

Über die Einwirkung von Bromeyan auf Brucein und Strychnin

von

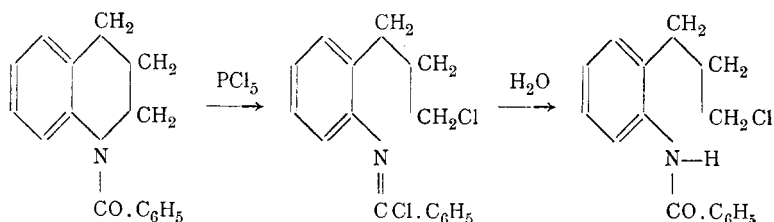
Dr. Gustav Mossler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Allg. österr. Apothekervereines.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1909.)

Vor einiger Zeit hat J. v. Braun zwei Methoden zur Aufspaltung stickstoffhaltiger Ringe veröffentlicht, deren Anwendung bei den Alkaloiden Brucein und Strychnin eine Aufspaltung des Moleküls und damit die Grundlage für weitere Abbauprobeversuche möglich erscheinen ließ.

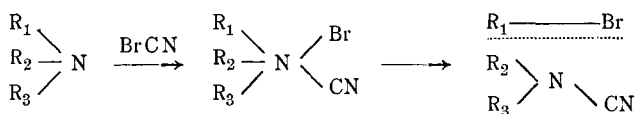
Die eine Methode ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Acidylverbindungen,¹ wobei das Stickstoffatom einseitig vom Kohlenstoffskelette abgetrennt werden kann und unter Zwischenbildung eines nicht beständigen Imidchlorides schließlich eine Acidylverbindung eines primären Amines mit endständig gechlorter Seitenkette entsteht. Für die Art der Phosphorpentachlorideinwirkung ist es einerlei, ob ein Amid der Benzoesäure oder einer komplizierter zusammengesetzten Säure vorliegt. J. v. Braun hat die Reaktion unter anderem bei Benzoyltetrahydrochinolin versucht, wobei folgende Umsetzungen vor sich gehen:



¹ J. v. Braun, Berl. Ber., 37, 2915.

Da nach den Versuchen von Tafel in Strychnin¹ und auch in Brucin² ein Anilinrest vorliegt, wahrscheinlich in Form eines Tetrachydrochinolinringes oder Dihydroindolringes, an dessen Stickstoffatom ein im übrigen noch ringförmig verkettetes Karbonyl gebunden ist und die beiden Alkaloide dadurch als komplizierte Säureanilide aufzufassen sind, erscheint die Möglichkeit einer Aufspaltung durch Phosphorpentachlorid gegeben. Durch Verseifung könnte dann weiter die Carbonylgruppe losgelöst und der Stickstoff in ein primäres Amin übergeführt werden.

Die andere Methode beruht auf der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Basen,³ deren Stickstoffatom an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, wobei, wenn überhaupt Einwirkung stattfindet, eine Stickstoffbindung gelöst und durch die Stickstoffcyanbindung ersetzt wird. Sind alle drei Bindungen in Ringen verankert, so muß dabei eine Ringspaltung eintreten und neben einem leicht verseifbaren Cyanamid eine endständig bromsubstituierte offene Seitenkette entstehen. Ein Sauerstoffgehalt einer am Stickstoff stehenden Kohlenstoffkette ist, wenigstens bei aliphatischen Ketten,³ für die Reaktionsfähigkeit von Bromcyan nicht als hinderlich anzunehmen. Der Aufspaltung geht das nicht faßbare Stadium einer Anlagerung von Bromcyan an Stickstoff voraus.



Für das schon erwähnte, in Anilidbindung stehende Stickstoffatom von Brucin und Strychnin trifft die erforderliche Bindung an drei verschiedene Kohlenstoffatome zu, allerdings erscheint durch den anhaftenden Säurerest, der auch die Unfähigkeit einer Salzbildung dieses Stickstoffatomes verursacht, die Reaktionsfähigkeit mit Bromcyan vermindert. Das zweite in Brucin und Strychnin befindliche Stickstoffatom ist

¹ Tafel, Lieb. Annal. 264, 33; 268, 229; 301, 285.

² Moufang und Tafel, Lieb. Annal., 304, 24.

³ J. v. Braun, Berl. Ber., 33, 1439.

gleichfalls tertiär, und zwar an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, indem es fähig ist, Aminoxyde zu liefern,¹ was nur tertiärer, an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebundener Stickstoff vermag. Die Möglichkeit einer Reaktion von Bromcyan im gewünschten Sinne einer Aufspaltung ist somit bei beiden Stickstoffatomen von Brucin und Strychnin gegeben.

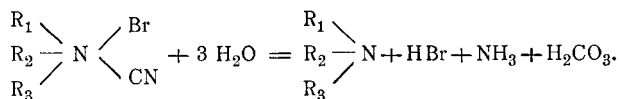
Die Methode der Phosphorpentachlorideinwirkung erwies sich bei beiden Alkaloiden als nicht anwendbar, indem möglicherweise die Reaktion im Sinne der Aufspaltung verläuft, zugleich aber auf den Kern eine chlorierende Wirkung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ausgeübt wird, was zur Bildung harziger, nicht weiter aufarbeitbarer Produkte führt.

Die Einwirkung von Bromcyan führt bei Brucin und Strychnin in gleicher Weise zu der Bildung des Anlagerungsproduktes, welches als solches nicht in analysenfähigem Zustande erhalten werden konnte, dessen Bildung jedoch aus den erhaltenen Zerfallsprodukten geschlossen werden muß. Die bei weiteren Eingriffen erhaltenen beständigen Produkte sind bei Brucin und Strychnin verschieden. Bei Brucin tritt unter gewissen Bedingungen zum Teil Aufspaltung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung ein, was aus der Bildung eines quaternären Ammoniumbromides von mehr als der doppelten Molekulargröße des Brucins zu schließen ist, zum Teil, beziehungsweise unter anderen Bedingungen vollständig, wird das Anlagerungsprodukt in das Bromwasserstoffsalz einer dem Brucin isomeren Base mit intakten Stickstoff-Kohlenstoffbindungen übergeführt. Das Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Strychnin liefert unter allen Versuchsbedingungen durch Zufall nur das Bromwasserstoffsalz des unveränderten Strychnins neben Ammoniak, die Bildung eines Körpers, der auf eine Aufspaltung schließen ließe, und auch eine Umlagerung in ein Isomeres tritt bei Strychnin nicht ein.

Weder bei Brucin noch bei Strychnin konnte ein Körper erhalten werden, welcher die Bildung von Bromwasserstoff und

¹ Pictet und Mattison, Berl. Ber., 38, 2782; Pictet und Jenny, Berl. Ber., 40, 1172.

dadurch der erhaltenen Bromwasserstoffsalze in der Weise erklärlich macht, daß etwa durch Substitution von Wasserstoff durch den Cyanrest Bromwasserstoff abgespalten würde. Vielmehr erfolgt bei Brucin, abgesehen von dem Entstehen des quaternären Ammoniumbromides, die Bildung des Bromwasserstoffsalzes der isomeren Base in so überwiegender Menge, daß die bei der Einwirkung von Bromcyan eintretende Verharzung unmöglich als Quelle der Bromwasserstoffbildung angesehen werden kann, und entsteht bei Strychnin, da hier Verharzung nur in sehr geringem Maße eintritt, die Bildung des Bromwasserstoffsalzes des unveränderten Strychnins fast quantitativ. Bei beiden Alkaloiden ist die Einwirkung von Wasser zur Bildung des Bromwasserstoffes nötig, wobei der Stickstoff des Bromcyan als Ammoniak wieder gefunden wird. Nun ist Bromcyan durch Wasser nicht zersetzlich, nur unter Druck und bei hoher Temperatur erfolgt durch Hydratisation Bildung von Ammoniumbromid und Kohlendioxyd, auch ergaben Versuche, daß feuchtes Bromcyan monatelang unzersetzt bleibt und eine mehrere Tage aufbewahrte wässrige Lösung mit Silbernitrat erst nach geraumer Zeit einen Niederschlag liefert, der durch Zersetzung von Bromcyan infolge Silbernitrateinwirkung erklärlich ist, während fertig gebildeter Bromwasserstoff sofort den Halogensilberniederschlag liefern müßte, da eine Reaktion zwischen Ionen erfolgt. Die Bildung eines Bromwasserstoffsalzes neben Ammoniak durch Bromcyan ist nach dem Vorangegangenen nur dadurch erklärlich, daß zuerst das Anlagerungsprodukt entsteht und dieses mit Wasser nach der folgenden Umsetzungsgleichung zerfällt:



Das Entstehen eines Isomeren setzt bei Brucin die Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan voraus, denn die Anlagerung von bereits fertig gebildetem Bromwasserstoff an Brucin könnte für eine Isomerieerscheinung keine ausreichende Erklärung bieten. Wie im folgenden gezeigt wird,

muß die Bildung des Anlagerungsproduktes von Bromcyan, abgesehen von der zur Bildung des quaternären Ammoniumbromides führenden Reaktion, an jenes Stickstoffatom angenommen werden, das im vermutlichen Tetrachydrochinolinringe an Carbonyl gebunden ist. Dem Einflusse des Säurerestes ist es wohl auch zuzuschreiben, daß das Anlagerungsprodukt weder bei Brucin noch bei Strychnin Neigung zu einem Zerfalle im Sinne einer Auflösung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung zeigt, da dadurch neben dem Carbonyl, dessen Abspaltung durch Bromcyan schwer denkbar ist, noch eine Cyangruppe als zweiter negativer Rest an einem Stickstoffatome zu stehen käme.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Brucin und Strychnin.

Die Versuche wurden unter der zum Gelingen nötigen Fernhaltung von Wasser und Feuchtigkeit ausgeführt. Da die trockenen Gemische molekularer Mengen eher verkohlen als schmelzen, wurde die Reaktion unter Zugabe von Lösungsmitteln mit verschiedenen Siedepunkten versucht, als welche Tetrachlorkohlenstoff, Acetylentetrachlorid und Chlornaphthalin in Verwendung kamen. Bei niederer Temperatur wurden die Basen zum Teil als Chlorwasserstoffsalze zurückerhalten, da diese sich als unlöslich abschieden, zum Teil wurde das Material verharzt. Bei höherer Temperatur tritt vollständige Verharzung ein, wobei reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff stattfindet. Da bei normalem Verlaufe der Reaktion nur Phosphoroxychlorid entstehen soll, das bei Abschluß von Feuchtigkeit und Verwendung eines Rückflußkühlers unmöglich Salzsäure bilden kann, muß eine chlorierende Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Kern angenommen werden, der zu völliger Verharzung führt. Die entstandenen Produkte sind in Wasser löslich und durch Alkali fällbar, das ausgefällte Harz ist in allen Lösungsmitteln, auch in Säure, unlöslich, nur in sehr geringer Menge konnte eine in Äther lösliche, amorphe Substanz erhalten werden.

Einwirkung von Bromcyan auf Brucin.

Bromcyan und Brucin wurden in alkoholfreiem Chloroform gelöst und bei der einen Versuchsanordnung im molekularen Verhältnisse in der Weise in Reaktion gebracht, daß die Bromcyanlösung zu der kalt gehaltenen Brucinlösung in kleinen Mengen zugesetzt wurde. Dabei findet das Bromcyan immer überschüssiges Brucin vor. Jeder Zusatz führt eine heftige Reaktion unter starker Selbsterwärmung herbei, wobei Rotfärbung eintritt. Nach längerem Stehen beginnt Abscheidung von Krystallen, die nach ungefähr 24 Stunden vollständig ist. Bei der Reaktion wird Bromcyan nicht im molekularen Verhältnisse verbraucht, da selbst nach wochenlangem Stehen die Anwesenheit von unverbrauchtem Bromcyan an dem heftigen Geruche noch kenntlich ist, auch wenn weniger als die molekulare Menge angewendet wurde. Die Gegenwart einer geringen Menge Wasser schien die Abscheidung der Krystalle zu begünstigen, weshalb bei diesen Versuchen kystallwasserhältiges Brucin verwendet wurde. Die von den Krystallen abgetrennte Chloroformlösung wurde gesondert untersucht.

Quaternäres Ammoniumbromid $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 2 H_2O$.

Die erhaltenen Krystalle, welche ungefähr die Hälfte des verwendeten Brucins ausmachen und in kaltem Chloroform unlöslich sind, wurden nochmals aus siedendem Chloroform unter Anwendung eines Extraktionsapparates umkrystallisiert. Sie erscheinen unter dem Mikroskope als rhombische Tafeln, welche oft durch Zutreten von zwei der längeren Achse parallelen Flächen zu sechseckigen Tafeln umgebildet sind. Der über Paraffin und Ätzkalk getrocknete Körper enthält nach der Analyse Krystallchloroform.

Bei der Elementaranalyse geben:

- I. 0·3341 g Substanz 0·6575 g CO_2 und 0·1635 g H_2O .
- II. 0·2580 g Substanz 0·5088 g CO_2 und 0·1253 g H_2O .
- I. 0·3497 g Substanz 20·7 cm^3 Stickstoff bei 20° und 754 mm.
- II. 0·3424 g Substanz 19·9 cm^3 Stickstoff bei 19° und 758 mm.
- I. 0·5666 g Substanz 0·3210 g (Ag Cl+Ag Br), Verlust durch Chlor 0·0230 g.
- II. 0·3762 g Substanz 0·2279 g (Ag Cl+Ag Br), Verlust durch Chlor 0·0157 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 3 H_2O + CHCl_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	53·95	53·67	53·79
H	5·52	5·43	5·47
N	6·55	6·72	6·67
Br.....	7·49	7·28	7·51
Cl.....	9·99	9·77	10·62

Aus dem Bromgehalte berechnet sich für ein Atom Brom im Molekül im Mittel ein Molekulargewicht von 1081, was einem Körper der Zusammensetzung $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + CHCl_3 + 3 H_2O$ mit dem Molekulargewichte 1068 entspricht.

Durch Erhitzen auf 110° oder Umkrystallisieren aus 70prozentigem Alkohol unter längerem Kochen kann der Gehalt an Chloroform entfernt werden. Der zuerst erhitzte und dann aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildet vierkantige Prismen und gibt nach dem Trocknen bei 110° bei der Elementaranalyse aus:

- I. 0·2003 g Substanz 0·4475 g CO_2 und 0·1049 g H_2O .
- II. 0·1886 g Substanz 0·4189 g CO_2 und 0·1013 g H_2O .
- I. 0·2766 g Substanz 19·2 cm^3 Stickstoff bei 19° und 746 mm.
- II. 0·2699 g Substanz 18·5 cm^3 Stickstoff bei 20° und 748 mm.
- I. 0·4137 g Substanz 0·0870 g AgBr.
- II. 0·2855 g Substanz 0·0580 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{47}H_{52}N_5O_8Br + 2 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	60·64	60·92	60·58
H	6·02	5·81	5·98
N	7·52	7·82	7·73
Br.....	8·60	8·70	8·65

Nach der Analyse ist außer dem Krystallchloroform noch ein Molekül Wasser ausgetreten.

Die Krystalle mit und ohne Krystallchloroform sintern bei ungefähr 200° und schmelzen unter Zersetzung bei 203 bis 205° . Mit Salpetersäure tritt Brucinreaktion ein. Kaltes Wasser vermag nur Spuren zu lösen, welche mit Alkaloidreagenzien

nicht mehr als Opaleszenz verursachen, ebensowenig löst Salzsäure oder Sodalösung in der Kälte, beim Kochen mit Säure oder Lauge erfolgt die Bildung wasserlöslicher, nicht weiter untersuchter Körper.

Da der Körper keine Säure zu binden vermag, etwa unter Bildung eines nicht löslichen Salzes, und der Bromgehalt durch Alkali in der Kälte nicht als Bromwasserstoff herausgenommen werden kann, ist das Vorliegen eines quaternären Ammoniumbromides anzunehmen, das nach der Größe des Moleküles aus zwei Brucinmolekülen unter Zutritt eines Moleküles Bromcyan entstanden ist. Analog der Bildung der von Braun auch bei anderen Bromcyanaufspaltungen beobachteten quaternären Ammoniumbromide von verdoppelter Molekülgröße¹ wird man annehmen dürfen, daß auch bei Brucin eine Aufspaltung unter Bildung eines in der geöffneten Seitenkette bromsubstituiereten Cyanamides eintreten kann, dies jedoch nur, wenn der offenbar sehr unbeständige und zum Wiederschlusse des geöffneten Ringes neigende Körper sich sofort mit dem bromsubstituierten Alkylreste an ein Stickstoffatom eines unveränderten Brucinmoleküles unter Bildung eines quaternären Ammoniumbromides anschließen kann. Es ist wahrscheinlich, daß die Aufspaltung hier bei jenem Stickstoffatom eintritt, welches salzbildungsfähig ist und auch die Anlagerung an das zweite Brucinmolekül bei diesem Stickstoffatom erfolgt, da von dem entstandenen Körper kein Salz gebildet werden kann. Würde die Ringspaltung bei dem in Anilinbindung stehenden Stickstoffatom erfolgen, so bliebe das andere Stickstoffatom unverändert und dadurch einer Salzbildung fähig.

Bromcyananlagerungsprodukt an Brucin.

Die von den beschriebenen Krystallen abgetrennte Chloroformlösung wurde zuerst mit Tierkohle gekocht, wobei zwar keine Entfärbung, aber Beseitigung des unverbrauchten Bromcyan erzielt wurde. Der nach dem Abdampfen erhaltene zähflüssige Rückstand kann nicht zur Krystallisation gebracht werden und hält im Vakuum über Paraffin hartnäckig Chloroform

¹ Berl. Ber. 40, 3917.

zurück. Zugleich merkt man am Geruche, daß fortwährend spurenweise Abspaltung von Bromcyan erfolgt. Von einer Analyse dieser Substanz, die als das Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Brucin aufzufassen ist, mußte daher abgesehen werden. Auch die Fällung der Chloroformlösung mit Äther, Petroläther oder Essigäther führt nur zur Abscheidung harziger Produkte. Schüttelt man die Chloroformlösung mit Wasser, so gehen geringe Mengen eines Bromwasserstoffsalzes einer Base in Lösung, doch kann das Ausschütteln beliebig lange wiederholt werden, ohne daß Erschöpfung eintritt. Ursprünglich wurde dieses Verhalten so aufgefaßt, daß das Bromhydrat in Chloroform sehr leicht löslich ist und daher mit Wasser nur unvollständig ausgeschüttelt werden kann. Dieser Meinung wurde auch in einer vorläufigen Mitteilung¹ Ausdruck gegeben. Nach den später gewonnenen Aufklärungen ist das immer erneuerte Entstehen kleiner Mengen des Bromwasserstoffsalzes auf die Zerlegung des Anlagerungsproduktes durch das Schütteln mit Wasser zurückzuführen.

Das gleiche Anlagerungsprodukt wird erhalten, wenn man, umgekehrt wie früher, eine Chloroformlösung von Brucin zu einer überschüssig gehaltenen Bromcyanlösung zusetzt. Da dabei die Bildung des früher beschriebenen quaternären Ammoniumbromides ausbleibt, empfiehlt sich diese Art der Einwirkung zur Darstellung größerer Mengen des später beschriebenen Allobrucins. Diese Versuche wurden unternommen, da die Bildung des quaternären Ammoniumbromides eine Aufspaltung des Brucinmoleküles voraussetzt und es möglich erschien, das Aufspaltungsprodukt für sich zu erhalten, wenn kein überschüssiges Brucin zur Anlagerung vorhanden ist. Jedoch tritt hiebei eine Aufspaltung überhaupt nicht ein. Die Reaktion verläuft dabei nur unter geringer Wärmeentwicklung, was darauf schließen läßt, daß die bei der umgekehrten Einwirkungsart beobachtete starke Selbsterwärmung durch die Bildung des quaternären Körpers verursacht wird.

¹ Über eine dem Brucin isomere Base. Vortrag, gehalten auf der 31. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Allobrucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 5 H_2O$.

Versetzt man die Chloroformlösung des Anlagerungsproduktes mit 90prozentigem Weingeist, so scheidet sich nach längerem Stehen ein körniger Niederschlag ab, der infolge einer hartnäckig festgehaltenen und durch Umkrystallisieren nicht zu entfernenden Verunreinigung keine konstante Zusammensetzung besitzt. Beim Schütteln mit kaltem Wasser bleibt das verunreinigende Harz zurück, während das Bromhydrat einer Base in Lösung geht. Durch Fällen mit Alkohol wird das Bromwasserstoffsalz wieder in Form von nadelförmigen Krystallen erhalten, welche sich gegen 250° unter Braunfärbung zersetzen. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr + 4 H_2O$. Das Krystallwasser tritt im Vakuum aus.

- I. 3·5452 g verlieren 0·4696 g H_2O .
- II. 3·8752 g verlieren 0·5142 g H_2O .
- I. 0·2733 g (vakuumtrocken) geben 0·5828 g CO_2 und 0·1451 g H_2O .
- II. 0·2615 g (vakuumtrocken) geben 0·5567 g CO_2 und 0·1362 g H_2O .
- I. 0·2911 g (vakuumtrocken) geben $16 \cdot 1 \text{ cm}^3$ Stickstoff bei 24° und 755 mm.
- I. 0·3283 g (vakuumtrocken) geben 0·1267 g AgBr (Cariusbestimmung).
- II. 0·3749 g (vakuumtrocken) geben 0·1495 g AgBr (in wässriger Lösung mit $AgNO_3$).

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr + 4 H_2O$	I.	II.
H_2O	13·16	13·24	13·27
C	58·10	58·18	58·05
H	5·68	5·82	5·78
N	5·98	6·15	—
Br	16·84	16·42	16·97

Die Substanz enthält zwei Methoxygruppen.

0·2540 g (vakuumtrocken) geben bei der Methoxybestimmung nach Zeisel 0·2535 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2 \cdot HBr$	
(OCH_3)	13·05	13·17

Die wässrige Lösung des Bromwasserstoffsalzes läßt durch Zusatz von Alkalikarbonat die freie Base ausfallen, welche sofort nach der Fällung in Äther eingeschüttelt werden kann, doch krystallisiert nach kurzer Zeit die gesamte Base in feinen Nadeln wieder aus. Chloroform löst so leicht, daß es als Krystallisationsmittel nicht gut brauchbar ist. Am besten eignet sich verdünnter Weingeist, doch darf man wegen der Rückumlagerung beim Erhitzen in wasserhaltigen Lösungen die konzentrierte Lösung in 95prozentigem Weingeist erst nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Trübung versetzen. Die Base $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 5H_2O$ krystallisiert in derben, bis zu 2 *cm* langen, in Drusen vereinigten Nadeln, welche den Krystallwassergehalt im Vakuum verlieren.

- I. 5·4395 *g* Substanz verlieren 1·0140 *g* H_2O .
 II. 0·9494 *g* Substanz verlieren 0·1757 *g* H_2O .
 III. 1·0188 *g* Substanz verlieren 0·1890 *g* H_2O .
 I. 0·2325 *g* (vakuumtrocken) geben 0·5939 *g* CO_2 und 0·1386 *g* H_2O .
 II. 0·2466 *g* (vakuumtrocken) geben 0·6317 *g* CO_2 und 0·1476 *g* H_2O .
 I. 0·4632 *g* (vakuumtrocken) geben 28·6 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 754 *mm*

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{23}H_{26}N_2O_5 + 5H_2O$	I.	II.	III.
H_2O	18·59	18·65	18·50	18·55
C	70·05	69·67	69·86	—
H	6·59	6·62	6·65	—
N	7·10	6·99	—	—

Die erhaltene Base ist nach der Analyse mit Brucin isomer, unterscheidet sich von demselben aber durch Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen, ferner sind die Eigenschaften der hergestellten Derivate von den Analogenen des Brucins verschieden. Gleich dem Brucin besitzt sie zwei Methoxygruppen (Analyse des Bromwasserstoffsalzes) und ist nur eines der beiden Stickstoffatome salzbildungsfähig.

Die krystallwasserhaltige Base schmilzt bei 69·5°, bei weiterem Erhitzen erfolgt bei 75 bis 80°, abhängig von der Raschheit des Erhitzens, Wiedererstarren, das wahrscheinlich durch Wasserverlust bedingt wird. Bei 120 bis 130° merkt

man ein Erweichen, doch schmilzt die später wieder festgewordene Substanz unscharf erst wieder gegen 182° unter Bräunung. Die vakuumtrockene Base schmilzt bei 126 bis 128° zu einer zähen, durchsichtigen, jedoch keinen deutlichen Meniscus bildenden Flüssigkeit, wird dann wieder undurchsichtig und schmilzt schließlich unscharf gegen 182° unter Braunfärbung.

Das Verhalten beim Erhitzen ließ vermuten, daß dabei eine Umlagerung eintritt, weshalb der Schmelzpunkt von Substanzen bestimmt wurde, die durch mehrere Stunden auf 130° , beziehungsweise 190° erhitzt und durch vorsichtiges Umkrystallisieren von den entstandenen braunen Verunreinigungen befreit worden waren. Da der Schmelzpunkt und das weitere Verhalten sowohl bei krystallwasserhaltiger als auch vakuumtrockener Substanz gleich wie vorher gefunden wurde, ist diese Annahme unzutreffend.

Die Base, für welche nach den späteren Darlegungen der Name Allobrucin vorgeschlagen wird, schmilzt in krystallwasserhaltigem Zustande beim Erhitzen unter Wasser zu einem Öle, das in der genügenden Wassermenge bei längerem Kochen in Lösung geht, beim Erkalten scheiden sich feine filzige Nadeln ab, welche durch den Krystallwassergehalt und den Schmelzpunkt als Brucin erkannt wurden, wonach Rückumlagerung des Isomeren eingetreten war. Die Salze der isomeren Base jedoch lassen sich in wässriger Lösung ohne Rückbildung zu Brucinsalzen kochen.

Allobrucin liefert alle Farbreaktionen gleich dem Brucin. In Chloroform ist es sehr leicht löslich (ungefähr 1 Teil in 2 Teilen), leicht löslich in konzentriertem, schwerer in verdünntem Weingeist. Äther und Essigäther lösen es nicht. Von kaltem Wasser wird Allobrucin schwerer gelöst als Brucin (ungefähr 1 Teil von 600 Teilen). Gleich dem Brucin ist Allobrucin linksdrehend, aber schwächer. Drei aus verschiedenen Darstellungen stammende Präparate ergaben in wasserfreiem Zustande in Chloroformlösung bei Natriumlicht folgende Ablesungen:

- I. $c = 4.14$, $l = 1 \text{ dm}$, $t = 19^{\circ}$, $\alpha = -4.68^{\circ}$.
- II. $c = 1.98$, $l = 1 \text{ dm}$, $t = 18.5^{\circ}$, $\alpha = -2.22^{\circ}$.
- III. $c = 4.95$, $l = 1 \text{ dm}$, $t = 18^{\circ}$, $\alpha = -5.57^{\circ}$.

Daraus berechnet sich das molekulare Drehungsvermögen

$$\alpha_{[D]} = \text{I. } -113 \cdot 0^\circ, \text{ II. } -112 \cdot 2^\circ, \text{ III. } -112 \cdot 6^\circ.$$

Das zur Herstellung verwendete Brucin besaß im wasserfreien Zustande das normale Drehungsvermögen.

$$\alpha_{[D]} = -120^\circ.$$

Das Allobrucin ist nach der Analyse des hergestellten Chlorwasserstoffsalzes gleich dem Brucin trotz des Gehaltes von zwei Stickstoffatomen nur eine einsäurige Base. Das Chlorhydrat wurde durch Lösen der Base in überschüssiger Salzsäure und Fällen mit Alkohol hergestellt und krystallisiert in blättchenförmigen Krystallen mit 4 Molekülen Wasser, von dem ein Teil beim Liegen an der Luft auswittert.

- I. 0·6115 g verlieren bei 110° 0·0842 g H₂O.
- II. 1·0231 g verlieren bei 110° 0·1387 g H₂O.
- I. 0·5333 g Trockensubstanz liefert 0·1795 g AgCl.
- II. 0·4271 g Trockensubstanz liefert 0·1410 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₂₃H₂₆N₂O₄ · HCl + 4 H₂O</u>	I.	II.
H ₂ O	14·32	13·76	13·55
Cl.....	8·24	8·32	8·17

Jodmethylat des Allobrucin C₂₃H₂₆N₂O₄ · JCH₃ + 1½ H₂O.

Zur näheren Charakterisierung der isomeren Base wurden einige Derivate hergestellt, und zwar wurden solche gewählt, welche bei Brucin bekannt sind und dadurch Unterschiede zu erkennen erlauben, andererseits sollte über die Stickstoff-Kohlenstoffbindungen Aufschluß erhalten werden, da eine vollzogene Aufspaltung nicht außer Möglichkeit lag.

Das Jodmethylat bildet sich glatt, wenn die methylalkoholische Lösung mit Jodmethyl versetzt wird. Trotz eines Überschusses an Jodmethyl wird wie bei Brucin nur ein Molekül angelagert. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Produkt verliert im Vakuum 1½ Moleküle Krystallwasser.

- I. 1·5444 g verlieren 0·0738 g H₂O.
 II. 1·5069 g verlieren 0·0716 g H₂O.
 I. 0·2253 g (vakuumtrocken) geben 0·4422 g CO₂ und 0·1109 g H₂O.
 II. 0·2516 g (vakuumtrocken) geben 0·4932 g CO₂ und 0·1205 g H₂O.
 I. 0·4092 g (vakuumtrocken) geben 0·1795 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot JCH_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	4·79	4·77	4·75
C	53·73	53·52	53·45
H	5·41	5·46	5·32
J	23·84	23·70	—

Das Jodmethylat ist in Chloroform, Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Methylalkohol nur schwer löslich und schmilzt mit und ohne Krystallwasser bei 265° unter Aufblähen. Der Jodgehalt wird durch Alkali nicht als Jodid abgespalten, wonach eine quaternäre Verbindung vorliegt. Von dem Brucinjodmethylat unterscheidet es sich durch den Krystallwassergehalt und Schmelzpunkt.

Allobrucinperoxyd $C_{23}H_{26}N_2O_6 + 5 H_2O$ und Allobrucinoxyd $C_{23}H_{26}N_2O_5 + 6 H_2O$.

Beim Erwärmen von Allobrucin mit Wasserstoffsperoxyd, wie dies Pictet und Jenny zur Bildung des Brucinoxydes¹ beschreiben, erfolgt leicht Lösung, aus welcher beim Verdunsten im Vakuum prismatische Nadeln auskrystallisieren, welche ohne weiteres Umkrystallisieren durch wiederholtes Anreiben mit wenig Wasser und Abpressen gereinigt wurden. Der Körper enthält zwei Atome aktiven Sauerstoff und kann als Peroxyd aufgefaßt werden. Wichtig zur Darstellung ist, daß unnötig langes Erhitzen über den Eintritt der Lösung, ferner Umkrystallisieren und Erhitzen beim Trocknen vermieden wird, da sonst Sauerstoff entweicht und teilweise oder vollständig das Oxyd entsteht. Die Analyse der lufttrockenen Krystalle ergab die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_6 + 5 H_2O$. Die vakuumtrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

¹ Berl. Ber. 40, 1172.

- I. 2·3571 g (lufttrocken) verlieren im Vakuum 0·3326 g H₂O.
 II. 2·5934 g (lufttrocken) verlieren im Vakuum 0·3693 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 4 H ₂ O aus <u>C₂₃H₂₆N₂O₆ + 5 H₂O</u>	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	13·95	14·11	14·24

Das vakuumtrockene Peroxyd ergibt aus:

- I. 0·2483 g Substanz 0·5645 g CO₂ und 0·1408 g H₂O.
 II. 0·2439 g Substanz 0·5575 g CO₂ und 0·1382 g H₂O.
 I. 0·2247 g liefern 13·2 cm³ Stickstoff bei 19° und 746 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₃H₂₆N₂O₆ + H₂O</u>	Gefunden	
		I.	II.
C	62·16	62·02	62·35
H	6·30	6·30	6·29
N	6·30	6·62	—

Bei der Bestimmung der Menge aktiven Sauerstoffes nach dem Vorgange von Pictet durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die wässrige Lösung unter Erwärmen werden aus 1 Molekül Peroxyd 2 Moleküle Bariumsulfat erhalten.

- I. 0·3736 g vakuumtrockener Substanz bilden 0·3823 g BaSO₄.
 II. 0·2589 g vakuumtrockener Substanz bilden 0·2644 g BaSO₄.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für <u>2 Atome Sauerstoff</u>	Gefunden	
		I.	II.
BaSO ₄	104·9	102·3	102·1

Wird das lufttrockene Peroxyd auf 110° erhitzt, so verliert es 4 Moleküle Wasser und 1 Atom Sauerstoff unter Übergang in das Oxyd, das vakuumtrockene Peroxyd verliert bei 110° bloß 1 Atom Sauerstoff und liefert das gleiche Oxyd C₂₃H₂₆N₂O₅ + H₂O. Beim Erhitzen tritt geringe Gelbfärbung, offenbar durch Selbstoxydation ein.

- I. 1·9315 g lufttrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·3253 g.
 II. 0·9873 g lufttrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·1670 g.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 4 H ₂ O+O aus C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₆ +5 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
Verlust	17·05	16·84	16·92

- I. 0·4422 g vakuumtrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·0150 g.
 II. 0·6758 g vakuumtrockenes Peroxyd verlieren bei 110° 0·0256 g.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 1 Atom O aus C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₆ +H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
Verlust	3·60	3·39	3·79

Bei der Analyse des durch Erhitzen erhaltenen Oxydes C₂₃H₂₆N₂O₅+H₂O ergeben:

- I. 0·1991 g Substanz (aus lufttrockenem Peroxyd) 0·4720 g CO₂ und 0·1180 g H₂O.
 II. 0·2089 g Substanz (aus vakuumtrockenem Peroxyd) 0·4924 g CO₂ und 0·1224 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₅ +H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	64·48	64·65	64·30
H	6·54	6·58	6·51

Das Oxyd enthält nur 1 Atom aktiven Sauerstoff.

- I. 0·2561 g Substanz liefern 0·1377 g BaSO₄.
 II. 0·2481 g Substanz liefern 0·1296 g BaSO₄.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 1 Atom Sauerstoff	Gefunden	
		I.	II.
BaSO ₄	54·4	53·7	52·2

Das gleiche Oxyd wird aus dem Peroxyd erhalten, wenn man eine wässrige Lösung mit Platinmohr erwärmt, wobei Sauerstoff unter heftigem Schäumen entweicht. Da aus Wasser

keine Krystallisation eintreten wollte, wurde der Rückstand in Essigäther gelöst, aus dem sich Krystalle mit 6 Molekülen Krystallwasser abschieden, von welchen bei 110° 5 Moleküle entweichen.

1·0183 g lufttrockene Substanz verliert bei 110° 0·1742 g H₂O.

Aus 100 Teilen:

	Berechnet für 5 H ₂ O aus C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₅ + 6 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	17·37	17·10

Das durch Platinmohr erhaltene Allobrucinoxyd erweist sich durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse als identisch mit dem durch Erhitzen aus dem Peroxyd erhaltenen Oxyd.

Das lufttrockene und vakuumtrockene Peroxyd, wie auch das Oxyd schmelzen bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei 182°, wobei das Peroxyd aufschäumt. Bei sehr raschem Erhitzen schäumt das lufttrockene Peroxyd bei 115 bis 120°, das vakuumtrockene Peroxyd bei 150 bis 152° auf, dann erfolgt wieder Erstarren und schließlich bei 182° Schmelzen. Die wässrige Lösung des Peroxydes bläut Jodkalistärkekleister, liefert in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat Wasserstoffsperoxydreaktion und reagiert neutral, bleicht aber beim Stehen den Lackmusfarbstoff. In wässriger Lösung (Konzentration 2·5%) ist das Peroxyd optisch inaktiv. Wird eine Lösung des Peroxydes in Glycerin erhitzt, so erfolgt gegen 150° lebhaftes Entweichen von Sauerstoff, doch färbt sich die Lösung, offenbar durch Selbstoxydation, stark rot und läßt nur harzige Produkte zurückgewinnen. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Peroxydes färbt sich nach einiger Zeit blutrot, indem Chlor gebildet wird, das die Farbenreaktion verursacht.

Das Allobrucinoxyd, welches durch Erhitzen der Lösung mit Platinmohr erhalten wird, liefert keine Wasserstoffsperoxydreaktion und vermag auch kein Jod aus Jodkali auszuscheiden. Das Brucinoxyd C₂₃H₂₆N₂O₅ + 4½ H₂O schmilzt nach Pictet und Jenny lufttrocken bei 124 bis 125°, wasserfrei bei 199° unter Zersetzung.

Auch das Brucin vermag bei entsprechender Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd ein Anlagerungsprodukt von zwei Atomen aktiven Sauerstoff zu bilden, das als Peroxyd aufgefaßt werden kann und von Pictet und Jenny als Verunreinigung des Oxydes beobachtet wurde. Da eine nähere Untersuchung dieser Verbindung, welche auch als eine Vereinigung von Wasserstoffsperoxyd mit dem Aminoxyd, etwa in Form einer Krystallisationsanlagerung denkbar ist, zur Klärung verschiedener Fragen beabsichtigt wird, mag mit der Beschreibung auf die Folge verwiesen werden.

Allobrucinsäure, $C_{23}H_{28}N_2O_5 + 7 H_2O$.

Behandelt man Brucin analog dem Vorgehen von Moufang und Tafel bei Brucin¹ mit Natriumäthylat, so erhält man durch Aufspaltung der Anilidbindung die Allobrucinsäure, welche sich durch Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt und bemerkenswert durch Beständigkeit beim Kochen in wässriger Lösung von der Brucinsäure unterscheidet. Die Allobrucinsäure $C_{23}H_{28}N_2O_5 + 7 H_2O$ bildet nach der Reinigung etwas gelbstichige, nadelförmige Krystalle, welche im Wasser erheblich löslich sind. Das Krystallwasser wird im Vakuum vollständig abgegeben, der Schmelzpunkt liegt dann bei 165 bis 166° unter Zersetzung und Aufblähen.

- I. 1·1819 g Substanz verlieren 0·2821 g H₂O.
 II. 1·2273 g Substanz verlieren 0·2931 g H₂O.
 I. 0·1861 g (vakuumtrocken) geben 0·4557 g CO₂ und 0·1133 g H₂O.
 II. 0·2073 g (vakuumtrocken) geben 0·5065 g CO₂ und 0·1252 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O_5 + 7 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	23·42	23·87	23·88
C	66·98	66·77	66·64
H	6·79	6·76	6·71

Der Stickstoff, an welchem die Ringbindung gelöst wurde, liegt als Imidstickstoff vor, indem auf die bei der Brucinsäure

¹ Lieb. Ann. 304, 38.

angegebene Weise das Nitrosamin entsteht. Das erhaltene Chlorhydrat bildet gelbe, zu Drusen vereinigte, seidig glänzende Nadeln, die gegen 210° verkohlen, in warmem Wasser leicht löslich sind und die Liebermann'sche Nitrosaminreaktion liefern. Die Analyse des Nitrosaminchlorhydrates in vakuum-trockenem Zustande ergab:

0·2173 g liefern $17\cdot3\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 19° und 744 mm.

0·2624 g geben 0·0784 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$	Gefunden
N	8·78	8·95
Cl	7·54	7·88

Durch Einfluß von Säure wird in der Allobrucinsäure sehr leicht und schon in der Kälte der Anilidring zurückgebildet, doch entsteht infolge Rückumlagerung das Salz des Brucins. Hingegen kann die Allobrucinsäure beliebig lange in wässriger Lösung gekocht werden, ohne daß durch Ringbildung Allobrucin zurückentsteht, während Brucinsäure dabei vollständig in Brucin übergeht. Aus der Rückumlagerung der Allobrucinsäure zu Brucin beim Ringschlusse durch Säuren einerseits und andererseits aus der Beständigkeit der Allobrucinsäure beim Kochen muß der schon in der Einleitung erwähnte Schluß gezogen werden, daß die durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromcyan an Brucin bewirkte Umlagerung bei jenem Stickstoffatom erfolgt, welches in Anilidbindung steht.

Aus den von Allobrucin erhaltenen Derivaten geht hervor, daß dieses gegen Brucin nicht bloß physikalische Unterschiede zeigt, zugleich läßt sich folgern, daß die Stickstoff-Kohlenstoffbindungen die gleichen sind wie in Brucin und keine Aufspaltung erfolgte. Das Jodmethylat beweist durch den quaternären Charakter, daß das salzbildungsfähige Stickstoffatom tertiär ist wie in Brucin und das zweite Stickstoffatom, da wie bei Brucin kein zweites Jodmethylat gebildet wird, unverändert ist. Die Bildung des Peroxydes, beziehungsweise Oxydes beweist weiter für das salzbildungsfähige Stickstoffatom, da

nur an diesem die Anlagerung von Sauerstoff erfolgen kann, daß es tertiär und wie in Brucin an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Schließlich beweist die Nitrosaminbildung der Allobrucinsäure, daß das von der Anilidbindung gelöste zweite Stickstoffatom als Imid vorliegt, somit bei der Bromcyaneinwirkung die beiden anderen Bindungen nicht gelöst wurden.

Als Grund, für die aufgefundene, dem Brucin isomere Base die Bezeichnung Allobrucin vorzuschlagen, wäre anzuführen, daß von Bacovescu und Pictet¹ eine dem Strychnin isomere Base Isostrychnin genannt wurde, welche optisch inaktiv ist und eine Isostrychninsäure liefert, welche nicht mehr in Strychnin zurückgeführt werden kann. Da die Versuche bei Strychnin ergeben haben, daß durch Bromcyan eine analoge Umlagerung nicht eintritt und ferner die dem Brucin isomere Base optisch aktiv ist und eine Säure liefert, welche, wenn auch nicht durch Kochen mit Wasser, so doch leicht durch Einwirkung von Säure den Anilidring zurückschließt, wurde der Name Allobrucin gewählt, wonach für eine allerdings noch nicht aufgefundene, dem Isostrychnin jedoch bezüglich der optischen Inaktivität und des Verhaltens der Säure vollständig entsprechende isomere Base des Brucins der durch Vorsetzen der Bezeichnung »Iso« gebildete Name vorbehalten bleibt.

Einwirkung von Bromcyan auf Strychnin.

Nach den bei Brucin, das man als Dimethoxylstrychnin auffassen darf, gemachten Erfahrungen war bei Strychnin zu erwarten, daß analoge Körper entstehen könnten, etwa das schon früher erwähnte Isostrychnin, welches als Umlagerungsprodukt durch Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur erhalten wurde. Es ergab sich jedoch, daß Strychnin mit Bromcyan wohl ein Anlagerungsprodukt bildet, dieses aber weder durch Aufspaltung den analogen, bei Brucin als quaternäres Ammoniumbromid beschriebenen Körper von mehr als verdoppelter Molekülgröße noch durch Umlagerung unter Wiederabspaltung eine isomere Base bildet, sondern vollständig in

¹ Berl. Ber., 38, 2787.

das Bromwasserstoffsalz des unveränderten Strychnins übergeht. Da die Reaktion nur unter verschwindend geringer Bildung von harzigen Produkten verläuft, konnte die Zerlegung des Anlagerungsproduktes durch Wasser genau beobachtet werden.

Läßt man Bromcyan auf Strychnin in Chloroformlösung bei vollständigem Abschlusse von Wasser einwirken, so erhält man unter beiden bei Brucin näher beschriebenen Versuchsbedingungen unter sehr geringer Wärmeentwicklung eine fast ungefärbte Lösung. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein nicht krystallisierender Rückstand, der nach langem Stehen im Vakuum über Paraffin noch immer Chloroform zurückhält und durch spurenweise Abspaltung nach Bromcyan riecht. Aus der unter Erwärmen in Alkohol hergestellten Lösung krystallisiert das Bromwasserstoffsalz das Strychnin aus. Die Analyse ergab den entsprechenden Bromgehalt, die aus der wässrigen Lösung durch Alkalikarbonat freigemachte und aus Alkohol umkrystallisierte Base schmilzt bei 268° , enthält kein Krystallwasser, besitzt nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2$ und erweist sich auch durch das optische Verhalten als unverändertes Strychnin. Das eventuell zu erwarten gewesene Isostrychnin müßte bei 214° schmelzen, 3 Moleküle Krystallwasser besitzen und optisch inaktiv sein.

Wird das Anlagerungsprodukt mit Wasser erwärmt, so geht es langsam in Lösung. Diese enthält das Bromwasserstoffsalz des Strychnins neben reichlichen Mengen Ammoniak. Da Verharzungsprodukte in nur ganz verschwindender Menge zurückbleiben und die Bildung des Bromwasserstoffsalzes ohne Entstehen irgendeines anderen Körpers fast quantitativ erfolgt, da ferner Bromcyan durch Wasser nicht zersetzt wird und mechanisch festgehaltenes Bromcyan sich verflüchtigen würde, ist der Schluß zu ziehen, daß das zuerst gebildete Anlagerungsprodukt durch Wasser auf die in der Einleitung angeführte Weise zersetzt wird.

Läßt man die Einwirkung von Bromcyan bei Gegenwart von kleinen Mengen Wasser erfolgen, so krystallisiert nach kurzer Zeit ein Körper aus, der neben Brom auch Chlor enthält und ein Strychninbromhydrat mit Krystallchloroform der

Zusammensetzung $2 \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr} + \text{CHCl}_3$ vorstellt. Der Körper ist in Chloroform fast unlöslich, beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol geht das Bromhydrat unter Entweichen des Chloroform in Lösung.

- I. 0·5209 g (vakuumtrocken) liefern 0·4135 g (AgCl+AgBr), Verlust durch Chlor 0·0463 g.
 II. 0·3452 g (vakuumtrocken) liefern 0·2829 g (AgCl+AgBr), Verlust durch Chlor 0·0309 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$2 \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr} + \text{CHCl}_3$	I.	II.
Cl.	11·21	10·35	10·92
Br.	16·84	15·95	16·04

Die Lösung in Alkohol scheidet das Bromwasserstoffsalz einer Base ab, welche wie früher als unverändertes Strychnin identifiziert wurde.

Die von den Krystallen des krystallchloroformhaltigen Strychninbromhydrates befreite Chloroformlösung liefert beim Erwärmen und Abdampfen immer weitere Mengen derselben Krystalle, so daß schließlich infolge fortschreitender Zersetzung des Anlagerungsproduktes von Bromcyan durch Wasser das ganze Strychnin in Form des krystallchloroformhaltigen Bromhydrates zurückerhalten wird.