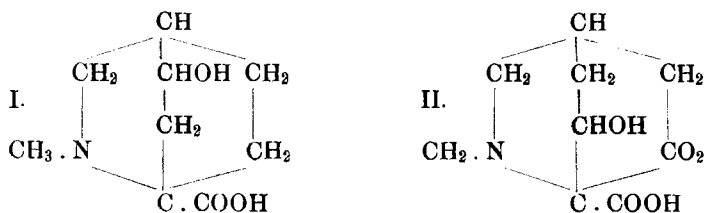


Pulvers erhaltene Säure sublimirte beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, sie wurde mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den Dimethylester verwandelt, der den von Schwanert angegebenen Schmelzpunkt von 140° hatte.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_4$ Proc.: C 57.83, H 3.62; gef. Proc.: C 57.56, H 3.88.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass der durch diese Untersuchungen gewonnene Einblick in die Constitution des Anhydroecgonins für das Ecgonin nur noch die Wahl lässt zwischen den beiden folgenden Symbolen, I und II, von welchen wir dem letzteren, II, jedoch deshalb den Vorzug geben, weil das Ecgonin bisher nicht in ein γ -Lacton hat übergeführt werden können. Die definitive Entscheidung dieser Frage, die einer experimentellen Prüfung, mit der wir zur Zeit beschäftigt sind, zugänglich ist, behalten wir uns vor.



Dass man mit Hilfe der neuen Formeln die Entstehung der verschiedenen Substanzen, die man aus dem Anhydroecgonin und dem Ecgonin bisher gewonnen hat, in sehr ungezwungener Weise zu erklären vermag, wird der Eine von uns in bald folgenden Arbeiten zeigen.

66. Julius Tafel: Ueber die Oxydation des Strychnins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 15. Februar.)

Meine Untersuchungen¹⁾ über das chemische Verhalten des Strychnins und seiner nächsten Abkömmlinge, das Methylstrychnins und Dimethylstrychnins, der Strychninsäure und Isostrychninsäure, endlich des Desoxystrychnins, haben als hauptsächlichstes Resultat ergeben, dass in jenem Alkaloide der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ das eine Stickstoffatom als Glied eines hydrirten Chinolin- (oder Indol-) Ringes enthalten ist und seinen basischen Charakter durch die Verbindung mit einer Carboxylgruppe eingebüsst hat, ferner, dass diese Carboxyl-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2731. Ann. d. Chem. 264, 33 und 268, 229.

gruppe zugleich mit jenem Stickstoffatom einem weiteren ringförmigen Atomkomplexe angehört.

Ich habe mich in Folge dieser Erkenntniss eifrig bemüht, durch Oxydation des Strychnins zu einfacheren Derivaten jener Atom-Ringe zu gelangen; lange Zeit ohne Erfolg.

Nunmehr ist es mir aber gelungen, durch successive Behandlung des Alkaloïdes mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure neben Pikrinsäure¹⁾ eine Reihe gut krystallisirender wohlcharakterisirter Säuren zu erhalten, von denen hauptsächlich eine willkommene Aufschlüsse über die Art der Atomverkettung im Strychninmolekül zu geben verspricht.

Diese Säure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_5N_3O_8$. Ich erhielt von ihr bis zu 20 pCt. des angewandten Strychnins. Sie krystallisirt sehr schön, sowohl aus concentrirter Salpetersäure, als aus Alkohol und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus letzterem leicht rein erhalten werden.

Analyse: Gef. Proc.: C 40.77, H 1.92, N 14.14; Ber. für $C_{10}H_5N_3O_8$ Proc.: C 40.68, H 1.69, N 14.24.

Die Säure ist fast farblos und löst sich in warmem Wasser und in Alkohol zu einer nur schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Ihre Salze mit 1 Aequivalent Base sind ebenfalls schwach gelb gefärbt. Das Kalisalz $C_{10}H_4N_3O_8K$ löst sich in Wasser mit reingelber Farbe, welche bei Zusatz überschüssiger Kalilauge roth wird. Die Säure enthält zwei Nitrogruppen. Durch eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure wird sie daher in einen Körper, $C_{10}H_9N_3O_4$ übergeführt, welcher eine schwache Base, zugleich aber noch Säure ist.

Die Säure $C_{10}H_5N_3O_8$ enthält ferner eine Carboxylgruppe, denn beim Erhitzen mit Wasser spaltet sie glatt Kohlensäure ab und gibt in eine Verbindung der Zusammensetzung $C_9H_5N_3O_6$ über, welche aus heissem Alkohol in schwach gelben Krystallen erhalten wird.

Analyse: Gef. Proc.: C 43.10, H 2.49, N 16.62; Ber. für $C_9H_5N_3O_6$ Proc.: C 43.03, H 1.99, N 16.73.

Diese Substanz ist ebenfalls noch Säure und zwar bildet sie Salze mit 1 und mit 2 Aequivalenten Base. Das Kalisalz, $C_9H_4N_3O_6K$, ist intensiv gelb, seine Lösung wird durch überschüssiges Alkali intensiv roth gefärbt, durch Kohlensäure wird die rothe Färbung wieder in Gelb verwandelt.

Demnach enthält diese Säure wohl 2 Hydroxylgruppen, von denen die eine durch die Anwesenheit der Nitrogruppen stark sauren Charakter erhalten hat. Man kann also die Zusammensetzung der Substanz durch folgendes Symbol ausdrücken:



¹⁾ Shenstone, Journ. of the chem. Soc. 47, 142.

Für eine Säure dieser Zusammensetzung lässt sich kaum eine andere Formel konstruieren, als die eines Dinitrodioxychinolins oder eines Dinitrodioxyisochinolins. Letztere scheint mir durch die Beobachtung ausgeschlossen, dass das ursprüngliche Oxydationsproduct des Strychnins, also der Körper $C_9H_2N(NO_2)_2(OH)_2CO_2H$, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Anderem eine Nitrosäure, $C_7H_5N_3O_6$ liefert, welche nicht wohl für etwas anderes als ein Dinitroanilinderivat angesehen werden kann.

Ich möchte die ausführliche Beschreibung der hier kurz berührten, recht mühevollen Arbeiten an anderer Stelle und erst dann bringen, wenn über die Natur der Producte und über ihre Beziehungen zum Strychnin völlige Klarheit geschaffen ist. Da dies bei der Schwierigkeit der Behandlung des Gegenstandes noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte, glaubte ich mir durch diese Notiz ein ungestörtes Weiterarbeiten sichern zu sollen.

67. Julius Tafel und Jgnaz Vogel: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf die secundären Aminbasen, die sogenannten Nitrosamine, eignen sich in Folge ihrer Neutralität gegen Säuren und Basen vorzüglich zur Abscheidung der Imine aus Gemengen mit primären und tertiären Basen. Diese Abscheidung wird sowohl in der Fettreihe als in der aromatischen Reihe längst mit Erfolg angewendet.

Aus den Nitrosaminen können die ursprünglichen Basen regenerirt werden, und zwar in der Fettreihe durch Erhitzen mit Salzsäure, wie dies schon Wertheim¹⁾, der Entdecker des ersten Nitrosamins, am Nitrosopiperidin, und bald darauf Geuther²⁾ am Nitrosodiäthylin beobachtet hat. Die Nitrosoderivate der secundären Aniline, z. B. das Nitrosoäthylanilin³⁾, werden bei der Behandlung mit starken Reducionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, fast glatt in jene Basen zurückverwandelt.

Gelegentlich der Darstellung einiger Tetrahydrochinolinderivate machten wir wiederholt die Beobachtung, dass die Regeneration dieser Basen aus den Nitrosaminen mit ungewöhnlichen Verlusten verbunden ist. Bei Anwendung von Salzsäure allein tritt starke Verharzung und

¹⁾ Ann. d. Chem. 127, 87.

²⁾ Ann. d. Chem. 128, 154.

³⁾ Griess, diese Berichte 7, 219.