Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Würzburg.

(Eingelaufen den 13. Januar 1892.)

Ueber Strychnin;

von *Julius Tafel*.

Zweite Abhandlung.

Durch Beobachtungen, welche in meiner ersten Abhandlung über Strychnin in diesen Annalen beschrieben sind, habe ich nachgewiesen, dafs in dem Molekül des Alkaloids ein Benzolkern^{*)} enthalten, und dafs mit diesem ein Stickstoffatom verknüpft ist. Letzteres ist direct verbunden mit einem Carbonyl^{**}) und trägt ferner noch einen Kohlenwasserstoffrest, denn, wird die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Carbonyl durch Wasseraufnahme gesprengt, so wird das erstere als Imidogruppe nachweisbar^{***}).

Das mit Stickstoff verbundene Carbonyl mufs ausserdem noch auf irgend eine Weise mit dem Benzolkern zusammenhängen, andernfalls müfste bei jener Wasseraufnahme eine Spaltung des Moleküls stattfinden, während in der That die dabei entstehende Strychninsäure noch sämtliche Kohlenstoffatome des Strychnins enthält.

Ueber die Natur des mit jenem Stickstoffatom vereinigten Kohlenwasserstoffrestes konnte ich nach den Resultaten der ersten Abhandlung nichts aussagen, wenn ich nicht den Mifs-

^{*)} Diese Annalen **264**, 44.

^{**}) Dasselbst **264**, 36.

^{***}) Dasselbst **264**, 37.

erfolg des Versuches in Rücksicht ziehen wollte, aus dem Nitrosoderivat des Dimethylstrychnins*) durch Einwirkung von Alkalien, analog der Bildung von Dimethylamin aus Nitrosodimethylanilin, ein substituirtes Methylamin abzuspalten. Aus diesem negativen Ergebniss Schlüsse zu ziehen, erschien mir im Hinblick auf die überaus complicirte Constitution des verwendeten Nitrosoderivats zu gewagt.

Seitdem habe ich mich aber bemüht, einfachere derartige Nitrosoprodukte der Strychninreihe zu gewinnen und dazu bot am meisten Aussicht die Isostrychninsäure*), respective ihr Methylderivat.

Die Darstellung der Methylisostrychninsäure gelingt bei vorsichtiger Behandlung des wasserfreien Jodhydrats der Isostrychninsäure mit Jodmethyl bei 100°, während bei Einwirkung von Jodmethyl auf die freie Säure fast ausschließlich Jodmethyle, nämlich Jodmethylisostrychninsäure**) und Jodmethylmethylisostrychninsäure***) gebildet werden. Das Product entspricht, wenn ich die in der ersten Abhandlung benutzte Formulierungsweise beibehalte, dem Symbol :

es krystallisirt mit Krystallwasser, verliert dasselbe aber schon im Vacuum über Schwefelsäure.

Ganz meinen Erwartungen gemäß verhält sich die Methylisostrychninsäure in vielen Reactionen gleich dem Dimethylstrychnin und analog den dialkylirten Anilinen. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Chlorzink bildet sie einen Leukokörper, welcher durch Oxydation in einen prächtigen, grünen Farb-

*) Diese Annalen **264**, 44.

) Daselbst **264, 74.

***) Daselbst **264**, 16.

stoff übergeht. Bei der Einwirkung von Diazobenzol-Salzen auf die Säure entsteht ein saurer Azofarbstoff, ähnlich dem Helianthin. Salpetrige Säure erzeugt eine grüne Nitrosoverbindung, deren Aethylester schön krystallisiert erhalten werden kann.

Wie die Methylisostrychninsäure den tertiären Anilinen, so entspricht die Isostrychninsäure selbst den Monoalkylanilinen. Demgemäß erleidet das früher beschriebene Nitrosamin *) der Isostrychninsäure beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure ganz glatt die von O. Fischer und Hepp **) zuerst am Nitrosamin des Methylanilins beschriebene Umlagerung, indem ein der Nitrosomethylisostrychninsäure vollkommen entsprechendes Derivat, die Nitrosoisostrychninsäure entsteht, welche die Nitrosogruppe ohne Zweifel an den Benzolkern gelagert enthält :

analog dem Uebergang von

Diese Nitrosoisostrychninsäure nun, sowie die Nitrosomethylisostrychninsäure sind, im Gegensatze zu den entsprechenden Derivaten des Methylanilins ***) gegen kochende, verdünnte Natronlauge beständig und auch bei energischerer Behandlung mit Alkali tritt keine glatte Abspaltung von Aminbase ein. Sie liefern ferner die Liebermann'sche Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure nicht. Ein gleiches

*) Diese Annalen **261**, 73.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 2991.

***; Dasselbst **7**, 963 und **19**, 2992.

Verhalten beobachteten Feer und Koenigs am Nitroso-kairolin *) :

Die Nitrosoisostychninsäure liefert bei der Reduction eine farblose Säure, welche mit Eisenchlorid eine violette, bei Anwendung überschüssigen Oxydationsmittels in Grün übergehende Färbung zeigt. Ein ähnliches Verhalten fand J. Ziegler an dem Reductionsproducte des Bz-Nitrosotetrahydrochinolins**). Letzteres hatten O. Fischer und Hepp***) aus dem Nitrosamin des Tetrahydrochinolins durch Umlagerung erhalten.

Dieselbe Uebereinstimmung zwischen Derivaten des Strychnins mit solchen des Tetrahydrochinolins findet sich noch in verschiedenen anderen Richtungen :

Alle bisher untersuchten Strychninkörper, welche an dem mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoffatom methylirt sind, also Dimethylstrychnin, Isodimethylstrychnin, Jodmethylmethylstrychninsäure †) und endlich auch die Methylisostychninsäure liefern in saurer Lösung mit geringen Mengen salpetriger Säure oder mit anderen Oxydationsmitteln eine gelbrothe Farbenreaction, welche außerordentlich empfindlich ist, so daß mit ihr Spuren von salpetriger Säure nachgewiesen werden

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2390.

) Daselbst **21, 866.

***) Daselbst **20**, 1251.

†) Vgl. die Tabelle am Schlusse der ersten Abhandlung.

können. Ganz dasselbe Verhalten zeigt das Kairolin *), während die gewöhnlichen Dialkylaniline keine analoge Färbung geben.

Desgleichen findet man beim Tetrahydrochinolin **) jene weniger empfindliche, aber charakteristische Farbenreaction wieder, welche alle bisher beschriebenen Strychninderivate zeigen, in denen der Benzolkern mit einer Imidogruppe verbunden ist. Wie die Strychninsäure, Isostrychninsäure, das Methylstrychnin und Isomethylstrychnin ***), so liefert auch das Tetrahydrochinolin in saurer Lösung mit wenig Kaliumdichromat eine braunrothe Färbung, mit einem Ueberschuß desselben einen braunen Niederschlag. Bei den gewöhnlichen monoalkylierten Anilinen beobachtet man eine solche Reaction nicht.

Endlich habe ich gefunden, daß die bekannte zum Nachweis des Strychnins benutzte Farbenreaction, welche seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Behandeln mit Kaliumdichromat liefert, auf alle einfachen Säureanilide anwendbar ist †), daß sie aber bei den gewöhnlichen Alkylderivaten der Säureanilide, also z. B. bei dem Acetylmethylanilin und dem Benzoyläthylanilin nicht auftritt. Wohl aber zeigen eine solche Reaction das Acetyl- und Benzoylderivat des Tetrahydrochinolins.

Bei all' diesen Beobachtungen tritt die weitgehende Analogie der Derivate des Strychnins mit denen des Tetrahydrochinolins

*) Adolf Feer und Wilhelm Koenigs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2389.

) Leo Hoffmann und W. Koenigs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 730.

***) Vgl. die Tabelle am Schlusse der ersten Abhandlung.

†) C. Bülow (diese Annalen **226**, 195) hat dieselbe Reaction an den Säurephenylhydraziden beobachtet.

so auffallend und consequent vor Augen, daß man versucht ist, in den ersteren die Atomgruppierung des letzteren als nachgewiesen gelten zu lassen. Jedenfalls ist ihr Vorhandensein durch die mitgetheilten Thatsachen*) sehr wahrscheinlich gemacht. Der schon durch die früher veröffentlichten Resultate im Strychnin nachgewiesene Benzolkern würde dann einem tetrahydrierten Chinolin angehören.

Ich habe, von dieser Anschauung ausgehend, eine große Anzahl von Oxydationsversuchen mit verschiedenen Strychninderivaten, insbesondere mit Isostrychninsäure unternommen, in der Hoffnung, auf Chinolinabkömmlinge bekannter Constitution zu stoßen, aber ich habe in keinem Falle einen gut krySTALLISIRENDEN Körper in einigermaßen befriedigender Ausbeute isoliren können.

Dagegen hat mir die Reduction des Alkaloïds brauchbare Resultate geliefert. W. F. Loebisch und P. Schoop**) haben schon 1886 durch Destillation des Strychnins mit Zinkstaub im Vacuum bei Schmelztemperatur des Bleis ein öliges, schwach basisches Destillat erhalten, das sie durch Lösen in Aether, Filtriren, Verdunsten des Aethers und Trocknen bis zur Gewichtsconstanz reinigten und analysirten. Aus den gefundenen Zahlen berechnen sie die Formel $C_{21}H_{22}N_2O$. Dieselbe scheint mir aber in Anbetracht der völlig ungenügenden

*) Es erscheint von vorn herein nicht ausgeschlossen, daß die beschriebenen Reactionen in gleicher Weise bei den Derivaten des Hydroindols eintreten. In der Literatur finde ich jedoch nur eine diesbezügliche Angabe: Max Wenzig (diese Annalen **289**, 247) hat die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydro-Pr.1n-Methylindol untersucht und ein Product erhalten, das „durch seine Eigenschaften und seine Bildungsweise an das Nitrosodimethylanilin erinnert.“ Ich beabsichtige, einige Derivate des Hydroindols in der angedeuteten Richtung näher zu studiren.

) Monatsh. f. Chemie **7, 610.

Reinigungsmethode keinerlei Beweiskraft zu besitzen, denn es ist zum mindesten sehr unwahrscheinlich, daß ein einheitliches Product vorlag.

Beim Kochen des Strychnins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entsteht neben anderen, nicht krystallisirenden Producten ein gut krystallisirter Körper von der Formel $C_{21}H_{26}N_2O$. Es wird also ein Sauerstoffatom des Strychnins eliminirt, während Wasserstoff eintritt. Der neue Körper verhält sich im Allgemeinen ganz analog dem Strychnin. Ich nenne ihn Desoxystrychnin.

Das Desoxystrychnin bildet Salze mit einem Aequivalent Säure. Jodmethyl erzeugt glatt ein Jodmethylat, welches mit Silberoxyd eine alkalisch reagirende Ammoniumbase liefert. Letztere lagert sich beim Eintrocknen ihrer wässerigen Lösung um in ein dem Methylstrychnin vollkommen entsprechendes Product. Wie das Strychnin liefert das Desoxystrychnin, in Vitriolöl gelöst, mit Kaliumdichromat eine blauviolette Färbung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 180° geht die Base in das Natronsalz einer Säure über, welche beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit verdünnten Säuren glatt Wasser abspaltet und Desoxystrychnin zurückbildet. Dies entspricht vollkommen dem Uebergang von Strychnin in Strychninsäure und umgekehrt; ich nenne daher die neue Säure Desoxystrychninsäure. Sie enthält, wie die Strychninsäure, eine Imidogruppe, welche durch Darstellung eines Nitrosamins nachgewiesen werden kann.

Durch diese Beobachtungen ist erwiesen, daß das Desoxystrychnin die Carbonylgruppe des Strychnins noch enthält, daß also das zweite Sauerstoffatom des letzteren, über dessen Natur meine bisherigen Versuche keine Auskunft gaben, durch die Reduction eliminirt worden ist. Ferner ist festgestellt, daß das Desoxystrychnin gleich dem Strychnin neben dem

mit der Carbonylgruppe verbundenen, secundären Stickstoffatom ein tertiäres enthält, dafs also keines der vier bei der Reduction eingetretenen Wasserstoffatome mit Stickstoff in Bindung steht.

Demnach kommen den neuen Derivaten folgende Symbole zu :

Die experimentellen Belege zu den vorstehenden Erörterungen schliesse ich in folgender Ordnung an :

- I. Isostrychninsäure.
Nitrosoisostrychninsäure.
- II. Methylisostrychninsäure.
Nitrosomethylisostrychninsäureäthylester.
Methylisostrychninsäure und Benzaldehyd.
Methylisostrychninsäure und Diazobenzolchlorid.
- III. Desoxystrychnin.
Salze des Desoxystrychnins.
Desoxystrychninjodmethylat.
Desoxystrychninsäure.

Experimenteller Theil.

I. Isostrychninsäure.

Bei der Bereitung gröfserer Mengen von Isostrychninsäure durch Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser ist es schwierig,

die Luft vollständig abzuschließen, und es wird stets ein mehr oder weniger braun gefärbtes Product erhalten. Durch einen Kunstgriff gelingt es leicht, dasselbe unter nur geringem Verluste zu reinigen. Wenn man die Säure in der nöthigen Menge verdünnter Salzsäure auflöst und vorsichtig Jodkaliumlösung zusetzt, so scheidet sich die gefärbte Beimengung als braunes Harz aus, von dem die Flüssigkeit durch Schütteln mit Thierkohle und Filtriren leicht getrennt werden kann. Das Filtrat ist, wenn genügende Mengen Jodkalium angewendet wurden, fast farblos und setzt bei längerem Stehen das Jodhydrat in Krystallen ab. Handelt es sich nur um die Reinigung der Isostrychninsäure, so wird das Filtrat mit Natronlauge direct schwach alkalisch gemacht, wobei sich die Säure in fast farblosen Kryställchen ausscheidet.

Nitrosoisostrychninsäure,

Wird das in der ersten Abhandlung beschriebene salzsaure Nitrosamin der Isostrychninsäure *) in 2 Theilen Alkohol aufgeschlemmt und unter Eiskühlung mit 2 Thln. kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt, so entsteht ein dicker, schwach gelber Brei, der sich bei 0° auch bei längerem Stehen nicht verändert. Bei 10° beginnt die Masse sich intensiv gelb zu färben, und bei 15 bis 20° löst sie sich innerhalb etwa einer halben Stunde völlig auf. Auf Zusatz von viel Aether fällt dann das salzsaure Salz des Umlagerungsproductes als amorphe Masse aus. Sie wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Dabei scheidet sich

* Diese Annalen **264**, 73.

zuerst ein meist harziger, braungrüner Niederschlag aus, löst sich aber bei weiterem Zusatz von Natronlauge zum größten Theile wieder auf. Wird dann filtrirt und das rothgelbe Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, so fällt die freie Nitrosoisostrychninsäure in prächtigen, gelbgrünen Nadelchen aus.

Man kann bei ihrer Darstellung die Isolirung des salzsauren Nitrosamins umgehen, wenn man 20 Thle. Isostrychninsäure in 100 Thln. Alkohol und 100 Thln. kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure löst und unter Eiskühlung 6,5 Thle. Amylnitrit zusetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit zunächst nur etwas dunkler, aber nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung schwach gelb gefärbter Nadelchen des Nitrosamins, welche bald das Ganze breiartig erfüllen. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° läßt man die Temperatur allmählig steigen, wobei sich die Krystalle in dem Masse auflösen, als die Umlagerung erfolgt. Die weitere Behandlung geschieht, wie oben beschrieben. Zur Reinigung wurde die Säure einmal durch Kohlensäure, ein zweites Mal durch verdünnte Essigsäure aus der alkalischen Lösung gefällt. Die lufttrockene Substanz *) giebt bei 100° kein Wasser ab, hält aber dann noch ein Molekül Krystallwasser zurück. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen allerdings nur annähernd auf die Formel $C_{21}H_{23}N_2O_4$, H_2O . Ich schreibe dies einer Beimengung von rückgebildeter, resp. unveränderter Isostrychninsäure zu, welche infolge der Uebereinstimmung der Eigenschaften der beiden Körper nicht entfernt werden konnte. Wird bei der Darstellung nicht ganz vorsichtig verfahren, so kann die Menge der Isostrychninsäure sehr beträchtlich werden.

I. 0,2170 g gaben 0,5006 CO_2 und 0,1272 H_2O .

II. 0,1581 g „ 0,3671 „ „ 0,0957 „

*) Vgl. Abhandlung I. Diese Annalen **264**, 51, Anm.

- I. 0,2346 g gaben 19,9 cbcm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.
 II. 0,2437 g " 20,5 " " " 16° " 752 " "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	63,16	62,92	63,33
H	6,27	6,51	6,72
N	10,53	9,68	9,70 *)

Die Nitrosoisostrychninsäure ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, fast unlöslich in kochendem Alkohol, völlig unlöslich in Aceton und Chloroform. In Alkalien löst sie sich auf, wird aber schon durch Kohlensäure wieder gefällt. Sie bildet auch Salze mit starken Säuren und zwar sind zur Lösung der Substanz 2 Aequivalente Säure (der Versuch wurde mit Salzsäure ausgeführt), nöthig. In verdünnter Essigsäure ist die Nitrosoverbindung nur wenig löslich, leicht dagegen in Eisessig.

Wird die stark salzsaure Lösung der Nitrosoisostrychninsäure mit Zinn behandelt, so entsteht vorübergehend eine dunkelrothe Färbung, welche bald einer schwach gelben Platz macht. Wird nun das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so erhält man ein vollkommen farbloses Filtrat, welches sich beim Stehen an der Luft schwach violett färbt. Wird mit Natron neutralisirt und vorsichtig Eisenchlorid zugefügt, so wird diese Färbung sehr intensiv und geht bei weiterem Zusatz in eine smaragdgrüne über.

Bei Zusatz von Natriumnitrit zu einer salzsauren Lösung der Nitrosoisostrychninsäure entsteht ein Nitrosamin, das ich nicht näher untersucht habe.

*) Die niederen Zahlen für Stickstoff mögen zum Theil daher rühren, daß das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd sich auch bei vorsichtigem Erhitzen sehr rapide zersetzt.

Wird die Nitrososäure mit der 10fachen Menge 10 procentiger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so fällt beim Neutralisiren mit Salzsäure der weitaus größte Theil der Substanz unverändert wieder aus. Die Bildung einer flüchtigen Base wurde nicht beobachtet.

J. Ziegler *) hat gefunden, daß sich das salzsaure Salz des Bz-Nitrosotetrahydrochinolins in wässriger Lösung umlagert in Bz-Amidochinolin. Ich hoffte eine analoge Reaction bei der Nitrosoisostrychninsäure anzutreffen. In der That wird eine wässrige oder schwach salzsaure Lösung des Hydrochlorates der Säure schon beim Stehen bei Zimmertemperatur, rascher beim Kochen verändert. In beiden Fällen tritt aber intensive Violettfärbung ein und konnte ein krystallisirtes Product nicht isolirt werden.

II. Methylisostrychninsäure,

Das Hydrojodat der Isostrychninsäure wird im Wasserstoffstrom einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, wobei es sein Krystallwasser vollständig verliert. Es wird dann staubfein zerrieben, nochmals kurze Zeit getrocknet und mit der vierfachen Menge Jodmethyl 2 bis 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Product wird das überschüssige Jodmethyl durch Destillation entfernt, dann wird das Ganze in kochendem Wasser gelöst, von wenig braunem Harz filtrirt, und das fast farblose Filtrat mit Natronlauge versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist. Man filtrirt jetzt von geringen Spuren alkaliun-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 866.

löslicher Producte und setzt Essigsäure zu, bis die alkalische Reaction nur mehr ganz schwach ist. Dabei erstarrt das Ganze zu einem Brei farbloser, mikroskopisch kleiner Nadelchen der methyilirten Säure. Aus dem Filtrate fällt auf weiteren Zusatz von Essigsäure ein schwach gefärbtes Harz aus, das bei längerem Stehen krystallisirt und wohl zum größten Theil aus Jodmethylmethylisostrychninsäure besteht.

Die Methylisostrychninsäure wird zur Reinigung in verdünntem Alkali gelöst und die heifse Lösung mit Essigsäure angesäuert. Dabei fällt sie in vollkommen farblosen, millimeterlangen Prismen aus. Wenn nicht genau nach der angegebenen Vorschrift gearbeitet wird, so ist dem Product Isostrychninsäure beigemischt, von der es auf keine Weise getrennt werden konnte. Ich habe aus 10 g Isostrychninsäure 3 g reines Methylderivat erhalten.

Die sorgfältig zwischen Papier getrocknete Substanz erleidet im Vacuum über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust, welcher $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser entspricht. Wasserfrei zeigt sie die Zusammensetzung $C_{22}H_{26}N_2O_3$.

I.	0,4744 g Substanz verloren im Vacuum	0,0488.
II.	0,5146 g " " " "	0,0551.
III.	0,9120 g " " " "	0,0995.
Berechnet für		Gefunden
$C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$		I. II. III.
10,95		10,29 10,71 10,91.

- I. 0,1692 g im Vacuum getrocknet gaben 0,4461 CO_2 und 0,1089 H_2O .
- II. 0,0901 g im Vacuum getrocknet gaben 0,2373 CO_2 und 0,0554 H_2O .
- III. 0,1902 g im Vacuum getrocknet gaben 0,5008 CO_2 und 0,1250 H_2O .
- III. 0,2370 g im Vacuum getrocknet gaben 15,7 cbcm Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	72,13	71,91	71,83	71,81
H	7,10	7,15	6,83	7,30
N	7,65	—	—	7,71.

Beim Erhitzen über 240° bräunt sich die Methylisostrychninsäure ohne vollständig zu schmelzen.

Im Uebrigen zeigt die Säure ganz dieselben äußeren Eigenschaften wie die Isostrychninsäure selbst, dagegen unterscheidet sie sich sehr wesentlich von der letzteren dadurch, daß ihre alkalischen Lösungen sich an der Luft nicht färben.

Wird die Säure mit concentrirter Salpetersäure übergossen oder in schwefelsaurer Lösung mit wenig Natriumnitrit versetzt, so entsteht eine tief rothe Färbung, ähnlich der, welche Brucin mit concentrirter Salpetersäure liefert. Während aber das Brucin auch noch mit 5-procentiger Salpetersäure, wenigstens beim Erwärmen, eine intensive gelbrothe Reaction giebt, tritt eine solche bei der Methylisostrychninsäure nicht ein, wenn die Salpetersäure nicht Spuren von salpetriger Säure enthält. Andererseits zeigt das Brucin in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit 1-procentiger Natriumnitritlösung nur eine allmählig eintretende, schwache Gelbfärbung, die Methylisostrychninsäure dagegen unter denselben Bedingungen eine intensiv gelbrothe Reaction. Ja, die Methylisostrychninsäure ist ein so empfindliches Reagenz auf salpetrige Säure, daß sie in einer Lösung von 0,5 mg Natriumnitrit in 1 Liter sorgfältig ausgekochten Wassers noch deutlich wahrnehmbare Rosafärbung erzeugt, welche rasch in Gelb übergeht.

Die schwefelsaure Lösung der Methylisostrychninsäure liefert auch mit andern Oxydationsmitteln Rothfärbung, so mit Eisenchlorid oder mit wenig Kaliumdichromat. Ein Ueberschuß des letzteren erzeugt einen rothen Niederschlag.

Das Verhalten der Säure gegen concentrirte Salpetersäure, gegen verdünnte Lösungen von salpetriger Säure, sowie gegen Eisenchlorid und Kaliumdichromat ist vollständig analog dem des Methyltetrahydrochinolins (Kairolins), nur mit dem Unterschiede, daß die Färbungen des letzteren etwas mehr gelb sind, etwas langsamer entstehen und schon bei beträchtlich concentrirteren Lösungen nicht mehr auftreten. So erzeugt eine stark schwefelsaure Kairolinlösung noch in einer 0,005-procentigen Lösung von Natriumnitrit eine allmählig eintretende Gelbfärbung. Eine solche ist aber bei einer 10fach größeren Verdünnung nicht mehr zu erkennen.

Wird die Methylisostrychninsäure in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 1 Mol. Natriumnitrit in der Kälte versetzt, so tritt zuerst die beschriebene intensive Rothfärbung ein, macht aber bald einer braungelben Platz. Die Flüssigkeit enthält nun offenbar das salzsaure Salz der Nitrosomethylisostrychninsäure, welche jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnte und daher nicht weiter untersucht wurde.

Nitrosomethylisostrychninsäureäthylester,

Die Methylisostrychninsäure wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure gesättigt und einige Stunden unter Einleiten von Salzsäuregas auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden Alkohol und Salzsäure verdampft, der rückständige Syrup wieder mit Alkohol aufgenommen und diese Lösung, welche nunmehr den salzsauren Methylisostrychninsäureester enthält, unter Kühlung mit Amylnitrit versetzt. Es tritt vorübergehend eine intensiv rothe Färbung ein, welche bald in eine braungelbe übergeht. Nach vierstündigem Stehen in der Kälte wurde die Lösung mit viel Aether versetzt, wo-

bei das Hydrochlorat des Nitrosoproductes als gelbe, amorphe Masse ausfiel. Sie wird mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge der Ester als gelblichgrünes Harz gefällt, welches rasch krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wurde es aus Aether umkrystallisirt. Die lufttrockenen Krystalle verloren im Vacuum kein Wasser.

0,2074 g Substanz gaben 0,5110 CO_2 und 0,1346 H_2O .

0,2183 g Substanz gaben 18,7 chem. Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4$	Gefunden
C	68,08	67,20
H	6,85	7,21
N	9,93	9,71.

Der Nitrosomethylisostychninsäureäthylester schmilzt nicht unzersetzt, er löst sich in Chloroform sehr leicht, ebenso in warmem Alkohol und warmem Benzol. Beim Erkalten krystallisiren aus Letzterem grüne Nadeln. In Aether ist die Substanz nur schwer löslich; beim Verdunsten derselben werden glänzende, grüne Nadeln erhalten. Beim Behandeln mit heifser verdünnter Natronlauge löst sich der Ester allmählig zu einer braungelben Flüssigkeit, aus welcher beim Neutralisiren eine amorphe Säure ausfällt. Abspaltung einer flüchtigen Base tritt nicht ein.

Methylisostychninsäure und Benzaldehyd.

Wird die Säure mit 1 Theil Benzaldehyd und 1 Theil Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt nach kurzer Zeit Grünfärbung ein. Nach 2 Stunden wurde die Schmelze mit Alkohol ausgekocht, wobei ein schwach grünes Pulver zurückbleibt, das sich in verdünnter Natronlauge zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung wird beim Schütteln mit Bleisuperoxyd tief dunkelgrün und färbt dann Seide und Wolle ungefähr wie Malachitgrün.

Methylisostrychninsäure und Diazobenzolchlorid.

0,5 g der Säure wurden in 0,5 chem 10 procentiger Salzsäure und Wasser gelöst, dann mit der berechneten Menge Diazobenzolchloridlösung versetzt. Es tritt sofort eine intensiv dunkelrothe Färbung ein und auf Zusatz von essigsaurem Natron fällt ein orangegelber Niederschlag, der sich in Alkali mit gelbrother, in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe auflöst. Aus beiden Lösungen geht der Farbstoff im heißen Bade sehr rasch auf Wolle, Seide und tannirte Baumwolle. Die Nuance ist ein braunstichiges Orange.

III. Desoxystrychnin,

Wird Strychnin mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und amorphem Phosphor am Rückflusskühler gekocht, so ist nach 12 Stunden alles Strychnin verändert, aber aus dem Product konnte nur wenig krystallisirte Substanz abgeschieden werden. Ein besseres Resultat wurde bei Anwendung höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure erhalten.

50 g Strychnin wurden mit 35 g rothem Phosphor und 300 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 in einem mit eingeschliffenem Rückflusskühler versehenem Kolben im Oelbad 18 Stunden lang zum lebhaften Sieden erhitzt. Die entweichenden Gase wurden durch eine mit Wasser gefüllte Volhard'sche Vorlage geleitet. Alle Theile des Apparates müssen möglichst weit gewählt werden, weil sonst durch sublimirendes Jodphosphonium Verstopfung und damit Zerstümmerung des Apparates eintreten kann.

Die Reaktionsmasse, eine zähe, wenig gefärbte Flüssig-

keit, wird im Vacuum aus einem 125° heissen Oelbade destillirt, bis nichts mehr übergeht, dann wird die noch warme Masse in 1800 cbcm siedenden Wassers gegossen, die kochende Lösung vom Phosphor filtrirt und das noch schwach gefärbte Filtrat, aus dem beim Erkalten sich ölige, jodwasserstoffsaurer Salze ausscheiden, heiss mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich ein farbloser, ölig, aber rasch erstarrender Niederschlag ab, welcher zum grössten Theil aus Desoxystrychnin besteht.

Aus dem alkalischen Filtrate scheidet sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine grosse Menge wenig gefärbten jodhaltigen Harzes ab, aus welchem bisher ein krystallisirtes Product nicht erhalten werden konnte.

Um aus dem eben erwähnten Rohproducte das Desoxystrychnin in völlig reinem Zustande zu isoliren, ist eine Reihe von Operationen nothwendig. Zunächst löst man die Krystallmasse in der doppelten Menge heissen Alkohols, filtrirt von wenig ungelöst, brauner Substanz ab und lässt in die kalte, nur ganz schwach gelb gefärbte Lösung unter Schütteln so lange Wasser in feinem Strahl zufließen, bis eben geringe Trübung entsteht. Dann scheiden sich bei längerem Stehen vollkommen weisse, wasserhaltige Krystalle ab. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 15 bis 18 g. Dasselbe liefert bei der Analyse vollkommen dieselben Zahlen, die auch beim reinen Desoxystrychnin erhalten werden, trotzdem ist leicht nachzuweisen, dass ihm ein anderer Körper in geringer Menge beigemischt ist, welcher durch Umkrystallisiren nicht von ihm getrennt werden kann. Das Product liefert nämlich, in saurer Lösung mit salpetriger Säure versetzt, eine ähnliche rothe Färbung, wie ich sie bei der Methylisstrychninsäure beschrieben habe, welche aber dem reinen Desoxystrychnin nicht zukommt.

Um diese Beimengung zu entfernen, wird das Product in

der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, und mit Natriumnitrit versetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und scheidet ein rothgelbes Harz ab. Von diesem wird filtrirt und mit Natronlauge das Desoxystrychnin gefällt. Es hängen ihm nun geringe Mengen des rothen Farbstoffes an, welche durch einfaches Umkrystallisiren nicht entfernt werden können. Auch ein solches, intensiv orangegelb gefärbtes Product giebt bei der Analyse ganz dieselben Zahlen wie das reine Desoxystrychnin. Es wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser stark verdünnt und die kochende Flüssigkeit mit Kaliumdichromatlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dabei scheidet sich das Chromat des Desoxystrychnins als braunes Harz ab, das aber schon in der heißen Flüssigkeit rasch zu einem Krystallpulver zerfällt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Menge des so erhaltenen Chromates beträgt etwa 15 g. Es wird in 0,5 Liter heißen Wassers suspendirt und mit 20 g Bleiacetat unter häufigem Schütteln etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nachdem vom Bleichromat abfiltrirt ist, wird die stark braune Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei Schwefelblei und mit ihm die weitaus größte Menge der färbenden Substanz ausfallen. Das Filtrat ist nur mehr wenig gefärbt und liefert mit überschüssigem Alkali das Desoxystrychnin sofort als Krystallmasse, welche nur ganz schwach bräunlich gefärbt ist. Aber auch diese Färbung läßt sich durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol nicht entfernen, verschwindet jedoch vollständig, wenn man die Substanz nochmals in das Chromat überführt und dieses auf die angegebene Weise zersetzt.

Das aus wässriger Lösung gefällte Desoxystrychnin enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche es langsam schon im Vacuum, rascher bei 100° verliert. Die solchermaßen getrocknete Substanz hat die Formel $C_{21}H_{26}N_2O$.

Von der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° :

I.	0,2649 g	0,0371.
II.	0,6071 g	0,0868.
III.	0,5950 g	0,0865.
IV.	0,5370 g	0,0930.
V.	0,5141 g	0,0750.
VI.	0,4524 g	0,0650.
VII.	0,4194 g	0,0664.
VIII.	0,2690 g	0,0390.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

I.	0,1624 g	0,4649 CO ₂	und	0,1223 H ₂ O.
II.	0,1540 g	0,4411	"	" 0,1114 "
III.	0,1870 g	0,5356	"	" 0,1400 "
IV.	0,2046 g	0,5876	"	" 0,1507 "
V.	0,2181 g	0,6276	"	" 0,1648 "
VI.	0,2226 g	0,6349	"	" 0,1653 "
VII.	0,1290 g	0,3693	"	" 0,0971 "
VIII.	0,1013 g	0,2894	"	" 0,0769 "
IX.	0,1401 g	0,4025	"	" 0,1051 "

I. 0,2283 g 17,6 cbem Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

II. 0,2607 g 19,4 " " " 17° " 755 " "

VII. 0,1890 g 14,2 " " " 17° " 761 " "

Berechnet für		Gefunden *)							
C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O, 3H ₂ O		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
H ₂ O	14,36	14,01	14,30	14,54	14,60	14,59	14,37	15,83	14,50.

Berechnet für		Gefunden *)								
C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	78,26	78,07	78,12	78,11	78,33	78,48	77,79	78,08	77,91	78,35
H	8,07	8,37	8,04	8,32	8,18	8,40	8,25	8,36	8,43	8,34
N	8,70	8,64	8,58	—	—	—	—	8,73	—	—

Das krystallwasserhaltige Desoxystrychnin ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Benzol schwer löslich, dagegen

*) Die Analysen I bis VI sind mit dem mehrmals aus Alkohol durch Wasser gefällten Rohproduct verschiedener Darstellungs-Operationen ausgeführt; VII mit der mit salpetriger Säure behandelten und VIII und IX mit der reinen, aus dem Chromat gewonnenen Substanz.

leicht schon in kaltem Aethyl- und Methylalkohol und unter Wasserabscheidung in Chloroform. Es schmilzt, rasch erhitzt, schon bei etwa 75° in seinem Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 172° und läßt sich in ganz reinem Zustand unzersetzt destilliren. Sie geht dann als Oel über, welches rasch krystallinisch erstarrt. Das Destillat löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in heißem Ligroin. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung schießen auf Zusatz von Wasser allmählich wasserhaltige Krystalle an.

Das Desoxystrychnin zeigt die charakteristischen giftigen Eigenschaften des Strychnins. Die subcutane Injection von 2 mg des Hydrochlorats erzeugt nach Versuchen von Herrn Dr. Dietrich Gerhardt bei Fröschen sehr rasch die für Strychninvergiftung charakteristischen Krämpfe. Der Tod erfolgt in 1 bis 2 Stunden. Den bitteren Geschmack des Strychnins besitzt das Desoxystrychnin in gesteigertem Maße. Minimale Mengen der Substanz erzeugen in den Mund gebracht, langandauernden, heftigen Brechreiz. In Folge dessen ist beim Arbeiten mit der Substanz besondere Vorsicht geboten.

Auch die optische Activität des Strychnins ist im Desoxystrychnin noch erhalten. Eine 10 procentige Lösung des salzsauren Salzes dreht in 100 mm langer Schichte die Ebene des polarisirten Lichtes um etwa 1,6° nach links.

Die Lösung des reinen Desoxystrychnins in concentrirter Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat intensiv blauviolett gefärbt. Die Färbung ist, wie beim Strychnin, nicht beständig, sondern geht bald in braun über.

Salze des Desoxystrychnins.

Im Allgemeinen sind die Salze des Körpers leichter löslich, als die Strychninsalze. Sie enthalten, wie diese, nur ein

Aequivalent Säure, reagiren auf Lackmus sauer, auf Methylorange neutral. Ich habe nur die besonders charakteristischen Salze näher untersucht.

Hydrojodat. — Das Salz krystallisirt aus einer heißen Lösung der Base in verdünnter, jodfreier Jodwasserstoffsäure in farblosen, büschelförmig vereinigten Prismen aus. Dieselben enthalten im lufttrockenen Zustand ein Molekül Krystallwasser, das sie zum Theil schon im Vacuum, vollständig aber erst bei 120° verlieren.

0,5719 g gaben 0,0250 Verlust bei 120°.

	Berechnet für $C_{21}H_{27}N_2OJ, H_2O$	Gefunden
H_2O	3,84	4,37.

Von der bei 120° getrockneten Substanz gaben :

I. 0,2303 g 0,4700 CO_2 und 0,1315 H_2O .

II. 0,1985 g 0,4052 " " 0,1128 "

I. 0,3050 g 0,1597 AgJ.

	Berechnet für $C_{21}H_{27}N_2OJ$	Gefunden	
		I.	II.
C	56,00	55,66	55,67
H	6,00	6,34	6,31
J	28,22	28,30	—

Das Salz ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser und in Alkohol schwerer. Es schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Chromat. — Wird das reine Desoxystrychnin in 100 Th. Wasser und der nöthigen Menge Schwefelsäure gelöst und eine heiße Lösung von 1 Th. Kaliumdichromat zugesetzt, so krystallisiren aus der klaren, rothen Lösung lange, dünne, gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{21}H_{27}N_2O)_2Cr_2O_7$.

0,4311 g gaben 0,0762 Cr_2O_3 .

	Berechnet	Gefunden
Cr	12,15	12,09.

Das Chromat ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, desgleichen in verdünnter Schwefelsäure. In kochendem

Alkohol und in kaltem Wasser ist es fast ganz unlöslich. Von Alkali wird es nur sehr unvollkommen zersetzt, dagegen glatt und vollständig beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von Bleizucker oder Chlorbaryum. Beim Erhitzen auf 170° beginnt das Salz, sich unter Dunkelfärbung zu zersetzen.

Platindoppelsalz. — Wird eine heifse, verdünnte Lösung der Base in Salzsäure mit heifser Platinchloridlösung versetzt, so scheiden sich sofort millimeterlange, gelbe Nadelchen ab.

0,4160 g der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0758 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{71}H_{97}N_4O)_2PtCl_6$	
Pt	18,50	18,22.

Das Salz ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Bei längerem Kochen tritt Zersetzung ein.

Desoxystrychninjodmethylat,

Das Desoxystrychnin verbindet sich wie das Strychnin, unter heftiger Wärmeentwicklung mit Jodmethyl. Man löst die Base am besten in wenig Methylalkohol und läßt mit überschüssigem Jodmethyl stehen, wobei sich das Jodmethylat in Krystallen abscheidet. Zur Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisirt. Das lufttrockene Salz enthält kein Krystallwasser.

0,2033 g gaben 0,1031 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{19}N_3OJ$	
J	27,37	27,41.

Das Salz löst sich in etwa 10 Th. kochenden Wassers und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in farblosen, derben Krystallen aus. In heifsem Alkohol ist es schwer löslich, unlöslich in Aether.

Von heifser Natronlauge wird das Jodmethylat nicht zersetzt. Schüttelt man aber seine wässerige Lösung mit Silberoxyd, so entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche sich im Gegensatz zu dem aus Strychninjodmethylat erhältlichen Product an der Luft nicht färbt. Sie liefert mit Kaliumdichromatlösung versetzt, sofort einen voluminösen schwefelgelben Niederschlag. Das Resultat bleibt dasselbe, wenn man das Jodmethylat in der früher *) beschriebenen Weise zuerst mit Silbersulfat und dann mit Baryt behandelt. Auch nach längerem Kochen der alkalischen Lösungen kann eine Rothfärbung mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure nicht beobachtet werden. Erst wenn man die Lösungen vollständig zur Trockene verdampft, tritt die beim Methylstrychniniumhydroxyd beschriebene Umlagerung ein**).

Wenn man den rückständigen farblosen Syrup mit wenig verdünntem Alkohol überschichtet, so krystallisirt beim Stehen ein Körper in schön ausgebildeten Krystallen, welche sich in Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit lösen. Wird diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte versetzt und sofort Kaliumdichromat zugegeben, so entsteht dieselbe Rothfärbung respective derselbe rothbraune Niederschlag wie beim Methylstrychnin. Läßt man aber die schwefelsaure Lösung einige Zeit stehen, oder erhitzt sie kurz zum Kochen, so erzeugt Kaliumdichromat wieder nur einen schwefelgelben Niederschlag. Es liegt also ohne allen Zweifel in diesen Krystallen eine dem „Methylstrychnin“ ganz analoge Verbindung vor, welche ich Methyldeoxystrychnin nennen will.

Die genauere Untersuchung der Substanz habe ich unterlassen, weil sie zunächst kein besonderes Interesse beansprucht.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2731.

) Diese Annalen **264, 40.

Desoxystrychninsäure,

5 g reines Desoxystrychnin wurden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 cbcm Alkohol 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Das Product war eine fast farblose Flüssigkeit, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser nichts ausschied. Der Alkohol wurde nun in einer Metallschale auf dem Wasserbade weggetrieben und die alkalische Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Dabei scheidet sich die Desoxystrychninsäure in mikroskopischen, farblosen Nadelchen ab. Zur Analyse wurde sie durch Lösen in concentrirtem Ammoniak und Verdunsten des letzteren über verdünnter Schwefelsäure gereinigt, wobei sie wieder in farblosen Nadelchen krystallisirt.

Die lufttrockene Säure verliert beim Trocknen im Vacuum ein Molekül Krystallwasser, hält aber ein zweites noch fest. Ich habe bisher dieses nicht entfernen können, weil schon bei 100° theilweise Rückbildung von Desoxystrychnin stattfindet.

0,3826 g lufttrockene Substanz verloren im Vacuum 0,0187.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
4,79	4,89.

Von der im Vacuum getrockneten Substanz gaben :

- I. 0,1523 g 0,3948 CO_2 und 0,1164 H_2O .
- II. 0,1139 g 0,2943 „ „ 0,0875 „

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$	I.	II.
C	70,39	70,70	70,47
H	8,38	8,49	8,54.

Die Desoxystrychninsäure ist in heissem Wasser schwer, aber doch leichter löslich als Strychninsäure und löst sich auch schon in kaltem Wasser in merklicher Menge. Wird

sie mit Alkohol übergossen, so löst sie sich zuerst zum größten Theil auf, dann erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei, welcher erst wieder von viel kochendem Alkohol vollkommen aufgenommen wird. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten und längeren Stehen die Säure in farblosen Prismen aus, welche im Vacuum über Schwefelsäure Alkohol verlieren. Die Analyse der solchermaßen behandelten Substanz deutet darauf hin, dafs in ihr die wasserfreie Säure $C_{21}H_{28}N_2O_4$ vorliegt. Da dieselbe aber an der Luft rapide Wasser anzieht, so blieb der gefundene Kohlenstoffgehalt hinter dem berechneten stets um 0,8 bis 1 pC. zurück.

In Alkalien und in concentrirtem Ammoniak ist die Desoxystrychninsäure leicht löslich. Zum Unterschied von der Strychninsäure färben sich diese Lösungen nicht an der Luft. Beim Behandeln mit Säuren werden rasch und ganz glatt Salze des Desoxystrychnins gebildet. Wenn man daher die Säure in verdünnter Schwefelsäure löst, kurze Zeit erwärmt und dann Kaliumdichromat zugeibt, so fällt reines Desoxystrychninchromat aus. Wenn man aber die Säure mit Dichromatlösung übergießt und dann verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so entsteht dieselbe intensive Rothfärbung, welche ich bei der Strychninsäure und Isostrychninsäure beobachtet habe.

Nitrosamin der Desoxystrychninsäure. — Wird die Säure in verdünnter Natronlauge gelöst, überschüssiges Natriumnitrit und dann unter Kühlung tropfenweise Salzsäure zugegeben, so entsteht zuerst ein gelblicher, harziger Niederschlag, welcher bei Zusatz von mehr Salzsäure krystallinisch wird und dann ohne Zweifel das Hydrochlorat des Desoxystrychninsäurenitrosamins vorstellt. Es ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in schwach gelben mikroskopischen Nadelchen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer schwach rothen Flüssigkeit, welche mit Phenol die

Liebermann'sche Farbenreaction in ausgezeichneter Weise liefert.

Herrn cand. chem. Ignatz Vogel, welcher mich bei der vorstehenden Arbeit auf's Eifrigste unterstützte, sage ich meinen besten Dank.

Darstellung von Maleinsäureanhydrid; von J. Volhard.

Es wird zwar angegeben *), dafs die Fumarsäure bei der Destillation in Wasser und Maleinsäureanhydrid zerfalle; wer aber versucht, in dieser Weise gröfsere Mengen von Maleinsäureanhydrid darzustellen, wird bestätigt finden was Pelouze **) und J. Wislicenus ***) angeben, dafs nämlich die Fumarsäure bei 200° im Wesentlichen unverändert sublimirt und bei der sehr viel höheren Temperatur, die für jene Spaltung nöthig ist, gar nicht unbeträchtlich verkohlt.

Unter Anwendung Wasser entziehender Mittel gelingt es dagegen, die Fumarsäure nahezu vollständig in Maleinsäureanhydrid und Wasser zu spalten. Anschütz †) nimmt Acetylchlorid zu Hülfe. Mit Phosphor-Superchlorid oder -Oxychlorid ††) läfst sich die gleiche Wirkung schon in offenem Gefäfse erzielen.

Eine innige Mischung von Fumarsäure mit Phosphorsuperchlorid in dem Verhältnifs :

*) Beilstein's Handb., 2. Aufl., I, 614.

) Diese Annalen **11, 272.

***) Dasselbst **246**, 93.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1881; **12**, 2281; **14**, 2792; **15**, 640.

††) Vgl. Volhard, diese Annalen **242**, 150.