mit kalt gesättigtem Barytwasser im Rohr auf 130 bis 140° erhitzt, das Product in viel Wasser gegossen, mit Kohlensäure gefällt, filtrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft; es krystallisiren dann Dihydrostrychnin und angeblich Trihydrostrychnin. Das letztere habe ich nicht finden können, die Gewinnung des ersteren gestaltet sich viel einfacher, wenn man mit concentrirter Barylösung operirt.

15 g Strychnin werden mit 30 g krystallisirtem Barythydrat und 40 ccm Wasser im Rohr 12 Stunden auf 140° erhitzt. Dabei bleibt stets ein Theil des Strychnins unverändert und kann durch Filtriren der heissen mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Reactionsflüssigkeit wiedergewonnen werden. Aus dem gelbbraunen Filtrate fällt beim Ansäuern mit Essigsäure direct das Strychnindihydrat als bräunliches Krystallpulver nieder. Zur Reinigung wird es mit Wasser und Alkohol gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure gefällt. Es werden so fast farblose Nadelchen erhalten, deren Menge $\frac{1}{3}$ des angewandten Strychnins beträgt. Sie haben, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}N_2O_4$ und verlieren bei 110° kein Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{26}N_2O_4$
C	68.01	68.11 pCt.
H	6.66	6.49 »
N	7.62	7.57 »

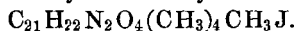
Das Strychnindihydrat zeigt alle Eigenschaften, welche Gal und Etard angegeben haben, es liefert ferner mit verdünnter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure dieselbe Rothfärbung, welche Loebisch und Schoop ²⁾ beim »Strychnol« beobachteten, und theilt mit letzterem

¹⁾ Bulletin de la soc. chim. 31, 98.

²⁾ Monatshefte für Chemie VII, 88.

auch die Löslichkeit in concentrirtem Salmiakgeist, aus dem es beim Verdunsten des Ammoniaks in farblosen Nadeln krystallisirt.

Tetramethyl-Strychnindihydrat-Jodmethylat,



5 g Strychnindihydrat wurden in einer Lösung von 1.25 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol gelöst und im Rohr mit 12 g Jodmethyl eingeschlossen. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark und es schied sich ein krystallisirtes Salz aus, das sich in Wasser leicht löste. Wird dagegen 12 Stunden im Wasserbade erhitzt, so hat sich nach dem Erkalten ein schweres Salz in derben Krystallen ausgeschieden, welches sich in kaltem Wasser und in Natronlauge nur wenig löst. Es wurde mit verdünnter Natronlauge verrieben, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 6 g. Das Salz löst sich in heissem Wasser ziemlich schwer und krystallisirt bei langsamem Erkalten in centimeterlangen dünnen Nadeln, welche zwischen Papier getrocknet die Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4\text{J}, 2\text{H}_2\text{O}$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	51.59	51.66 pCt.
H	6.57	6.79 »

Im Vacuum verliert die Substanz rasch ihr Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4\text{J}, 2\text{H}_2\text{O}$
H_2O	23.04	23.27 pCt.

Strychninmonohydrat.

Verfährt man genau so, wie Loebisch und Schoop¹⁾ die Darstellung des Strychnols beschrieben, so erhält man einen Körper, welchem alle von jenen Forschern beobachteten Eigenschaften zukommen, der sich vom Strychnindihydrat durch eine grössere Löslichkeit in Wasser sowie dadurch unterscheidet, dass er bei 215° (uncorr.) schmilzt, während sich das Dihydrat, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Die Substanz lässt sich aus siedendem Wasser in hübschen, fast vollkommen farblosen Nadeln erhalten, wenn man sie fein zerrieben mit kochendem Wasser schüttelt, sofort filtrirt und erkalten lässt. Einerlei, ob aus Wasser krystallisirt oder aus der ammoniakalischen Lösung nach der Vorschrift von Loebisch und Schoop durch Verdunsten über Schwefelsäure gefällt, enthält die zwischen Papier getrocknete Substanz 4 Moleküle Krystallwasser, welche sie schon im Vacuum verliert.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$
H_2O	16.68	16.96	16.98 pCt.

¹⁾ Monatshefte für Chemie VII, 83.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch und daher mag es rühren, dass Loebisch und Schoop ihren Wassergehalt zu hoch fanden. Vorsichtig getrocknet liefert die Substanz Zahlen, welche unzweideutig auf die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3$ stimmen.

	Gefunden		Berechnet
C	70.10	71.74	71.59 pCt.
H	7.01	6.83	6.82 »
N	7.92	7.90	7.95 »

Das Strychninmonohydrat liefert mit alkoholischem Natron und Jodmethyl behandelt ebenfalls ein Jodmethylat, welches noch genauer untersucht werden soll.

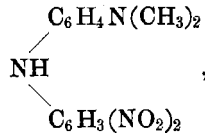
438. Eug. Lellmann und F. Mack: Ueber Dinitrodimethylamidodiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August.)

Eine kürzlich erschienene Mittheilung von Nietzki und Otto¹⁾ über die Umsetzung von *o-p*-Dinitrochlorbenzol mit *p*-Phenylendiamin veranlasst uns zu der Bemerkung, dass wir uns gelegentlich einer später ausführlich mitzutheilenden Arbeit mit etwas Analogem, nämlich mit der Einwirkung von demselben Dinitrochlorbenzol auf *p*-Amidodimethylanilin beschäftigt haben.

Vereinigt man beide Substanzen in alkoholischer Lösung, so fällt das Reactionsproduct, *o-p*-Dinitro-*p*-dimethylamidodiphenylamin,



in bronzefarbenen Blättchen aus. Die Ausbeute ist indessen nach diesem Verfahren gering; besser und bequemer übergiesst man moleculare Mengen Dinitrochlorbenzol und salzsaures Amidodimethylanilin mit Alkohol und giebt in sehr concentrirter wässriger Lösung die zur Bindung von drei Molekülen Salzsäure erforderliche Quantität Soda hinzu. Erwärmt man dieses Gemisch auf dem Wasserbade, so erhält man eine gute Ausbeute an dem neuen Körper, der nach dem Ab-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1852.