



Trägt man Imidotetrönsäure bei 0° in konzentrierte Salpetersäure ein und fügt soviel absolute Salpetersäure hinzu, bis alles gelöst ist, so fällt auf Zugabe von zerkleinertem Eis zu der rot gefärbten Lösung ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Die Substanz schießt aus Wasser in glänzenden Blättern an, die sich im Capillarrohr bei 220° bräunen und bei 255—258° völlig unter Verkohlungszerersetzen.

0.1560 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 762 mm).

C₄H₄O₄N₂. Ber. N 19.45. Gef. N 19.24.

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, kaum in Äther, Alkohol und Benzol. Sie zeigt stark saure Reaktion, liegt also in der »aci«-Form vor; sie verhält sich in dieser Beziehung der Nitrotetrönsäure¹⁾ analog. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

Nitro-imido-tetrönsäure-phenylhydrazon.

In der eben beschriebenen Nitroverbindung läßt sich die Ketogruppe in normaler Weise ebenso wie in der Nitrotetrönsäure mit Phenylhydrazin nachweisen. Läßt man sie damit in wäßriger Suspension 24 Stunden stehen, so gewinnt man das Phenylhydrazon als bräunlichgelben Niederschlag. Es krystallisiert aus Alkohol in citronengelben vierseitigen Tafeln vom Schmp. 211—212°.

0.1283 g Sbst.: 25.4 ccm N (17°, 774 mm).

C₁₀H₁₀O₃N₄. Ber. N 23.88. Gef. N 23.74.

Im Gegensatz zum Nitro-tetrönsäure-phenylhydrazon besitzt die Substanz keine sauren Eigenschaften mehr.

483. Hermann Leuchs und Johannes Wutke: Über die Isolierung des Hydrats einer vierten Strychnin- sulfosäure. (Über Strychnos-Alkaloide. XVII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

Aus dem Gemisch von Sulfosäuren, das bei der Einwirkung von Braunstein und schwefliger Säure auf Brucin entsteht, konnte vor einiger Zeit²⁾ eine vierte Brucin-sulfosäure isoliert werden, nachdem drei andere schon früher³⁾ daraus abgeschieden worden waren.

¹⁾ L. Wolff, A. 312, 120 [1900].

²⁾ H. Leuchs und W. Geiger, B. 44, 3049 [1911].

³⁾ H. Leuchs und W. Geiger, B. 42, 3067 [1909].

Dieses Ergebnis war im Einklang mit der für die Reaktion aufgestellten Theorie, die das Auftreten von vier Isomeren erwarten ließ.

Die nochmalige Untersuchung der analogen Umsetzung des Strychnins¹⁾ lieferte nun gleichfalls zu den drei bekannten eine neue Sulfosäure, die sich von jenen durch ihre Eigenschaften, besonders das optische Drehungsvermögen, deutlich unterscheidet und die das gesuchte vierte Isomere hätte sein können. Ihre Zusammensetzung entspricht jedoch der eines Strychnin-sulfosäure-hydrats, in dem das Wasser chemisch gebunden sein muß, da es selbst bei 135° im Vakuum über Phosphorpentoxyd nicht ausgetrieben werden konnte.

Wir halten es für ausgeschlossen, daß das Hydrat aus einer der bekannten drei Strychninsulfosäuren durch die Wirkung der schwefligen Säure entstanden ist; denn diese erweisen sich gegen Säuren, selbst konzentrierte, als ziemlich beständig²⁾. Auch ein Zwischenprodukt kann das Hydrat wegen seiner geringen Neigung, Wasser abzuspalten, kaum sein. Deshalb nehmen wir an, daß Wasseranlagerung an eine vierte Strychninsulfosäure stattgefunden hat.

In welcher Weise dies geschehen sein mag, haben wir nicht festgestellt: Die hier in Betracht kommende Gruppe könnte diejenige sein, die bei dem Strychninonsäure-hydrat³⁾ Veranlassung zur Bildung eines Di-hydrats gibt, oder auch die Säureamidgruppe des Strychnins $>N.CO_2$, die leicht zu $>NH.CO_2H$ aufgespalten wird. Die chemischen Eigenschaften der neuen Substanz, besonders die Beständigkeit in der Hitze, sprechen jedoch gegen die letztere Möglichkeit.

Es ist noch ein merkwürdiges Verhalten des Hydrats zu erwähnen, das uns lange das Vorhandensein einer weiteren Sulfosäure vorgetäuscht hat. Wenn nämlich das Hydrat mit einem Überschuß der Strychninsulfosäure III zusammengebracht wird, so scheiden sich aus der erhitzten, wäßrigen Lösung des Gemisches in der Kälte nadelartige Krystalle ab, die beim Hydrat überhaupt nicht zu beobachten sind, bei der Säure III aber nur als ganz unbeständige, beim Abkühlen sich sofort in Polyeder verwandelnde Form vorkommen. Jene Nadeln können aus heißem Wasser, in dem sie eine besondere Löslichkeit haben, unverändert umkrystallisiert werden; durch Extraktion mit der berechneten Menge warmem Wasser kann ihnen die Säure III nicht entzogen werden, so daß man annehmen muß, daß eine Doppelverbindung von je einem Molekül Säure und Hydrat vorliegt. Dafür spricht auch die Bestimmung der optischen Aktivität in alka-

¹⁾ H. Leuchs und W. Schneider, B. 41, 4393 [1908]; 42, 2681 [1909].

²⁾ H. Leuchs und P. Boll, B. 43, 2363 [1910]; W. Halberstadt, Dissertation, Berlin 1912.

³⁾ H. Leuchs und P. Reich, B. 43, 2418 [1910].

lischer Lösung, die bei zwei ganz verschiedenen Präparaten den gleichen ungefähren Mittelwert der Drehungen von Säure III und Hydrat geliefert hat.

Die Verbindung ist in Lösung anscheinend nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure III, dem leichter löslichen Bestandteil, völlig beständig. Ist solche nicht vorhanden, so wird sie durch längeres Erhitzen auf 100° völlig gespalten; denn aus der Lösung krystallisieren dann etwa gleiche Mengen Säure III und Hydrat in ihren charakteristischen Formen.

Experimentelles.

Die Reaktion, zu der 120 g Strychnin in 2 Portionen verwendet wurden, nahmen wir in der früher angegebenen Weise vor. Abkühlen der gesamten Flüssigkeitsmenge (7.2 l) auf 20° lieferte die Säure I, verunreinigt durch etwas Strychninsulfid (Gewicht der bei 100° getrockneten Krystalle: 67 g).

Bei zweitägigem Stehen des Filtrates bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich 11 g reine Säure II ab, durch darauffolgende Konzentration der Lösung im Vakuum auf 3 l und 48-stündiges Aufbewahren, nachdem wieder etwas Schwefeldioxyd eingeleitet worden war, wurden noch 6.7 g unreine Säure II gewonnen, die ungefähr 1 g Säure I enthielt.

Die weiter unter vermindertem Druck auf $1\frac{1}{2}$ l eingeengte und danach mit Schwefeldioxyd behandelte Mutterlauge lieferte schließlich eine vierte Krystallisation von 34 g, die nach drei Tagen abgesaugt wurde.

Diese Menge war frei von anorganischen Salzen und Schwefelsäure; sie enthielt jedoch noch Strychnin in Form des Sulfids. Sie wurde deshalb in überschüssigem wäßrigem Ammoniak aufgenommen, das einige Male mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Dieses löste 4 g Strychnin auf, die etwa 5 g Sulfid entsprechen würden. Die wäßrige Schicht wurde zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks einige Male im Vakuum unter jeweiliger Zugabe von Wasser völlig eingedampft. Den Rückstand nahm man schließlich in 200 ccm Wasser auf, aus dem sich 4 g Sulfo Säuren ausschieden, die zu $\frac{2}{3}$ Säure I, zu $\frac{1}{3}$ Säure II waren. Das Filtrat wurde zur Zerlegung der Ammoniumsalze zuerst mit $3\frac{1}{2}$ ccm 5-n. Schwefelsäure versetzt, wodurch die Abscheidung von 4.6 g Säuren bewirkt wurde (Fraktion A), dann mit 7 ccm, die eine zweite Fraktion (B) von 17.8 g lieferten. Eine Fraktion (C) wurde durch Einengen des Filtrats im Vakuum auf 20 ccm gewonnen: 2.0 g.

Alle drei Krystallisationen stellten Gemische von Säuren dar.

Zu ihrer Trennung kochte man (A) mit 10 Tln. Wasser auf und filtrierte heiß vom Ungelösten (0.8 g Hydrat) ab. Das auf 20 Tle. verdünnte Filtrat wurde bis 50° erwärmt und dann der Niederschlag abgesaugt: 0.6 g. Diese 0.6 g ließen, mit 15 Tln. Wasser ausgekocht, 0.2 g des schwer löslichen Körpers (Hydrat) zurück, während die Lösung beim Abkühlen 0.3 g Nadeln (Verbindung) lieferte. 0.3 g der gleichen Nadeln wurden aus dem erkalteten Filtrat von den 0.6 g gewonnen, indem sie von den daneben ausgeschiedenen massiven Krystallkörnern (Säure III) durch Abschlämmen getrennt wurden.

Fraktion (B) löste sich völlig in 10 Tln. kochendem Wasser, schien also wenig oder gar kein freies Hydrat zu erhalten. Man ließ die ganze Menge aus 450 ccm heißem Wasser langsam krystallisieren, wobei man feine Nadeln und körnige Krystalle erhielt. Die ersteren schlammte man ab, so gut es ging, 10.5 g; sie waren jedoch noch sehr unrein, deshalb erwärmte man das Rohprodukt mit 50 ccm Wasser auf 80°, filtrierte heiß und erhielt so 4.4 g fast reine Doppelverbindung, während das Filtrat 5.4 g Säure III lieferte. Von dieser wurde durch Verarbeitung der einzelnen Krystallisationen und Mutterlaugen annähernd die berechnete Menge rein isoliert.

Aus der Fraktion (C) von 2 g wurden noch 0.2 g Hydrat isoliert; sie enthielt außerdem Säure I, II und III.

Da die ursprüngliche manganhaltige Mutterlauge bei weiterem Konzentrieren keinen wesentlichen organischen Niederschlag mehr gab, wurden die Mangansalze, Schwefel- und Dithionsäure nach Vorschrift durch Baryt-Behandlung entfernt. Aus der alkalischen Lösung ließen sich durch Chloroformextraktion noch 2 g Strychnin isolieren; aus der barytfreien noch 19 g eines Gemisches der Sulfosäuren, das hauptsächlich Säure III enthielt.

Die Gesamtausbeute entspricht annähernd der berechneten. Von der Verbindung des Hydrats mit der Säure III wurden etwa 4 %, vom Hydrat 1 % isoliert, so daß dieses in einer Menge von mindestens 3 % vorhanden war.

Verbindung von Säure III und Hydrat.

Das erhaltene Rohprodukt wurde zur sicheren Entfernung von überschüssiger Säure III mit 30 ccm Wasser ganz kurz ausgekocht. Die bleibenden 2 g wurden dann aus 50 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich einheitliche, sehr dünne Prismen oder Nadeln ab. Für die Analyse wurde die Substanz an der Luft getrocknet.

Gewichtsverlust bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 10.25 und 9.29 %. Ber. 5 H₂O: 9.62.

C₂₁H₂₇O₅N₂S, C₂₁H₂₅O₆N₂S (846). Ber. C 59.57, H 5.44, S 7.57.
Gef. » 59.47, » 5.41, » 7.85.

Für die Drehungsbestimmung wurden 0.1723 g bei 78° getrocknete Substanz in 8.3 ccm $\frac{7}{10}$ -Lauge (2 Mol.) gelöst; Drehung im 1-dm-Rohr 2.05° nach rechts:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{2.05 \cdot 100}{2.01 \cdot 1.01 \cdot 1} = + 101^\circ.$$

Nach zwei Tagen hatte sich die Lösung etwas gefärbt, ohne daß Änderung der Drehung eingetreten war. Ein anderes Präparat zeigte die Drehung + 104° bei einem Ablesungswinkel von 1.06° im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr.

Die Substanz löst sich leicht in wäßriger Soda und verdünnten Alkalien, mit konzentrierten entstehen amorphe Fällungen der Salze, ziemlich leicht in 5-n. Salzsäure und Eisessig.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie sich bei 220° gelb zu färben und zersetzt sich gegen 250° zu einem dunklen Harz. Sie gibt die Strychninreaktion von Otto. Die Substanz verlangt von kochendem Wasser 10—15 Tle. zur Lösung; eine genaue Bestimmung war nicht möglich, da bei reinen Präparaten bei dieser Temperatur schon Zerfall eintritt, der nach einstündigem Erwärmen vollständig ist, so daß Hydrat und Säure für sich krystallisieren, während bei kürzerem Kochen noch überwiegend die Nadeln der Verbindung sich abscheiden. Diese ließ sich auch gewinnen durch Mischen einer Lösung von 1 Tl. Hydrat und einer solchen von 4 Tln. Säure III, wobei die gleichen Erscheinungen zu beobachten waren, wie sie oben bei der Isolierung der Verbindung beschrieben sind.

Strychnin-sulfosäure-IV-hydrat.

Für die Analyse wurde das Präparat noch einmal aus 120 Tln. heißem Wasser umkrystallisiert. Die in der Kälte sich ziemlich vollständig abscheidenden massiven, kurzen, schief abgeschnittenen Prismen oder Rhomboeder wurden an der Luft getrocknet.

0.1903 g Sbst. verloren bei 100° im Vakuum über P_2O_5 : 0.0148 g, 0.1489 g, 0.0113 g H_2O . Bei 135° blieb das Gewicht konstant: 0.1205 g Sbst.: 0.2385 g CO_2 , 0.0651 g H_2O .

$C_{21}H_{24}O_6N_2S + 2 H_2O$ (468). Ber. C 53.85, H 5.99, H_2O 7.69.

Gef. » 53.98, » 6.00, » 7.78, 7.58.

0.1206 g getr. Sbst.: 0.2575 g CO_2 , 0.0590 H_2O .

$C_{21}H_{24}O_6N_2S$ (432). Ber. C 58.33, H 5.55.

Gef. » 58.23, » 5.44.

Der Schwefel wurde nur qualitativ nachgewiesen.

Die Säure färbt sich von 260° an und schmilzt bei 275° unter Zersetzung; sie ist in Soda leicht löslich und fällt beim Ansäuern mit Salzsäure wieder aus, da sie selbst in 5-n. Säure nicht besonders leicht löslich ist. Von verdünnter Kalilauge wird sie leicht aufgenommen; mit konzentrierter gibt sie einen flockigen Niederschlag, der

beim Verdünnen wieder in Lösung geht. Sie gibt die Ottosche Strychninreaktion.

Zur Bestimmung der optischen Aktivität diente die Lösung in 2 Mol. $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

0.1506 g trockne Subst. (durch Umrechnung): Gewicht der Lösung 7.49, Prozentgehalt 2.01, Drehung im 1-dm-Rohr $+0.37^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{0.37 \cdot 100}{2.01 \cdot 1.01} = + 18.3^\circ.$$

Die Drehung blieb konstant.

Das Hydrat entstand nicht, als die Säure III einige Stunden lang auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Schwefeldioxyd erwärmt wurde.

484. Ad. Grün: Über die Konsistenz- und Schmelzpunkts-Anomalien der Fette.

[Experimentell bearbeitet mit A. Custodis].

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

Nachdem bereits vor langer Zeit Duffy¹⁾, Heintz²⁾ und Lehmann³⁾ zur Erklärung des doppelten Schmelzens von Tristearin das Bestehen einer besonderen Art von Isomerie angenommen hatten, gelang der experimentelle Nachweis, daß Glyceride tatsächlich in zwei Modifikationen auftreten können, deren Verschiedenheit in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. auf keine der bis jetzt bekannten Isomerieerscheinungen zurückzuführen ist. Kast hat gefunden, daß von Nitroglycerin eine labile und eine stabile Form existieren (Schmp. 2.8° bzw. 13.1°)⁴⁾. Grün und Schacht zeigten, daß die gleiche Erscheinung bei Fettsäure-glyceriden auftritt⁵⁾; β -Laurodistearin, β -Myristo-distearin und β -Myristo-dilaurin bestehen in je zwei Modifikationen, von denen die tiefer schmelzende durch Einsäen von Spuren der anderen in eine Form, die beide Schmelzpunkte zeigt, verwandelt wird, während beim längeren Lagern oder Schmelzen die höher schmelzenden Modifikationen zum Teil oder vollkommen in die niedriger schmelzenden übergehen.

Ähnliche Erscheinungen treten in mehr oder weniger abgeschwächter Weise bei vielen anderen Glyceriden auf; so erklären sich

¹⁾ J. 1852, 507. ²⁾ Pogg. Ann. 84, 221; J. 1849, 342, 1854, 447.

³⁾ Molekularphysik, Bd. I, 198.

⁴⁾ Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen I, 252 [1906].

⁵⁾ B. 40, 1778 [1907].