

**396. Hermann Leuchs und Wilhelm Schneider:  
Über die Darstellung isomerer Strychninsulfosäuren.**

(V. Mitteilung über Strychnosalkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juli 1909.)

Bei der weiteren Verfolgung der Reaktion, die zwischen Braunstein, schwefliger Säure und Strychnin stattfindet und die, wie früher<sup>1)</sup> erkannt worden ist, das Strychnin zum größten Teil in eine Sulfosäure verwandelt, ist es uns nun gelungen, auch den Verbleib des Restes des Alkaloids aufzuklären. Dadurch, daß wir anstelle des ziemlich unreinen natürlichen Braunsteins gefälltes, nur etwas Kalihaltiges Mangansuperoxyd verwendeten und zugleich seine Menge sehr verminderten, wurde uns die Isolierung von zwei weiteren Säuren ermöglicht, von denen die eine ebenso wie die früher erhaltene Säure direkt aus der Reaktionsflüssigkeit auskristallisierte, während die zweite leichter lösliche erst nach Entfernung des Mangans und der Säuren des Schwefels gewonnen werden konnte.

Auch die beiden neuen Säuren sind nach der Analyse einiache Sulfosäuren des Strychnins, und ihr chemisches Verhalten, die Beständigkeit gegen verdünnte Alkalien, worin sie sich leicht lösen, und gegen Säuren ist damit im Einklang.

Die völlige Verschiedenheit der drei isomeren Säuren und ihre Reinheit ließ sich außer durch Krystallform und Löslichkeit in scharfer Weise durch die Bestimmung der optischen Aktivität, die bei allen ziemlich groß ist, feststellen. Und es fragt sich nun, in welcher Weise das Auftreten der isomeren Formen zu erklären ist.

Nach unserer Annahme beruht die gemeinschaftliche Oxydation des Strychnins und der schwefligen Säure darauf, daß ebenso wie diese so auch das Alkaloid leicht aboxydierbaren Wasserstoff enthält. Nun werden tatsächlich bei der Verwandlung des Strychnins in Strychninsäure durch die Wirkung des Permanganats zwei Wasserstoffatome entfernt, wie die Gegenüberstellung der beiden Formeln  $C_{21}H_{22}O_2N_2$  und  $C_{21}H_{20}O_6N_2$  zeigt. Es kann sich in diesem Falle nur handeln um Wasserstoff, der aus der Gruppierung  $CH_2 \cdot CH_2$  oder einer sehr ähnlichen eines partiell hydrierten Ringes austritt. Der Eintritt des Sulfosäurerestes aber an dieselbe Stelle kann das Auftreten von vier isomeren Säuren veranlassen, von denen je zwei von gleicher Struktur, aber verschiedener Konfiguration sein müssen. Denn der Rest  $CH_2 \cdot CH_2$  ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf beiden Seiten mit verschiedenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 4393 [1908].

Radikalen verknüpft. Da von diesen Resten sicher der eine optisch-aktiv ist, so können von den Isomeren auch nicht je zwei im Verhältnis optischer Antipoden zu einander stehen. Tatsächlich zeigen die isolierten Säuren qualitativ und quantitativ große Unterschiede im Drehungsvermögen und wir glauben bestimmt annehmen zu können, daß ihre Isomerie auf die dargelegten Ursachen zurückzuführen ist.

Wir haben bisher nur drei Säuren isolieren können und wenn die Entstehung von allen vier Isomeren auch nicht unumgänglich notwendig erscheint, so ist doch das Vorhandensein auch des vierten nicht völlig ausgeschlossen, da bei unseren Versuchen die Ausbeute nur 80—90% der theoretischen betrug. Es ist aber auch möglich, daß der Verlust durch das Auftreten von Disulfosäuren oder das Eintreten von Zersetzungen besonders bei der Isolierung bedingt wird.

#### Darstellung und Trennung der Strychninsulfosäuren.

20 g Strychnin löste man bei 40—50° in 1200 ccm Wasser durch Einleiten von Schwefeldioxyd und setzte dies nach dem Eintragen von 30 g gefälltem, etwas Kali enthaltenden Braunstein fort, bis das Superoxyd verschwunden war. Man kühlte auf 20° ab und saugte den Niederschlag von Nadeln sofort ab. Ihre Menge war 12.8 g. Durch Umfällen aus Sodalösung wurden 12.4 g in einheitlichen Krystallen erhalten (Säure I).

Die erste Mutterlauge blieb über Nacht bei 0° stehen. Nach dieser Zeit waren noch 2.3 g Krystalle abgeschieden, welche aber massive, körnige Krystalle darstellten (Säure II). Bei manchen Versuchen enthielten sie noch geringe Mengen von Nadeln, dann war die Menge der 2. Krystallisation vermehrt, die der ersten vermindert.

Die Nadeln ließen sich jedoch völlig entfernen, wenn man die Substanz einige Male mit je 50 ccm Wasser auskochte und in der Hitze abfiltrierte.

Durch Konzentrieren der manganhaltigen Mutterlauge im Vakuum auf 150 ccm wurden nach längerem Stehen noch 2 g eines Gemisches von ungefähr  $\frac{1}{2}$  der Säure I und  $\frac{2}{3}$  der Säure II gewonnen. Durch Fraktionieren in der oben angegebenen Weise ließ sich auch diese Krystallisation ziemlich gut trennen.

Durch weiteres Einengen der Lösung auf 50 ccm konnte außer Kaliumdithionat nichts mehr abgeschieden werden.

Deshalb versetzte man die wieder verdünnte Lauge mit Baryt bis zur alkalischen Reaktion, filtrierte von Sulfat und Manganoxyd, entfernte den Baryt genau durch Kohlen- und Schwefelsäure und dampfte im Vakuum bei niedriger Temperatur ein.

Dabei zersetzte sich die Dithionsäure in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure, die nach dem Aufnehmen in Wasser wieder durch

Baryt entfernt wurde. Man dampfte die mit Tierkohle gekochte Lösung wieder völlig ein und wiederholte nötigenfalls die ganze Behandlung. Schließlich löste man in 20 ccm Wasser, filtrierte Ungeklärtes ab und ließ krystallisieren.

Es schieden sich schwere, wasserhelle Krystalle in einer Menge von 6.4 g ab (Säure III), die noch etwa 0.8 g Säure I und II enthielten. Man trennte sie davon, indem man sie in etwa 5 Tln. heißem Wasser aufnahm, abfiltrierte und fraktioniert auskrystallisieren ließ. Unter merklichen Verlusten erhielt man so etwa 4 g der reinen Säure III.

Unter den gewählten Bedingungen entstehen demnach annähernd 14 g der Säure I, 4 g der Säure II und 4—5 g der Säure III.

Da unter Berücksichtigung des Wassergehalts gegen 28 g Säure entstehen müßten, so ist der Verbleib von ungefähr 83% des Strychnins aufgeklärt.

Geringe Mengen unveränderten Alkaloids ließen sich außerdem noch aus der zur Ausfällung des Mangans mit Baryt alkalisch gemachten Lösung durch Chloroform extrahieren.

#### Strychnin-Sulfosäure I.

In der ersten Mitteilung ist erwähnt worden, daß die Nadeln der Säure I beim Kochen unter Wasser in sehr viel schwerer lösliche dicke Prismen sich verwandeln. Diese Krystalle stellen die wasserfreie Form dar; bei 105° blieb ihr Gewicht völlig konstant. Man kann so die Säure I rasch wasserfrei bekommen; nur muß man sie nach ihrer Bildung kochend heiß abfiltrieren und sofort trocknen, da in der Kälte die Rückverwandlung stattfindet. Auf die Tatsache der Umwandlung muß man bei der Trennung von Säure I und II Rücksicht nehmen.

#### Strychnin-Sulfosäure II.

Für die Analyse wurde diese Säure aus 300—320 Tln. kochendem Wasser umgelöst. Die in der Kälte abgeschiedenen massiven, kurzen, prismatischen Säulen wurden an der Luft getrocknet. Sie enthielten dann Krystallwasser, das sie zur Hälfte bei 105°, zur Hälfte bei 135° im Vakuum über Pentoxyd abgaben.

0.2016 g Subst. verloren bei 105° 0.0084 g H<sub>2</sub>O.

$C_{21}H_{22}O_5N_2S + 2H_2O$ . Ber. 1 H<sub>2</sub>O 4.0. Gef. 1 H<sub>2</sub>O 4.2.

0.1390 g Subst. (bei 105° getrocknet): 0.2983 g CO<sub>2</sub>, 0.0699 g H<sub>2</sub>O. —

0.1502 g Subst. (bei 105° getrocknet): 0.081 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2123 g Subst. (bei 105° getrocknet): 0.0064 g H<sub>2</sub>O (bei 135°).

$C_{21}H_{22}O_5N_2S + H_2O$ . Ber. C 58.33, H 5.56, S 7.41, H<sub>2</sub>O 4.17.

Gef. » 58.54, » 5.63, » 7.41, » 3.01.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in heißem Alkohol. Sie löst sich leicht in Soda und Laugen, nicht in verdünnter Salzsäure. Sie gibt die Strychninreaktion mit Chromsäure.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich über 300° braun, dann schwarz und schmilzt gegen 370° zu einem schwarzen Harz.

Für die Drehungsbestimmung wurden 0.2091 g bei 105° getrocknete Substanz (wasserfrei 0.200 g) gelöst in 2 Molekülen gleich 9.66 ccm  $n_{10}^D$ -Lauge. Gewicht der Lösung 9.91; Prozentgehalt 2.02, spez. Gew. 1.01; Drehung im 1-dm-Rohr 2.8° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -138^\circ.$$

Nach längerem Stehen färbte sich die Lösung rötlich und sie drehte dann etwas stärker, nämlich  $-3.05^\circ$ .

### Strychninsulfosäure III.

Zur weiteren Reinigung krystallisierten wir die Säure III aus 10 Tln. kochendem Wasser um und erhielten sie wieder in Form klarer, flächenreicher Krystallpolyeder häufig von diamantähnlicher Form oder auch in vierseitigen, massiven Tafeln. An der Luft getrocknet enthielt das Präparat Krystallwasser, das bei 105° ziemlich leicht abgegeben wurde.

0.3 g Sbst.: 0.0344 g H<sub>2</sub>O, 0.191 g Sbst.: 0.0219 g H<sub>2</sub>O.

$C_{21}H_{22}O_5N_2S + 3H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 11.53. Gef. H<sub>2</sub>O 11.46, 11.5.

0.1404 g wasserfreie Sbst.: 0.3136 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O. — 0.1192 g wasserfreie Sbst.: 0.0694 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{21}H_{22}O_5N_2S$ . Ber. C 60.87, H 5.31, S 7.73.

Gef. » 60.92, » 5.38, » 7.99.

Die Säure färbt sich von 250° an und schmilzt bei 268—269° (korr. 276°) unter Zersetzung. Sie gibt gleichfalls die Ottosche Strychninreaktion.

Sie löst sich leicht in Soda und verdünnter Lauge; durch konzentrierte fällt ein öliger Niederschlag, vermutlich ein Salz, das sich in Wasser wieder leicht löst.

Die Säure löst sich in 20-prozentiger Salzsäure; durch Abdampfen wird sie unverändert zurückgewonnen, ebenso in Eisessig.

In heißem Alkohol ist sie sehr schwer löslich; sie krystallisiert daraus in Nadeln oder dünnen Prismen, die sich in Wasser spielend leicht lösen, aber damit bald das schwerer lösliche Hydrat bilden, das sich in 3—4 Tln. heißem Wasser löst. Eine noch schwerer lösliche, in langen breiten Nadeln krystallisierte Form erhält man, wenn man die Krystallisation aus einer warmen, konzentrierten Lösung erfolgen

läßt. In der Kälte findet unter Wasser die Rückverwandlung in die polyedrischen Krystalle statt.

Eine Lösung von 0.167 g wasserfreier Sbst. in 8.05 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge (2 Äquiv.) vom spez. Gew. 1.01, Gesamtgewicht 8.26; Prozentgehalt 2.02, drehte im 1-dm-Rohr  $3.33^\circ$  nach rechts.

$$\alpha_D^{20} = +163.3^\circ.$$

Nach einiger Zeit färbte sich auch diese Lösung schwach rötlichgelb, ohne daß die Drehung sich änderte.

Die Säure kann übrigens teilweise direkt aus der stark konzentrierten Reaktionsflüssigkeit erhalten werden. Daraus geht, da diese keine freie Schwefelsäure enthält, hervor, daß sie ihre Entstehung nicht einer sekundären Reaktion verdankt, welche veranlaßt sein könnte durch bei der Zersetzung der Dithionsäure freigewordene Schwefelsäure.

### 397. H. Alders und A. Stähler: Über einige elektroanalytische Schnellfällungen und -trennungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juli 1909.)

Die elektrolytische Bestimmung von Metallen in Form von Amalgamen ist zum ersten Male von Wolcott Gibbs (1880) vorgeschlagen worden. Später haben sich Luckow, Vortmann, Drown und McKenna, sowie vor allem E. F. Smith und seine Schüler<sup>1)</sup> mit der genaueren Ausarbeitung dieser Form der Bestimmung von Metallen beschäftigt. Da die Ansichten über die Brauchbarkeit der von obigen Forschern angegebenen Methoden noch nicht allseitig übereinstimmen<sup>2)</sup>, so haben wir einige Bestimmungen von Metallen an Quecksilberelektroden ausgeführt, wobei uns vor allem die Frage von Wichtigkeit zu sein schien, ob die beschriebenen Methoden vor den üblichen Fällungen an Platinelektroden Vorteile aufweisen, und ferner, ob vielleicht die Fällung fester Amalgame günstiger verläuft als die der flüssigen.

<sup>1)</sup> Literatur siehe Smith-Stähler, Quantitative Elektroanalyse, Leipzig 1908, S. 54. Die Abhandlung von W. Böttger, diese Berichte **42**, 1824 [1909], ist erst nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung erschienen.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. T. Slater Price, Chem. News **97**, 89 [1908]. A. Fischer: Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 18 [1908].