Strychnin-Jodmethylnitrat. Dieses Nitrat wird gebildet durch Wechselwirkung von Strychnin-Jodmethyljodid mit Silbernitrat in alkoholischer oder in heiss gesättigter wässriger Lösung und darauf folgendes freiwilliges Verdunstenlassen der erzielten Lösungen. Es resultieren hierbei gut ausgebildete, farblose Nadeln, welche bei 100° C. nichts an Gewicht verloren. Obschon dieses Nitrat wiederholt dargestellt wurde und auch äusserlich durchaus einheitlich aussah, wurde doch der Jodgehalt nach Carius stets etwas zu niedrig gegen die Berechnung gefunden:

J 22,0; 22,27; 21,52; 20,60; 21,83 %.

Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot CH^3J \cdot NO^3$: 23,56 % J.

126. Ueber das Verhalten des Jodoforms und Chloroforms gegen Strychnin.

Von P. F. Trowbridge.

I. Jodoform.

Eine Verbindung des Strychnins mit Jodoform: $3C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot CHJ^3$, ist bereits von Lextrait¹⁾ dargestellt. Dieser Autor löste zur Gewinnung dieses Produktes Strychnin und Jodoform unter Erwärmen in Alkohol auf und stellte diese Lösung zur Krystallisation beiseite, wobei direkt die Abscheidung in Krystallen erfolgte.

Lextrait giebt an, dass die von ihm erhaltene Jodoformverbindung nicht beständig sei, indem schon bei 90° C., ebenso beim Behandeln derselben mit Alkohol Zersetzung stattfindet. In Aether und Chloroform soll diese Jodoformverbindung leicht löslich sein, jedoch soll sich in diesen Lösungen bald freies Jod ausscheiden.

Ich habe die Einwirkung des Jodoforms auf Strychnin, im Anschluss an Versuche, die ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat E. Schmidt über das Verhalten des Methylenjodids zu Strychnin ausführte²⁾, von neuem studiert, namentlich um die Zersetzungsprodukte dieser Jodoformverbindungen kennen zu lernen.

Zur Darstellung des Jodoform-Strychnins löste ich die Komponenten in Chloroform auf und brachte dann diese, gleiche Molekülmengen enthaltenden Lösungen zusammen. Hierbei erfolgte weder direkt, noch

¹⁾ Compt. rend. 92, 1057.

²⁾ S. vorstehende Abhandlung.

nach 24 stündigem Stehen eine Abscheidung von Krystallen. Erst nach Zusatz von Aether entstand ein rotbrauner, krystallinischer Niederschlag. Letzterer wurde gesammelt, durch Absaugen und Auswaschen mit Aether von der Mutterlauge befreit und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Analyse dieser Verbindung lehrte, dass in letzterer ebenfalls nur ein Körper der Formel $3\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHJ}^3$ vorlag, obschon die Komponenten zu gleichen Molekülen angewendet worden waren.

Zur Analyse dieses Produktes wurden 0,3867 g desselben in einem 250 ccm-Kolben mit Wasser und 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung geschüttelt und das Gemisch nach einiger Zeit dann auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung zur Marke mit Wasser aufgefüllt, nach dem Absetzen filtriert und in 100 ccm des Filtrats der Ueberschuss an Silbernitrat durch $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanlösung zurücktitriert. Es wurden hierbei 6,6 ccm verbraucht.

Gefunden:
J 27,80

Berechnet für $3\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHJ}^3$:
27,29.

Obschon die Zusammensetzung und die äusseren Eigenschaften dieser Verbindung mit den Angaben von L'extraît übereinstimmten, machte sich doch insofern ein bemerkenswerter Unterschied kenntlich, als der von mir erhaltene Körper sehr beständig zu sein schien. Nachdem die Verbindung 24 Stunden, nur mit einem Uhrglase bedeckt, an der Luft gelegen hatte und darauf 5 Stunden noch bei 100°C . erhitzt worden war, enthielt dieselbe noch immer 27,31 % Jod.

In Alkohol löste sich obige Verbindung nur schwierig auf und zwar fand dabei gleichzeitig eine Zersetzung derselben statt.

Als eine Probe obiger Verbindung nur gelinde mit Alkohol erwärmt und das Gelöste von dem Ungelösten alsdann abfiltriert wurde, resultierten beim Erkalten des Filtrats rotbraune Blättchen, welche jedoch nur noch 26,01 % Jod enthielten. Bei einem zweiten Versuche wurde sogar nur eine Verbindung mit einem Jodgehalte von 24,23 % erhalten.

Wesentlich anders gestaltete sich das Resultat, als die Verbindung $3\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHJ}^3$ mit Alkohol gekocht wurde. Hierbei schieden sich aus dem Filtrat, nachdem dasselbe bis auf ein Drittel eingedampft war, dunkelrotbraune Blättchen aus, welche 36,13 % Jod enthielten. Der von dem kochenden Alkohol nicht gelöste Teil wurde getrocknet, in Chloroform gelöst und diese Lösung mit Aether versetzt. Hierdurch erhielt ich weiter ein dunkel rotbraunes, krystallinisches Pulver, welches sich bei 100°C . nicht veränderte. Der Jodgehalt dieser Verbindung war der gleiche, wie derjenige der aus Alkohol ausgeschiedenen Blättchen: 35,95 %.

Gefunden:		Berechnet für $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHJ}^8$:
1.	2.	
J 36,13	35,95	35,87.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die Verbindung $3\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHJ}^8$ beim Kochen mit Alkohol eine Zersetzung erleidet unter Bildung des viel stabileren Produktes $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{CHJ}^8$.

Da beide Jodoformverbindungen des Strychnins beim Digerieren mit wässriger Silbernitratlösung den gesamten Gehalt an Jod als Jodsilber abgeben, so dürfte hieraus hervorgehen, dass in diesen Additionsprodukten das Jod noch als CHJ^8 vorhanden ist.

Im Kapillarrohr erhitzt, zeigten beide Verbindungen bei 150°C . äusserlich noch keine Veränderung; bei 200°C . trat Schwärzung und bei etwa 220°C . Schmelzen ein.

II. Chloroform.

Beim Zusammenbringen von Strychnin und Chloroform zeigte sich, dass beide Körper sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verbinden, weder wenn das Alkaloid direkt in Chloroform gelöst, noch wenn eine wässrige Strychninsalzlösung, nach Zusatz von Kalihydrat, mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Auch durch Erhitzen einer Auflösung von Strychnin in Chloroform auf 100° konnte eine Verbindung beider Körper nicht erzielt werden. Anders gestalteten sich jedoch die Verhältnisse, als die Temperatur noch gesteigert wurde.

Eine Chloroform-Strychninlösung, 1 : 10 bereitet, schied nach dreistündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120°C . nach dem Erkalten bereits einige prismatische Krystalle aus. Die Menge der letzteren nahm sehr bedeutend zu, als die Temperatur auf 150°C . gesteigert und das Erhitzen 10 Stunden lang fortgesetzt wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle sahen nach dem Auswaschen mit Chloroform fast farblos aus, während die von denselben abgegossene Chloroformlösung braun gefärbt war.

Die auf letztere Weise erhaltenen Krystalle lösten sich in Chloroform, Alkohol und Wasser auf. Die Beständigkeit derselben war nur eine geringe. Nachdem dieselben so lange an der Luft getrocknet waren, bis ein Geruch nach Chloroform nicht mehr zu bemerken war, liess sich nach dreistündiger Aufbewahrung in einem geschlossenen Gefässe ein solcher sehr kräftig wieder konstatieren. Die Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab folgende Werte:

1. 0,3318 g Substanz lieferten nach Carius 0,3532 g $\text{AgCl} = 26,32\% \text{Cl}$.
2. 0,3673 g Substanz, in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt, lieferten 0,1084 g $\text{AgCl} = 7,29\% \text{Cl}$.
3. 0,4388 g Substanz ergaben in wässriger Lösung 0,1294 g $\text{AgCl} = 7,29\% \text{Cl}$.

Für eine Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $HCl \cdot CHCl^3$ berechnet sich Gesamtchlor: 28,99%, Chlor als HCl : 7,24%.

Obgleich der ermittelte Gehalt an Gesamtchlor gegen die Theorie etwas zu niedrig ist, so kann bei der leichten Zersetzbarkeit der vorliegenden Verbindung doch wohl angenommen werden, dass dieselbe im frisch bereiteten Zustande obiger Formel entspricht.

Proben dieser Chloroformverbindung, welche 3—4 Tage im Exsiccator aufbewahrt waren, ergaben nur noch einen Gesamt-Chlorgehalt von 18,78—23,86%.

Obschon diese Verbindung beim Aufbewahren schon einen Teil des Chloroforms bald wieder abspaltet, ist doch ein anderer Teil desselben ziemlich fest gebunden. So verlor z. B. eine Probe obiger Verbindung bei 3wöchentlichem Liegen an der Luft 14,64% an Gewicht. Als dieselbe dann 4 Stunden lang auf $100^{\circ}C$. erhitzt wurde, trat noch ein Gewichtsverlust von 7% ein, ohne dass damit alles Chloroform schon abgespalten worden wäre. Eine Gewichtskonstanz war erst nach 24stündigem Erhitzen auf $100^{\circ}C$. zu erzielen. Einige Proben dieser Verbindung ergaben, nachdem sie 24 Stunden auf $100^{\circ}C$. erhitzt waren, wobei schliesslich keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, bei der Analyse folgende Daten:

1. 0,2062 g Substanz lieferten nach Carius 0,0830 g $AgCl = 9,95\% Cl$.
2. 0,1988 g Substanz lieferten nach Carius 0,0796 g $AgCl = 9,90\% Cl$.
3. 0,3833 g Substanz lieferten nach dem Auflösen in Wasser und Fällen mit Silbernitrat 0,1419 g $AgCl = 9,16\% Cl$.

Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HCl sind 9,54% Cl .

Aus obigen Daten geht hervor, dass die Hauptmenge des Chloroforms aus der Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $HCl \cdot CHCl^3$ schon bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben wird, dass dagegen die letzten Spuren davon selbst nach längerem Erhitzen auf $100^{\circ}C$. noch gebunden bleiben. Es erhellt dies besonders aus obigen Analysen 2 und 3, die beide von einem Material, welches 24 Stunden lang bei $100^{\circ}C$. getrocknet war, ausgeführt wurden. Während Gesamtchlor nach Carius 9,90% gefunden wurde, ergab sich der Chlorgehalt an HCl nur zu 9,16%¹⁾.

¹⁾ Das Chloroform ist ohne weiteres nicht als ein indifferentes Lösungsmittel für Alkaloide zu betrachten. Sowohl bei der Darstellung von Alkaloiden der verschiedensten Art, als auch bei deren quantitativer Bestimmung in narkotischen Extrakten und Drogen habe ich seit einer Reihe von Jahren die Beobachtung gemacht, dass die durch Ausschüttelung mit Chloroform aus alkalischen Lösungen erhaltenen Basen, nach dem vollständigen Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserbade, mehr oder minder chlorid- und zum Teil auch chloroformhaltig waren. E. Schmidt.