

Interessant ist die Tatsache, daß vom Cyclohepten-ozonid 4 g beim Kochen mit Wasser über 4 Stunden bis zur Lösung gebrauchen, während 10 g Cyclopenten-ozonid bereits innerhalb 2 Stunden vollständig zersetzt werden.

Die Spaltung des Cyclohepten-ozonids soll noch genauer verfolgt werden.

## 291. Hermann Leuchs: Zur Kenntnis der Strychnos-Alkaloide.

### I. Mitteilung: Oxydation des Brucins und Strychnins nach einer neuen Methode.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Mai 1908.)

Während bei den meisten Alkaloiden der oxydative Abbau wertvolle Aufschlüsse über ihre Konstitution gegeben hat, ist es beim Strychnin und Brucin bisher nicht gelungen, die Oxydation so zu leiten, daß faßbare einheitliche und krystallisierte Produkte in mehr als unbedeutender Menge entstanden. Abzusehen ist dabei natürlich von Substanzen, die bei einer sehr weitgehenden Zerstörung des Moleküls sich bilden. Deshalb ist auch keiner der wenigen Körper, die als Oxydationsprodukte von Strychnin und Brucin beschrieben worden sind, eingehend untersucht oder chemisch charakterisiert. Dies gilt besonders für eine krystallisierte Säure  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ , die Hanssen<sup>1)</sup> aus beiden Alkaloiden erhalten haben will und durch deren Gewinnung aus Brucin und Strychnin er für beide ein gemeinsames Radikal  $C_{15}H_{17}N_2O_2$  nachgewiesen zu haben glaubte. Da jedoch J. Tafel<sup>2)</sup> diese Säure, über deren Ausbeute nichts gesagt ist, nach Hanssens Vorschrift nicht darstellen konnte, ist ihre Existenz zweifelhaft.

Eine einzige Säure ist hier zu nennen, die allerdings kein reines Oxydationsprodukt, sondern gleichzeitig durch Nitrogruppen substituiert ist. Bei der Einwirkung von kochender 20-prozentiger Salpetersäure auf Strychnin hat J. Tafel<sup>3)</sup> die krystallisierte Säure  $C_{10}H_5N_3O_8$  erhalten, die zwei Nitro- und eine Carboxylgruppe enthält und die als Dinitrostrycholcarbonsäure bezeichnet worden ist. Die Mißerfolge bei der Oxydation der Alkaloide haben wohl ihre Ursache darin, daß diese wie die entstehenden Oxydationsprodukte zu empfindlich sind gegen oxydierende Agenzien.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **17**, 2849 [1884]; **18**, 777 und 1917 [1885]; **20**, 453 [1887].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **301**, 297; **304**, 36.    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **301**, 336.

Die von mir verwendete Methode besteht in der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung. Sie gestattet die Verarbeitung der freien Alkaloide und die Anwendung einer beliebig niedrigen Temperatur. Ferner ist es von Bedeutung, daß die entstandenen sauren Oxydationsprodukte in Form ihrer Kaliumsalze als unlöslich ausfallen und so der weiteren heftigen Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen werden.

Auf die Löslichkeit des Permanganats in Aceton hatte vor 7 Jahren Franz Sachs<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht, nachdem die Feststellung dieser Tatsache durch Péan de Saint-Gilles<sup>2)</sup> ziemlich unbeachtet geblieben war. Sachs<sup>1)</sup> hat auch von dieser Eigenschaft des Permanganats Gebrauch gemacht für seine Methode der oxydativen Darstellung von Anilen der Säurecyanide.

Ich habe auf dem angegebenen Weg aus Brucin und Strychnin in einer Ausbeute von 25%, die sich sicher noch steigern läßt, schön krystallisierte, sicher einheitliche Säuren erhalten. Durch eine etwas schwächere Oxydation gelang es, aus dem Brucin daneben eine zweite Säure in einer Menge von 5% zu gewinnen; und auch beim Strychnin wurde das Auftreten (Menge 1%) einer analog zusammengesetzten zweiten Säure beobachtet, die in gleicher Weise mit größerer Ausbeute darzustellen bisher wegen technischer Schwierigkeiten nicht möglich war.

Die Formel der ersten Säure aus Brucin, die Brucinonsäure genannt wurde, ergab sich zu  $C_{23}H_{24}O_8N_2$ , die der Strychninonsäure aus Strychnin zu  $C_{21}H_{20}O_6N_2$  und beide unterscheiden sich von der Formel des zugehörigen Alkaloids durch einen Mehrgehalt von  $O_4$  und ein Minus von  $H_2$ .

Der eingetretene Sauerstoff ist dazu verwendet worden, zwei Carboxylgruppen zu bilden, vermutlich unter Sprengung einer Kohlenstoffdoppelbindung  $\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ -C=C- \end{matrix}$ . Denn in den Säuren müssen zwei Carboxylgruppen vorhanden sein; die eine wird durch den basischen Stickstoff neutralisiert, während die andere den stark sauren Charakter der Verbindungen bedingt. Die Säuren geben deshalb auch zweierlei Ester: neutrale Monoester und basische Diester, welche mit Säuren Salze bilden.

Was den wegoxydierten Wasserstoff betrifft, so ist bei den Versuchsbedingungen wohl kaum eine andere Annahme zulässig als die, daß eine  $\begin{matrix} & H \\ & | \\ >C < \\ & | \\ & OH \end{matrix}$ -Gruppe in eine Ketogruppe umgewandelt worden

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 497 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [3] **55**, 374 [1858].

ist. Man weiß durch die Untersuchungen von J. Tafel<sup>1)</sup>, daß im Brucin und Strychnin ein Sauerstoffatom in Form einer Säureamidgruppe  $>N-CO$ , ferner im Brucin 2 Sauerstoffatome als Methoxye vorhanden sind. Aber es bleibt noch ein Sauerstoffatom, dessen Funktion unbekannt ist, und für das Tafel<sup>2)</sup> eine ätherartige Bindung als wahrscheinlich annahm. Dieses muß nach meiner Ansicht in Form einer sekundären Alkoholgruppe vorliegen und die durch Oxydation entstandenen Säuren müssen Ketosäuren sein, was auch die für sie gewählte Bezeichnung ausdrücken soll. Nun reagiert die bisher allein untersuchte Brucinonsäure in der Tat mit Natriumamalgam, mit Hydroxylamin und mit Semicarbazid, und das weitere Studium der so erhaltenen Produkte wird die Frage nach der Anwesenheit der Ketongruppe entscheiden.

Die Formeln der in geringerer Menge isolierten Säuren unterscheiden sich höchst wahrscheinlich von denen der eben besprochenen durch ein Mehr von  $H_2$ ; sie sind zu  $C_{23}H_{26}O_8N_2$  und  $C_{21}H_{22}O_8N_2$  angenommen und die Säuren sind deshalb Dihydro-brucinonsäure und Dihydro-strychninonsäure genannt worden. Auch sie müssen 2 Carboxyle enthalten, aber sie dürften an Stelle der Ketongruppe noch die Alkoholgruppe besitzen. Ihre Entstehung bei gemäßigter und ihr Verschwinden bei weiter gehender Oxydation deutet darauf hin. Die gegenseitigen Beziehungen der beiden Arten Säuren werden sich durch ihre oxydative und reduktive Überführung in einander feststellen lassen.

Schließlich möchte ich hervorheben, daß sich das bisher schon vielfach beobachtete analoge Verhalten von Brucin und Strychnin auch bei der Oxydation gezeigt hat.

Die weitere Ausarbeitung der Oxydationsmethode und ihre Anwendung auf Umwandlungsprodukte der Strychnols-Alkaloide behalte ich mir vor.

### Oxydation des Brucins.

Anordnung I. In eine Lösung von 20 g wasserfreiem Brucin in 500 ccm Aceton, welche durch eine Kältemischung auf 0° abgekühlt worden war und während der Reaktion auf dieser Temperatur erhalten wurde, trug ich in 3 Portionen im Laufe einer Stunde 27 g feingepulvertes Kaliumpermanganat ein. Diese Menge entspricht 10 Äquivalenten Sauerstoff. Die Reaktion verlief ziemlich rasch und unter Wärmeentwicklung; sie hatte bald die Abscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlages zur Folge, der aus Mangandioxyd und

<sup>1)</sup> Vergl. J. Schmidt, die Alkaloidchemie.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **301**, 293.

den Kaliumsalzen organischer Säuren bestand. Als auch die Farbe des zuletzt zugefügten Permanganats verschwunden war, wurde der Niederschlag auf der Nutsche filtriert, mit Aceton nachgewaschen und trocken gesaugt. Die klare Acetonmutterlauge wurde verdampft; der Rückstand bestand aus einer geringen Menge unverändertem Alkaloid (gewöhnlich  $\frac{1}{2}$ —1 g). Das abdestillierte Aceton fand bei einer neuen Operation Verwendung.

Der Niederschlag wurde zur Extraktion der Kaliumsalze in einer Pulverflasche mit 300 ccm Wasser durchgeschüttelt, wobei durch Glasperlen für seine feine Verteilung gesorgt wurde.

Nach dem Absaugen und Auswaschen des Manganschlammes schüttelte ich die alkalisch reagierende Lösung 2—3-mal mit Chloroform aus, das neben anderen Körpern auch unverändertes Brucin (etwa 1—2 g) aufnahm. Dann wurde zur alkalischen Flüssigkeit eine dem angewandten Permanganat äquivalente Säuremenge zugefügt und die in Freiheit gesetzten, zum kleinsten Teil schwer löslichen und ölig ausgefallenen Säuren der wäßrigen Schicht durch viermalige Extraktion mit Chloroform entzogen. Die Chloroformlösung wurde ohne vorherige Trocknung verdampft. Der amorphe, bräunlich gefärbte Rückstand löste sich in heißem Wasser auf und fiel in der Kälte in schmieriger Form wieder aus, und ebenso verhielt er sich beim Lösen in Essigester. Als ich aber beide Mittel gleichzeitig verwendete, schieden sich fast farblose Krystalle in reichlicher Menge ab, während die braune Verunreinigung hauptsächlich in den Essigester gegangen war. Die Ausbeuten an dieser schön krystallisierten Säure betragen bei verschiedenen Versuchen 4—4.6 g, das sind 20—23% des verwendeten Brucins; bei Berücksichtigung des zurückgewonnenen Alkaloids, dessen Menge nicht genau zu bestimmen ist, und desjenigen, das sicher noch vom Mangandioxyd zurückgehalten wird, erhöht sich die Ausbeute um mehrere Prozente.

Die isolierte Säure vom Schmp. 175° wird unten unter dem Namen Brucinonsäure eingehend beschrieben.

Anordnung II. Bei diesen Versuchen waren die Bedingungen der Oxydation die gleichen, bis auf die verringerte Menge des Permanganats. Sie war 13.5 g auf 20 g Brucin oder gleich 5 Äquivalenten Sauerstoff. Die Acetonmutterlauge enthielt in diesen Fällen etwas mehr unverändertes Brucin neben einer geringen Menge kolloidalen Mangandioxyds, ebenso auch der Chloroformauszug der alkalischen Lösung. Ein wesentlicher Unterschied zeigte sich aber, als die angesäuerte Lösung mit Chloroform extrahiert wurde. Dieses nahm nämlich eine im auffallenden Licht blauviolette, im durchfallenden rotviolette Färbung an; auch war bald die Abscheidung eines festen, farb-

losen Körpers zu beobachten, der schließlich an der Trennungsfläche eine Emulsion bildete und dadurch die Extraktion erschwerte. Die vereinigten Chloroformauszüge blieben über Nacht stehen, ebenso wie die wäßrige Schicht, dann wurde der in beiden befindliche Niederschlag abfiltriert. Die Menge dieser Säure war 0.8—1 g. Sie ist durchaus verschieden von der Brucinonsäure und ist später unter der Bezeichnung Dihydro-brucinonsäure beschrieben.

Aus der Chloroformlösung konnten noch 1.5—2 g der Säure vom Schmp. 175° isoliert werden in der gleichen Weise wie oben. Ich erhielt sie jedoch erst weiß, als eine graublau Färbung durch längeres Kochen mit Tierkohle entfernt war. Dies scheint starke Verluste zu bringen, und deshalb ist vielleicht die Menge der Säure größer.

Bei ihrer Isolierung ging der Farbstoff größtenteils mit violetter Farbe in den Essigester, in reiner oder gar krystallisierter Form habe ich ihn daraus noch nicht erhalten können.

Die Dihydrosäure wurde übrigens auch bei der Anordnung I bisweilen in geringer Menge erhalten. War sie vorhanden, so war es nicht möglich, die Chloroformlösung zu filtrieren.

#### Brucinonsäure, $C_{23}H_{24}O_8N_2$ .

Diese bei der Oxydation des Brucins in überwiegender Menge oder auch ausschließlich erhaltene Säure wurde für die Analyse aus kochendem Wasser, wovon ungefähr 100 Teile erforderlich waren, umkrystallisiert. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° waren etwa  $\frac{9}{10}$  der Säure in farblosen, kleinen Prismen ausgefallen, die beim Trocknen an der Luft nur langsam konstantes Gewicht annahmen. Dies ist wohl auf Verwittern der Krystalle zurückzuführen, und in der Tat entspricht die Wassermenge, welche dann bei 105° abgegeben wurde, keinem bestimmten, molekularen Verhältnis.

0.4292 g Sbst.: 0.0256 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{24}O_8N_2 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  7.30.

$C_{23}H_{24}O_8N_2 + 1H_2O$ . » » 3.80.

Gef. » 5.97.

0.1712 g trockne Sbst.: 0.3806 g  $CO_2$ , 0.079 g  $H_2O$ . — 0.1612 g trockne Sbst.: 0.3564 g  $CO_2$ , 0.0775 g  $H_2O$ . — 0.1716 g trockne Sbst.: 9.4 cem N (15°, 770 mm).

$C_{23}H_{24}O_8N_2$ . Ber. C 60.53, H 5.26, N 6.15.

Gef. » 60.63, 60.30, » 5.13, 5.34, » 6.47.

$C_{23}H_{22}O_8N_2$ . C 60.79, H 4.85, N 6.18.

Die Säure braucht zur Lösung fast genau 1 Äquivalent  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, und sie läßt sich als einbasische Säure titrieren, wenn man Phenolphthalein oder Lackmus als Indicator nimmt. Mit Methylorange gibt sie keinen ausgeprägten Farbenumschlag:

0.8059 g trockne Sbst. neutralisierten 6.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, berechnet sind gleichfalls 6.7 ccm.

Für die Bestimmung der optischen Aktivität wurde die Säure in der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst. Diese Lösung drehte Licht der D-Linie bei  $20^\circ$  im 1-dm-Rohr nach links:

0.234 g trockne Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 5.53 g; Prozentgehalt 4.23; Drehung  $-2.05^\circ$ .

0.3 g trockne Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 6.96 g; Prozentgehalt 4.31; Drehung  $-2.05^\circ$ .

0.296 g trockne Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 6.923 g; Prozentgehalt 4.27; Drehung  $-2.07^\circ$ .

Mithin ist annähernd  $\alpha_D^{20} =$  I.  $-48.5^\circ$ , II.  $-47.6^\circ$ , III.  $-48.5^\circ$ .

Die wasserhaltige Brucinonsäure schmilzt unscharf bei  $175-180^\circ$  (korr.  $178-183^\circ$ ); die getrocknete oder aus Alkohol krystallisierte sintert schwach von  $225^\circ$  an, färbt sich gelblich und schmilzt gegen  $260^\circ$  (korr.  $266^\circ$ ) unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Auch aus Eisessig krystallisiert, schmilzt sie gegen  $260^\circ$ . Die Säure löst sich auch in Natriumcarbonat leicht, aber nicht in verdünnten Säuren. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt sie dieselbe rote Lösung wie das Brucin selbst.

Die krystallisierte Säure ist kaum löslich in Petroläther, sehr wenig in Äther, Toluol, Benzol, ziemlich schwer in Essigester, ziemlich leicht in Aceton, Chloroform und Eisessig. In heißem Alkohol löst sie sich etwa im Verhältnis 1:100 und krystallisiert in der Kälte in kleinen Prismen, welche Krystallalkohol zu enthalten scheinen, der beim Trocknen an der Luft allerdings teilweise weggeht.

0.1858 g lufttr. Sbst. verloren bei  $105^\circ$  0.0106 g Alkohol (?).

$C_{23}H_{24}O_4N_2 + C_2H_6O$ . Ber.  $C_2H_6O$  9.16. Gef.  $C_2H_6O$  7.8.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Säure bitteren Geschmack hat und völlig ungiftig ist.

Die Lösung der Säure in  $\frac{1}{10}$ -n. Natroulauge gibt Niederschläge mit Kupfersulfat, Eisenchlorid, Silbernitrat und Bleiacetat, nicht aber mit Barium- und Quecksilberchlorid. Von diesen Salzen krystallisiert das Bleisalz aus heißem Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen.

#### Brucinonsäure-monäthylester.

3 g krystallisierte, gepulverte Brucinonsäure wurden mit 60 ccm 3-prozentiger alkoholischer Salzsäure übergossen und aufgeköcht. Ehe die Substanz noch völlig in Lösung gegangen war, schieden sich schon die Krystalle des neuen Körpers ab. Seine Menge war 3.1 g nach kurzem Stehen in Eis. Er enthielt kein Chlor. Die Ausbeute verringerte sich, wenn man das Kochen länger fortsetzte, und es konnte

dann aus der Mutterlauge durch Eindampfen ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher, salzsäurehaltiger Sirup gewonnen werden, der mit Platinchlorid einen schwer löslichen Niederschlag gab, und der wohl das Hydrochlorid des Brucinonsäurediäthylesters vorstellte.

Für die Analyse wurde der Ester aus 35 Volumteilen absolutem, heißem Alkohol umgelöst und an der Luft getrocknet.

0.562 g Sbst. bei 105°: 0.0461 g Alkohol(?).

$C_{25}H_{28}O_8N_2 + C_2H_6O$ . Ber.  $C_2H_6O$  8.68. Gef.  $C_2H_6O$  8.20.

0.1700 g Sbst.: 0.3842 g  $CO_2$ , 0.0907 g  $H_2O$ .

$C_{25}H_{28}O_8N_2$ . Ber. C 61.98, H 5.79.

Gef. » 61.64, » 5.93.

Der Ester ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton, ziemlich leicht in der Hitze in Benzol, Eisessig, Essigester und auch in Wasser. Er wird nicht von Natriumcarbonat und Lauge in der Kälte gelöst.

Der Ester krystallisiert aus Alkohol in schief abgeschnittenen Prismen, welche bei 130—132° unter Dampfentwicklung schmelzen (auch nach dem Trocknen ist der Schmelzpunkt bei 132°), aus Benzol in sechsseitigen Tafeln. Die aus Eisessig abgeschiedene Substanz hat den Schmp. 161—163°.

#### Dihydro-brucinonsäure, $C_{23}H_{26}O_8N_2$ .

Die Dihydrosäure läßt sich am besten aus heißem Eisessig (aus 120 Teilen) umkrystallisieren.

Ein so gereinigtes Präparat diente zur Analyse. Bei 105° verlor es nichts an Gewicht:

0.1714 g Sbst.: 0.3787 g  $CO_2$ , 0.0831 g  $H_2O$ . — 0.1660 g Sbst.: 0.3657 g  $CO_2$ , 0.0837 g  $H_2O$ . — 0.1672 g Sbst.: 0.3674 g  $CO_2$ , 0.0868 g  $H_2O$ . — 0.1865 g Sbst.: 9.4 ccm N (16°, 774 mm).

$C_{23}H_{26}O_8N_2$ . Ber. C 60.27, H 5.69, N 6.11.

$C_{23}H_{24}O_8N_2$ . » » 60.53, » 5.26, » 6.15.

Gef. » 60.25, 60.08, 59.93, » 5.39, 5.60, 5.77, » 5.96.

$C_{46}H_{50}O_{16}N_4$ . Ber. » 60.39, » 5.48.

0.2915 g der Säure brauchten zur Lösung 6.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, während für 1 Äquivalent 6.4 ccm berechnet sind, und für die Titration mit Phenolphthalein oder Lackmus als Indicator waren 6.7 ccm nötig.

Die erste Tatsache schließt die verdoppelte Formel mit  $C_{46}$  aus, da hier Lösung schon bei 3.2 ccm erfolgt sein müßte. Aus dem Ergebnis der Analyse konnte man den Schluß ziehen, daß die Säure die inaktive Form der Brucinonsäure sei, und die optische Untersuchung schien ihn zu bestätigen. Denn die Säure, gelöst in  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge (Proz.-Gehalt 4.3), drehte im 1-dcm-Rohr Licht der D-Linie überhaupt nicht. Als man aber die Konzentration verringerte

durch Zusatz von Natronlauge — Wasser hätte wohl das gleiche bewirkt —, war bei einer Konzentration von etwa 2.7 % eine Rechtsdrehung von  $0.17^\circ (\pm 0.03^\circ)$  zu beobachten, der  $\alpha_D = +6.3^\circ$  entspricht. Umgekehrt rief die Vergrößerung der Konzentration Linksdrehung des polarisierten Lichtes hervor.

I. 0.917 g Sbst., gelöst in der berechneten Menge *n*-NaOH und H<sub>2</sub>O, Gewicht der Lösung 5.14 g, Proz.-Gehalt 17.8, drehten im 1-dcm-Rohr —  $2.59^\circ$ .

$$\alpha_D^{20} = \text{etwa } -14.6^\circ.$$

II. 0.783 g Sbst., 4.87 g Lösung, 16.1 Proz.-Gehalt, Drehung —  $2.38^\circ$ .

$$\alpha_D^{20} = \text{etwa } -14.8^\circ.$$

Die Dihydrosäure löst sich auch in Natriumcarbonat, in verdünnten Säuren jedoch nicht. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt sie eine rotgelbe Lösung. Sie schmeckt bitter. Die Säure beginnt gegen  $300^\circ$  sich gelb zu färben und schmilzt gegen  $315^\circ$  (korr.) unter Zersetzung. Sie ist in Wasser und den meisten organischen Mitteln äußerst schwer löslich. In geringer Menge wird sie von heißem Alkohol aufgenommen und krystallisiert daraus beim Konzentrieren in winzigen, kurzen Prismen. Aus heißem Eisessig scheidet sie sich in Form mikroskopischer Nadeln ab. Von ihren schwer löslichen Salzen krystallisiert das Kupfersalz gut in kleinen Prismen.

### Oxydation des Strychnins.

Die Oxydation dieses Alkaloids wird erschwert durch seine geringe Löslichkeit in Aceton. Die Versuche wurden deshalb bisher nur bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt und zwar in dieser Weise:

20 g feingepulvertes Strychnin wurden in einer Stüpselflasche mit 800 ccm Aceton übergossen und auf der Maschine geschüttelt. Dazu fügte man in 4 Portionen und in Zwischenräumen von 2 Stdn. im ganzen 29 g gepulvertes Kaliumpermanganat ( $9 \frac{0}{2}$ ). Als die Reaktion zu Ende war, wurde der Niederschlag von Braunstein, Kaliumsalzen und unverändertem Strychnin abgesaugt und getrocknet. Die Acetonlösung enthielt etwa 1 g Strychnin. Der Niederschlag wurde wieder in einer Pulverflasche nach Zufügung von Glasperlen mit Wasser zur Extraktion der Kaliumsalze durchgeschüttelt. Der abfiltrierte Manganschlamm enthielt beträchtliche Mengen unveränderten Alkaloids, denn durch Extraktion mit Chloroform konnten daraus 4 g isoliert werden. Eine weitere Menge (1 g) wurde durch Ausschütteln der alkalischen Lösung erhalten.

Zur Gewinnung der sauren Oxydationsprodukte wurde der alkalischen Lösung das Äquivalent verdünnte Salzsäure zugesetzt und das ausgeschiedene Öl sofort in Chloroform aufgenommen. Gewöhnlich blieb nach wiederholtem Ausschütteln eine braune unlösliche Schmiere



in der Flüssigkeit suspendiert, die, wenn sie sich zusammenballte, und wenn die Extraktion nicht gleich vorgenommen worden war, noch beträchtliche Mengen der in Chloroform löslichen Säuren einschloß. Deshalb löste man sie praktisch noch einmal in Natronlauge, säuerte an und extrahierte wieder. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden verdampft, und es blieb ein grünlich gefärbter, krystallinischer Rückstand, den ich schön krystallisiert erhielt, als ich ihn aus heißem Wasser umlöste. Die ersten Teile der Lösung mußten noch mit Tierkohle behandelt werden, während aus den weiteren beim Abkühlen direkt farblose Prismen der Säure ausfielen. Die Ausbeute daran betrug bei verschiedenen Versuchen 3.7 g, das sind 15—18 % des angewendeten Strychnins, und unter Berücksichtigung der unveränderten Base mindestens 22—26 %.

Auch hier ließ sich eine zweite Säure isolieren, allerdings nur in sehr geringer Menge. Dies ist nicht wunderlich, denn die Oxydation des Strychnins entsprach in den Bedingungen mehr der Anordnung I bei der Oxydation des Brucins, und bei dieser wurde die zweite Säure auch nur in sehr geringer Menge oder gar nicht isoliert.

Die zweite Säure aus Strychnin blieb beim Auflösen der Säure I als in Wasser fast unlöslicher, feiner, an den Wänden des Kolbens hochkriechender Niederschlag zurück. Man muß deshalb die Menge des kochenden Wassers zur Lösung der Säure I richtig wählen, die davon 160—170 Tle. verlangt. Erhalten wurden 0.15—0.2 g der Säure II.

Die Säuren werden als Strychninon- und Dihydro-strychninonsäure beschrieben.

#### Strychninonsäure, $C_{21}H_{20}O_6N_2$ .

Für die Analyse wurde die Säure noch einmal aus 170 Tln. heißem Wasser umgelöst. Sie schied sich daraus in Form schiefer abgeschnittener Prismen ab, die an der Luft getrocknet wurden.

0.8657 g Subst. bei 105°: 0.0751 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{20}O_6N_2 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  8.33. Gef.  $H_2O$  8.67.

0.1802-g tr. Subst.: 0.42 g  $CO_2$ , 0.0784 g  $H_2O$ . — 0.142 g tr. Subst.: 0.33 g  $CO_2$ , 0.0665 g  $H_2O$ . — 0.1644 g tr. Subst.: 9.9 ccm N (17°, 776 mm).

$C_{21}H_{20}O_6N_2$ . Ber. C 63.64, H 5.06, N 7.07.

Gef. » 63.57, 63.38, » 4.84, 5.21, » 7.16.

Die Säure löst sich in der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge: 0.286 g tr. Subst. brauchten 7.3 ccm; berechnet sind 7.2 ccm. Dieses eine Äquivalent genügt auch, um die Säure zu neutralisieren. Ein Tropfen Überschuß färbte die mit Phenolphthalein versetzte Lösung rot.

Für die optische Untersuchung war die Säure in der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst. 0.286 g tr. Sbst., 7.874 g Lösung, 3.63 Proz.-Gehalt, Drehung im 1-dcm-Rohr  $-1.57^\circ$ ; mithin

$$\alpha_D^{20} = -43.3^\circ \text{ (ca.)}.$$

Die Säure ist nicht löslich in Petroläther und Äther, ziemlich in Chloroform, leicht in Eisessig; in Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton löst sie sich in der Kälte zuerst ziemlich leicht, fällt aber nach einiger Zeit oder beim Kochen in einer schwer löslichen (wasserfreien?) Form wieder aus. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $259-261^\circ$  (korr.  $265-267^\circ$ ) unter Zersetzung. Die wasserhaltige sintert vorher, von  $235^\circ$  an und färbt sich gelb. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Strychninonsäure nicht, mit konzentrierter Salpetersäure gibt sie eine schwach gelbe Lösung.

Sie schmeckt bitter und ist nicht giftig.

Dihydro-strychninonsäure,  $C_{21}H_{22}O_6N_2$ .

Wegen der geringen Löslichkeit der Säure wurde sie durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure gereinigt. Sie krystallisierte so in farblosen, winzigen, rechteckigen Tafeln. Für die Analyse wurde sie über Schwefelsäure und dann bei  $105^\circ$  getrocknet.

0.1612 g Sbst.: 0.3755 g  $CO_2$ , 0.0807 g  $H_2O$ . — 0.2161 g Sbst.: 12.8 ccm N ( $17^\circ$ , 762 mm).

$C_{21}H_{20}O_6N_2$ . Ber. C 63.64, H 5.06, N 7.07.

$C_{21}H_{22}O_6N_2$ . Ber. C 63.32, H 5.53, N 7.05.

Gef. » 63.53, » 5.57, » 6.88.

0.1800 g Sbst. verlangten zur Lösung und Neutralisation 4.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, berechnet sind 4.55 ccm. Diese Lösung, deren Prozentgehalt 3.5 war, drehte im 1-dcm-Rohr gelbes Licht  $0.15^\circ$  ( $\pm 0.03^\circ$ ) nach rechts. Demnach ist annähernd

$$\alpha_D^{20} = +4.3^\circ.$$

Die Säure ist in den meisten organischen Mitteln äußerst schwer, in heißem Eisessig nur schwer löslich. Ihr Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt gegen  $315^\circ$  (korr.), aber schon von  $300^\circ$  an sintert sie und färbt sich braun.