Das Hydrochlorat löst sich in etwa 45 Theilen kochenden Wassers. Die Lösung ist dunkler gefärbt, als die des Nitrats. Heisser Alkohol färbt sich beim Kochen mit der Substanz nur wenig gelb. Wenn die Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit versetzt wird, so fällt ein krystallinischer Niederschlag, der die Liebermann'sche Farbenreaction der Nitrosamine nicht liefert, also wohl nur die freie Base ist.

Ueber Aethylstrychnin und Benzylstrychnin;

von *Nicola Moufang*¹⁾ und *Julius Tafel*.

Wie mit Jodmethyl vereinigt sich das Strychnin leicht mit Jodäthyl und mit Benzylchlorid. Das Jodäthylstrychnin hat How²⁾, das Chlorbenzylstrychnin Garzarolli³⁾ mit feuchtem Silberoxyd behandelt in der Absicht, die entsprechenden Ammoniumbasen zu gewinnen und so haben beide Autoren in der That die aus den jodfreien, alkalisch reagirenden, gefärbten Lösungen erhaltenen Krystallmassen für diese Ammoniumbasen angesehen und demgemäss beschrieben.

Nach den von dem Einen von uns an den entsprechenden Methylproducten gemachten Erfahrungen⁴⁾ war aber zu vermuthen, dass hier Irrthümer vorliegen. In der That bilden die in den beiden genannten Fällen leicht erhältlichen Krystallmassen die völligen Analoga des Methylstrychnins oder Methylstrychninsäurebetains und zeigen in reinem Zustande keine alkalische Reaction. Sie sind als Aethyl- resp. Benzylbetain der Strychninsäure anzusprechen und bilden sich aus den primär

¹⁾ Vergl. die Anmerkung 1) der vorhergehenden Abhandlung.

²⁾ Diese Annalen **92**, 337.

³⁾ Monatsh. f. Chemie **10**, 1 und Sitzungsber. d. Wiener Akad. IIb, **97**, 978.

⁴⁾ Diese Annalen **264**, 40.

entstehenden, alkalisch reagirenden Ammoniumhydroxyden⁵⁾ durch intramolekulare Umlagerung:

Diese Umlagerung scheint hier sogar glatter zu verlaufen, als beim Methylstrychniniumhydroxyd.

Da es jedoch schwierig ist, eine oxydirende Wirkung des von den genannten Autoren verwendeten Silberoxyds auf die primär sich bildende Ammoniumbase auszuschliessen, so ist zur Darstellung der Betaïne das von Stahlschmidt⁶⁾ zur Gewinnung von Methylstrychnin angewendete Verfahren vorzuziehen, nach welchem die Halogenide zunächst in die Sulfate übergeführt und diese mit Baryt zersetzt werden.

Aethylstrychnin oder Strychninsäureäthylbetaïn,

Jodäthylstrychnin wird mit der berechneten Menge Silbersulfat und wenig Wasser erwärmt, das Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat mit etwas überschüssigem Barythydrat einige Minuten gekocht, dann der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses derselben

⁵⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch diese Basen krystallisirbar sind, doch würde ihre Isolirung bei ihrer Neigung in die Betaïne überzugehen, bei ihrer Leichtlöslichkeit und Oxydirbarkeit vermuthlich erhebliche Schwierigkeiten bieten.

⁶⁾ Pogg. Annalen **108**, 513.

ausgefällt. Die vom Baryumsulfat filtrirte, roth gefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und dieser mit wenig Alkohol versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird der entstandene Krystallbrei abgesaugt und die noch schwach alkalisch reagirende Krystallmasse aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die zwischen Papier getrocknete Substanz zeigt die Zusammensetzung $C_{23}H_{36}N_2O_7$, verliert jedoch beim Trocknen im Wasserstoffstrome bei 110° vier Moleküle Wasser.

I. 0,2172 g gaben 0,4848 CO_2 und 0,1557 H_2O .

0,4207 g „ 22,7 ccm Stickgas bei $22,5^\circ$ und 760 mm Druck.

0,7330 g verloren bei 110° 0,1152 g.

II. 0,4911 g „ bei 110° 0,0788 g.

	Berechnet für $C_{23}H_{36}N_2O_3 \cdot 4H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	61,06	60,88	—
H	7,96	7,97	—
N	6,19	6,10	—
Verlust	15,93	15,72	15,84

0,1930 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,5123 CO_2 und 0,1321 H_2O .

	Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O_3$	Gefunden
C	72,63	72,38
H	7,37	7,61

Das wasserfreie Aethylstrychnin schmilzt unscharf bei etwa 260° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter starker Verkohlung und Bildung eines alkalisch reagirenden, nach organischen Basen riechenden Destillats. Es zieht an der Luft begierig Wasser an. Die krystallwasserhaltige Substanz ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der heissgesättigten Lösung in langen, farblosen Nadeln. Wird sie mit kaltem Alkohol übergossen, so löst sie sich zunächst leicht auf, bald aber trübt sich die Lösung und erstarrt dann zu einem Krystallbrei, der sich erst in weit mehr heissem Alkohol wieder löst. Die wasserfreie Substanz backt beim Uebergiessen mit Alkohol zusammen und löst sich in etwa 25 Theilen kochenden

Alkohols. Aether fällt aus der alkoholischen Lösung eine Gallerte, welche auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wird. In Chloroform ist das Aethylstrychnin unlöslich.

Die wässrige Lösung reagirt neutral. Wird sie direct mit Eisenchloridlösung versetzt, so entsteht eine intensiv braunrothe Färbung, wird dagegen die Lösung zuerst mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen oder damit erwärmt und dann Eisenchloridlösung zugegeben, so bleibt die Färbung aus. Wird endlich die mit Salzsäure erwärmte Lösung mit einem Körnchen Natriumamalgam versetzt, so erzeugt Eisenchlorid, nachdem das Amalgam verbraucht ist, in der noch schwach sauren Flüssigkeit eine gelbrothe Färbung. Die ersterwähnte Eisenchloridreaction kommt dem Aethylstrychnin selbst zu, welches beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Aethylstrychniniumchlorid übergeht. In letzterem wird durch das Amalgam offenbar analog wie im Strychnin selbst⁷⁾ die Acylanilidgruppe reducirt, so dass dann die für die Strychnidin- und Strychnolinderivate⁸⁾ charakteristische Eisenchloridreaction auftritt. Das Aethylstrychnin stimmt in diesem Verhalten ganz mit dem Methylstrychnin⁹⁾ überein, ebenso im Verhalten gegen Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure. Die Lösung beider Betaine in kalter, concentrirter Schwefelsäure wird von festem Kaliumbichromat direct nicht gefärbt, wohl aber wenn sie vorher erhitzt wurde. Am schönsten fällt diese blauviolette Färbung aus, wenn die Substanz zuerst mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure erwärmt und dann erst concentrirte Schwefelsäure und nach dem Abkühlen Bichromat zugegeben wird¹⁰⁾.

⁷⁾ Diese Annalen **301**, 289.

⁸⁾ Diese Annalen **301**, 307.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2732.

¹⁰⁾ Genau das gleiche Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Bichromat zeigt die Strychninsäure. Es ist also die in Beilstein's Handbuch aufgenommene Angabe, dass die Säure jene Reaction *nicht* liefere, nur unter der oben gegebenen Einschränkung richtig.

Benzylstrychnin oder Strychninsäurebenzylbetaïn,

Das Benzylstrychnin wurde auf die gleiche Weise dargestellt, wie das Aethylderivat, nur wurde hier der beim Verdampfen bleibende Syrup nicht mit Alkohol versetzt, sondern für sich stehen gelassen. Das Product krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche nach dem Trocknen zwischen Papier die Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ zeigen und ihr Wasser schon im Vacuum über Schwefelsäure verlieren.

0,2555 g, lufttrocken, gaben 0,5225 CO_2 und 0,1806 H_2O .

0,6581 g, „ verloren im Vacuum 0,1745 g.

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	55,63	55,77
H	7,95	7,86
Verlust	26,82	26,52

I. 0,1700 g, vacuumtrocken, gaben 0,4730 CO_2 und 0,1041 H_2O .

0,2507 g, „ „ 13,8 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

II. 0,1804 g, vacuumtrocken, gaben 0,5020 CO_2 und 0,1119 H_2O .

0,2101 g, „ „ 11,4 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	76,02	75,88	75,94
H	6,79	6,82	6,89
N	6,33	6,10	6,30

Das wasserfreie Benzylstrychnin schmilzt gegen 220° und löst sich in etwa zehn Theilen kochenden Wassers, viel schwerer in kaltem Wasser. Beim Erkalten der warmen Lösung krystallisiren lange, farblose Nadeln. In Alkohol löst sich die wasserfreie Substanz schon in der Kälte sehr leicht auf, beim Stehen der concentrirten Lösung scheiden sich Blättchen ab.

Die alkoholische Lösung wird von Aether krystallinisch gefällt; Aether für sich löst die Substanz nicht, dagegen nimmt Chloroform geringe Mengen auf.

Die wässrige Lösung des Benzylstrychnins reagirt neutral. Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure scheidet sie rasch das schwerlösliche Benzylstrychniniumnitrat in Krystallen ab. Gegen Eisenchlorid und Chromsäurelösung verhält sich das Benzylstrychnin ganz ähnlich wie das Methyl- und Aethylderivat; ebenso gegen concentrirte Schwefelsäure und Kaliumbichromat.

Synthetische Alkine der Pyridin- und Piperidinreihe;

von *Albert Ladenburg*.

[Zweite Mittheilung¹].

Nach Versuchen von Dr. *Krügel*, Dr. *Rosenzweig*, Dr. *Theodor* und Dr. *Brandt*.

(Eingelaufen am 9. November 1898.)

Schon in der Einleitung zum ersten Theile dieser Abhandlung sind die Gründe ausführlich erörtert, die mich nöthigten, eine Reihe von Basen nach der Lipp'schen Methode darzustellen oder vielmehr von einigen meiner Schüler darstellen zu lassen.

Im Folgenden sollen nun die so gewonnenen Verbindungen beschrieben werden.

1. *N*-Aethyl- α -pipecolein, $C_8H_{15}N$,

(bearbeitet von Dr. *Krügel*²)).

Ebenso wie Methylamin wirkt Aethylamin auf das von Lipp dargestellte ω -Brombutylmethylketon ein.

Zur Darstellung werden allmählich und unter stetem Umschütteln und zeitweiligem Abkühlen 18 g ω -Brombutylmethyl-

¹) Vergl. diese Annalen **301**, 117.

²) Siehe dessen Inaug.-Dissert., Breslau 1897.