

die Oxydation leicht zu weit geht bei kleinem Ueberschuss des Kaliumchlorats.

Aspidospermin und Brucin werden leichter von der Ueberchlorsäure angegriffen wie Strychnin und geben schon in der Kälte bei zwölfstündigem Stehen schwache Farberscheinungen. Die gebildeten Farbstoffe werden durch Zinkstaub und schweflige Säure schon in der Kälte entfärbt. Bromwasser bringt in den gefärbten Flüssigkeiten braune Niederschläge hervor. Kohlensaures Natrium fällt bräunliche, beim Strychnin heller gefärbte Basen, wenig löslich in Aether, die sich in verdünnten Säuren wieder mit den entsprechenden Farben lösen. Anilin fällt ebenfalls braune Flocken. Die Farbstoffe sind unlöslich in den meisten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, es löst aber Nitrobenzol ziemlich beträchtlich den aus Aspidospermin gebildeten.

Was die Empfindlichkeit der Reaction anbetrifft, so kann man sich aus folgenden Versuchen eine Vorstellung davon machen. 1 ccm wässrige Aspidosperminlösung, welche circa 0.0002 g Base enthält, zeigt, mit 2 ccm Ueberchlorsäure gekocht, deutliche Rothfärbung, 0.5 ccm Brucinlösung, welche circa 0.0006 g Brucin enthält, wird mit 1.5 ccm Säure deutlich rothbraun.

1 ccm wässriger Strychninlösung, kochend heiss bereitet, welche circa 0.0004 g Strychnin enthält, giebt mit 2 ccm Säure deutliche Gelbfärbung. Ich möchte schliesslich noch darauf hinweisen, dass Jodsäureanhydrid, in conc. Schwefelsäure suspendirt, welches Reagenz von Selmi¹⁾ für Strychnin angewandt wurde, auch mit Aspidospermin, Brucin, Morphinum, Curarin bemerkenswerthe Reactionen zeigt. Brucin, mit dem Reagenz zusammengerieben, färbt sich intensiv orangegelb, Morphinum anfangs tief violett, dann hellbraun. Bringt man einen Tropfen Curarinlösung zu einigen Tropfen des Reagenz, so färbt sich die Lösung schön rosa.

Es eignen sich die Ueberchlorsäurereactionen der Alkaloide, (circa 5 cg Alkaloid und 25—30 ccm Säure), namentlich wenn sie gleichzeitig angestellt werden, zu Vorlesungsversuchen.

394. Georg Fraude: Ueber Aspidospermin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.
(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an die erste Mittheilung über Aspidospermin²⁾ theile ich zunächst mit, dass nach einer Notiz, welche sich in einer Arbeit³⁾ über die Quebrachogersäure der *Quebracho Colorado* von

¹⁾ Diese Berichte XI, 1691.

²⁾ Ebenda selbst XI, 2189.

³⁾ Estudio sobre el Acido Quebrachatanico del Quebracho Colorado por. Pedro. N. Arrata. (Artículo publicado en los „Anales de la Sociedad Científica Argentina“) 1879.

Hrn. Pedro N. Arrata in Buenos Aires findet, der genauere Name der Stammpflanze der von mir untersuchten Rinde *Aspidosperma Quebracho „blanco“* Schlechtd. ist, und dass das Aspidospermin eine andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften zeigt, als ein in der *Quebracho Colorado* enthaltenes.

Was die Zusammensetzung des Aspidospermins anbetrifft, so haben erneute Analysen, die mit sehr reinem Material angestellt worden sind, die Zusammensetzung $C_{22}H_{30}N_2O_2$ bestätigt. Die Verbrennungen wurden im geschlossenen Rohr vorgenommen; im offenen Rohr wurden bei der Kohlenstoffbestimmung stets niedere und unter sich nicht übereinstimmende Werthe erhalten.

Es wurden gefunden

C	74.2	74.28	74.25 pCt.
H	verungl.	8.45	8.60 -

(Theoret. verlangt: C 74.58; H 8.47.)

Es steht hiermit in guter Uebereinstimmung die Analyse des für obige Formel berechneten Platinsalzes.

Betreffs der Darstellung ist zu erwähnen, dass hohe Temperaturen möglichst zu vermeiden sind, und dass bei erneuten Darstellungen aus den Laugen, aus denen durch Natriumcarbonat die Hauptmenge des Alkaloids abgeschieden worden ist, noch beträchtliche Mengen gewonnen wurden, durch Füllen mit der jetzt verhältnissmässig billig im Handel zu beziehenden Phosphorwolframsäure. Das phosphorwolframsaure Aspidospermin wird, nachdem die Flüssigkeit abcolirt ist, noch feucht mit Barytlauge behandelt, überschüssiger Baryt mit Kohlensäure gefällt, und der bei mässiger Temperatur getrocknete Niederschlag in geeigneten Apparaten mit Alkohol extrahirt. Ein wiederholtes Behandeln des in verdünnter Schwefelsäure gelösten, unreinen Alkaloids mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff ist unter Umständen nöthig.

Was die Löslichkeit anbetrifft so löst sich:

1 Th. fein zerriebenes, krystallisirtes Aspidospermin in 6000 Th. Wasser von 14° C. Die Lösung besitzt einen noch deutlich bitteren Geschmack.

1 Th. in 48 Th. 99procentigem Alkohol von 14° C.

1 Th. in 106 Th. wasser- und alkoholfreiem Aether von 14° C.

Zur Erkennung und Unterscheidung dient vor Allem die in der vorhergehenden Mittheilung besprochene Reaction mit Ueberchlorsäure. Ferner ist bemerkenswerth die Reaction mit conc. Schwefelsäure und Bleisuperoxyd. Verreibt man sehr wenig Aspidospermin mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure und bringt einige Körnchen des Hyperoxyds hinzu, so färbt sich bei weiterem Reiben die Säure erst braun, später geht die Farbe in kirschroth über. Ist das Alkaloid nicht ganz rein, so beobachtet man eine violette Färbung, die sich einige

Zeit erhält und die die grösste Aehnlichkeit mit der bekannten Strychnin-reaction zeigt. Es muss dahingestellt bleiben, ob dieselbe wirklich durch Strychnin oder ein ähnliches Alkaloid, welche das Aspidospermin längere Zeit begleiten, hervorgerufen wird. Jedenfalls aber hat man durch diese Reaction ein Mittel in der Hand, die Reinheit des Alkaloids zu constatiren. Wendet man Jodsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure an, so zeigt sich ein ganz ähnliches Verhalten. Kaliumbichromat, als Oxydationsmittel angewandt, bewirkt eine etwas andere Erscheinung. Bringt man zu dem mit Schwefelsäure verriebenen Alkaloid einen Tropfen der Lösung des Salzes, so zeigt sich eine braune Zone, die langsam in Olivengrün übergeht. Alle diese Reactionen haben mit denen der Strychnosbasen die grösste Aehnlichkeit. Lässt man auf in Wasser fein vertheiltes Aspidospermin Chlorgas wirken, so zeigen sich keinerlei Farbenerscheinungen wie beim Chinin, dagegen wird dasselbe in eine weisse, flockenartige Masse verwandelt, die sich nicht mehr in Salzsäure löst.

Es erinnert dieses Verhalten wieder sehr an das schon von Pelletier beobachtete des Strychnins. Derselbe schlug Chlor als Reagens auf Strychnin vor. Der gleiche Körper wird auch erhalten, wenn man das Alkaloid mit conc. Chlorwasser einige Zeit in verschlossenen Gefässen im Dunklen stehen lässt.

Der gebildete chlorhaltige Körper fängt schon bei 145° C. an unter Bräunung sich zu zersetzen. Aehnlich dem Chlorwasser wirkt auch wässrige Bromlösung, dieselbe wird entfärbt, und das Alkaloid verwandelt sich in einen gelben, voluminösen Körper, der nach längerer Zeit weiss wird.

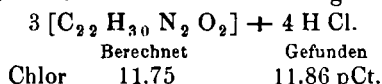
Was die Darstellung der Salze anbetrifft, so ist es mir bisher nicht gelungen, trotz mannigfach variirter Versuche, ein solches vollständig krystallinisch zu erhalten.

Schwefelsaures Aspidospermin wurde so dargestellt, dass zu schwefelsäurehaltigem Wasser ein Ueberschuss der Base gebracht wurde, die Lösung wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und zur Trockne gebracht. Bei einer gewissen Concentration zeigen sich büschelförmig vereinte Nadeln, die aber von der syrupösen Hauptmasse nicht getrennt werden können. Bei weiterem Eindampfen und Trocknen bei 125° C. erhält man das Sulfat als einen durchscheinenden, harten, harzartigen, zerreiblichen Körper, löslich in sehr wenig Wasser, fernerhin löslich in Alkohol. Die Analyse eines mehrfach gelösten, nach dem Filtriren wieder zur Trockene gebrachten Präparates ergab Zahlen, welche annähernd für das neutrale Salz $2[C_{22}H_{30}N_2O_2] + H_2SO_4$ passen.

	Berechnet	Gefunden
SO ₃	9.92	10.60 pCt.

Salzsaures Aspidospermin. Das Chlorid, welches durch Auflösen des Alkaloids in salzsäurehaltigem Wasser hergestellt wurde,

zeigt dem Sulfat ähnliche Eigenschaften. Aus der Chlorbestimmung ergibt sich ein Salz von der Zusammensetzung



Chromsaures Aspidospermin. Aus ziemlich verdünnten Lösungen der Base werden sowohl durch das gelbe wie rothe chromsaure Kalium gelbe Salze gefällt, die sich an der Luft unter Grünfärbung oxydiren.

Ueberchlorsaures Aspidospermin wird aus nicht zu verdünnten Lösungen mit wässriger Ueberchlorsäure erhalten.

Es fallen fernerhin aus salzsaurer Lösung:

Platinchlorid: einen gelbflockigen Niederschlag; kocht man diesen Niederschlag oder auch reines Aspidospermin mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, so färbt sich die Lösung tief violett.

Kaliumquecksilberjodid: gelbliche Flocken.

Rhodankalium: einen weissen, flockigen Niederschlag.

Jod in Jodkalium: braune Flocken.

Pikrinsäure: einen gelben Niederschlag.

Tannin: einen weissen Niederschlag.

Zu erwähnen ist fernerhin, dass wenn man zur salzsauren Lösung überschüssige Fehling'sche Lösung bringt und kocht, dieselbe reducirt wird. Die Rinde der *Aspidosperma Quebracho blanco* ist noch nicht im Handel zu beziehen, doch wäre es wünschenswerth, wenn seitens der Alkaloidfabrikanten die Darstellung des Alkaloids in die Hand genommen würde, da nach den Untersuchungen des Hrn. Fr. Penzoldt, die derselbe in der Berl. klinischen Wochenschrift 1879, No. 19 veröffentlicht: „wir in der Quebrachorinde ein Mittel besitzen, welches ohne störende Nebenwirkungen verschiedene Formen der Athemnoth in verschiedenen Krankheiten der Lunge und des Circulationsapparates auf Stunden vermindert oder beseitigt.“

Am Schlusse der ersten Mittheilung wies ich auf die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Aspidospermins mit den Basen der Chinin-Gruppe hin. Ob es den Strychnosbasen, mit denen es einzelne charakteristische Reactionen gemeinsam hat, zuzuzählen ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

395. S. Tanatar: Maleinsäure aus Bichloressigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Die Constitution der Fumarsäure wird allgemein durch die Formel $\text{COOH} \cdots \text{CH} = \text{CH} \cdots \text{COOH}$ ausgedrückt. Für diese Formel sprechen wie die von Kekulé ausgeführte Ueherführung derselben in die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, so auch die Entstehung der-