1. Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 218° .
2. Eine syrupartige Säure und sehr geringe Mengen anderer Säuren.
3. Heptolacton $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 210° — 213° , sehr wenig.
4. Verschiedene wasserlösliche und wasserunlösliche neutrale Oele, worunter vielleicht ein Oxeton der Formel $C_{13}H_{24}O_2$.

Die Ansicht von Fittig und Krafft, dass sich bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure ein Lacton nicht bildet, beruht auf einem Irrthum. Derselbe erklärt sich u. A. dadurch, dass diese Autoren zu wenig Terpenylsäure verwendeten, so dass sie bei der geringen Ausbeute das Lacton übersehen haben. Dass die von ihnen destillirte Menge an Terpenylsäure zu gering war, geht daraus hervor, dass sie, wie sie selbst zugeben, von dem wasserlöslichen Oel keine zur genaueren Untersuchung genügende Mengen hatten, ferner (Ann. 208, S. 80) von den höher siedenden Oelen nur sehr geringe Mengen erhielten. Wir haben aber von allen diesen Körpern recht beträchtliche Mengen jetzt noch in den Händen.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

1. Ueber Strychnin;

von

C. Stoehr.

Seitdem durch die umfassenden analytischen Untersuchungen des Strychnins und seiner Salze durch Nicholson und Abel¹⁾ die von Regnault²⁾ zuerst aufgestellte Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ Bestätigung gefunden, hat dieselbe zwar im Allgemeinen ihre Gültigkeit behauptet. Gleichwohl traten hin und wieder Zweifel auf an der Richtigkeit dieser Zusammen-

¹⁾ Ann. Chem. 71, 79 (1849).

²⁾ Das. 26, 10; das. 29, 58.

setzung. Zuerst äussert Schützenberger¹⁾ die Ansicht, dass das Strychnin nicht stets gleich zusammengesetzt erscheine, dass vielmehr bei gleichem Gehalt an Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff der Kohlenstoffgehalt variiren könne zwischen C_{20} , C_{21} und C_{22} . Es erinnert dies an eine Aeusserung Liebig's²⁾: „Man solle es beinahe für möglich halten, dass der Stickstoffgehalt im Strychnin wechseln könne, ohne die Sättigungscapacität zu ändern“ — eine Vermuthung, die Liebig selbst eine schlecht begründete nennt und zu der ihn auch nur seine, im Vergleich zu den Regnault'schen Resultaten meist zu niedrig ausgefallenen Stickstoffbestimmungen führten.

Obgleich nun diese Annahmen von Schützenberger in keiner Weise Bestätigung fanden, kamen in neuerer Zeit Claus und Glassner³⁾ doch wieder darauf zurück; sie vermuthen, dass neben dem Strychnin mit 21C noch wenigstens ein solches mit 22C vorkomme und auch Loebisch und Schoop⁴⁾ glaubten in jüngster Zeit hieran erinnern zu sollen, um einen um $0,6\%$ — $0,7\%$ zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt bei dem von ihnen analysirten Strychnin zu erklären, während andererseits Beckurts⁵⁾ ein von Merck-Darmstadt bezogenes Präparat als vollkommen einheitlich erkannte und bei der Analyse genau mit der Regnault'schen Formel übereinstimmende Resultate erhielt.

In der That stimmen — mit ganz vereinzelt Ausnahmen — alle, zu den verschiedensten Zeiten und mit dem verschiedensten Material von Liebig bis heute gewonnenen Resultate mit keiner Formel besser überein als mit jener von Regnault: $C_{21}H_{22}N_2O_2$, wenn man bei deren Berechnung die jetzt ermittelten Atomgewichte zu Grunde legt; ein hier und da etwas unter der zulässigen Grenze gefundener Kohlenstoffgehalt ist vielleicht zurückzuführen auf die Schwerverbrennlichkeit des Alkaloids. Eine Ausnahme unter allen diesen Analysen machen eigentlich nur die Liebig'schen Stickstoffbestimmungen, insofern dieselben zu niedrige Resultate lieferten; Analysen,

¹⁾ Ann. Chem. 108, 350.

²⁾ Das. 26, 56.

³⁾ Ber. 14, 773.

⁴⁾ Wien. Mon. 7, 87—88.

⁵⁾ Ber. 18, 1235. Archiv Pharm. 228, 313.

die höheren Stickstoffgehalt ergeben hatten, waren stets von Liebig selbst fehlerhafter Verbrennung zugeschrieben worden.

In der folgenden Tabelle finden sich die verschiedenen analytischen Resultate zusammengestellt, meist als Mittelwerthe aus mehreren Analysen; die älteren Daten sind unter Zugrundlegung unserer heutigen Atomgewichte umgerechnet:

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$. .	C 75,44	H 6,58	N 8,38
Liebig ¹⁾	75,35	6,70	8,81
Regnault	74,7	6,8	8,4
Gerhardt ²⁾	75,54	6,99	8,10
Nicholson und Abel . . .	75,38	6,75	8,66
Beckurts	75,45	6,33	—
Loebisch und Schoop . .	74,62	6,48	—
„ „	75,1	6,5 ³⁾	—

Zieht man noch die Ergebnisse der Analysen von Substitutionsprodukten des Strychnins in Betracht, wie Chlor-, Brom-, Dibrom-, Nitro-Strychnin, Strychninsulfonsäuren etc., so erscheint ein Zweifel an der Zusammensetzung des Alkaloids nach der von Regnault gegebenen Formel kaum mehr zulässig. Wenn nun Hanrioz und Blarez⁴⁾ in ihren Untersuchungen über Strychninsalze die Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$ als ganz selbstverständlich annehmen, so möchte ich hier doch darauf hinweisen; dass ihre eigenen analytischen Resultate — falls man denselben bei der Art und Weise ihrer Ausführung überhaupt eine Bedeutung beilegen will — gerade auf die Formel mit 21C hinweisen.

In Anbetracht aber, dass die empirische Formel einer relativ so einfach constituirten und leicht zugänglichen Pflanzenbase wie des Coniins trotz aller vorausgegangenen Untersuchungen erst in neuerer Zeit⁵⁾ richtig ermittelt wurde, durfte die Untersuchung einiger Strychninsalze nicht überflüssig erscheinen.

Strychninchlorhydrat, $C_{21}H_{23}N_2O_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$,

¹⁾ Pogg. Ann. 21, 21; Ann. Chem. 26, 40.

²⁾ Recherches sur la classification chim. p. 49; Traité de chim. organ. 4, 158.

³⁾ Aus Strychnol regenerirt.

⁴⁾ Compt. rend. 96, 1504 (1883).

⁵⁾ A. W. Hofmann, Ber. 1881, 705.

wurde schon von den Entdeckern der Base¹⁾ dargestellt. Die Resultate der Analysen des entwässerten Salzes von Regnault²⁾ stimmen mit denen von Nicholson und Abel³⁾ vollkommen überein. Der Krystallwassergehalt wurde von letzteren im Vacuum über Schwefelsäure zu $1\frac{1}{2}$ Mol. bestimmt, dagegen fand Gerhardt nur einen Wassergehalt von 1 Mol., das erst bei 160° entweichen soll.

Krystallisirtes Strychnin, bezogen von Merck-Darmstadt, wurde zuerst aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, und das ziemlich quantitativ erhaltene Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisirt.

Das völlig lufttrockne Salz wurde zur Bestimmung seines Krystallwassergehaltes bei 150° getrocknet.

1. 1,1484 Grm. verloren 0,0786 Grm. d. i. 6,8 %.

Ebenso vollständig entweicht das Krystallwasser auch über Schwefelsäure.

2. 0,4254 Grm. verloren in 40 Stunden über Schwefelsäure 0,0290 Grm. d. i. 6,8 %.

Das entwässerte Salz nimmt sehr rasch und schon während des Wägens im offenen Gefäß wieder Wasser aus der Luft auf, wie dies von Liebig⁴⁾ auch an Brucinsalzen beobachtet wurde, und ist wohl auf diese hygroskopische Eigenschaft des salzsauren Strychnins die ungenaue Analyse Gerhardt's zurückzuführen.

Zur Elementaranalyse wurde das wasserhaltige, aber völlig lufttrockne Salz verwandt.

3. 0,1304 Grm. gaben 0,3017 Grm. CO₂ und 0,0820 Grm. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ .HCl + 1½H ₂ O:	1.	2.	3.
C	63,41	—	—	63,09
H	6,54	—	—	6,97
Krystallwasser	6,79	6,84	6,81	—

Bezüglich der Eigenschaften des salzsauren Strychnins ist seine Unlöslichkeit in kalter verdünnter Salzsäure besonders hervorzuheben, während es in reinem Wasser, sowie auch in Alkohol ziemlich löslich ist. Aus einer heissen Lösung von

¹⁾ Pelletier u. Caventon, Ann. Chim. 10, 142.

²⁾ Ann. Chem. 26, 30.

³⁾ Das. 71, 84.

⁴⁾ Pogg. Ann. 21, 21.

Strychnin in der 8—10fachen Menge 10procentiger Salzsäure krystallisiren beim Erkalten ca. 97 Procent der berechneten Menge des Chlorhydrates; so lieferten 100 Grm. Strychnin 115 Grm. lufttrocknes salzsaures Salz, während die Theorie 118,9 Grm. erwarten lässt.

Aus Alkohol konnte das Chlorhydrat in gut ausgebildeten, messbaren Krystallen erhalten werden, deren Bestimmung ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Carl Haushofer in München verdanke, welcher darüber folgende Mittheilung macht:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0,4841 : 1 : 0,4659.$$

Sehr kleine, wasserklare Krystalle der Combination
 $\infty P(110) = p$, $\checkmark \infty (011) = q$, $\infty \checkmark \infty (010) = b$,
 prismatisch nach der Verticalaxe; die Flächen b mitunter
 sehr schmal.

Gemessen:	Berechnet:
$b : p = (010) (110) = *115^{\circ} 50'$	—
$p : p = (110) (\bar{1}\bar{1}0) = 128^{\circ} 26'$	$128^{\circ} 20'$
$b : q = (010) (011) = *114^{\circ} 59'$	—
$q : q = (011) (0\bar{1}\bar{1}) = 130^{\circ} 0'$	$130^{\circ} 2'$
$p : q = (110) (011) = 100^{\circ} 31'$	$100^{\circ} 36'$

Das Platinsalz, $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist in Wasser kaum löslich und bildet im trocknen Zustande ein blassgelbes, leichtes Pulver. Es scheint Wasser chemisch gebunden zu enthalten, denn in zwei Versuchen wurde beim Erhitzen auf $105^{\circ} - 110^{\circ}$ während 2 Stunden ein Gewichtsverlust von ca. $0,5\%$ gefunden, der beim Liegen an der Luft wieder ersetzt wurde; $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser würde $0,8\%$ verlangen.

0,3417 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0618 Grm. Platin.

Ber. f. $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 18,04	18,08 %

Strychnin-Bromhydrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$, wurde aus der Base und verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in reinem und säurehaltigem Wasser, sowie in Alkohol, verhält es sich analog dem Chlorhydrat.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden, blättrigen Nadeln und verliert sein Krystallwasser leicht über Schwefelsäure,

nimmt aber wie das Chlorhydrat an der Luft und schon beim Wägen rasch wieder Wasser auf. Nicholson und Abel scheinen das Krystallwasser übersehen zu haben.

1. 0,2760 Grm. verloren in 30 Stunden über Schwefelsäure 0,0105 Grm.
2. 0,3522 Grm. verloren bei 3stündigem Erhitzen auf 120° 0,0146 Grm.
3. 0,1452 Grm., lufttrocken, gaben 0,0830 Grm. Wasser und 0,3096 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$:	1.	2.	3.
Krystallwasser	4,15	3,8	4,14	—
C	58,19	—	—	58,12
H	5,77	—	—	6,33

Strychnin-Jodhydrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ + H_2O$, fällt in glänzenden Blättchen oder Nadeln aus beim Zusatz von Jodkalium zu einer Lösung des Chlorhydrates oder Bromhydrates und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, glänzenden Nadeln. Es verliert sein Krystallwasser schon über Schwefelsäure, nimmt es aber beim Liegen an der Luft sehr rasch wieder auf.

1. 0,4540 Grm. verloren in 24 Stunden über Schwefelsäure 0,0158 Grm., d. i. 3,48 % und in 45 Stunden über Schwefelsäure 0,0161 Grm., d. i. 3,54 %.

Nach einstündigem Stehen an der Luft war alles Krystallwasser wieder aufgenommen.

2. 0,4354 Grm. verloren, bei 105° während 2 Stunden getrocknet, 0,0156 Grm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ + H_2O$:	1.	2.
Krystallw.	3,75	3,54	3,58 %.

Noch möchte ich des Schmelzpunktes von Strychnin Erwähnung thun. Es soll nach Claus und Glassner¹⁾ constant und ohne Zersetzung bei 284° schmelzen und auch Bekurts²⁾ giebt 285° (uncorr.) als Schmelzpunkt an. Diese Angaben beruhen offenbar auf Irrthum. Ein von Merck-Darmstadt bezogenes Präparat schmolz bei 265°—266°. Nach Ueberführung in das Chlorhydrat, Umkrystallisiren desselben aus verdünnter Salzsäure, Regeneration der Base und Krystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol wurden schön ausgebildete

¹⁾ Ber. 14, 773.

²⁾ Das. 18, 1235.

Krystalle erhalten von lebhaftem Glanze, die beim Pulverisiren ein leichtes Pulver gaben, das von 260° an sich dunkler färbte und bei 269° zu einer dunkel braungelben Flüssigkeit schmolz ohne Gasentwicklung. Derselbe Schmelzpunkt konnte auch an verschiedenen anderen Präparaten beobachtet werden und steht in Uebereinstimmung mit der Angabe von Loebisch und Schoop¹⁾, die den Schmelzp. 268° angeben. Neuerdings findet übrigens auch Bekurts²⁾ den Schmelzp. 265° ; Garzarolli-Thurnlackh³⁾ giebt ihn zu 262° an.

Destillation mit Kalk.

Ueber die Destillation von Strychnin mit Kalk und die dabei auftretenden Körper wurden bereits früher Mittheilungen von mir gemacht.⁴⁾ Als gasförmige Produkte waren erhalten worden Wasserstoff, Aethylen und Ammoniak; der flüssige Antheil des Destillates bestand aus einer dickflüssig-ölgigen Schicht und einer wässrigen. Von basischen Bestandtheilen waren darin Ammoniak und namentlich eine Pyridinbase, das β -Picolin, aufgefunden worden.

Im wässrigen Antheil des Destillates findet sich aber auch eine Aminbase, zu deren Gewinnung man bis zur Trübung mit Kalilauge versetzt, mit Aether mehrmals extrahirt zur Entfernung der Pyridinbasen, hierauf noch mehr Kali zugiebt und unter Vorlage von Salzsäure der Destillation unterwirft. Beim Abdampfen des salzsauren Destillats hinterbleibt eine beträchtliche Menge eines festen, krystallinischen Produktes neben flüssig bleibenden Antheilen, welch' letztere erst im Exsiccator über Schwefelsäure erstarren und an die Luft gebracht rasch wieder zerfließen, was auf das Vorhandensein einer Aminbase hindeutet. Man behandelt demgemäss den über Schwefelsäure fest gewordenen Abdampfungsrückstand mit absolutem Alkohol, wobei nur der weitaus kleinere Antheil in Lösung geht. Der zurückbleibende Theil zeigte nun keine hygroskopischen Eigenschaften mehr und erwies sich als Salmiak.

¹⁾ Wien. Mon. **6**, 858.

²⁾ Archiv Pharm. **228**, (1890) S. 313.

³⁾ Wien. Mon. **10**, 1.

⁴⁾ Ber. **20**, 810, 1108 und 2727.

Jener in die absolut-alkoholische Lösung gegangene Antheil erstarrte nach dem Abdampfen des Alkohols blättrig-krystallinisch über Schwefelsäure; ein daraus dargestelltes Platinsalz erwies sich als leicht löslich in Wasser.

0,2236 Grm. hinterliessen 0,0886 Grm. Pt, d. i. 39,6 % Pt.

Dieses alkohollösliche Chlorhydrat bestand demnach aus salzsaurem Dimethylamin oder aber Aethylamin, deren Platinsalze ja 38,9 % Pt enthalten; beigemischt war wohl noch etwas Salmiak. Um letzteren völlig zu entfernen, wurde die Operation des AuflöSENS in absolutem Alkohol, Abdampfens und wieder AuflöSENS noch mehrmals wiederholt, und so in der That noch eine kleine Menge Chlorammonium entfernt, das also in Gegenwart des löslichen Chlorhydrates einer Alkoholbase in absolutem Alkohol nicht völlig unlöslich erscheint. Ein von neuem dargestelltes Platinsalz fiel aus sehr concentrirter Lösung in glänzenden, gelben Blättchen aus.

0,1385 Grm. hinterliessen 0,0541 Grm. Pt.

Ber. f. $(C_2H_5N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 38,9	39,0 %.

Das Chlorhydrat, resp. die Base gab sowohl die Hofmann'sche Isonitrilreaction als auch die Senfölerreaction; demnach lag eine primäre Base vor, das Aethylamin.

Um jeden Zweifel zu heben, wurde das Chlorhydrat (ca. 2 Grm.) in absolutem Alkohol aufgenommen, mit einer Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag durch Trocknen von anhaftendem Alkohol befreit und aus Wasser krystallisirt. Der in grossen Krystalldrüsen zuerst ausgeschiedene Antheil wurde aus den Mutterlaugen herausgenommen, nochmals für sich umkrystallisirt und so zwei Krystallisationen erhalten, die beide sich bei der krystallographischen Untersuchung als Aethylamin-Platinchlorid erwiesen.

Die Krystalle hatten meist ein sehr charakteristisches Aussehen: Rhomboëder, oft fast wie Würfel erscheinend, mit abgestumpften Ecken; je nach dem Vorwalten oder Zurücktreten der abstumpfenden Flächen erschien das Aussehen verschieden.

Herr Privatdocent Dr. H. Traube-Berlin, dem ich die krystallographische Bestimmung verdanke, theilt darüber folgendes mit:

„Die Krystalle zeigten in der Regel nur das Grundrhomboëder und die Basis, bisweilen Beide im Gleichgewicht; selten wurde ausserdem noch ∞R (1010) als feine Abstumpfung der Randkanten des Rhomboëders beobachtet. Der Randkantenwinkel wurde zu $89^{\circ} 5'$ i. e. $90^{\circ} 55'$ gemessen. Schabus¹⁾ fand $90^{\circ} 54'$, Topsoë²⁾ $90^{\circ} 57'$, hiernach $a:c = 1,1965$; letzterer beobachtete noch $-R$ (0111).

Die Flächen des Rhomboëders waren stets glatt und glänzend, die der Basis oft unvollkommen ausgebildet. Sehr vollkommen spaltbar parallel der Basis; Spaltblättchen zeigten unter dem Mikroskop im convergenten polarisirten Licht das Axenbild eines einaxigen Krystalles, Doppelbrechung negativ.“

Hiermit ist also erwiesen, dass das wässrige Destillat neben Ammoniak auch Aethylamin enthielt und nur Aethylamin.

Die öligen Destillationsprodukte im Verein mit den ätherischen Auszügen des wässrigen Destillates enthielten nun zwei Arten von Körpern, solche, welche mittelst Salzsäure dem Aether entzogen werden konnten und im Aether dabei zurückbleibende. Letztere bestanden aus geringen Mengen kohlenwasserstoffhaltiger Produkte und Scatol³⁾, erstere aus Pyridinbasen.

Diese Pyridinbasen wurden zunächst in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt und so eine geringe Menge einer öligen Nitrosoverbindung erhalten, die im Salzsäurestrom zerlegt eine coniinartig riechende Base lieferte, doch in so geringer Menge, dass an eine nähere Untersuchung nicht zu denken war. Sie gab ein ölig ausfallendes, rasch krystallinisch erstarrendes Goldsalz, das indess sofort Reduction erlitt unter Abscheidung von metallischem Gold und nur in stark saurer Lösung beständig war; die Menge desselben betrug nur $\frac{1}{3}$ Decigramm.

Die von secundären Produkten auf diese Weise befreiten Pyridinbasen wurden in Wasser gelöst und von einer geringen Menge eines schweren Oeles getrennt, dem Geruch nach gleichfalls eine Pyridinbase, die ein ölig ausfallendes, körnig-krystallinisch erstarrendes Platinsalz gab (0,3 Grm.) mit $27,2\%$ Pt.

Jene in Wasser gelösten Antheile erwiesen sich nun bei ihrer näheren Untersuchung als ein methyliertes Pyridin, ein

¹⁾ Ann. Chem. **93**, 272.

²⁾ Wien. Acad. **73**, II, 98.

³⁾ Ber. **20**, 1108.

Picolin. Der Versuch aber, diese Base mit einem der drei bekannten Picoline zu identificiren und zwar mit Hülfe ihrer Salze, dieser Versuch stiess insofern auf Schwierigkeiten, als die Salze der vorliegenden Base bedeutend abwichen in ihren Eigenschaften von den diesbezüglichen Angaben über die drei bekannten Picoline. Bald zeigte sich indess, dass es β -Picolin war, welches sich bei der Strychnindestillation gebildet hatte. Das sehr charakteristische Platinsalz dieser Base konnte nämlich in seinen Eigenschaften, sowie auch krystallographisch identificirt werden mit dem von Baeyer¹⁾ aus Acroleinammoniak dargestellten und von Groth krystallographisch bestimmten Picolin-Platinsalz und die Oxydation der Base mittelst Permanganat lieferte nur Nicotinsäure vom Schmelzp. 227°.²⁾

Auch die krystallographische Untersuchung dieses Platinsalzes verdanke ich Herrn Dr. H. Traube, der darüber folgendes mittheilt:

„Monosymmetrische Krystalle der Combination $p = \infty P (110)$ $c = o P (001)$, $a = \infty P \infty (100)$, $o = P (11\bar{1})$; $\infty P \infty$ und P treten nur untergeordnet auf. Die von Groth gemessenen Krystalle des von Baeyer auf synthetischem Wege erhaltenen Picolins zeigten die Combinationen $p = \infty P (110)$, $c = o P (001)$, $b = \infty R \infty (010)$, $o = P (11\bar{1})$.

Nachstehend die gefundenen Werthe:

	Groth:	Traube:
$p : p =$	96° 10'	96° 21'
$p : c =$	96° 36'	96° 31'
$o : c =$	132° 17'	132° 9'
$\gamma =$	81° 7'	80° 59' direct gemessen aus $\alpha : c$.

Hiernach ist das Platinsalz mit dem von Groth gemessenen identisch. Nicht selten wurden schöne Zwillinge beobachtet.“

Die Angaben, wie sie von Hesekei³⁾ über die Salze des β -Picolins gemacht wurden, erwiesen sich eben, soweit sie wenigstens neues dem Bekannten hinzufügen sollten, als irthümlich, wie dies auch nachträglich dann von Bachér⁴⁾ erwiesen wurde, welcher meine Angaben bestätigt fand, als er die Salze jener nach der Zanoni'schen Methode dargestellten

¹⁾ Ann. Chem. 155, 285.

²⁾ Ber. 20, 2729.

³⁾ Das. 18, 3091.

⁴⁾ Das. 21, 293. Ueber Methyl- und Dimethyl-derivate des Pyridins. Inaug.-Dissert. S. 20. Kiel 1890.

Base einer erneuten Untersuchung unterwarf.¹⁾ Nur eine Differenz blieb bestehen — im Siedepunkt der Base und diese Differenz war nicht unbeträchtlich, sie betrug ca. 6°. Bei der völligen Uebereinstimmung der Basen in ihren Salzen konnte diese Siedepunktsdifferenz nur beruhen auf einer nicht absoluten Reinheit entweder der synthetischen oder aber der aus Strychnin gewonnenen Base. In dieser Voraussetzung lag es längst in meiner Absicht, mir eine grössere Menge der letzteren zu beschaffen als sie mir seiner Zeit zu meinen Untersuchungen zu Gebote stand; nur die langwierigen Destillationen hielten mich seither davon ab. Inzwischen hat mir Herr E. Merck-Darmstadt nicht nur das nöthige Material zur Verfügung gestellt, sondern liess auch die Destillation in seinen Fabrikräumen ausführen, eine Liebenswürdigkeit, für welche es auch an dieser Stelle mir gestattet sei, Herrn Merck meinen ergebensten und aufrichtigsten Dank auszusprechen. Destillirt wurde 1 Kilo Strychnin, und ich kam so in Besitz von 80 Grm. Rohbase, die natürlich noch Ammoniak, Aethylamin etc. enthielt. Dies erfreuliche Quantum schwand allerdings sehr zusammen beim Reinigungsprocess, namentlich beim Behandeln mit Natriumnitrit. Zuerst mit 12 Grm., dann nochmals mit 5 Grm. Natriumnitrit behandelt in salzsaurer Lösung, verblieben nur noch 25 Grm. trockne Pyridinbase. Bei der Destillation gingen über:

5	Grm. bis 140°
9,5	„ von 140°—150°
7	„ von 150°—160°

Das Zurückbleibende war ein dunkles Oel.

Die Gesamtbasis, incl. des Destillationsrückstandes, wurde nun in das Quecksilbersalz verwandelt und nach Durchgang durch dieses Salz 21 Grm. farblose, trockne Base wieder gewonnen, die von neuem einer fractionirten Destillation unterworfen wurden.

Die 1. Destillation lieferte:			Die 2. Destillation ergab unter Weglassung des Antheils unter 140°		
b. 140°	ca. 1 Grm.		v. 140°—150°	11,5 Grm.	(7 Grm. bis 147°)
v. 140°—150°	11	„ (4 Grm. bis 147°)	„ 150°—155°	3	„
„ 150°—155°	4	„	„ 155°—160°	2	„
„ 155°—160°	2	„	„ 160°—170°	1,5	„
„ 160°—170°	1,5	„	„ 170°—180°	1	„
„ 170°—180°	1	„			

¹⁾ Vergl. auch Mohler, Ber. 21, 1010.

Es wurden nun die Hauptfraction 140° — 150° (11,5 Grm.) sowie jener unter 140° übergegangene Antheil der 1. Destillation, zusammen also 12,5 Grm., in das Quecksilbersalz verwandelt. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte dasselbe einen unreinen Schmelzpunkt; bei 137° — 138° begann es zu sintern, an einzelnen Punkten zu schmelzen, völlige Schmelzung trat ein bei 140° — 141° . Dieses Quecksilbersalz wurde nun aus Wasser, dem 1% verdünnte Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisirt. Nach fünfmaligem Umkrystallisiren verblieben 57 Grm. bei 141° — 143° schmelzendes Salz, welches beim Zerlegen mit Kali 7,5 Grm. trockne, wasserhelle Base lieferte. Beim Destilliren dieser Base stieg das Thermometer sofort auf 142° und bis 144° waren 6 Grm., also 80%, überdestillirt, das weitaus meiste von 142° — 143° .

Ein Characteristicum dieser Base ist ihre Mischbarkeit mit Wasser. Gleich dem Pyridin selbst und dem isomeren α -Picolin löst sie sich in Wasser in jedem Verhältniss und zwar unter recht merklicher Erwärmung, bildet also wohl, wie ja auch das Pyridin, ein Hydrat

Der gleiche Siedepunkt 142° — 143° konnte nun auch an einem aus Brucin gewonnenen Picolin (s. folgende Abhandlung) beobachtet werden. Jener früher und auch diesmal bei der ersten Destillation beobachtete höhere Siedepunkt erklärt sich am wahrscheinlichsten durch einen Gehalt der Base an β -Aethylpyridin. Die procentische Zusammensetzung dieser beiden Homologen zeigt so wenig Unterschied, dass eine selbst mehrere Procent betragende Beimengung des einen zum andern an den Resultaten der Analyse kaum zu Tage tritt, auch das Oxydationsergebniss natürlich nicht ändert, gleichwohl aber, wie die Thatsache zeigt, den Siedepunkt nicht unbeträchtlich beeinflusst. Die völlige Trennung, die Darstellung zweier sich in ihren Eigenschaften, sowie denen ihrer Salze so nahestehender Homologen in absoluter Reinheit ist schwer durchführbar, wenigstens bei so kleinen Mengen.

Durch das Ergebniss dieser Untersuchung ist nun jede thatsächliche Grundlage beseitigt für die an meine früheren Mittheilungen anknüpfenden Ausführungen Ladenburg's¹⁾

¹⁾ Ber. 23, 1010.

über das wahrscheinliche Vorhandensein zweier isomeren β -Picoline. Eine Zusammenstellung der verschiedenen beobachteten Siedepunkte ergibt:

144°	—146°, synthet. Base nach Zanoni's Methode (Zanoni). ¹⁾
141,5°—143,5°, „ „ „ „ „	(Hesekiel). ²⁾
142° —144°, „ „ „ „ „	(Landolt). ³⁾
140° —142°, „ „ „ „ „	(Bachér). ⁴⁾
140° —141°, β -Picolin aus animalischem Theer	(Weidel). ⁵⁾
144° —148°, β -Picolin aus Steinkohlentheer	(Mohler). ⁶⁾
und 142° —143°, β -Picolin aus Strychnin und aus Bruzin.	

Eine nennenswerthe Differenz in den Siedepunkten tritt also nicht zu Tage, ein Grund zur Annahme zweier isomerer β -Picoline ist absolut nicht vorhanden, war es auch bisher kaum bei der beobachteten völligen Gleichheit der Salze. Alle bis jetzt bekannten β -Picoline jedwelcher Herkunft sind als völlig identische Körper zu betrachten.

Die Produkte der Destillation von Strychnin mit Kalk sind also der Hauptsache nach Wasserstoff, Aethylen, Ammoniak, Aethylamin, Scatol, β -Picolin und wahrscheinlich β -Aethylpyridin.

Nachtrag. Vorstehende Abhandlung war bereits zum Druck gegeben, als das Heft 13 der Berichte auf S. 2688 eine Mittheilung Ladenburg's brachte, in welcher derselbe auf Grund meiner früheren Resultate, die er bei einer Wiederholung meiner Versuche bestätigt fand, zur Annahme zweier isomerer β -Picoline gelangt, eines β -Picolins und eines β' -Picolins, auf welch' letztere Weise er meine aus Strychnin erhaltene Base bezeichnet. In obiger Mittheilung werden die von Ladenburg aufgeführten Thatsachen widerlegt, somit auch die daraus gezogenen Consequenzen über die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe und die Constitution des Benzols.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Nachdem die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, wie bereits früher mitgetheilt⁷⁾, zu keinem positiven Resultate geführt hatte hinsichtlich der Art und Weise der Bindung des Sauerstoffs im Strychninmolekül, wurde es mit Phosphorpentachlorid versucht. Auch unter dem Einfluss dieses Agens blieben die beiden Sauerstoffatome im Strychnin intact, dagegen

¹⁾ Ber. 15, 528.

²⁾ Das. 18, 3091.

³⁾ Das. 19, 157.

⁴⁾ Das. 21, 293.

⁵⁾ Das. 12, 1989.

⁶⁾ Das. 21, 1006.

⁷⁾ Das. 20, 813.

fand Substitution von Wasserstoff durch Chlor statt, und konnte so ein Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3$, erhalten werden, sowie ein höher gechlortes, nicht mehr basische Eigenschaften zeigendes Produkt.

Pelletier¹⁾ hatte zuerst durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem fein zerriebenes Strychnin suspendirt war, oder auch in die wässrige Lösung eines Strychninsalzes (1:100) ein in Alkohol leicht lösliches und daraus in fast mikroskopischen Nadeln krystallisirendes, chlorhaltiges Produkt erhalten, welches er selbst nicht für eine Chlorverbindung des Strychnins ansah, sondern für ein Zersetzungsprodukt desselben, das indess nach den analytischen Resultaten wohl als ein Gemenge mehrfach gechlorter Strychnine zu betrachten ist. In ähnlicher Weise erhielt später Laurent²⁾ ein Monochlorstrychnin und ebenso haben in neuerer Zeit Richet und Bouchardat³⁾ bei Einwirkung von Chlor auf Strychnin durch Abgrenzung der Chlormenge (2 Chlor auf 1 Mol. Strychnin) ein Monochlorstrychnin mit nur noch schwach basischen Eigenschaften, aber noch salzbildungsfähig und durch erschöpfende Behandlung mit Chlor ein Gemenge von Dichlor- und Trichlorstrychnin erhalten. Letztere wurden getrennt mittelst säurehaltigem Wasser, in welchem nur das zweifach gechlorte Produkt sich löste, ohne indess bestimmte Salze zu bilden, während das Trichlorstrychnin sich gar nicht mehr mit Säuren verbindet, sich auch nur sehr wenig löst in säurehaltigem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, dagegen leicht in Aether und in Chloroform. Alle drei Chlorstrychnine sollen mit alkoholischem Kali ohne Chlorverlust übergehen in Hydrochlorstrychnine, analog der Bildung von Trihydrostrychnin nach Gal und Étard.

Die Behandlung von Strychnin mit Phosphorpentachlorid geschah nun in der Weise, dass das getrocknete und gepulverte Chlorhydrat mit der 4—5fachen Menge Pentachlorid zusammengerieben, in einen Kolben gebracht, mit völlig trockenem Chloroform übergossen und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erhitzt wurde, so lange noch merkliche Mengen von Salzsäure entwichen. Zur Zerstörung der Chlor-

¹⁾ Ann. Chem. 29, 48.

²⁾ Das. 69, 14.

³⁾ Compt. rend. 91, 990.

phosphorverbindungen wurde dann in Wasser eingetragen, das Chloroform abdestillirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Aethers hinterblieb ein in Alkohol leicht lösliches Produkt, das mit Salzsäure ein schön krystallisirendes Chlorhydrat lieferte und durch Umkrystallisation des letzteren gereinigt wurde.

Das Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zu der wässrigen Lösung seines Chlorhydrates als amorpher, weisser Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen an der Luft allmählich sich röthet und etwas dunkler färbt. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht und unter Rothfärbung in Alkohol und scheidet sich daraus mikrokrySTALLINISCH wieder ab. Die Färbung erwähnen auch Richet und Bouchardat bei ihrem dreifach gechlorten Strychnin, von dem sich das vorliegende indess wesentlich unterscheidet, sowohl in seinen Reactionen, als auch namentlich in seiner Fähigkeit, wohl charakterisirte Salze zu bilden, und hierin viel eher mit deren Monochlorprodukt Aehnlichkeiten aufweist. So besitzt es noch den bitteren Geschmack des Strychnins, wenn auch weniger intensiv, zeigt dieselbe Färbung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wie Strychnin selbst und giebt ausserdem mit Salpeter-Schwefelsäure eine ähnliche, schön blauviolette Farbenreaction, nur dass hierbei der Uebergang in Gelb rascher erfolgt. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden; der Körper färbt sich allmählich dunkler beim Erhitzen und zersetzt sich augenscheinlich ohne zu schmelzen.

Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3 \cdot HCl$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden ¹⁾				
	$C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3 \cdot HCl$:	1.	2.	3.	4.	5.
C	53,2	53,4	53,4	53,7	—	—
H	4,4	5,2	4,8	4,7	—	—
N	5,9	—	—	—	6,4	—
Cl	29,8	—	—	—	—	29,8

Das Platinsalz bildet einen blassgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

¹⁾ Siehe Ber. 20, 811.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen, glänzenden Blättchen.

Ein Produkt mit höherem Chlorgehalt von nicht mehr basischen Eigenschaften wird erhalten, wenn man in der oben geschilderten Weise Phosphorpentachlorid in grösserem Ueberschuss (7—8fache Menge des angewandten Strychninchlorhydrates) einwirken lässt; das Endprodukt der Reaction enthält nun keine salzbildende Base mehr. Nach dem Eintragen in Wasser und Abdestilliren des Chloroforms erhält man eine gelbliche, krümelige Abscheidung, während die stark saure Flüssigkeit nur noch Spuren gelöst enthält, welche auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss in Flocken ausfallen. Das in Säuren unlösliche Reactionsprodukt enthält eine beträchtliche Menge harziger Substanzen. Die Gewinnung eines reinen zur Analyse geeigneten Körpers von einheitlichem Charakter bietet grosse Schwierigkeiten und liefert nur minimale Ausbeuten, doch konnte ein Körper isolirt werden, der in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, leicht sich löst in Benzol; auf Zusatz von absolutem Alkohol zu der heissen Lösung in Benzol scheidet er sich beim Abkühlen in langen, dünnen, farblosen Nadeln ab, welche in Wasser unlöslich sind und nichts mehr von dem bitteren Geschmack des Strychnins zeigen. Auch in Säuren ist dieser Körper unlöslich, bildet keine Salze mehr, giebt aber noch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine ähnliche Färbung wie Strychnin, nur dass diese rasch übergeht in ein schönes Kirschroth; eine ähnliche Farbenreaction mit Salpeter-Schwefelsäure wie das Trichlorstrychnin zeigt dieser Körper nicht.

1. 0,1199 Grm. gaben 0,2154 Grm. CO_2 und 0,0484 Grm. H_2O .
2. 0,2014 Grm. gaben 0,2543 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für		Gefunden:	
	Tetrachlorstrychnin:	Pentachlorstrychnin:	1.	2.
C	53,4	49,8	48,9	—
H	3,8	3,3	4,4	—
Cl	30,0	34,9	—	31,1

Trotzdem dieser Körper ziemlich glatt bei 224° unter Dunkelfärbung schmilzt, scheint er nach den Resultaten dieser Analysen gleichwohl kein einheitliches Product zu sein, vorausgesetzt, dass er überhaupt noch ein gechlortes Strychnin ist

und nicht etwa ein gechlortes, kohlenstoffärmeres Zersetzungsprodukt.

Bei der schwierigen Beschaffung des Materials, bei den minimalen Ausbeuten wurde einstweilen auf eine weitere Untersuchung des hier vorliegenden Körpers verzichtet. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Strychnin dürfte nach diesen Ergebnissen als ausgeschlossen zu betrachten sein.

Mehr Aussicht auf Erfolg, einen Einblick zu erlangen in die Constitution der Strychnosbasen, bietet die in Angriff genommene Oxydation mit Permanganat. Das Strychnin wird von diesem Oxydationsmittel rasch angegriffen. Bei der Ausführung des Oxydationsprocesses unter Anwendung einer Kältemischung wird eine Säure gebildet, die leider bis jetzt noch nicht in krystallinischen Zustand zu bringen war. Sie bildet schwer lösliche, amorphe Salze mit Kupfer und Silber.

2. Ueber Brucin;

von

L. Berend und C. Stoehr.

Um eventuell eine neue Quelle zu erschliessen für das uns durch seine Siedepunktsdifferenzen interessant gewordene β -Picolin, unterwarfen wir auch das verwandte und hinsichtlich seiner Constitution dem Strychnin wohl sehr ähnliche Brucin der Destillation mit Kalk in der gleichen Weise, wie dies beim Strychnin ausgeführt worden war. Die Produkte der Destillation von Brucin mit Kali hat zwar Oechsner de Coninck¹⁾ bereits eingehend untersucht, merkwürdiger Weise aber unter den erhaltenen Pyridinbasen ein niederes Homologe als Lutidin nicht gefunden, während doch das Strychnin ein solches, eben das β -Picolin, fast als alleinige Base der Pyridinreihe liefert.

Die Ausführung der Destillation war die gleiche wie beim Strychnin; sie wurde zuerst vorgenommen in weiten, schwer

¹⁾ Ann. Chim. **27**, 433 u. 507 (1882).