

0.1537 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1046 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 763 mm).

(C₉H₁₁O₂N₃)₂.HNO₃ (449.26). Ber. C 48.08, H 5.16, N 21.83.
Gef. » 47.88, » 5.20, » 21.91.

Das salzsaure Salz krystallisiert in kleinen, viereckigen Körnern. Es bräunt sich gegen 250° und schmilzt unter Zersetzung gegen 255—258° (korr.). Zur Analyse wurde aus etwa der 45-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1375 g Sbst.: 0.2571 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 21.7 ccm N (16°, 757 mm). — 0.2016 g Sbst.: 0.0675 g AgCl (nach Carius).

(C₉H₁₁O₂N₃)₂.HCl (422.70). Ber. C 51.10, H 5.48, N 19.89, Cl 8.38.
Gef. » 51.00, » 5.32, » 20.00, » 8.29.

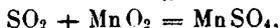
686. Hermann Leuchs und Wilhelm Schneider: Über ein neues Verfahren der Darstellung von Sulfosäuren. II. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 7. Dezember 1908; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. H. Leuchs.)

Gewisse Beobachtungen, die wir bei der Oxydation des Strychnins nach der Permanganat-Aceton-Methode¹⁾ gemacht hatten, veranlaßten uns, das Verhalten dieses Alkaloids gegen schweflige Säure und Braunstein zu untersuchen. Die schweflige Säure bildet wie andere Säuren mit Strychnin ein schön krystallisiertes, ziemlich schwer lösliches Salz, aus dem auch nach längerem Kochen unter Durchleiten von Schwefeldioxyd die Base unverändert wieder abgeschieden werden kann, und das sich ebenso wenig durch Erwärmen mit Bisulfidlösung verändert. Ganz anders verhält sich aber das Salz, wenn man die Behandlung mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Braunstein in der Kälte oder wegen der größeren Löslichkeit des Salzes besser in der Wärme vornimmt. Sobald der größte Teil des Mangandioxyds verschwunden ist, scheiden sich schon aus der heißen Flüssigkeit farblose Nadeln ab, die von den Krystallen des Strychninsulfits verschieden sind. Die Substanz hat den Charakter einer Säure, und durch die Analyse haben wir festgestellt, daß sie eine Strychnin-monosulfosäure ist.

Man weiß, daß Schwefeldioxyd und Braunstein in Wasser nicht einfach nach der folgenden Gleichung mit einander reagieren:



¹⁾ H. Leuchs, diese Berichte 41, 1711 [1908].

sondern daß gleichzeitig Mangandithionat sich bildet, indem aus 2 Molekülen der schwefligen Säure in der unsymmetrischen Form $O_2 \equiv S \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ die beiden direkt am Schwefelatom haftenden Wasserstoffatome weg-oxydiert werden:



Ein analoger Vorgang kann nun offenbar auch zwischen einem Molekül schwefliger Säure und einem Molekül einer organischen Substanz stattfinden, falls diese leicht aboxydierbaren Wasserstoff enthält. Nach der Gleichung:



muß dann eine Sulfosäure des organischen Körpers entstehen.

Dies ist beim Strychnin tatsächlich der Fall, ebenso beim Nitrostrychnin, und wie der eine von uns zusammen mit Hrn. Dr. W. Geiger festgestellt hat, geht die Reaktion in ähnlich glatter Weise auch beim Brucin vor sich. Über die Brucin- und Nitrostrychninsulfosäure soll später Näheres mitgeteilt werden.

Strychnin-sulfosäuren sind auf dem gewöhnlichen Weg durch Einwirkung konzentrierter oder Anhydrid enthaltender Schwefelsäure kaum zu erhalten, da das Alkaloid dabei noch in anderer Weise verändert wird. Deshalb dürften die von C. Stöhr¹⁾, von F. Löbisch und P. Schoop²⁾, von Guareschi³⁾ als Sulfosäuren des Strychnins beschriebenen, so gewonnenen Substanzen kaum solche sein. Daß sie unreine Gemenge vorstellten, geht hervor aus ihrer amorphen Beschaffenheit und der ihrer Salze, daß sie überhaupt nichts von der hier beschriebenen Strychninsulfosäure enthielten, aus dem Fehlen der Strychninreaktion mit Schwefelsäure und Bichromat, welche die reine Sulfosäure sehr schön gibt. Es muß ferner hervorgehoben werden, daß die Sulfosäure überhaupt keine beständigen Salze liefert, während die erwähnten Produkte hauptsächlich in Form von Salzen isoliert und analysiert worden sind.

Strychnin-sulfosäure, $C_{11}H_{22}O_5N_2S$.

2 g fein gepulvertes Strychnin wurden in 160 ccm Wasser eingetragen, die Mischung wurde auf 50° erwärmt, dann durch Einleiten von Schwefeldioxyd die Base gelöst. Dazu fügte man 14 g gepulverten Braunstein und leitete unter Umschütteln weiter schweflige Säure durch, bis nach etwa 5 Minuten das feine Pulver des Mangandioxyds verschwunden war. Die Temperatur stieg um 20°, aber trotzdem hatte

¹⁾ Diese Berichte 18, 3429 [1885]. ²⁾ Monatshefte f. Chem. 6, 357 [1885].

³⁾ Gazzetta Chim. Ital. 17, 109.

sich schon ein Niederschlag farbloser Nadeln gebildet. Man kühlte in Eis und schlämmte die Krystalle von unverändertem Braunstein und Gangart (5 g) ab. Ihre Menge war bei verschiedenen Versuchen 1.3—1.5 g. Der Verbleib des übrigen Strychnins ist noch nicht aufgeklärt; jedenfalls reagiert die Mutterlauge nicht mehr mit Schwefeldioxyd und Braunstein. Arbeitet man ohne vorherige Erwärmung der Flüssigkeit, so enthält der Niederschlag noch schwefligsaures Strychnin, das an seiner Krystallform, quadratischen kleinen Tafeln, leicht zu erkennen ist. Man kann ihn davon befreien, indem man seine alkalische Lösung mit Chloroform ausschüttelt.

Die Krystalle wurden für die Analyse zweimal aus 170 Teilen heißem Wasser umgelöst. Sie schieden sich fast völlig wieder ab. Lufttrocken enthalten sie eine nicht immer ganz konstante Menge Krystallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure oder bei 105° weggeht. Die getrocknete Säure ist sehr hygroskopisch. Dadurch und durch die schwere Verbrennlichkeit der Substanz erklärt sich wohl der etwas zu niedrige Wert für Kohlenstoff.

0.4772 g Subst. verloren: 0.0698 g H₂O; 0.3034 g Subst.: 0.0442 g H₂O.

C₂₁H₃₃O₅N₂S + 4H₂O. Ber. H₂O 14.84. Gef. H₂O 14.63, 14.57.

0.1185 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 7.1 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1507 g Sbst.: 9 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1352 g Sbst.: 0.0733 g BaSO₄.

C₂₁H₃₃O₅N₂S (414). Ber. C 60.87, H 5.31, N 6.80, S 7.73.
Gef. » 60.25, 60.29, » 5.74, 5.58, » 6.88, 6.83, » 7.44.

Die Säure schmilzt bei 350—360° unter Zersetzung. In organischen Mitteln ist sie sehr schwer oder nicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert sie in Prismen. Sie löst sich in der Hitze in etwa 30 Teilen 50-prozentiger Essigsäure und krystallisiert in dünnen Prismen aus, die nur 9.5% Wasser enthalten. Ein wasserärmeres Hydrat bildet sich auch, wenn man die Säure längere Zeit unter Wasser kocht. Es entstehen massive, klare Prismen mit dachförmigen Enden. Beim Abkühlen werden sie undurchsichtig, bekommen Längsriefen und zerfallen in die langen Nadeln, die man gewöhnlich erhält.

Die Sulfosäure löst sich nicht in 20-prozentiger Salzsäure, leicht aber in überschüssiger Soda und Lauge. Sie wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

0.2402 g getrocknete Sbst. neutralisierten in der Wärme 5.55 ccm ¹/₁₀-Natronlauge; berechnet sind 5.8 ccm. Beim Versetzen dieser heißen, neutralen Lösung mit Schwermetallsalzen fiel ein Gemenge von Oxyd und freier Sulfosäure aus. Aus der Natriumsalzlösung krystallisierte auch beim Abkühlen die freie Säure wieder aus, und das Phenolphthalein zeigte durch seine Färbung freies Alkali an. Für die Be-

stimmung der optischen Aktivität wurde deshalb die Substanz in 2 Mol. $\frac{2}{10}$ -Natronlauge gelöst:

0.1990 g Sbst.: in 9.6 ccm $\frac{2}{10}$ -NaOH; Gesamtgew. der Lösung 9.75 g, Proz.-Geh. 2.04; spez. Gew. 1.01; Drehung im 1-dcm-Rohr -4.8° , $\alpha_D^{20} = -233^\circ$.

Von den Reaktionen der Sulfoäure interessieren uns vor allem die mit Oxydationsmitteln, weil dieses einfache Derivat des Strychnins mit solchen in alkalischer oder neutraler Lösung in der Kälte behandelt werden kann.

687 Hugo Kauffmann: Über den Nitro-hydrochinon-dimethyläther und zur Theorie der Lösungen.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

1. Vor einiger Zeit konnte ich zeigen, daß die gelbe Farbe des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers von keiner Verunreinigung herrührt, sondern der Substanz zu eigen ist. Später veröffentlichte ich die Beobachtung, daß dieser Äther, obgleich konstitutiv unveränderlich, je nach der Natur der Lösungsmittel verschiedenfarbige Lösungen ergibt. Während bei dissoziierenden Medien, wie Wasser oder Alkohol, die gelbe Farbe hervortritt, verschwindet sie bei den anderen mehr oder weniger; so sind die Lösungen in Grenzkohlenwasserstoffen so gut wie farblos. Ich habe damals dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß zum Verständnis dieser Verhältnisse, die übrigens keine besonderen Eigentümlichkeiten des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers darstellen und sich bei vielen anderen Stoffen ebenso gut wiederfinden, es notwendig sei, auf die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz einzugehen ¹⁾.

Inzwischen hat Hantzsch diese Dinge im Sinne seiner Umlageungstheorie behandelt. Anfänglich bestritt er die gelbe Farbe. Als er sie später zugestand, verteidigte er die Vorstellung, das gewöhnliche gelbe Präparat sei gar nicht der echte Nitro-hydrochinon-dimethyläther; der letztere sei farblos und finde sich in den schwach oder nicht dissoziierenden Lösungsmitteln. Er erkennt selbst, daß diese Vorstellung nicht ohne die Annahme von Residual-Affinitäten durchführbar ²⁾ sei und gerät damit in eine ähnliche Bahn, wie ich sie eingeschlagen habe. Schon in meinem der Farbe gewidmeten Referate auf der Stuttgarter Naturforscherversammlung (1906) habe ich betont,

¹⁾ Diese Berichte 39, 4241 und 4242 [1906].

²⁾ Hantzsch und Staiger, diese Berichte 41, 1212 [1908].