

Untersuchungen über Strychnin.

II. Abhandlung.

Von **W. F. Loebisch** und **P. Schoop**.

(Aus dem Laboratorium für angewandte medizinische Chemie der
k. k. Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1886.)

Über Xanthostrychnol und Strychnol.

Um über den chemischen Charakter des Xanthostrychnols, welches wir durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrostrychnin erhielten,¹ näheren Aufschluss zu erlangen, wurde dasselbe der Reduction in saurer Lösung unterworfen. War unter Umlagerung der Sauerstoffatome der Nitrogruppe eine Azoverbindung unter Verkettung zweier Strychninmoleküle gebildet worden, dann musste bei der Reduction Oxyamidostrychnin erhalten werden. Es wurden 18 Grm. Xanthostrychnol in 80 CC. rauchender Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit 100 CC. Wasser verdünnt und nun mit 20 Grm. Staniol versetzt. Alsobald entstand ein gelber Niederschlag des Chlorzinn doppelsalzes des Reductionsproductes, welcher aber auch unveränderte Substanz einschliesst, indem nach achttägigem Stehen der Masse bei Zimmertemperatur die Reduction noch keine vollständige war — eine Probe des Gemisches mit Ammoniak übersättigt, färbte sich noch gelb. Durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wird aber die Reduction eine vollständige. Die Mischung wurde hierauf mit heissem Wasser auf ein Volum von zwei Liter gebracht und filtrirt. Nach zwölfstündigem Stehen hatten sich schwach gelb gefärbte Krystalle eines Chlorzinn doppelsalzes ausgeschieden. Dasselbe wurde auf das Filter gebracht, nach dem Auswaschen in kochendem Wasser gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat von Schwefelzinn wurde zur

¹ Monatsh. f. Chemie 6. 844.

Trockene eingedampft, wobei hygroscopisches Chlorhydrat als Rückstand blieb. Dieses wurde in etwa 100 CC. Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt — es wurde ein weisser krystallinischer Niederschlag abgeschieden, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet 10·5 Grm. wog. Zur Reinigung der Base wurde diese in das Chlorhydrat übergeführt. Dieses war in Wasser leicht löslich und krystallisirte in demselben glänzende Prismen, wie das von uns schon früher beschriebene Chlorhydrat des Amidostrychnins.¹ Die aus diesem Salze abgeschiedene Base war reines Amidostrychnin und identisch mit dem durch Reduction des Nitrostrychnins mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Körper.

Löst man nämlich eine Probe der Base in kochendem 95procentigem Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten dieselbe in den charakteristischen würfelförmigen Krystallen des Amidostrychnins aus, mit dem Schmelzpunkt 275° C. Die verdünnte schwach schwefelsaure Lösung der Base mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung versetzt, gibt eine rein blaue Färbung, welche bei längerem Stehen in Violett übergeht. Wird eine Probe der Base in wenig ganz verdünnter Salzsäure gelöst, die abgekühlte Lösung mit etwas Natriumnitritlösung versetzt und nun diese Mischung in überschüssige wässerige β -Naphtholnatriumlösung gegossen, so entsteht ein purpurrother Niederschlag, welcher beim Ansäuern blauviolett wird. (Beweis für das Vorhandensein einer Amidogruppe.)

Die von dem schwerlöslichen Chlorzinn doppelsalz abfiltrirte Mutterlauge, welche allenfalls ein zweites Reductionsproduct hätte enthalten können, wurde mit Ammoniak versetzt, bis nur noch schwach saure Reaction vorherrschte und jetzt ebenfalls mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wurde so weit eingedampft, bis eine Probe beim Erkalten sich trübte. Es schied sich ein in langen sehr feinen seidenglänzenden Haaren krystallisirender Körper ab, welcher sämtliche Eigenschaften des Amidostrychnins zeigte. Während nämlich das Amidostrychnin in reinem Wasser ziemlich unlöslich ist, löst es sich in heissem

¹l. c. pag. 850.

salmiakhaltigem Wasser in beträchtlicher Menge auf und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in haarfeinen glänzenden Krystallbüscheln aus.

Beim Eindampfen der jetzt noch bleibenden Mutterlange wurde ein Gemisch von Salmiak, Amidostrychnin und einer in kaltem Alkohol sehr leicht löslichen Base erhalten. Zieht man nämlich den trockenen Rückstand mit starkem Alkohol aus und wiederholt diese Behandlung mit dem Verdampfungsrückstand des Alkohols mehrere Male, so erhält man schliesslich eine salmiakfreie Base, welche sowohl in Alkohol als in Wasser sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt. Indessen war die Menge des erhaltenen Körpers nicht hinreichend, um eine nähere Untersuchung desselben zu ermöglichen.

Zur weiteren Charakterisirung des aus dem Xanthostrychnol erhaltenen Amidostrychnins führten wir einen Theil desselben in die Acetylverbindung über.

Acetylamidostrychnin.

Zur Darstellung desselben wurden 3 Grm. von der Reduction des Xanthostrychnols herrührendes aus Alkohol umkrystallisirtes Amidostrychnin mit 8 CC. Essigsäureanhydrid drei Stunden lang im Paraffinbad auf 150—170° C. erhitzt. Das etwas braun gefärbte Reactionsproduct wurde mit einem gleichen Volum Eisessig versetzt, diese Mischung in 100 CC. Wasser gegossen und von einer kleinen Menge Harz abfiltrirt. Beim Eindampfen einer Probe des Filtrates schied sich das Acetat der Acetylverbindung krystallinisch aus. Es ist übrigens bequemer, die essigsäure Lösung der Acetylverbindung mit Ammoniak zu neutralisiren, worauf das Acetylamidostrychnin als grauweisser, körniger krystallinischer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieben sich aus quadratischen Täfelchen bestehende Krystallaggregate aus. Der Körper gibt in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumbichromatlösung versetzt nicht mehr Blaufärbung. Ebenso entsteht beim Diazotiren desselben und der nachherigen

Vereinigung mit β -Naphthollösung kein rothgefärbter Niederschlag oder eine Färbung. Kocht man aber die verdünnte schwefelsaure Lösung der Verbindung einige Zeit, dann zeigt dieselbe alle Reactionen des Amidostrychnins (Blaufärbung mit Kaliumchromat, rother Azofarbstoff mit β -Naphthol) in deutlicher Weise.

Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Acetyl-amidostrychnin schmilzt bei 205° C. (unc.)

Die Analyse der Verbindung lieferte folgende analytische Daten:

I. 0.2365 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0.5736 Grm. Kohlensäure und 0.1405 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_2O_3NHC_2H_3O+H_2O$
C 66.13	67.48
H 6.60	6.60

Es hält also das Acetyl-amidostrychnin bei 100° C. ein Molekül Wasser zurück.

Die Verbindung wurde nunmehr bei 150° C. während 8 Stunden getrocknet, wobei schon nach 2 Stunden das Gewicht constant war. Die so getrocknete wasserfreie Verbindung wurde analysirt:

II. 0.2270 Grm. Substanz, bei 150° C. getrocknet, ergaben 0.5735 Grm. Kohlensäure und 0.1234 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_2O_3NHC_2H_3O$
69.00	70.58
6.04	6.39

Das Chlorhydrat des Acetyl-amidostrychnins bildet farblose Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Durch Zusatz von Platinchloridlösung zur concentrirten wässerigen Lösung des Chlorhydrates, wird das Platindoppelsalz desselben als ein orangegelber Niederschlag abgeschieden. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Auch mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure bildet das Acetyl-amidostrychnin gut krystallisirende Salze.

Die auf gleiche Weise aus dem durch Reduction des Nitrostrychnins in saurer Lösung erhaltenem Amidostrychnin dargestellte Acetylverbindung stimmt in allen Eigenschaften mit dem eben geschilderten Acetylamidostrychnin überein, so dass also bewiesen ist, dass das Xanthostrychnol bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ebenfalls Amidostrychnin lieferte.

Nach dem Ergebniss der Reduction lag also in dem Xanthostrychnol kein Azokörper vor. Die weitere Beobachtung des Verhaltens des Xanthostrychnols gegenüber Säuren und Alkalien führte uns schliesslich zur richtigen Auffassung dieser Verbindung.

Wie wir schon in der ersten Abhandlung erwähnten, überwiegen die basischen Eigenschaften des Xanthostrychnols seine sauren, sehr verdünnte Essigsäure löst dasselbe schon in der Kälte langsam auf, auch von verdünnten Mineralsäuren wird es unter Bildung einer citrongelben Flüssigkeit sehr leicht gelöst. Neutralisirt man eine solche Lösung vorsichtig mit Ammoniak, so verändert sich die Farbe derselben nicht, sowie man aber einen Tropfen Ammoniak im Überschuss zufügt, schlägt die citrongelbe Färbung in Orange um, indem sich jetzt wieder das Ammonsalz des Xanthostrychnols in Lösung befindet.

Kocht man aber die verdünnte salzsaure Lösung des Xanthostrychnols während einiger Minuten, dann schlägt die schön citrongelbe Farbe derselben in ein viel schwächeres Gelb um. Beim allmäligen Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisationsgrenze bleibt die Lösung klar, bei weiterem Zusatz von Ammoniak entsteht diesmal ein hellgelber Niederschlag. Ein gleiches Verhalten zeigt das Xanthostrychnol, wenn man es einige Zeit in concentrirter Salzsäure gelöst stehen lässt, es scheidet sich dann nach Zusatz von Ammon in geringem Überschuss auch ohne vorheriges Erwärmen, derselbe gelbe Niederschlag wie vorhin aus. Wie die Untersuchung dieses Niederschlages lehrte, geht das in Alkalien leicht lösliche Xanthostrychnol beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und in concentrirter Salzsäure gelöst auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrostrychnin über. Dasselbe wurde abermals in Salzsäure gelöst und das krystallisirte Chlorhydrat, welches die Krystallform und Löslichkeit des Nitrostrychninchlorhydrats zeigte, wieder mit Ammoniak zersetzt, der

Schmelzpunkt der so erhaltenen Base war ebenfalls identisch mit dem des Nitrostrychnins.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass die Salzsäure wasserabspaltend gewirkt habe und dass das Xanthostrychnol ein Hydrat des Nitrostrychnins sei. Es wurde daher der aus der Lösung des Xanthostrychnolkaliums durch Einleiten von Kohlensäure abgeschiedene Niederschlag, nach dem vollständigen Auswaschen und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, direct der Analyse unterworfen. Wir erhielten hierbei Zahlenwerthe, welche für das Xanthostrychnol die Formel $C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2 \cdot 2H_2O$ ergaben.

I. 0·2326 Grm. der über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtscoustanz getrockneten Substanz ergaben 0·5123 Grm. Kohlensäure und 0·1214 Grm. Wasser.

II. 0·2627 Grm. Substanz ergaben 0·5745 Grm. Kohlensäure und 0·1383 Grm. Wasser.

III. 0·2272 Grm. Substanz ergaben 0·500 Grm. Kohlensäure und 0·1190 Grm. Wasser.

In hundert Theilen gefunden:

	I	II	III
C	60·07	59·64	60·02
H	5·80	5·84	5·82

Es berechnet sich in Procenten für

	$C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2 \cdot 3H_2O$	$C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2 \cdot 2H_2O$	$C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2 \cdot H_2O$
C	58·20	60·72	63·47
H	6·23	6·02	5·79

Die im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknete Substanz erleidet im Luftbade bei 100° C. keine Gewichtsabnahme, bei 150° C. getrocknet, nahm deren Gewicht ab und wurde nach 28stündigem Trocknen constant. Hierbei verloren 0·3647 Grm. Substanz 0·0256 Grm. an Gewicht, entsprechend 7·01 Procent; beim weiteren Trocknen trat bei 200° C. nach 30 Stunden wieder Gewichtscoustanz ein, die Substanz hatte jetzt 11·8 Procent an Gewicht abgenommen und war tiefbraun gefärbt. Aus diesem Verhalten (für die Rückbildung

des Nitrostrychnins aus Xanthostrychnol berechnet sich eine Gewichtsabnahme von nur 8·67 Procent) ist ersichtlich, dass das dem Nitrostrychnin angelagerte Wasser aus dem Xanthostrychnol durch Trocknen nicht so glatt wieder entfernt werden kann, wie dies durch wasserentziehende Mittel, wie concentrirte Salzsäure, geschieht.

Auf Grund der Ergebnisse unserer in der ersten Abhandlung mitgetheilten Analysen haben wir das Xanthostrychnol für isomer mit Nitrostrychnin gehalten. Um dasselbe nämlich zur Analyse im reinsten Zustande zu erhalten, hatten wir den Körper zunächst in das krystallisirte Chlorhydrat übergeführt und aus diesem die Base mit Ammoniak wieder abgeschieden. Es war uns damals die so interessante Abspaltung des Wassers durch Säuren noch nicht bekannt, und so haben wir eben Nitrostrychnin wieder erhalten und analysirt.

Wie bereits erwähnt wurde, löst sich das Xanthostrychnol in Alkalien mit grosser Leichtigkeit, auch haben wir schon früher¹ das Kaliumsalz des Xanthostrychnols beschrieben. Die daselbst angenommene Formel $C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2K_2$ verlangte 17·1% Kalium und wir hatten nur 14·71 Procent gefunden, ein Resultat, welches dem für die nunmehrige Formel berechneten Gehalt an Kalium (es entsprechen $C_{21}H_{21}NO_2N_2O_2 \cdot 2KOH$, — 15·92 Procent K.) viel näher steht. Wir tragen nach, dass sich Xanthostrychnol auch in Ammoniak und sogar in Trimethylamin auflöst mit gelb oranger Färbung, indessen sind diese Salze so labil, dass schon beim Erwärmen der wässerigen Lösungen Dissociation eintritt, indem die flüchtige Base entweicht und freies Xanthostrychnol zurückbleibt. Auch ein Anilinsalz konnten wir nicht isoliren, wohl löste sich das Xanthostrychnol leicht in alkoholischer Anilinlösung in der Wärme auf, unter Bildung einer tiefgelb gefärbten Lösung, aber es krystallisirte beim Erkalten unverändert wieder heraus; es zerfällt also das in der Wärme gebildete Anilinsalz wieder beim Abkühlen.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung genau dieselben Werthe, welche auch das freie Xanthostrychnol lieferte. Es gaben 0·2398 Grm. Sub-

¹ Monatsh. f. Chemie 6. 352.

stanz, 0·5226 Grm. Kohlensäure und 0·1269 Grm. Wasser entsprechend 59·4% C und 5·9% H.

Aus der alkoholischen Anilinlösung krystallisirt das Xanthostrychnol in feinen haarförmigen Nadeln.

In Baryt- und auch in Kalkwasser löst sich das Xanthostrychnol leicht beim Erwärmen auf. Es wurde in aufgeschlämmtes Xanthostrychnol so lange vorsichtig Barytwasser getropft, bis eine Probe sich in kochendem Wasser klar auflöste. Der entstandene dicke gelbe Brei wurde in das gleiche Volum kochendes Wasser eingetragen und die klare Lösung erkalten gelassen, es schied sich das saure Barytsalz in zu kugeligen Warzen vereinigten prismatischen Kryställchen von citrongelber Farbe aus. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, es erlitt auch beim nachherigen Trocknen bei 100° C. keinen Gewichtsverlust mehr.

Die Analyse ergab:

0·2718 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·5122 Grm. Kohlensäure, 0·1213 Grm. Wasser und 0·0524 Grm. Baryumcarbonat.

In hundert Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot Ba(OH)_2$
C	52·58	52·33
H	4·90	4·60
Ba	13·45	14·20

Ausser diesem sauren Bariumsalz bildet sich ein neutrales Bariumsalz, wenn Xanthostrychnol mit überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbad eingedampft wird. Der heisse Verdampfungsrückstand besitzt eine tief scharlachrothe Farbe, sowie derselbe aber erkaltet, verschwindet die rothe Färbung und es tritt wieder die gelbe Farbe auf. Beim Erhitzen wird das Salz wieder roth und so fort, so dass man den Farbenwechsel beliebig wiederholen kann. Es ist möglich, dass das neutrale Salz nur in der Hitze beständig ist und rothe Farbe besitzt, und dass es ähnlich dem Anilinsalz in der Kälte zerfällt in citrongelbes saures Barytsalz und freies Barythydrat.

Die Lösungen der Metallsalze (Silbernitrat, Kupfersulfat) lösen beim Kochen erhebliche Mengen Xanthostrychnol auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch keine Metallverbindung desselben, sondern freies Xanthostrychnol aus.

Mit Jodmethyl gibt in Methylalkohol gelöstes Xanthostrychnolkalium einen glänzenden schuppigen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Stückchen Ätzkali in ein zinnoberrothes Salz umwandelt.

Bezüglich der Darstellung des Xanthostrychnols zeigte sich, dass es nicht nöthig ist, das Nitrostrychnin zur Überführung in jenes mit alkoholischem Kali zu kochen, sondern dass der gleiche Effect auch mit wässriger Kalilauge erreicht wird. Erwärmt man die Nitrobase mit verdünnter Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade, so löst sich dieselbe mit tief orangegelber Farbe auf. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung wird krystallisirtes Xanthostrychnol ausgeschieden, auch mit verdünnter Essigsäure kann man neutralisiren, um dasselbe abzuscheiden, jedoch nur in der Kälte.

Es fragte sich nun, ob die Gegenwart der Nitrogruppe im Strychninmolekül es war, welche das Nitrostrychnin befähigte, Wasser unter Bildung eines mit sauren Eigenschaften begabten Körpers aufzunehmen. Zu diesem Zwecke prüften wir die Einwirkung von alkoholischem Kali auf unverändertes Strychnin, hierbei zeigte sich, dass in der That auch das Strychnin ein dem Xanthostrychnol analoges Hydrat bildet, welches wir demgemäss als Strychnol bezeichnet haben und dessen Schilderung wir folgen lassen.

Strychnol.

Man wendet zur Darstellung des Strychnols statt alkoholischer Kalilauge zweckmässig Natriumalkoholat an. Es wurden 30 Grm. Strychnin (aus krystallisirtem Nitrat abgeschieden) mit 30 Grm. Natriumalkoholat und 150 CC. absolutem Alkohol in einem Kolben gemischt. Schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Lösung des Strychnins unter Gelbfärbung des Gemisches. Durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vollständige Lösung des Strychnins bewirkt. Es wurde nun der Kolbeninhalt der Schale mit 50 CC. Wasser versetzt und nun eingedampft, bis sich der grösste Theil des

Alkohols verflüchtigt hat. Es scheidet sich dabei ein braunes Öl ab, das beim Erkalten dickflüssig wird und sich bei längerem Liegen an der Luft mit einer festen Kruste überzieht. Es wurde nun die unter der öligen Schicht befindliche concentrirte Natroulauge so gut als möglich abgezogen, der Rückstand löste sich leicht und vollständig in Wasser auf. Durch Einleiten von Kohlensäure in die filtrirte Lösung entstand nach einigen Stunden ein schwach gelb gefärbter schlammiger Niederschlag, dessen Menge sich nach achtstündigem Einleiten nicht mehr vermehrte. Derselbe wurde jetzt abfiltrirt abgesaugt und mit 100 CC. kaltem Wasser ausgewaschen. (Leitet man länger Kohlensäure ein, so scheidet sich Natriumbicarbonat aus, welches dann wieder vom Strychnol zu trennen ist.) Zur Reinigung des Körpers wurde derselbe in 100 CC. concentrirter Ammonlösung aufgeschlämmt und unter Kühlung so lange Ammoniakgas eingeleitet, bis vollständige Lösung eintrat; durch die hellbraun gefärbte Lösung wurde ein kräftiger Luftstrom geleitet, nach mehrstündigem Einleiten begann bereits die Wiederausscheidung des Strychnols und dieselbe war beendet, als die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak roch. Das so abgeschiedene Strychnol bildet beinahe schon weisse Kryställchen, welche unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen keilförmigen Spiessen bestehen. In grösseren Kryställchen erhält man die Substanz, wenn man deren ammoniakalische Lösung unter einer Glasglocke über Schwefelsäure langsam eindunsten lässt. Auch durch vorsichtiges Neutralisiren der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure lässt sich das Strychnol abscheiden. Dagegen gelingt es nur bei kleinen Proben durch Eindampfen auf dem Wasserbad das Ammoniaksalz des Strychnols zu dissociiren, indem sich die alkalische Strychnollösung beim Eindampfen rasch braun färbt und harzige Schmierer abscheidet.

Das in der oben angegebenen Weise dargestellte und gereinigte Strychnol gibt die Strychninreaction mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht mehr, sondern färbt sich, wie später ausführlich geschildert werden soll, mit Schwefelsäure und Salpetersäure intensiv carminroth.

Die im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz wurde analysirt.

I. 0.2915 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.7314 Grm. Kohlensäure und 0.1841 Grm. Wasser.

II. 0.300 Grm. Substanz lieferten 0.7449 Grm. Kohlensäure und 0.1820 Grm. Wasser.

In hundert Theilen gefunden:

	I	II
C	68.43	67.72
H	7.01	6.74

Es berechnet sich in Procenten für

$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O$	$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 2H_2O$	$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot H_2O$
C 64.94	68.11	71.59
H 7.21	7.03	6.82

Es zeigt daher das Strychnol die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 2H_2O$. Es gelingt nicht, dem Strychnol durch Trocknen bei höherer Temperatur derart Wasser zu entziehen, dass wieder Strychnin rückgebildet würde. Während Strychnol nach 10stündigem Trocknen bei 100° C. keine Gewichtsabnahme zeigte, trat eine solche ein beim Trocknen bei 150° C., wobei sich die Substanz schon bräunte. 0.5585 Grm. Strychnol gaben nach 16stündigem Trocknen bei 150° C. 0.0355 Grm. = 6.36 Procent ab, nach weiterem Trocknen während 30 Stunden bei 200° C. stieg der Gewichtsverlust auf 0.060 Grm. = 10.74% (für zwei Moleküle Wasser berechnet sich im Strychnol ein Gewichtsverlust von 10.27%), doch war jetzt die Substanz caffeebraun gefärbt, sie war in verdünnter Salpetersäure nicht mehr vollständig löslich. Aus der filtrirten Lösung schied sich nach dem Übersättigen mit Ammoniak erst nach einigen Stunden ein flockiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop die charakteristischen Nadeln des Strychnins nicht mehr zeigte, sondern amorph war. Die bei 200° C. getrocknete Substanz löst sich in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe, auf Zusatz von Kaliumchromatpulver entsteht gleich rothviolette, rasch verschwindende Färbung und es findet stürmische Gasentwicklung unter Bildung von grünem Chromoxydsalz statt. Die charakteristische Reaction des Strychnols mit Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure gibt der Körper ebenfalls nicht mehr.

Das Strychnol wird von sämtlichen Alkaloidreagentien aus verdünnter essigsaurer Lösung gefällt, es ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich, in Äther unlöslich, ebenso in kaltem absoluten Alkohol. In wässrigem Methylalkohol löst es sich etwas auf und krystallisirt beim Verdunsten in Nadelbüscheln heraus, auch in wässrigen Ammonsalzlösungen ist es ziemlich leicht löslich, so löst es sich in essigsaurem Ammoniak in der Wärme leicht auf und krystallisirt beim Erkalten in schönen keilförmigen Krystallen wieder aus.

Verhalten gegen Säuren. Das Strychnol löst sich leicht in verdünnten Säuren, in verdünnter Essigsäure etwas langsam, rasch in verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Beim Versetzen dieser Lösungen mit Ammoniak in Überschuss bleibt diese klar, indem das wiedergebildete Strychnolammonium in Lösung bleibt; kocht man aber die verdünnte saure Strychnollösung nur kurze Zeit und fügt jetzt Ammoniak bis zur Alkaleszenz hinzu, dann entsteht ein Niederschlag, der reines Strychnin darstellt. Die Umwandlung des Strychnols durch Säuren in Strychnin lässt sich auch derart zeigen, dass man eine Probe desselben in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte löst, hiebei entsteht auf Zusatz von Kaliumbichromatpulver keine Blaufärbung (Abwesenheit der Strychninreaction) überlässt man jedoch die schwefelsaure Lösung längere Zeit sich selbst oder wird dieselbe einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann entsteht auf Zusatz von Kaliumbichromat die charakteristische Strychninreaction.

Demgemäss erhielten wir aus 20 Grm. Strychnol, welches wir in verdünnter Salzsäure in der Wärme aufgelöst hatten, beim Erkalten ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Die Hälfte desselben wurde in heissem Wasser gelöst und die Ammoniak versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurmt durch Waschen mit Wasser von den Ammonsalzen befreit und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 278°C. ; dieselbe zeigte die Strychninreaction, hingegen fehlte die Strychnolreaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Die Verbrennung des Körpers lieferte Zahlen, welche genau für Strychnin stimmen.

I. 0.1994 Grm. Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben 0.5484 Grm. Kohlensäure und 0.1156 Grm. Wasser.

II. 0.2354 Grm. Substanz ergaben 0.6490 Grm. Kohlensäure und 0.1404 Grm. Wasser.

In hundert Theilen:

	Gefunden I	II	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$
C	75.01	75.18	75.44
H	6.44	6.62	6.70

Die Substanz nahm beim Trocknen weder bei 100° C. noch bei 180° C. (während sechs Stunden) an Gewicht ab.

Aus der zweiten Hälfte des krystallisirten Chlorhydrates wurde das Platindoppelsalz in bekannter Weise dargestellt. Dasselbe ergab bei der Analyse ebenfalls auf das Platindoppelsalz des Strychnins stimmenden Gehalt an Platin.

I. 1.1455 Grm. Doppelsalz (im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet) ergab beim Glühen 0.2081 Grm. Pt und

II. 0.600 Grm. Substanz gab 0.1095 Grm. Pt.

Für die Formel $(C_{21}H_{22}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$

Berechnet	gefunden		
	I	II	
Pt.	18.04%	18.17%	18.25%

Während das aus Strychnol regenerirte Strychnin bei der Verbrennung ziemlich gut mit der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ stimmende Zahlen lieferte, ist es beachtenswerth, dass ein Strychnin, welches wir durch Fällen aus krystallisirtem Nitrat (dargestellt aus dem von Trommsdorf in Erfurt bezogenen *Strychninum purum crystallisat.*) und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhalten haben, Schmelzpunkt 280° C. unc., einen um 0.6—0.7 Procent zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff aufwies.

I. 0.2505 Grm. bei 110° C. bis zur Gewichtconstanz getrocknete Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.6866 Grm. Kohlensäure und 0.1452 Grm. Wasser.

II. 0.2146 Grm. Substanz ergaben 0.5867 Grm. Kohlensäure und 0.1258 Grm. Wasser.

Gefunden	Berechnet für		
	I	II	$C_{21}H_{29}N_2O_2$
C	74·75 ⁰ / ₀	74·56 ⁰ / ₀	75·44 ⁰ / ₀
H	6·44 ⁰ / ₀	6·51 ⁰ / ₀	6·70 ⁰ / ₀

Nachdem unsere Verbrennungen mit Ausnahme des Strychnols und des aus Strychnol regenerierten Strychnins durchwegs um 0·6—0·7 Procent zu niedrige Kohlenstoffwerthe ergeben haben, wollen wir darauf hinweisen, dass, wie Claus und Glassner¹ hervorheben, nach verschiedenen älteren Angaben, namentlich von Schützenberger (Journal pr. Chemie 75, 123) die Zusammensetzung des Strychnins keine constante, sondern nach C_{20} ... und C_{22} ... variirende sein soll; anderseits kommen Claus und Glassner zu dem Resultate, dass die Zusammensetzung des Strychnins innerhalb der Kohlenstoffgehalte C_{21} und C_{22} variiren kann.

Zeigt schon das Verhalten des Strychnols beim Trocknen bei erhöhter Temperatur, dass das dem Strychnin incorporirte Wasser nicht Krystallwasser oder Hydratwasser ist, wie man dies vielleicht analog der Bildung von Choralhydrat aus Chloral annehmen könnte, so wird dies noch deutlicher durch die leichte Oxydirbarkeit des Strychnols bewiesen. Bekanntlich löst sich Strychnin in verdünnter Salpetersäure farblos auf und Strychnin-nitrat in englischer Schwefelsäure gelöst bildet eine schwach gelb gefärbte Lösung von Nitrostrychnin; auch salpetrige Säure, welche auf eine verdünnte salpetersaure Lösung von Strychnin in der Kälte einwirkt, ruft keine Färbung hervor. Auch Strychnol löst sich in verdünnter Salpetersäure in der Kälte farblos auf, fügt man aber zu dieser Lösung ein Körnchen Natriumnitrit, so entsteht augenblicklich eine intensive carminrothe Färbung, ebenso empfindlich erscheint die Reaction, wenn man eine Spur von Strychnol auf dem Ubrglas in einem Tropfen verdünnter Salpetersäure löst und nun einen Tropfen englischer Schwefelsäure zufügt — an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten tritt sofort die carminrothe Färbung auf, welche Tage lang stehen bleibt, wenn kein zu grosser Überschuss von Salpetersäure angewendet worden war. Dass dieser Farbenreaction wirklich eine Oxydation des Strychnols zu Grunde liegt, ist auch daraus ersichtlich, dass dieselbe auch durch Zusatz von Bleisuperoxyd zu einer frischen in der Kälte bereiteten Lösung von Strychnol in

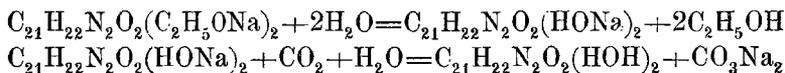
¹Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14. 773.

verdünnter Schwefeläure hervorgebracht wird. Strychnol ist zum Unterschiede von Strychnin so leicht oxydirbar, dass es auf Silberoxyd reducirend wirkt. Erwärmt man eine schwach ammoniakalische Silberlösung mit einigen Tropfen einer Strychnolammoniumlösung, so entsteht zunächst eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche nach mehrstündigem Stehen einen Silber Spiegel abscheidet.

Die Ähnlichkeit der Reaction des Strychnols mit Schwefelsäure und Salpetersäure mit der gleichartigen Reaction des Brucins — bei ersterer ist die Färbung carminroth, bei letzterer zeigt die Rothfärbung einen Stich ins Orange — forderte uns auf, auch den Verlauf der Brucinreaction zu beobachten und es stellte sich die Analogie derselben vollkommen dar. Die Brucinreaction ist bekanntlich als Reagens auf Salpetersäure empfohlen worden, doch auch hier wirkt die Salpetersäure nur oxydirend und die Rothfärbung tritt erst ein, wenn ein Theil der Salpetersäure durch Brucin zu salpetriger Säure reducirt worden ist; demgemäss ist die Prüfung auf Brucin äusserst empfindlich, wenn man zur Lösung von Brucin in englischer Schwefelsäure ein Körnchen Natriumnitrit zufügt. Nicht nur gegenüber salpetriger Säure, sondern auch gegen Bromwasser zeigen Strychnol und Brucin ein allerdings nur zum Theil gleichartiges Verhalten. Setzt man zu etwas in Wasser aufgeschlammtem Strychnol Bromwasser tropfenweise hinzu, so entsteht anfangs eine hell weinrothe Färbung, die beim weiteren Zusatz in dunkelkirschroth und schliesslich in indigoblau übergeht. Diese letzte Farbe bleibt Tage lang unverändert; fügt man nun Bromwasser im Überschuss hinzu, so entsteht ein voluminöser graublauer Niederschlag. In Wasser aufgeschwämmtes Brucin färbt sich mit den ersten Tropfen Bromwasser violett roth, beim weiteren Zusatz von Bromwasser nimmt die Färbung noch etwas zu, verschwindet aber bei wiederholtem Zusatz rasch wieder, die Reactionsflüssigkeit ist nunmehr farblos.

Während Xanthostrychnol schon durch Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Nitrostrychnin entsteht und also die Anlagerung von Wasser ohne Weiteres verständlich ist, haben wir Strychnol auf dieser Weise nicht erhalten. (S. später.) Die Bildung desselben mittelst Natriumaethylat in absolutem Alkohol

bei Ausschluss von Wasser führt zur Annahme, dass zunächst ein Strychninalkoholat entstanden ist, welches sich in Berührung mit Wasser in Alkohol und Strychnol zerlegte nach folgendem Schema:



In der That liess sich das Vorhandensein einer Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_5OH)_2$ auf folgende Art nachweisen. In die Lösung des Strychnins in Natriumalkoholat und absoluten Alkohol wurde trockene Kohlensäure eingeleitet. Es schied sich zunächst Soda aus, dann wurde die Masse trübe unter Ausscheidung eines gelblichweissen Niederschlages, welcher viel Soda beigemischt enthielt. Eine Probe des abfiltrirten Niederschlages getrocknet gab mit Salpetersäure und Schwefelsäure carminrothe Färbung. Jedoch zeigte sich der Körper in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform sehr schwer löslich, so dass auf die Isolirung desselben verzichtet wurde.

Verhalten gegen Alkalien. Das Strychnol löst sich leicht in allen Basen auf und bleibt dabei unverändert. Es löst sich leicht und schon in der Kälte in 10procentiger Trimethylaminlösung, sehr leicht in concentrirtem Ammoniak und den übrigen Laugen, auch in Anilin ist es löslich. Wie schon aus der Reindarstellung desselben ersichtlich, dissociirt das Ammoniaksalz schon beim Einleiten von Luft in die Lösung, indem Strychnol in verdünntem Ammoniak sich nur schwer und theilweise auflöst. Die Salze sind zerfliesslich und können selbst mit Alkohol und Äther nur schwer abgeschieden werden.

Wie schon oben erwähnt, haben wir beim Erhitzen von Strychnin mit wässriger Kalilauge kein Strychnol erhalten. Es wurden 10 Grm. Strychnin mit 100 Grm. Kalihydrat und 500 Grm. Wasser vermischt und im Paraffinbad zum Kochen erhitzt. Die Temperatur des Kolbeninhaltes stieg von 100° C. nach 3 Stunden auf circa 110° C. nach weiteren 3 Stunden auf 145° C., während das Paraffinbad 170° C. besass. Bei dieser Temperatur begann die Mischung sich gelb zu färben. Um die Reaction zu vollenden, wurde die Temperatur der Masse während einer weiteren Stunde bei 145—150° C. gehalten. Das Gewicht der

Reaktionsgemisches betrug 120 Grm., so dass also sämmtliches dem Kalihydrat zugesetztes Wasser sich verflüchtigt hatte, bevor eine Reaction eintrat. Das beim Erkalten erstarrte Gemisch löst sich leicht in Wasser unter schwacher Braunfärbung. Durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung scheidet sich kein Niederschlag ab, dagegen entsteht auf Zusatz von Essigsäure oder von Mineralsäuren ein havannabrauner Niederschlag, unlöslich in Wasser, jedoch sehr leicht löslich in überschüssiger Säure namentlich in der Wärme. Der Körper löst sich in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe und zeigt auf Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure eine carminrothe Färbung ähnlich wie Strychnol, er reducirt ebenfalls Silberlösung unter Spiegelbildung und zwar energischer als Strychnol. Derselbe dürfte mit dem von Gal und Etard¹ durch Einwirkung von Barytwasser auf Strychnin im zugeschmolzenen Glasrohr bei 135—140° dargestellten Dihydrostrychnin identisch sein, was die weitere Untersuchung zeigen wird.

Nach Gerhardt² erhält man durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Strychnin „zwar eine Chinolin enthaltende Flüssigkeit, aber die Menge derselben ist bei gleicher Menge von angewandter Substanz nicht so beträchtlich wie mit dem Chinin und besonders mit dem Cinchonin.“

Heinrich Goldschmidt³ beobachtete, dass beim Schmelzen von Strychnin mit der zehnfachen Menge Ätzkali und etwas Wasser in einer kupfernen Retorte, anfangs eine milchige Flüssigkeit von chinolinartigem Geruche, später gelbe Tropfen, welche im Kühler erstarren übergehen. Letztere Substanz durch verdünnte Säuren zersetzbar, lieferte dabei einen Körper, welcher alle Reactionen des Indols zeigte, im rohen Zustande fäcesartig roch, gereinigt aber nach Jasmin, die Identität dieses Körpers mit Indol hat jedoch Goldschmidt noch nicht festgestellt.

Wir haben Strychnin in das fünffache Gewicht von schmelzendem Kali eingetragen, und beobachteten nur am Beginne der

¹ Bulletin de la Soc. chimique 31. 98.

² Journ. f. prakt. Chemie 28. 61.

³ Ber. d. d. chem. Ges. 15. 1977.

Reaction für sehr kurze Zeit das Auftreten von nach Jasmin riechenden Dämpfen, wenn die braune Masse bei allmählichem Steigern der Temperatur schwere kratzende Dämpfe ausstieß, wurde die Reaction unterbrochen. Der Retorteninhalt wurde hierauf in Wasser gelöst und die Lösung mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat war milchig getrübt und roch stark fäcesartig, in der That enthielt dasselbe einen Körper, welcher sämtliche Reactionen des Indols gab — rothen krystallinischen Niederschlag mit rauchender Salpetersäure, dunkel violettbraunen Niederschlag mit Chromsäure. Nach kurzer Zeit wurde das Destillat klar, dasselbe enthielt nun einen Körper, welcher mit rauchender Salpetersäure keinen rothen, sondern nur einen weissen flockigen Niederschlag gab.

Die von den beiden flüchtigen Basen befreite Lösung wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert, wieder mit Wasserdämpfen destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Soda neutralisirt eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verjagen des Alkohols blieben fettig glänzende Blättchen zurück, aus denen beim Ansäuern mit Schwefelsäure sich ölige Tropfen ausschieden, wobei sich zugleich intensiver Geruch nach Buttersäure entwickelte. Der in der Retorte zurückbleibende harzartige Körper löst sich leicht in Alkalien und fällt auf Zusatz von Mineralsäuren wieder aus. Wir möchten noch bemerken, dass der angenehme Jasmingeruch (Chinolin?), welcher bei der Kalischmelze des Strychnins im Beginne und nur für sehr kurze Zeit auftritt, auch schon bei einer niedrigeren Temperatur entsteht und dessen Entwicklung länger anhält, wenn man alkoholisches Kali mit Strychnin gemengt erhitzt. Erhitzt man nach Verjagen des Alkohols bis zum Eintritt der Kalischmelze, und setzt nach dem Erkalten der Schmelze Wasser hinzu, so destilliren mit den Wasserdämpfen wieder nur fäcesartig riechende Dämpfe über. Glatzer scheint Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung bei 250° C. auf Strychnin einzuwirken, hierüber hoffen wir nächstens weitere Mittheilung zu machen.

Nicht nur Wasser, sondern auch Wasserstoff lässt sich an Strychnin anlagern. Behandelt man Strychnin in alkoholischer

Lösung mit metallischem Natrium, so tritt Reduction desselben ein. Die vollständige Lösung des Natriums wurde durch Erwärmen beschleunigt. Die auf dem Wasserbade eingedampfte Masse wurde mit Wasser aufgenommen, wobei ein weisser Rückstand verblieb, die wieder eingedampfte Masse wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wobei eine klare Lösung entstand. Beim Übersättigen dieser Lösung mit Ammoniak, schied sich ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als amorph erwies. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und abgepresst. Eine Probe desselben in Wasser aufgeschlämmt gibt mit Bromwasser violette Färbung ähnlich dem Brucin und Strychnol, eine andere Probe gibt mit Salpeterschwefelsäure versetzt intensive Violettfärbung. In Anbetracht der Entstehung des Körpers, und dass derselbe in Alkalien unlöslich ist und doch ähnliche Reactionen wie das Strychnol gibt, dürfen wir denselben wohl als Wasserstoffadditionsproduct des Strychnins — als Strychninhydrat auffassen. Die genaue Charakterisirung des Körpers wollen wir in der nächsten Mittheilung bringen.

N a c h t r a g. Da Strychnin bereits von verdünnten Alkalien bei 100° C. verändert wird, war es von Interesse zu untersuchen, ob dasselbe auch gegen Säureeinwirkung empfindlich ist. Wir haben in der That gefunden, dass sowohl Schwefelsäure als auch Salzsäure in mässig verdünntem Zustande schon bei der Temperatur des Wasserbades Strychnin verändern und wir erlauben uns kurz die bisherigen Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche mitzutheilen.

Es wurde 1 Grm. Strychnin mit einer Mischung von 10 CC. englischer Schwefelsäure mit 10 CC. Wasser, in einem Kölbchen auf dem Wasserbade während vier Tage erwärmt. Die Lösung färbte sich hierbei braun. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt, wobei sich ein weisser unter dem Mikroskop amorpher Niederschlag ausschied. Die mit kaltem Wasser ausgewaschene Base ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, ziemlich gut aber in kochendem Alkohol, leicht löslich in siedendem Aceton und namentlich in Chloroform. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Base in rosettenartig gruppirten Krystallblättchen, sie gibt die Strychninreaction mit Schwefelsäure und

Kaliumbichromat nicht mehr, hingegen eine rothe Färbung mit Salpeterschwefelsäure, sie schmilzt bei 270° C. Die Salze der Base unterscheiden sich in ihrer Krystallform und Löslichkeit von den entsprechenden Salzen des Strychnins.

In anderer Weise verläuft die Einwirkung einer 25procentigen Salzsäure auf Strychnin. Erwärmt man 20 Grm. Strychnin mit 200 Grm. 25 procent. Salzsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung ebenfalls bald braun. Nach vierstündigem Erwärmen wurde die Reactionsmasse in das zehnfache Volum heisses Wasser gegossen und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Es scheidet sich wenig eines harzigen Körpers aus, beim Abkühlen der hievon abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich eine in massiven Säulen krystallisirende Base aus. Die abfiltrirte ausgewaschene und abgepresste Base wog 15 Grm. Diese Base färbt sich beim Liegen an der Luft schwach roth, in Wasser ist sie sehr schwer löslich, in kaltem absolutem Alkohol etwas löslicher, aus kochendem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in klinorhombischen Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 272° C. liegt.

Lässt man Salzsäure von gleicher Concentration auf Strychnin längere Zeit z. B. vier Tage auf dem Wasserbade einwirken, dann entsteht eine neue Base, welche ein in Wasser zerfliessliches Chlorhydrat bildet, und welche aus der salzsauren Lösung sich auf Zusatz von Ammoniak als dickes, flüssiges Öl abscheidet, das beim Liegen an der Luft bald fest wird. Fügt man zur wässerigen Lösung des Chlorhydrats verdünnte Salpetersäure hinzu, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag. Auch diese Base gibt in englischer Schwefelsäure gelöst auf Zusatz von etwas Salpetersäure eine intensiv carminrothe Färbung.
