Harzsäure A: $C_{13}H_{16}O_8$, so enthalten sämtliche drei Harze 26 Atom e Kohlenstoff:

Die Unterschiede der einzelnen Harze sind demnach im wesentlichen nur auf einen verschieden hohen Sauerstoffgehalt zurückzuführen, der wahrscheinlich durch einen Oxydationsvorgang Erklärung findet, welcher hauptsächlich an den äusseren Teilen des rohen Harzes vor sich geht.

Mitteilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

1. Zur Kenntniss des Strychnins.

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 10. II. 1890.)

I.

Das zu den im nachstehenden beschriebenen Versuchen benutzte Strychnin, aus größeren Mengen von E. Merck in Darmstadt bezogenen salpetersauren Strychnins dargestellt, krystallisierte in wasserfreien, vierseitigen Prismen, welche bei 265^0 unter Schwärzung schmolzen. Nach Claus und Glassner¹ schmilzt die Base bei 284^0 und besitzt eine der Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$ entsprechende Zusammensetzung. Abweichend von diesen Angaben geben Loebisch und Schoop² den Schmelzpunkt des Strychnins zu 268^0 und C. Stöhr³ zu 265 bis 266^0 an. Ich ermittelte den Schmelzpunkt meines Präparates sowie den zweier Präparate anderer Provenienz je bei 265^0 und fand für die irrthümliche Angabe, dass derselbe bei 284^0 liegt, eine Erklärung in dem Umstande, dass Strychnin beim Erhitzen auf 265^0 sich zunächst schwärzt und zusammensintert, aber erst schmilzt, wenn es einige Minuten auf diese

¹ Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 773.

² Monatsh. f. Chemie IX, 858.

³ Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 3429.

Temperatur erhitzt wird. Steigt nun die Temperatur bei der Schmelzpunktbestimmung schnell, so findet man den Schmelzpunkt der Base erheblich höher, als zu 265°.

Die Analyse meines Präparats gab für die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ gut stimmende Werthe.

I. 0,3505 g gaben im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt

0,9680 g CO_2 und 0,2013 g H_2O .

II. 0,205 g gaben 0,5670 g CO_2 und 0,1197 g H_2O .

III. 0,310 g gaben 0,8570 g CO_2 und 0,1778 g H_2O .

Berechnet für

Gefunden:

$C_{21}H_{22}N_2O_2$:		$C_{22}H_{22}N_2O_2$:		I.	II.	III.
$C_{21} = 252$	75,45 Proz.	$C_{22} = 264$	76,3 Proz.	75,32	75,43	75,39 Proz.
$H_{22} = 22$	6,59 „	$H_{22} = 22$	6,36 „	6,38	6,49	6,37 „
$N_2 = 28$	8,38 „	$N_2 = 28$	8,09 „	—	—	— „
$O_2 = 32$	9,58 „	$O_2 = 32$	9,25 „	—	—	— „

Die bei fraktionierter Krystallisation erhaltenen Krystalle sind nach den von Herrn Dr. Grünling gültigst ausgeführten Untersuchungen vollkommen einheitlich und stimmen in ihren krystallographischen Eigenschaften mit den früher von Schabus und Kenngott gemessenen überein. Eine Messung ergab:

	Schabus:	Kenngott:
$(110) : (\bar{1}10) = 90^\circ 51$	$90^\circ 51$	$91^\circ 12$
$(101) : (\bar{1}01) = 86^\circ 32$	$86^\circ 30$	$86^\circ 56$
$(011) : (0\bar{1}1) = 86^\circ 10$	$85^\circ 32$	$85^\circ 44$

Das aus neutralen Strychninsalzlösungen durch Ferrocyankalium gefällte Ferrocyanstrychnin verwandelt sich nach meinen früheren Beobachtungen unter Einwirkung von Luft und Licht allmählich in Ferricyanstrychnin. Die gleiche Umwandlung bewirkt Bromwasser; daneben entsteht nicht, wie ich anfangs glaubte, ein Oxystrychnin, sondern der Übergang des Ferrocyanstrychnins in Ferricyanstrychnin vollzieht sich gemäß der Gleichung:

$2[(C_{21}H_{22}N_2O_2)_4H_4FeCN_6] + O = (C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6FeCN_{12} + 2C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O$
unter Bildung von Strychnin¹ und Wasser. Gelegentlich der Um-

¹ Das aus dem gebildeten Ferricyanstrychnin mit heißem Alkohol ausgezogene Strychnin bildete weiße Prismen, welche bei 266° schmolzen. 0,2350 g gaben 0,6490 g $CO_2 = 75,32$ Proz. C und 0,1360 g $H_2O = 6,49$ Proz. H. Strychnin verlangt 75,45 Proz. C und 6,59 Proz. H.

wandlung der Ferro- in die Ferriverbindung durch Bromwasser, um rascher in den Besitz ausreichender Mengen des angeblichen Oxystrychnins zu gelangen, wurden auch Versuche über das Verhalten des Strychnins gegen Chlor und Brom angestellt, über welche in dem nachstehenden auf Grund von in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Haubner angestellten Untersuchungen berichtet werden soll.

I. Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Strychninhydrobromid (1 Mol.) in wässriger Lösung.

Nach Angaben von Laurent¹ entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Strychnin ein harzartiger Niederschlag, während Bromstrychnin in Lösung bleibt und aus dieser durch Zusatz von Ammoniak in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages erhalten wird. Wird eine Lösung von bromwasserstoffsauerm Strychnin (1 Molekül) allmählich mit Brom (2 Atome) in Form von Bromwasser vermischt, so entsteht zunächst ein gelber voluminöser Niederschlag, der beim Umschütteln wieder verschwindet, so dass nach Zusatz der gesamten Menge Brom eine vollkommen klare, meist etwas rötlich gefärbte Flüssigkeit resultiert, aus welcher Ammoniak einen weissen voluminösen Niederschlag fällt. Dieser besteht aus:

α -Monobromstrychnin,

Beim langsamen Verdunsten aus weingeistiger Lösung krystallisiert dasselbe in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln, welche bei 222° schmelzen.

I. 0,140 g gaben bei der Verbrennung 0,3110 g CO₂ und 0,0639 g H₂O.

II. 0,2350 g gaben bei der Verbrennung 0,5240 g CO₂ und 0,1069 g H₂O.

III. 0,280 g gaben beim Glühen mit Ätzkalk 0,1256 g AgBr.

IV. 0,2320 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1055 g AgBr.

Berechnet für die Formel

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	
C = 61,01 Proz.	60,58	60,81	—	—	Proz.
H = 5,09 „	5,07	5,05	—	—	„
Br = 19,37 „	—	—	19,09	19,35	„
N = 6,78 „	—	—	—	—	„
O = 7,75 „	—	—	—	—	„

¹ Annalen Chem. Pharm. LXIX, 14.

Die Base ist in Wasser nur sehr wenig, in Äther schwer, in Chloroform, Benzol und Alkohol leicht löslich. Zur Lösung von einem Teile der Base sind 14 Teile Alkohol vom spez. Gewicht 0,83 und 32 Teile absoluter Alkohol erforderlich. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und besitzt einen sehr bitteren, lange haftenden Geschmack. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Monobromstrychnin farblos auf, auf Zusatz von Kaliumdichromat entsteht eine schnell verschwindende, hellblaue Färbung. Die wässrigen Lösungen seiner Salze werden durch Gerbstoff, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, chromsaures Kalium, Chlorwasser und Platinchlorid gefällt.

Herr Dr. Grünling berichtet mir über die Form der Krystalle folgendes:

Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c = 0,40842 : 1 : 0,68926.

Beobachtete Formen:

b = (010), q = (011), m = (110), n = (120), o = (111), c = (001).

Die Krystalle sind dicktafelförmig nach b.

Gemessen:	Berechnet:
q : q = (011):(011) = 69° 5	—
m : q = (110):(011) = 77° 25	77° 37
b : c = (010):(001) = 90° 3	90° —
o : q = (111):(011) = 54° 8	54° 14
o : m = (111):(110) = 28° 24	28° 45
m : m = (110):(110) = 44° 26	—

Spaltbarkeit nicht beobachtet; sehr spröde. Ebene der optischen Axen (001) erste Mittellinie Axe a.

Salzsaures Monobromstrychnin,

$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HCl$.

Beim freiwilligen Verdunsten der salzsauren Lösung des Monobromstrychnins werden tafelförmige Krystalle von meist schwach bräunlicher Farbe erhalten, welche zu rosettenförmigen Aggregaten verbunden sind und dem rhombischen System angehören. In Wasser und Alkohol sind sie schwer löslich.

I. 0,3315 g gaben 0,1040 g AgCl.

II. 0,3310 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1303 g AgBr und 0,0967 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HCl$:	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 17,8 Proz.	—	17,82 Proz.
Cl = 7,9 „	7,76 Proz.	7,69 „

Aus der Lösung des salzsauren Bromstrychnins fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz in Gestalt eines hellgelben, in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslichen, krystallinischen Niederschlages.

0,3135 g hinterliessen nach dem Glühen 0,050 Pt.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_{21}H_{21}BrN_2O_2HCl)_2PtCl_4:$	
Pt = 15,72 Proz.	15,94 Proz.

Bromwasserstoffsäures Monobromstrychnin,

Beim Auflösen von Monobromstrychnin in verdünnter Bromwasserstoffsäure und langsamem Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das Salz in kleinen, glänzenden, verfilzten platten Nadeln, welche in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich sind. Die neutral reagierenden Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen in der Wärme unter Abscheidung nicht krystallisirender, harziger Körper.

0,2305 g lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,738 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HBr:$	
Br = 32,39 Proz.	32,08 Proz.

Salpetersaures Monobromstrychnin,

Wird gepulvertes Monobromstrychnin mit Wasser übergossen und genau so viel verdünnte Salpetersäure hinzugesetzt, als zur Sättigung nötig ist, so scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung das salpetersaure Salz in kleinen soliden Prismen ab, deren Lösung neutral reagiert. Werden grössere Mengen Salpetersäure verwendet, so erhält man stark gelb gefärbte Lösungen, aus welchen sich namentlich beim Eindunsten in der Wärme harzige Körper abscheiden.

0,2989 g gaben 0,1170 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{21}H_{21}BrN_2O_2:$	
Br = 16,81 Proz.,	16,67 Proz.

Schwefelsaures Monobromstrychnin,

Trägt man unter Vermeidung von Erwärmen Monobromstrychnin in verdünnte Schwefelsäure ein, bis die Lösung neutral reagiert, so

scheidet sich nach einiger Zeit das Sulphat in Form langer, glänzender Nadeln aus, welche zu rosettenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

1. 0,2355 g verloren beim Erhitzen auf 105° 11,4 Proz. H₂O und gaben 0,0525 BaSO₄ = 9,38 Proz. H₂SO₄ (auf wasserhaltiges Salz) bzw. 10,64 Proz. (auf wasserfreies Salz).
2. 0,3360 g verloren beim Erhitzen auf 105° 11,90 Proz. H₂O und gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,1200 g AgBr = 15,20 bzw. 17,31 Proz. Br.

Berechnet für (C ₂₁ H ₂₁ BrN ₂ O ₂) ₂ H ₂ SO ₄ + 7H ₂ O:	Gefunden:	
	I.	II.
H ₂ O = 12,0 Proz.	11,40	11,90 Proz.
Br = 15,24 „	—	15,2 „
H ₂ SO ₄ = 9,33 „	9,38	— „

Die Formel (C₂₁H₂₁BrN₂O₂)₂H₂SO₄ verlangt 17,32 Proz. Brom und 10,61 Proz. H₂SO₄; gefunden wurden 17,31 bzw. 10,64 Proz.

Einwirkung von Methyljodid auf α -Monobromstrychnin.

α -Monobromstrychninmethyljodid,

bildet sich beim Erwärmen weingeistiger Lösungen von α -Monobromstrychnin mit überschüssigem Methyljodid während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade.

Weisse perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser schwer löslich sind, beim Erhitzen sich braun färben und verkohlen, ohne zu schmelzen. Am Lichte färben sie sich gelb und geben mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat die bekannte Strychninreaktion nicht.

I. 0,3115 g gaben 0,1310 g AgJ.

II. 0,1900 g gaben 0,330 g CO₂ und 0,0778 g H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₁ BrN ₂ O ₂ · CH ₃ J:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 47,57 Proz.	—	47,37 Proz.
H = 4,32 „	—	4,55 „
J = 22,87 „	22,73	— „

α -Monobromstrychninmethyllummoniumhydroxyd,

Digiert man das Bromstrychninmethyljodid mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert von

diesem und dem gebildeten Jodsilber ab, so scheiden sich feine weiße Nadeln der Ammoniumbase aus. Diese verkohlen, ohne zuvor zu schmelzen, bei 260° , sind in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, färben sich am Lichte gelb und geben mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine sehr unbeständige violette Färbung.

- I. 0,220 g der bei 115° getrockneten Substanz lieferten 0,0933 g AgBr.
 II. 0,2750 g der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,1138 g AgBr.
 III. 0,1420 g der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,3081 g CO_2 und 0,0680 g H_2O .
 IV. 0,1475 g der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,3200 g CO_2 und 0,0741 g H_2O .
 V. 0,2445 g verloren beim Erhitzen bis 115° 13,90 Proz. H_2O = 4 Moleküle H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 59,32 Proz.,	—	—	59,17	59,17 Proz
H = 5,62 „	—	—	5,32	5,58 „
Br = 17,97 „	18,05	17,61	—	— „
N = 6,30 „	—	—	—	— „
O = 10,79 „	—	—	—	— „

Die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt 14,48 Proz. H_2O ; gefunden wurden 13,90 Proz.

Mononitrobromstrychnin,

Die Darstellung des Nitrobromstrychnins gelingt nicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromstrychnin in alkoholischer Lösung; aus der gelbgefärbten Flüssigkeit scheidet sich nur salpetersaures Monobromstrychnin aus, welches auch nur durch längere Zeit fortgesetztes Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Monobromstrychnin erhalten wird.

Leicht gelingt aber die Darstellung der Base durch allmähliches Eintragen von 5 g des bei 105° getrockneten salpetersauren Monobromstrychnin in 50 g englischer Schwefelsäure,¹ welche in einer Kältemischung standen. Sobald etwas salpetersaures Salz mit der Schwefelsäure in Berührung kam, färbte sich die Flüssigkeit erst blau, dann gelb. Nach dreitägiger Einwirkung der Schwefelsäure wurde die

¹ Monatsh. f. Chemie 1885, p 6, 844.

dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit in etwa 5 l Wasser gegossen und die Lösung nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt. Der ausgeschiedene gelbe flockige Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Hellgelb gefärbte Prismen, welche beim Erhitzen unter Aufblähen verkohlen, in Aceton und verdünntem Alkohol leicht, in Chloroform, Äther, Benzol und Wasser schwer löslich sind. Die Lösungen in Weingeist und Aceton besitzen einen bitteren Geschmack und haben grofse Neigung harzig zu werden.

- I. 0,1752 g gaben 0,0712 g AgBr.
 II. 0,5430 g gaben bei 15° C und 768 mm Barometerstand 40,80 ccm N = 1,838 g, entsprechend 8,89 Proz.
 III. 0,3163 g gaben 0,6360 g CO₂ und 0,1147 g H₂O.

Berechnet für <u>C₂₁H₂₀Br(NO₂)N₂O₂:</u>	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 55,02 Proz.	—	—	54,84 Proz.
H = 41,37 „	—	—	4,03 „
Br = 17,46 „	17,29	—	— „
N = 9,17 „	—	8,89	— „
O = 19,98 „	—	—	— „

Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium giebt das Nitrobromstrychnin die bekannte Strychninreaktion nicht. Kaliumwismutjodid, Goldchlorid und Platinchlorid geben in der salzsauren Lösung einen gelben, Phosphormolybdänsäure einen weissen und Kaliumquecksilberjodid einen gelblich-weissen Niederschlag.

Mit Säuren giebt die Base keine gut krystallisierenden Salze. Löst man sie in säurehaltigem Wasser auf, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einer gelben Gallerte, welche über Schwefelsäure zu dünnen, gelben, häutigen Massen eintrocknet.

Bromwasserstoffsäures Mononitrobromstrychnin,
 C₂₁H₂₀Br(NO₂)N₂O₂ · HBr.

Zu dem in Wasser vertheilten Bromnitrostrychnin wurde soviel verdünnte Bromwasserstoffsäure gefügt, bis eine klare gelbe Lösung entsteht. Diese erstarrt nach kurzer Zeit zu einer gelben Gallerte, welche nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefel-

säure dünne, gelbe, häutige amorphe Massen des bromwasserstoffsäuren Salzes darstellt.

0,1793 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Ätzkalk 0,1255 AgBr.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}_2\text{HBr}:$	
Br = 29,68 Proz.	29,78 Proz.

Chlorwasserstoffsäures Mononitrobromstrychnin,

Bildet, wie das Hydrobromid dargestellt, amorphe gelbe Massen, welche in heissem Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich sind.

Mononitrobromstrychninplatinchlorid,

Aus der salzsauren Lösung des Mononitrobromstrychnins fällt Platinchlorid das Doppelsalz in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages, welcher auch in Alkohol schwer löslich ist.

0,2070 g hinterliessen beim Glühen 0,0305 g Pt.

Die Formel $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}[\text{NO}_2]\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ verlangt 14,86 Proz.

Amidobromstrychnin,

Fügt man zu der salzsauren Lösung des Mononitrobromstrychnins Zinnfolie und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, bis die Lösung farblos geworden ist, und entfernt dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das gelöste Zinn, so fällt Ammoniak aus dem Filtrate vom Schwefelzinn als weissen amorphen Niederschlag das Amidobromstrychnin. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol von 0,93 spez. Gew. wird dasselbe in kleinen, bräunlichen, oft zu Warzen vereinigten Nadeln erhalten.

I. 0,1740 g lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,0772 g AgBr.

II. 0,1385 g lieferten bei 25° C. und 762 mm Barometerstand 13,10 ccm N = 0,01466 g.

III. 0,1905 g lieferten bei 24° C. und 754 mm Barometerstand 18,4 ccm N = 0,0205997 g.

Berechnet für	Gefunden:		
$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{O}_2:$	I.	II.	III.
Br = 18,69 Proz.	18,88	—	— Proz.
N = 9,82 „	—	10,59	10,74 „

Das Amidobromstrychnin ist in Chloroform, Aceton und Äther schwer löslich. Die Lösungen zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, unter Abscheidung harziger Körper und Bildung blau und roth gefärbter Zersetzungsprodukte. Deshalb kann die Base nur unter großem Verluste durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht die „Strychninreaktion“ nicht. Bei 140° erweicht es und bei 180° schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit. Aus den blau oder rot gefärbten Lösungen des Amidobromstrychnins in säurehaltigem Wasser kann man die gebildeten Salze nur schwer in reinem Zustande erhalten, da deren Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur verharzen.

In Wasser leicht lösliche, in wässriger Lösung rasch verharzende, blau gefärbte Prismen.

Wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als gelbes, an der Luft sich bald violett färbendes Pulver erhalten.

I. 0,1485 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,0348 g Pt = 23,1 Proz.

II. 0,1175 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0270 g Pt = 22,98 Proz.

Die Formel $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}[\text{NH}_2]\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ verlangt 23,49 Proz.

Über das aus dem Amidobromstrychnin durch Diazotirung gewonnene Diazobromstrychninsalz und das daraus gewonnene Dibromsubstitutionsprodukt des Strychnins wird später berichtet werden.

II. Einwirkung von Brom (2 Mol.) auf Strychninhydrobromid (1 Mol.) in wässriger Lösung.

(Bromstrychnindibromid.)

Wird eine wässrige Lösung von Strychninhydrobromid (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) in Form von Bromwasser vermischt, so entsteht ein gelber, voluminöser Niederschlag, der auch beim Umschütteln nicht

wieder verschwindet. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in wohl ausgebildeten Prismen erhalten, welche bei 221° schmolzen und mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine hellblaue, bald wieder verschwindende Färbung gaben.

0,2459 g lieferten nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1107 g AgBr
entsprechend 19,15 Proz. Br.

Nach dem Schmelzpunkte, der Reaktion mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, und endlich nach der Analyse ist der vorliegende Körper Monobromstrychnin, dessen salzsaures Salz neben dem oben erwähnten tief gelb gefärbten Körper entsteht.

Dieser gelbe Körper bildet sich ausschließlich, wenn man auf eine wässrige Lösung des Strychninhydrobromids überschüssiges Brom einwirken läßt.

Der auf diesem Wege erhaltene gelbe Niederschlag wird zunächst durch Dekantieren ausgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt, hier bis zum Verschwinden der Bromreaktion ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung zeigt die Gegenwart von drei Atomen Brom im Molekül der Verbindung an.

- I. 0,2812 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,2753 g AgBr.
II. 0,3970 g gaben 0,3880 g AgBr.
Ein Tribromstrychnin würde 41,8 Proz. Brom verlangen.

Gefunden:
41,66 Proz. Br.
41,59 „ „

Beim Erwärmen verliert die Verbindung unter Verlust von Brom ihre gelbe Farbe; bei 130 bis 140° bläht sie sich unter Ausstofsen von Bromdämpfen auf und verkohlt. An der Luft zieht dieselbe rasch Wasser an und zerfließt zu einer rot gefärbten, harzigen Masse.

In warmem Eisessig löst sie sich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten gelbe, gut ausgebildete rhombische Krystalle abscheiden. — In Spiritus ist das bromhaltige Produkt wenig löslich; die gelb gefärbte Lösung reagiert alkalisch.

Schon nach kurzem Verweilen in der Kälte, schneller beim Erwärmen, färbt sich die spirituöse Lösung rot und reagiert dann stark sauer; gleichzeitig tritt Aldehydgeruch auf. Wird die stark sauer reagierende weingeistige Lösung, welche jetzt mit Silbernitrat einen hellgelben voluminösen Niederschlag von Bromsilber giebt, eingedunstet, so scheiden sich rosettenförmig oder warzenförmig vereinigte, schwach rot gefärbte Nadeln aus. Diese wurden gesammelt, mit verdünntem Alkohol abgespült und getrocknet. Die rot gefärbte Mutterlauge gab bei weiterem Eindunsten noch neue Mengen derselben Krystalle, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Weingeist vollkommen weifs erhalten wurden. Diese Krystalle bestehen aus bromwasserstoffsauerm Monobromstrychnin.

- I. 0,3700 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,2801 g AgBr.
 II. 0,2330 g gaben 0,1768 g AgBr.
 III. 0,4600 g gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,8580 g CO₂ und 0,182 g H₂O.
 IV. 0,3520 g gaben 0,6550 g CO₂ und 0,1394 g H₂O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HBr$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C ₂₁ = 252	51,01 Proz.	—	—	50,87	50,75 Proz.
H ₂₁ = 22	4,46 „	—	—	4,40	4,40 „
Br ₂ = 160	32,38 „	32,21	32,29	—	—
N ₂ = 28	5,67 „	—	—	—	—
O ₂ = 32	6,48 „	—	—	—	—
494 100,00 Proz.					

Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Ammoniak unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages zerlegt, der nach dem Trocknen und Krystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 221° schmelzende Nadeln liefert. Diese bestehen aus Monobromstrychnin.

0,1860 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,0852 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$:	Gefunden:
Br = 19,37 Proz.	19,46 Proz.

In den letzten Mutterlaugen von bromwasserstoffsauerm Monobromstrychnin bleiben geringe Mengen eines intensiv rot gefärbten amorphen

Körpers, dessen Reindarstellung an den geringen Mengen und der leichten, unter Bromwasserstoffabspaltung stattfindenden Zersetzung bislang gescheitert ist. Ob in diesem ein Oxydations- oder Substitutionsprodukt des Strychnins vorliegt, muß deshalb zur Zeit noch unentschieden bleiben.

Nach dem Verhalten des gelben Bromderivates des Strychnins in weingeistiger Lösung erscheint dasselbe als ein Bromstrychnindibromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot Br_2$, oder als ein bromwasserstoffsäures Bromstrychninbromid, $C_{21}H_{20}BrN_2O_2 \cdot HBr \cdot Br$. Die alkalische Reaktion der kalt bereiteten weingeistigen Lösung spricht für die zuerst namhaft gemachte Verbindung. Darnach entsteht bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Strychninhydrobromid in wässriger Lösung, neben bromwasserstoffsäurem Bromstrychnin, und bei Einwirkung von überschüssigem Brom ausschließlich Bromstrychnindibromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot Br_2$. Dieses zerlegt sich mit Alkohol in der Wärme in Bromwasserstoff, Bromstrychnin und Aldehyd:

Dasselbe Bromstrychnindibromid wird aus Lösungen des salpetersauren und schwefelsauren Strychnins durch Einwirkung von Bromwasser erhalten. Es zeigt ein in mancher Beziehung interessantes Verhalten.

Verteilt man z. B. das Bromstrychnindibromid in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff durch die Mischung, so tritt alsbald Entfärbung ein; aus dem Filtrat vom abgeschiedenen Schwefel fällt Ammoniak eine in Spiritus sehr leicht lösliche und in spirituöser Lösung leicht verharzende Base. Diese, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, wird, ebenso wie das Studium der Einwirkung von Wasser, Ammoniak und Natronlauge auf das Bromstrychnindibromid, Gegenstand einer dieser bald folgenden Mitteilung werden, in welcher auch über isomere Bromstrychnine und die zur Darstellung der Dibromstrychnine und deren Umsetzungsprodukte ausgeführten Untersuchungen berichtet werden soll.