**Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.**

Von Ernst Schmidt.

133. Ueber einige Abkömmlinge des Strychnins.

Von P. J. Trowbridge.

(Eingegangen den 10. XII. 1899.)

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche schliessen sich an die Untersuchungen an, welche in dem letzten Jahrzehnt von E. Schmidt und seinen Schülern J. Weiss, J. Bode, A. Partheil, G. Kleine und H. Hartmann über die Einwirkung von Alkylhalogeniden auf tertiäre Basen im Allgemeinen und über Cholin, Neurin, Betaïn und verwandte Verbindungen im Besonderen ausgeführt wurden. Die genannten Untersuchungen erstreckten sich nur auf tertiäre Basen der aliphatischen Reihe. Von Alkaloiden tertiären Charakters gelangten hier nur das Codeïn durch Göhlich¹⁾ bezüglich seines Verhaltens gegen Aethylenbromid und gegen Methylenjodid zur Prüfung. Es zeigte sich hierbei, dass das Aethylenbromid auf Codeïn in einer ganz anderen Weise reagiert, als es nach den Litteraturangaben bei dem Strychnin der Fall ist. Bei dieser Verschiedenheit in dem Reaktionsverlauf schien es nicht ohne Interesse zu sein, zu konstatieren, ob das Strychnin unter geeigneten Bedingungen sich nicht auch dem Codeïn entsprechend gegen Aethylenbromid verhält. Im Anschluss an diese Versuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat E. Schmidt ausführte, habe ich auch das Verhalten des Strychnins gegen Methylenjodid, worüber bereits in dieser Zeitschrift berichtet wurde²⁾ studiert, sowie auch die zwischen Strychnin und Propylenbromid und Trimethylenbromid sich vollziehenden Reaktionen verfolgt.

I. Strychnin und Aethylenbromid.

Die Versuche, bei denen ich obige Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen in Reaktion versetzte, führten nur zu dem von Ménétrière³⁾ bereits beschriebenen Additionsprodukten $C^{21}H^{22}N^2O^2$. $C^2H^4Br^2$; ein dem Dicodeïnnäthylenbromid von Göhlich entsprechender Körper konnte hierbei nicht isoliert werden. Ein weiteres Studium dieses bereits von Ménétrière untersuchten Strychninderivates schien jedoch immerhin von Interesse zu sein, da in den Angaben dieses

¹⁾ Dieses Archiv 1894, 154; 1898, 639.

²⁾ Dieses Archiv 1899, 617.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 85, 230.

Forschers, namentlich soweit sie sich auf das Strychninvinylehlorid beziehen, einige auffällige, nicht ohne weiteres zu erklärende Reaktionen verzeichnet sind.

Obige Verbindung ist, wie bereits erwähnt, schon von Ménétrière¹⁾ dargestellt worden, und zwar durch Erhitzen eines Gemisches von Strychnin, Alkohol und Aethylenbromid im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Dieses Verfahren wendete auch ich zunächst an, um grössere Mengen jenes Additionsproduktes zu gewinnen. Später fand ich jedoch, dass sich das Strychnin mit dem Aethylenbromid, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Strychninbromäthylbromid verbindet. Das Strychnin wurde zu diesem Zwecke in Chloroform gelöst und dieser Lösung Aethylenbromid in etwas mehr als molekularem Verhältnisse zugesetzt. Die Bildung des Strychninbromäthylbromids macht sich schon nach kurzer Zeit durch die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags bemerkbar. Als sich die Menge dieser Ausscheidung nicht mehr vermehrte, wurde dieselbe mit der Pumpe abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die auf letztere Art erhaltene Verbindung stimmte mit der von Ménétrière erhaltenen in allen ihren Eigenschaften überein. Den Angaben, welche dieser Forscher über das Strychninbromäthylbromid macht, möchte ich noch die folgenden hinzufügen:

Das Strychninbromäthylbromid schmilzt noch nicht bei 270°; in wässriger Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid, Kaliumjodid und Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Die Reinheit der von mir dargestellten Verbindung und ihre Uebereinstimmung mit dem von Ménétrière dargestellten Strychninbromäthylbromid ergibt sich aus folgenden Daten:

0,1354 g Substanz lieferten durch direkte Fällung in wässriger Lösung mit Silbernitrat 0,0478 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für 1 Atom Br:
Br. 15,02	15,33.

Dieses Chlorid ist auch bereits von Ménétrière dargestellt, jedoch nicht analysiert worden. Ménétrière schlug zur Gewinnung dieses Körpers einen sehr umständlichen Weg ein, indem er das ursprüngliche Bromid zunächst durch Silbersulfat in das Sulfat ver-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 85, 231.

wandelte, letzteres mit Barytwasser zersetzte, dann das überschüssige Baryumhydroxyd durch Einleiten von CO^2 entfernte und schliesslich die so resultierende Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisierte.

Die Darstellung dieses Chlorids kann in viel einfacherer Weise zur Ausführung gelangen, als es von Ménétrière geschah. Ich schüttelte zu diesem Zwecke die heisse wässerige Lösung des Bromids mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber und verdampfte die filtrierte Flüssigkeit zur Krystallisation. Das Chlorid scheidet sich in weissen, krystallwasserfreien Nadeln aus.

0,3535 g Substanz erforderten 7,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung zur Fällung.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}, \text{Cl}$:
Cl.	7,60	7,62.

Golddoppelsalz: $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}, \text{Cl} + \text{AuCl}^3$. Durch Fällung der Lösung des obigen Chlorids als schön gelber Niederschlag erhalten.

0,6031 g der bei 100^0 getrockneten Verbindung ergaben 0,1520 g Au.

Gefunden:		Berechnet:
Au.	25,20	25,22.

Quecksilberdoppelsalz: $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}, \text{Cl} + \text{HgCl}^2$. Quecksilberchlorid ruft in der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung obigen Chlorids einen weissen, krystallinischen Niederschlag hervor, welcher beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser wieder in Lösung geht.

Aus dieser Lösung scheidet sich das Quecksilberdoppelsalz jedoch nur dann in konstanter Zusammensetzung wieder aus, wenn dieselbe Quecksilberchlorid im Ueberschuss enthält. Um die Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, ist ein Umkrystallisieren nicht erforderlich; es genügt hierzu, den direkt erhaltenen krystallinischen Niederschlag abzusaugen und mit wenig Wasser auszuwaschen.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}, \text{Cl} + \text{HgCl}^2$:
Hg.	27,41	26,72
Cl.	14,20 14,48	14,19.

Strychninvinylhydroxyd.

Zur Gewinnung dieser ebenfalls bereits von Ménétrière dargestellten Base, kocht man eine wässerige Lösung des Strychninbromäthylbromids mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd. Die Flüssigkeit nimmt hierbei eine rote Färbung und eine stark alkalische Reaktion an. Die gebildete Vinylbase ist in Wasser leicht löslich, sie bleibt daher beim Verdunsten ihrer Auflösung nur als eine

harzartige Masse zurück. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt kennzeichnete sich als eine Ammoniumbase, einestheils durch die stark alkalische Reaktion, anderenteils durch die Begierde, mit der dasselbe Kohlensäure anzog. Zur Identifizierung wurden einige Abkömmlinge dieser Base dargestellt.

Platindoppelsalz: $[C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl]^2 PtCl^4$. Rotgelber Niederschlag, den Angaben von Ménériès entsprechend.

0,3276 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0565 g Pt.

Gefunden:		Berechnet:
Pt.	17,24	17,21.

Golddoppelsalz: $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl, AuCl^3$. Schön gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

0,1265 g der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,0356 g Au.

0,1525 g " " " " " " 0,0423 g Au.

Gefunden:		Berechnet:
Au.	28,14 27,74	28,13.

Quecksilberdoppelsalz: $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl, HgCl^2$. Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Vinylbase mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung als ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Wasser obige Zusammensetzung besitzt. Auch durch Umkrystallisieren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser lässt sich das Doppelsalz reinigen, jedoch ist auch hier ein nochmaliger Zusatz von etwas Quecksilberchloridlösung erforderlich, um dasselbe von konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

Gefunden:		Berechnet:
Hg.	29,89	29,95
Cl.	15,56	15,91.

Strychninvinylnitrat: $C^{21}H^{22} \cdot N^2O^2 \cdot C^2H^3 \cdot NO^3$. Ménériès stellte aus der Lösung der Vinylbase durch Zusatz von Salpetersäure ein fast farbloses, schwer lösliches Nitrat dar, welchem er die sehr unwahrscheinliche Formel $C^{21}H^{21}(NO^2)N^2O^2, C^2H^3 \cdot NO^3$ zuerteilte. Zur Aufklärung dieser sonderbaren Angabe habe ich dieses Nitrat von neuem dargestellt und untersucht. Zu diesem Zwecke neutralisierte ich die wässrige Lösung der Vinylbase mit Salpetersäure. Es schied sich hierbei, nach einiger Zeit eine reichliche Menge feiner, nadelförmiger Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden konnten. Die neue Verbindung resultierte hierdurch in gelblich-weißen, seidenglänzenden Nadeln, die wenig in

kaltem, leicht in heissem Wasser löslich waren. Bei 250° C. färbten sich die Krystalle braun, bei 280° C. trat Schwärzung, jedoch kein eigentliches Schmelzen ein.

Die von dieser Verbindung ausgeführten Analysen führten zu der Formel $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^8 \cdot NO^8$, d. h. einem einfachen Strychninvinylnitrat und nicht einer Nitroverbindung desselben.

1. 0,2803 g Substanz lieferten 0,6728 g CO^2 und 0,154 g H^2O .

2. 0,3690 g „ „ nach Dumas 0,0357 g N.

Gefunden:		Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^8 \cdot NO^8$:
	1.	2.
C.	65,46	—
H.	6,10	—
N.	—	9,67
		65,24
		5,91
		9,92.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Strychninvinylchlorid.

Die Einwirkung von Chlor auf Strychninvinylammoniumhydroxyd ist bereits von Ménétriès in den Bereich der Untersuchung gezogen worden. Ménétriès beobachtete, dass beim Einleiten von Chlorgas in die Lösung der freien Vinylbase sich direkt ein weisser Körper ausscheidet, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich ist. Ménétriès hat dieses Reaktionsprodukt nicht näher untersucht, jedoch vermutet er, dass in demselben ein Abkömmling eines Vinyl-Chlorstrychnins: $C^{21}H^{19}Cl^8N^2O^2 \cdot C^2H^8$, vorlag. Um die chemische Natur dieses Körpers aufzuklären, habe ich folgende Versuche angestellt:

I. Zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Vinylbase wurde frisch bereitetes Chlorwasser unter Umschütteln allmählich so lange zugesetzt, bis das Chlor in geringem Ueberschusse vorhanden war. Hierbei schied sich nur eine geringe Menge eines flockigen, weissen Niederschlags aus, indem die Lösung bald den Geruch nach Chlor verlor. Aus der filtrierten Flüssigkeit stellte ich alsdann zur Kennzeichnung des Reaktionsverlaufs die Gold- und Platindoppelsalze durch direkte Fällung mit Gold-, bzw. Platinchloridlösung dar. Die bezüglichen Doppelsalze wurden dann abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Platinsalz. Gelber, nach dem Trocknen gelbbrauner, amorpher Niederschlag.

1. 0,4501 g Substanz gaben 0,0692 g Pt = 15,37 % Pt.

2. 0,5375 g Substanz gaben 0,0824 g Pt = 15,33 % Pt.

3. 0,5960 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 0,0923 g Pt und 0,5764 Ag Cl = 15,48 % Pt und 23,91 % Cl.

4. 0,3151 g Substanz gaben 0,2944 g Ag Cl = 23,10 % Cl.

Berechnet für:

Pt. 15,29 Cl. 27,85.

Pt. 16,22 Cl. 23,63.

Goldsalz. Gelber, amorpher Niederschlag.

1. 0,5419 g Substanz gaben 0,1355 g Au = 25,0 % Au.

2. 0,5256 g " " 0,1313 g " = 25,0 % "

Berechnet für:

Au. 25,54

Au. 26,81.

II. Wendet man an Stelle von Chlorwasser gasförmiges Chlor an, welches man direkt in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Vinylbase einleitet, so scheidet sich ein gelblich-weisser Niederschlag aus, dessen Staub einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzt. Dieser Niederschlag besteht anscheinend aus einem Gemisch der unter I. beschriebenen Verbindung mit einer anderen, in der vielleicht ein oder zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Da es unmöglich ist, die Einwirkung des Chlors so zu regulieren, dass ausschliesslich nur die eine oder die andere Verbindung gebildet wird, so ist es mir nicht gelungen, auf diese Weise ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Das Gemisch dieser chlorierten Vinylbasen ist ziemlich beständig; dasselbe ist in Alkohol löslich und kann aus dieser Lösung durch Aether wieder gefällt werden. Der aus Alkohol umkrystallisierte Niederschlag ergab bei der Chlorbestimmung und bei der Analyse der entsprechenden Platin- und Golddoppelsalze im wesentlichen dieselben Resultate, wie das direkt abgeschiedene, nur mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt. Eine Trennung der Einzelbestandteile dieses Gemisches lässt sich somit auch auf diese Weise nicht erzielen. Auch die Platin- und Golddoppelsalze, welche aus dem Filtrat des Chloreinwirkungsproduktes dargestellt wurden, zeigten in der Zusammensetzung keine wesentlichen Verschiedenheiten von denen, welche aus dem Reaktionsprodukt selbst gewonnen wurden.

Bei der Analyse verschiedener Präparate, welche durch Einwirkung von Chlorgas zur Ausscheidung gelangten, wurde je nach der Einwirkungsdauer, folgendes nach Carius ermittelt (bei 100° getrocknet):

1.	0,2112 g	Substanz	lieferten	0,1531 g	AgCl	=	17,92 %	Cl.
2.	0,1744 "	"	"	0,1633 "	"	=	23,15 "	"
3.	0,1918 "	"	"	0,2591 "	"	=	33,48 "	"
4.	0,2131 "	"	"	0,2604 "	"	=	30,22 "	"
5.	0,1743 "	"	"	0,2148 "	"	=	30,47 "	"

Berechnet für :

Cl³. 22,71 Cl⁴. 28,26

Cl1.	7,57	7,05
------	------	------

C15. 33,0

6.6.

Bei der maßanalytischen Bestimmung des einen, an Stickstoff gebundenen Chlors wurden 7,71 und 7,50 % Chlor gefunden. Eine Probe der Substanz wurde hierzu mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung im Ueberschuss geschüttelt, die Flüssigkeit zur Marke aufgefüllt und nach dem Filtrieren der Silberüberschuss durch $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanlösung ermittelt.

Platindoppelsalze. Dieselben wurden durch Lösen der diversen Chloreinwirkungsprodukte in verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Platinchlorid, Absaugen und Auswaschen des Niederschlags mit wenig Wasser und schliessliches Trocknen bei 100° dargestellt.

1.	0,3965 g	Substanz	lieferten	0,0546 g	Pt	=	13,77 %	Pt
2.	0,3269 "	"	"	0,0458 "	"	=	14,01 "	"
3.	0,3372 "	"	"	0,0465 "	"	=	13,79 "	"
4.	0,6455 "	"	"	0,0890 "	"	=	13,78 "	"
5.	0,3135 "	"	"	0,0448 "	"	=	14,29 "	"
6.	0,1720 "	"	"	0,0253 "	"	=	14,71 "	"
7.	0,3185 "	"	"	0,3865 "	AgCl	=	30,52 "	Cl
8.	0,1622 "	"	"	0,2091 "	"	=	31,88 "	"

Die aus dem Filtrate der durch Chlorgas ausgeschiedenen Produkte dargestellten Platindoppelsalze ergaben folgende Daten:

1.	0,4777 g	Substanz	lieferten	0,0608 g	Pt	=	12,72 %	Pt
2.	0,2767	"	"	0,0346	"	"	=	12,50 " "
3.	0,2870	"	"	0,0352	"	"	=	12,27 " "
4.	0,4535	"	"	0,0565	"	"	=	12,45 " "
5.	0,6959	"	"	0,0902	"	"	=	12,96 " "
6.	0,4535	"	"	0,5768	AgCl	=	31,45	Cl.

Berechnet für:

$[C^{21} H^{22} N^2 O^2 \cdot C^2 H^8 Cl^2 \cdot Cl]^2 Pt Cl^4 :$	Pt.	15,29	Cl.	27,85
$[C^{21} H^{21} Cl N^2 O^2 \cdot C^2 H^8 Cl^2 \cdot Cl]^2 Pt Cl^4 :$	"	14,47	"	31,61
$[C^{21} H^{20} Cl^2 N^2 O^2 \cdot C^2 H^8 Cl^2 \cdot Cl]^2 Pt Cl^4 :$	"	13,80	"	35,18.

Golddoppelsalze. Bei der Analyse der entsprechenden Goldsalze ergaben sich 21,75 % Au, bez. 22,51 und 21,48 % Au (aus den Filtraten dargestellt).

Aus den vorstehenden Versuchen geht nur das eine sicher hervor, dass es bei der Einwirkung von Chlor auf Strychninvinylchlorid kaum

möglich ist, einheitliche Verbindungen zu erhalten, gleichgültig ob man Chlorwasser oder Chlorgas anwendet. Ueber den Reaktionsverlauf lassen sich zur Zeit nur Vermutungen aufstellen. Bei Anwendung von Chlorwasser scheinen zunächst 2 Atome Chlor an der Vinylgruppe, unter Bildung von $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^2H^3Cl^2 \cdot Cl$ addiert zu werden. Hierfür sprechen die Analysen der beschriebenen Platinsalze. Wenn dabei etwas zu viel Platin und etwas zu wenig Chlor gefunden wurde, so liegt die Ursache vielleicht darin, dass in der betreffenden Flüssigkeit noch ein Teil der Vinylbase als solche, d. h. unverändert vorhanden war, da sich der Zusatz von Chlorwasser nicht so bemessen lässt, um ausschliesslich obigen Körper zu bilden.

Für die zunächst stattfindende Bildung obigen Körpers spricht auch der Umstand, dass die Lösung des Strychninvinylchlorids beim Behandeln mit Chlorwasser anfänglich klar bleibt, wogegen aus Strychninhydrochloridlösung durch Chlorwasser sofort eine Ausscheidung von chloriertem Strychnin stattfindet.

Wird dagegen Chlorgas in die Lösung des Strychninvinylchlorids eingeleitet, so findet jedenfalls gleichzeitig eine Addition von Chlor an die Vinylgruppe und eine Substitution im Strychninkern statt, und zwar werden umsomehr Wasserstoffatome in demselben ersetzt, je länger man Chlor einleitet. Bei vorsichtigem Einleiten von Chlor scheint im wesentlichen nur das Chlorid eines Monochlorstrychninvinylchlorids: $C^{21}H^{21}ClN^2O^2 \cdot C^2H^3Cl^2 \cdot Cl$, zu entstehen.

Meine Rückkehr nach Amerika hat zunächst die Fortführung dieser Versuche verhindert.

Versuche zur Darstellung von Vinylstrychnin.

Da nach den Untersuchungen von J. Tafel¹⁾ bei der Ueberführung von Strychninmethyljodid in Strychninmethylhydroxyd durch feuchtes Silberoxyd Methylstrychnin: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2$, gebildet wird, erschien es von Interesse, die Vinylverbindung des Strychnins in der gleichen Richtung einer Prüfung zu unterziehen. Es zeigte sich dabei zunächst, dass beim Kochen einer wässrigen Lösung des Strychninvinylhydroxyds mit feuchtem Silberoxyd aus einem Teil dieser Base die Vinylgruppe direkt abgespalten und infolge dessen reines Strychnin regeneriert wurde. Da dieser Versuch ein negatives Resultat lieferte, suchte ich das Vinylstrychnin dadurch zu gewinnen, dass ich Lösungen des Strychninbromäthylbromids in Wasser, in Alkohol und in verdünntem Alkohol von 10 und 50 % mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelte. Diese Mischungen wurden verschieden lange Zeit: 2 Stunden bis 6 Tage, im Wasserbade erhitzt.

¹⁾ Annal. d. Chemie 264, 62.

In alkoholischer Lösung wurde Strychnin nur in Spuren regeneriert, wogegen in den übrigen Lösungen stets mehr oder weniger von dieser Base zurückgebildet wurde. Zur Isolierung des Strychnins wurde nach dem Erhitzen der verschiedenen Mischungen je die rot gefärbte Flüssigkeit, welche noch Strychninvinylhydroxyd in wechselnden Mengen enthielt, abfiltriert, der im wesentlichen aus Bromsilber und Silberoxyd bestehende Rückstand mit Wasser ausgewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Beim Verdunsten dieser Alkoholauszüge resultierte dann, je nach den Versuchsbedingungen, Strychnin in kleinerer oder grösserer Menge. Die grösste Ausbeute an Strychnin wurde erzielt, als Strychninbromäthylbromid in etwa 10 % igem Alkohol enthaltender Lösung mit überschüssigem Silberoxyd eine Woche lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Die auf diese Weise erhaltene Base stimmte in dem Aeusseren, dem Schmelzpunkte, den Reaktionen und den Löslichkeitsverhältnissen mit Strychnin überein. Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,2127 g lieferten 0,5874 g CO_2 und 0,130 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2$:
C.	75,31	75,45
H.	6,79	6,58.

Dass in der isolierten Base Strychnin und kein Vinylstrychnin vorlag, ging auch aus dem Verhalten gegen Salpetersäure, welche mit Strychninvinylhydroxyd und, nach Analogie mit dem Methylstrychnin, wohl auch mit Vinylstrychnin ein sehr schwer lösliches Nitrat (s. S. 244) liefert, hervor. Es resultierte hierbei ein Nitrat, welches sich als verschieden vom Strychninvinylnitrat, aber als identisch mit Strychninnitrat erwies.

0,2511 g dieses Nitrats gaben 0,585 g CO_2 und 0,1357 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2, \text{HNO}^3$:
C.	63,53	63,47
H.	6,01	5,79.

Golddoppelsalz. Hellgelber Niederschlag. Bei 100° getrocknet, ergaben sich folgende Daten:

1. 0,1502 g lieferten 0,0434 g Au.
2. 0,2698 " " 0,0782 " "

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2, \text{HCl} + \text{Au Cl}^3$:
Au.	28,89 28,98	29,21.

Platinsalz. Gelber Niederschlag. Bei 100° getrocknet, ergab sich:

1. 0,5808 g lieferten 0,1031 g Pt.
2. 0,3712 " " 0,0656 " "
3. 0,2478 " " 0,0434 " "

Gefunden:	Berechnet für $[C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl]^2 Pt Cl^4$:
Pt. 17,75 17,67 17,51	18,04.

Nach diesem auffallenden Resultate habe ich schliesslich auch versucht, die zuletzt von Tafel für die Darstellung von Methylstrychnin verwendete Methode für die Gewinnung von Vinylstrychnin, bez. von Bromäthylstrychnin zu benutzen. Zu diesem Zwecke wurde Strychninbromäthylbromid zunächst mit Silbersulfat behandelt und das Filtrat alsdann mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht. Auch bei dieser Behandlung wurde weder Bromäthylstrychnin, noch Vinylstrychnin, sondern nur Strychnin gebildet, so dass also eine Abspaltung der Bromäthylgruppe eingetreten sein musste. Die aus dem Reaktionsprodukte isolierte Base stimmte in allen ihren Eigenschaften mit Strychnin überein.

0,4707 g des aus letzterer Base dargestellten Platindoppelsalzes enthielten 0,0844 g Pt = 17,93 %; berechnet für $[C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl]^2 Pt Cl^4$ 18,04 % Pt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Strychninbromäthylsulfat ein wesentlich anderes Verhalten zeigt als das Strychninmethylsulfat und das Strychninäthylsulfat, aus denen nach den Versuchen von Tafel unter obigen Bedingungen Methyl-, bez. Aethyl-Strychnin gebildet wird.

II. Strychnin und Propylenbromid.

Nach den Beobachtungen, welche ich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Strychnin gemacht hatte, brachte ich zunächst eine Lösung des Strychnins in Chloroform mit etwas mehr als der berechneten Menge Propylenbromid zusammen und überliess das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Nach Verlauf einer Woche war jedoch noch keinerlei Veränderung der Mischung zu bemerken, so dass unter diesen Bedingungen eine Einwirkung nicht einzutreten schien. Auch bei 5 stündigem Erhitzen eines Gemisches aus Strychnin und Propylenbromid auf 100^0 im geschlossenen Rohre fand keine Reaktion statt. Erst als dieses Gemisch auf 150^0 erhitzt wurde, trat eine Veränderung ein. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht in heissem Wasser und schied sich daraus beim Erkalten in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus. Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Daten:

0,4452 g der bei 100^0 getrockneten Verbindung lieferten 0,2008 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2, H Br$:
Br. 19,19	19,27.

Aus der wässrigen Lösung dieses Bromids schied Natriumkarbonat einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, der nach

dem Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol sich als reines Strychnin erwies.

0,2679 g dieser Krystalle gaben 0,7379 g CO² und 0,1663 g H² O.

Gefunden:		Berechnet für C ²¹ H ²² N ² O ² :
C.	75,34	75,45
H.	6,89	6,58.

Nach den vorstehenden Daten hatte somit das Propylenbromid nicht addierend auf das Strychnin eingewirkt, sondern war durch letzteres nur eine Abspaltung von Bromwasserstoff und vermutlich eine gleichzeitige Bildung von Monobrompropylen eingetreten:

Da die Brompropylene direkt auf tertiäre Basen nicht einwirken, wie G. Kleine früher hier bei dem Trimethylamin konstatiert hat, so bestand das Reaktionsprodukt nur aus Strychninhydrobromid.

III. Strychnin und Trimethylenbromid.

Trimethylenbromid verbindet sich mit Strychnin, abweichend von dem Propylenbromid, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn beide Körper in Chloroformlösung zusammengebracht werden. Das Reaktionsprodukt ist in heissem Wasser und in heissem verdünntem Alkohol leicht löslich. Zur Reinigung wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und hieraus in weissen, bei 297° C. schmelzenden Nadeln erhalten. Die neue Verbindung enthält Krystallwasser; Silbernitrat scheidet daraus das gesamte Brom als Bromsilber aus. Bei längerem liegen an der Luft verwittert das Reaktionsprodukt.

1. 0,300 g der frisch dargestellten Verbindung verloren bei 100° C. 0,023 g an Gewicht.

2. 0,3377 g der 7 Tage aufbewahrten Verbindung verloren bei 100° C. 0,0232 g an Gewicht.

3. Nach 3 Monaten betrug der Wassergehalt nur noch 5,8 %.

Gefunden:		Berechnet für 2 C ²¹ H ²² N ² O ² · C ³ H ⁶ Br ² + 4 H ² O:
1.	2.	3.
H ² O.	7,66	6,9 5,8
		7,63.

1. 0,7172 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,3076 g AgBr.

2. 0,2196 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten nach Carius 0,0943 g AgBr.

Gefunden:		Berechnet für 2 C ²¹ H ²² N ² O ² · C ³ H ⁶ Br ²
1.	2.	
Br.	18,24	18,27
		18,34.

Chlorid: $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6\text{Cl}^2$. Das obige Bromid tauscht in wässriger Lösung beim Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber beide Bromatome gegen Chlor aus, so dass hierdurch das entsprechende Chlorid direkt gebildet wird. Letzteres bildet weisse Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

1. 0,3109 g des bei 100^0 getrockneten Chlorids gaben 0,1073 g Ag Cl.

2. 0,0788 " " " " " " " 0,0270 " "

Gefunden: Berechnet für $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6\text{Cl}^2$:

Cl. 8,53 8,47 9,06.

Platindoppelsalz: $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6\text{Cl}^2, \text{PtCl}^4$. Rotgelber Niederschlag.

1. 0,3031 g des bei 100^0 getrockneten Salzes gaben 0,0531 g Pt.

2. 0,8228 " " " " " " " 0,1432 " "

Gefunden: Berechnet für $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6\text{Cl}^2, \text{PtCl}^4$:

Pt. 17,51 17,29 17,52.

Golddoppelsalz: $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6\text{Cl}^2, 2\text{AuCl}^3$. Zitronengelber Niederschlag.

0,253 g des bei 100^0 getrockneten Salzes gaben 0,0714 g Au.

Gefunden: Berechnet für $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6\text{Cl}^2, 2\text{AuCl}^3$:

Au. 28,22 28,41.

Chromat: Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Auflösung des Chlorids scheidet auf Zusatz von Kaliumdichromatlösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Derselbe wurde abgeseigt, mit Wasser gewaschen und bei 100^0 getrocknet.

0,2217 g Chromat lieferten 0,0360 g $\text{Cr}^2\text{O}^3 = 16,23\%$.

Die Formel $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6 \cdot \text{Cr}^2\text{O}^7$ verlangt 16,44, die Formel $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6, 2\text{HCrO}^4$ 16,12 % Cr^2O^3 .

Nitrat: $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6(\text{NO}^3)^2$. Dieses Nitrat wurde durch Wechselwirkung des ursprünglichen Bromids mit Silbernitrat und Entfernen des geringen Silberüberschusses durch H^2S gewonnen. Farblose, durchsichtige Nadeln. Das aus dem Nitrat dargestellte Platindoppelsalz enthielt 17,13 % Pt. Dasselbe glich durchaus dem direkt aus dem Chlorid bereiteten.

Sulfat: $2\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^6, \text{SO}^4$. Dieses Salz wurde, entsprechend dem Nitrat, durch Wechselwirkung des Bromids oder Chlorids mit Silbersulfat in wässriger Lösung bereitet. Weisse Blättchen.

1. 0,2129 g des bei 100^0 getrockneten Sulfats gaben 0,0649 g BaSO^4 .

2. 0,1585 " " " " " " " 0,0489 " "

3. 0,4890 " " " " " " " 0,1380 " "

Gefunden:

Berechnet:

SO^3 . 10,45 10,54 9,68

9,92.

Aus den vorstehenden Versuchen erhellt, dass das Strychnin und Trimethylenbromid in wesentlich anderer Weise mit einander in Reaktion treten, als dies bei dem Methylenjodid, Äthylenbromid und Propylenbromid der Fall ist. Die analytischen Daten lehren, dass sich 2 Mol. Strychnin mit 1 Mol. Trimethylenbromid zu Distrychnin-Trimethylenbromid verbunden haben:

Strychnin und Trimethylenbromid, bezw. Propylenbromid reagieren somit in derselben Weise, wie es früher hier von J. Weiss, G. Kleine u. A. für Trimethylamin und diese beiden Alkylenbromide konstatiert wurde.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

Beiträge zur Kenntnis der auf Java gewonnenen Chinarinden.

Von C. Hartwich und G. Meyer.

(Eingegangen den 27. III. 1900.)

Die Anatomie der Chinارين ist, seit Schleiden das Mikroskop zu einem Hilfsmittel des Studiums der Pharmakognosie machte, vielfach und nach mehreren Richtungen studiert worden. Einmal bemühte man sich, mit Hilfe mikrochemischer Reaktionen den Sitz der Alkaloide in den Rinden zu ermitteln, dann studierte man ihren Bau, um charakteristische Gewebselemente, die den Nachweis der Chinارين durch das Mikroskop auch im fein zerkleinerten Zustande ermöglichten, aufzusuchen, und endlich ist grosse Mühe darauf verwendet worden, Merkmale aufzufinden, um die Rinden der verschiedenen Cinchonon, die ja so ungleichwertig sind, zu unterscheiden. Die beiden ersten Aufgaben sind gelöst worden, die dritte nicht. Der Grund dafür ist im wesentlichen darin zu suchen, dass diese Untersuchungen meist mit süd-amerikanischen Urwaldsrinden angestellt wurden, deren Abstammung oft genug unsicher war und die also auch keine sicheren Resultate liefern konnten, ferner darin, dass man genötigt war, ungleich alte