

sie nach langem Kochen aus einer benzolischen Lösung, die zwei Mol.-Gew. Salicylsäure und ein Mol.-Gew. Chlorid enthält, als einen rothen, pulverigen Körper. Durch die Analyse konnte die von Levi angegebene Formel $O:Ti(O.C_6H_4[COOH])_2$ bestätigt werden.

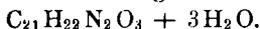
Ueber zahlreiche andere Einwirkungsproducte des Zinn-, sowie auch des Titan-Chlorids auf organische Verbindungen, die zum Theil die hier angegebenen Regelmässigkeiten bestätigen, wird später ausführlich berichtet werden.

Berlin N., 28. Juli 1905. Wissenschaftlich-chemisch. Laboratorium.

492. Amé Pictet und Max Mattisson: Ueber Strychninoxyd. (Eingegangen am 17. Juli 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Durch Behandlung des Strychnins mit Wasserstoffsperoxyd konnten wir eine Reihe von Oxydationsproducten, theils basischer, theils saurer Natur erhalten. Da die Untersuchung dieser Körper, die vielleicht etwas zur Aufklärung der Constitution des Alkaloïds beitragen kann, einige Zeit in Anspruch nehmen wird, so möchten wir heute schon über das erste Glied dieser Reihe gleich berichten, welches sich von allen übrigen durch seine schönen Eigenschaften in willkommener Weise unterscheidet.

Dasselbe entsteht, wenn man fein gepulvertes Strychnin mit ca. 10 Theilen 3 procentiger Wasserstoffsperoxydlösung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Strychnin löst sich dabei langsam auf, und beim Erkalten scheiden sich grosse, farblose Prismen der neuen Verbindung aus. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel:



1.5356 g Sbst. verloren bei 110^0 0.1998 g. — 0.5312 g Sbst. verloren bei 110^0 0.0698 g.

$C_{21}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.36. Gef. H_2O 13.01, 13.14.

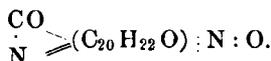
0.1791 g entwässerte Sbst.: 0.4712 g CO_2 , 0.1037 g H_2O . — 0.1330 g entwässerte Sbst.: 0.3506 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1722 g entwässerte Sbst.: 0.4550 g CO_2 , 0.0999 g H_2O . — 0.2881 g entwässerte Sbst.: 21.8 ccm N (22^0 , 730 mm). — 0.1711 g entwässerte Sbst.: 12.8 ccm N (25^0 , 734 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 72.00, H 6.29, N 8.00.

Gef. » 71.75, 71.89, 72.06, » 6.43, 6.50, 6.45, » 8.24, 8.05.

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff mehr als das Strychnin. Seine sämmtlichen Eigenschaften zeigen, dass er in die Klasse der Aminoxyde gehört, deren eine gute Zahl von Vertretern in verschiedenen Reihen der organischen Basen heute bekannt sind, und die

durch die gemeinsame Gruppe N:O charakterisirt sind. Da das Strychnin nur ein basisches Stickstoffatom enthält und durch die Versuche von Auerbach und Wolfenstein¹⁾ an den Acylpiperidinen bewiesen worden ist, dass der Stickstoff der Gruppe :N.CO.R zur Addition von Sauerstoff nicht befähigt ist, so erhält unser Derivat, unter Zugrundelegung der Tafel'schen Strychninformel, folgenden Ausdruck:



Das Strychninoxid krystallisirt aus warmem Wasser, worin es reichlich löslich ist, in langen, prismatischen Nadeln. Durch langsame Verdunstung der kaltgesättigten Lösung erhält man es in grossen, wohl ausgebildeten, luftbeständigen Krystallen.

Nach Messungen von Hrn. Dr. S. Ierschoff stellen dieselben die Combination der Basis $p = (001)$ mit dem Makrodoma $o' = (101)$ und dem Brachydoma $e' = (011)$ dar. Sie sind durch das Vorherrschen der Basis p tafelförmig ausgebildet.

Krystallsystem: monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 2.1280 : 1 : 2.5300.$$

	Normalwinkel	
	gemessen	berechnet
(001) (101)	49° 56'	—
(001) (011)	68° 26'	—
(011) (101)	76° 14'	76° 19'

Im wasserhaltigen, wie im wasserfreien Zustande schmilzt das Strychninoxid bei 199° unter Zersetzung und heftigem Schäumen; die dabei entweichenden Dämpfe färben den Fichtenspahn intensiv roth.

In kaltem Wasser ist das Oxyd ziemlich leicht löslich (10 ccm der bei 22° gesättigten Lösung enthalten 0.1864 g wasserfreie Substanz). Die Lösung ist gegen Lakmus und Phenolphthalein neutral. Ihr Geschmack ist intensiv bitter. In Alkohol, Eisessig und Chloroform löst sich der Körper leicht, in Benzol wenig, in Aether und Petroleumäther garnicht.

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie mit Mandelin's Reagens (vanadinsaures Ammonium in concentrirter Schwefelsäure) giebt das Strychninoxid genau dieselben Farbenreactionen wie das Strychnin. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure giebt es keine Färbung. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid in der Kälte nicht verändert, wird aber beim Erwärmen roth.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2507 [1899].

Ueber das Verhalten des Strychninoxyds gegen polarisirtes Licht haben wir Folgendes beobachtet:

1. Eine wässrige Lösung, enthaltend 0.6156 g wasserfreie Substanz in 100 ccm, zeigte bei gewöhnlicher Temperatur im 1 dm-Rohr eine Drehung von 0.01° nach links.

2. Die kaltgesättigte, wässrige Lösung, enthaltend also 1.864 g wasserfreier Substanz in 100 ccm, gab für die gleiche Länge eine Drehung von 0.035° nach links.

Nach diesen Zahlen ergibt sich das spec. Drehungsvermögen des Strychninoxyds im Mittel $[\alpha]_D = -1.75^{\circ}$.

Wie alle Aminoxyde giebt Strychninoxyd seinen Sauerstoff leicht ab. Es bläut Jodkaliumstärkelösung augenblicklich. Auch beim blossen Erwärmen findet die Abspaltung statt; man beobachtet dies am besten, indem man das Oxyd bei Gegenwart von Glycerin langsam erhitzt; zuerst erfolgt Auflösung, dann fängt wenig über 100° ein Entweichen von Gasblasen an. Wir erwärmten allmählich bis auf 130° und gossen, als die Gasentwicklung aufgehört hatte, in Wasser. Es entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich als reines Strychnin erwies.

Die concentrirte wässrige Lösung des Oxyds giebt beim Einleiten von Schwefeldioxyd, unter erheblicher Erwärmung, einen Niederschlag des wenig löslichen Strychninsulfats. Arbeitet man in warmer, verdünnter Lösung und setzt Chlorbaryum zu, so kann aus dem Gewicht des gefällten Baryumsulfats die Menge des Oxydsauerstoffs bestimmt werden:

0.2428 g entwässerte Sbst.: 0.1550 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)\text{O}$. Ber. O 4.57. Gef. O 4.38.

Durch Behandlung des Oxyds mit Natriumnitrit und Salzsäure wird Strychnin ebenfalls regenerirt. Es bilden sich dabei keine Nitroproducte, wie Bamberger und Tschirner¹⁾ es beim Dimethylanilinoxyd beobachtet haben. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der basische Stickstoff des Strychnins nicht direct an einem Benzolkern gebunden ist.

Das Strychninoxyd ist eine einsäurige Base. Seine Salze sind meistens in Wasser schwer löslich. Sie krystallisiren sämtlich daraus wasserfrei. Ihre wässrigen Lösungen zeigen eine stark saure Reaction und werden, zum Unterschiede von den Strychninsalzen, durch Ammoniak nicht gefällt. Durch Reductionsmittel, wie schweflige Säure, werden sie in Strychninsalze zurückverwandelt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1896 [1899].

Das Chlorhydrat wird aus der wässrigen Lösung des Oxyds durch Salzsäure gefällt. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, glänzende Nadeln, die bei 250° sich zu schwärzen beginnen und bei 310° noch nicht geschmolzen sind.

0.2867 g Sbst.: 0.1067 g AgCl. — 0.3627 g Sbst. gab nach Einleiten von Schwefligsäure 0.2140 g BaSO₄.

C₂₁H₂₂N₂O₂·O.HCl. Ber. Cl 9.17, O 4.14.
Gef. » 9.20, » 4.05.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid einen schweren, orangerothern, aus breiten Nadeln bestehenden Niederschlag des Chlorplatinats. Dasselbe ist in kochendem Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 310° noch nicht.

0.2850 g Sbst.: 0.0494 g Pt. — 0.2297 g Sbst.: 0.0403 g Pt.

(C₂₁H₂₂N₂O₃.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 17.56. Gef. Pt 17.33, 17.54.

Das Jodhydrat fällt als hellgelber Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung des Oxyds mit wenig Jodwasserstoffsäure versetzt. (Bei einem Ueberschuss des Letzteren wird Jod frei gemacht, und es entstehen rothgelbe, in kochendem Wasser unlösliche Perjodide.) Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in hellgelben, viereckigen Tafeln erhalten, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen.

0.2422 g Sbst.: 0.1182 g J.

C₂₁H₂₂N₂O₃.HJ. Ber. J 26.56. Gef. J 26.38.

Das Nitrat haben wir dargestellt, indem wir das Oxyd in Alkohol lösten, Salpetersäure zusetzten und Aether langsam zufließen liessen. Das Salz scheidet sich dann in kleinen, weissen Nadeln ab. Es ist auch in Wasser wenig löslich und krystallisirt daraus in kleinen, durchsichtigen Prismen. Schmp. bei ca. 250° unter Zersetzung.

0.2597 g Sbst.: 24 ccm N (23°, 735 mm).

C₂₁H₂₂N₂O₃.HNO₃. Ber. N 10.17. Gef. N 10.31.

Das saure Sulfat entsteht, wenn man die warme, alkoholische Lösung des Oxyds mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisiren grosse, vierseitige Prismen aus. Dieselben sind in Wasser etwas löslicher als die übrigen Salze. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.2949 g Sbst.: 0.1539 g BaSO₄.

C₂₁H₂₂N₂O₃.H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 21.88. Gef. H₂SO₄ 21.91.

Das Pikrat bildet gelbe, längliche Tafeln. Schmp. 208° unter Zersetzung.

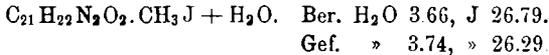
0.1344 g Sbst.: 15.4 ccm N (26°, 729.5 mm).

C₂₁H₂₂N₂O₃.C₆H₂(NO₂)₃OH Ber. N 12.00. Gef. N 12.12.

Ebenso wenig wie die übrigen bekannten Aminoxyde liefert das Strychninoxid ein Jodmethylat. Durch Einwirkung von Jodmethylat auf das Oxyd bei 100° erhielten wir nur Strychninjodmethylat.

Dasselbe krystallisierte aus warmem Wasser in farblosen, 1 Mol. Wasser enthaltenden Blättchen und schmolz bei 301°.

0.2942 g lufttrockne Sbst. verlor bei 110° 0.0110 g. — 0.2822 g entwässerte Sbst.: 0.1372 g AgJ.



Nach Versuchen, die Hr. Dr. A. Babel an Fröschen und Meerschweinchen anstellte, bewirkt die subcutane Einspritzung des Strychninoxids oder seines Chlorhydrats ähnliche Erscheinungen wie die des Strychnins, doch mit dem Unterschiede, dass die krampferregende Wirkung ziemlich abgeschwächt ist, während die paralyisierende Wirkung intensiver hervortritt. Die Giftigkeit ist erheblich kleiner als die des Strychnins. Die letale Dosis beträgt, auf 100 g Körpergewicht berechnet:

beim Frosch 0.016—0.020 g,
beim Meerschweinchen 0.006—0.0072 g.

Aus der Existenz des Strychninoxids kann man denselben Schluss für die Constitution des Strychnins ziehen, wie es kürzlich Freund¹⁾ für diejenige des Cevins, des Spaltungsproductes des Cevadins, gethan hat. Es haben sich nämlich bis jetzt nur diejenigen tertiären Basen (Trialkylamine, *N*-Alkylpiperidine, Dimethylanilin, Tropin, Nicotin) in Aminoxyde überführen lassen, bei denen der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Man darf also annehmen, dass diese Bedingung auch beim basischen Stickstoff des Strychnins erfüllt ist. Da man nun weiss, dass kein Alkylrest an diesem Stickstoff hängt, so wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass derselbe gleichzeitig zwei Ringsystemen angehört, wie man es heute für mehrere andere Alkaloide (Cinchonin, Berberin, Corydalin) annimmt. Es muss hervorgehoben werden, dass Tafel²⁾ durch andere Betrachtungen zu demselben Schluss gekommen ist.

In ähnlicher Weise wie Pinner und Wolfenstein³⁾ aus dem Nicotinoxyd durch Wasserentziehung zum Dehydronicotin gelangt sind, haben wir versucht, das Strychninoxyd in ein Dehydrostrychnin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, zu verwandeln. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, Zinkchlorid oder Essigsäureanhydrid haben wir einen Körper erhalten, der sich von Strychnin und Strychninoxyd durch seine schwach basischen Eigenschaften unterscheidet. Wir beabsichtigen, denselben näher zu studiren.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1946 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 301, 234 [1898].

³⁾ Diese Berichte 25, 1428 [1892].

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass Brucin mit Wasserstoff-superoxyd ebenfalls ein schön krystallisiertes Oxyd giebt, mit dessen Untersuchung der Eine von uns auch beschäftigt ist.

Bei einem Theile der vorliegenden Versuche hat uns Hr. Dr. H. Ernst in sehr dankenswerther Weise unterstützt.

Genf, Pharm.-chem. Laboratorium der Universität.

493. A. Bacovescu und Amé Pictet: Ueber Isostrychnin.

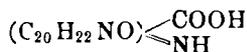
(Eingeg. am 17. Juli 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Im Jahre 1879 untersuchten Gal und Etard¹⁾ die Einwirkung von Barytwasser auf Strychnin und erhielten dabei zwei »Hydrate« des Alkaloides:

das Dihydrostrychnin, $C_{21}H_{26}N_2O_4$ ($C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$) und
das Trihydrostrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_5$ ($C_{21}H_{22}N_2O_2 + 3H_2O$).

Zwölf Jahre später nahm Tafel²⁾ das Studium dieser Reaction wieder auf, konnte aber nur die erste der beiden genannten Verbindungen finden. Er bestätigte für den über Schwefelsäure getrockneten Körper die von Gal und Etard ermittelte Zusammensetzung, bemerkte jedoch, dass er bei 135° ein Molekül Krystallwasser verliert, dass ihm also die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3 + H_2O$ zukommen muss. Somit erschien die Substanz als ein Isomeres des Strychnols, welches Loebisch und Schoop³⁾ durch Behandeln des Strychnins mit alcoholischem Natron erhalten hatten.

Bei der näheren Untersuchung dieser Körper erkannte Tafel weiter, dass Strychnol und Dihydrostrychnin Imidosäuren sind, und unter einander die grösste Analogie zeigen, sodass beide durch dieselbe Formel



auszudrücken sind. Die Ursache der Isomerie, die nicht weiter aufgeklärt wurde, liegt also in der Structur der in Klammern gesetzten Gruppe.

¹⁾ Bull. Soc. chim. [2] 31, 98 [1879].

²⁾ Ann. d. Chem. 264, 33 [1891].

³⁾ Monatsh. für Chem. 7, 83 [1886].