

**Farbenscala für Dr. C. Wurster's Reagenspapier auf Holzschliff:**

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Holzschliff									
5	10	15	20	30	40	50	60	70	80
leinene Fasern in Procenten									
95	90	85	80	70	60	50	40	30	20
entspricht 1 Tropfen Jodlösung.									
$\frac{1}{2000}$	$\frac{1}{1000}$				$\frac{1}{500}$				$\frac{1}{100}$ Normal.

Berlin, 15. März 1887.

Gad's Abtheilung, Physiologisches Institut.

**173. C. Stoeck: Zur Kenntniss des Strychnins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 17. März.)

Die speculativen Bemerkungen von A. Hanssen auf S. 460 im letzten Hefte dieser Berichte, es sei im Strychnin »ausser dem Chinolin aller Wahrscheinlichkeit nach ein Phenylpyridin enthalten«, veranlassen mich, dem Gang meiner Untersuchungen vorgreifend, schon jetzt einige scizzenhafte Mittheilungen hier zu machen über die dem Strychnin wahrscheinlich zu Grunde liegenden einfacheren Basen.

Nach einer kurzen Notiz von Gerhardt (Ann. der Chem. 44, S. 279) soll durch Destillation von Strychnin mit Kali Chinolin gebildet werden. Ich habe den Versuch der Destillation mit Aetzkali gleichfalls ausgeführt, ohne indess zur weiteren Untersuchung einladende Producte erhalten zu haben. Dagegen lieferte die Destillation mit Kalk recht gute Resultate. Es wurden je 5 g salzsaures Strychnin mit der zehnfachen Menge Kalk aus Verbrennungsröhren destillirt, wobei die Temperatur möglichst niedrig gehalten wurde. Mit den Wasserdämpfen aus dem Kalk destillirte ein braungelbes, dickes Oel, das sich am Boden der doppelt tubulirten Vorlage ansammelte. Zur Fixirung gasförmiger Producte waren noch zwei Liebig'sche Kugelapparate vorgelegt, der erste mit verdünnter Salzsäure, der zweite mit Brom. Die Salzsäure nahm neben etwas Ammoniak eine geringe Menge von pyridinartig riechender Base auf. Vom Brom wurde ein mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas absorbiert, das sich als Aethylen erwies. Das überschüssige Brom wurde nach Zusatz von Wasser mittelst eines kräftigen Luftstromes verjagt, die letzten Reste

durch Schütteln mit Soda entfernt und so ein blassgelbes Oel erhalten, specifisch schwerer als Wasser und mit dem Geruch von Aethylenbromid. Zur Identificirung des Siedepunktes war die Menge zu gering, doch konnte durch Kochen mit alkoholischem Kali Acetylen nachgewiesen werden mittelst ammoniakalischer Silberlösung.

Die flüssigen Destillationsproducte, welche sich in der tubulirten Vorlage angesammelt hatten, bestanden, wie bereits erwähnt, aus einem dickflüssigen, braungelben Oel und darüberstehender wässriger Flüssigkeit. Letztere enthielt, gleich der vorgelegten Salzsäure, Ammoniak und etwas pyridinartige Base; Methylamin konnte nicht constatirt werden.

Das dunkle Oel löste sich leicht und vollständig in Aether; die Lösung zeigte blaugrüne Fluorescenz. Um daraus die basischen Producte zu isoliren, wurde diese ätherische Lösung wiederholt mit Salzsäure ausgeschüttelt, wobei sich eine beträchtliche Menge harziger Producte abschied. Die salzsauren Auszüge wurden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein schwach gelb gefärbtes, basisches Oel über, leichter als Wasser und vom Geruch der Pyridinbasen; indess zeigte besonders der zuerst übergehende Anthell auch deutlich den Geruch der Piperidinbasen. Um also ein etwaiges Gemenge secundärer und tertiärer Basen zu trennen, wurde die salzsaure Lösung der erhaltenen Basen — nachdem sie zuvor mittelst Thierkohle von beigemengten harzigen Producten befreit und nochmals mit Kali destillirt war — mit Natriumnitrit behandelt. In der That entstand eine Trübung und nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich beim Abkühlen eine geringe Menge eines rothgelben Oeles ab mit dem charakteristischen Geruch einer Nitrosoverbindung. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, der Aether langsam abgedunstet, zum Rückstand etwas Salzsäure gesetzt und die Nitrosoverbindung mittelst eines kräftigen Stromes gasförmiger Salzsäure zerlegt. Beim Destilliren der salzsauren Lösung mit Kali ging nun in öligen Tropfen eine geringe Menge Base über, die in ihrem Geruch sehr dem Coniin ähnlich, womit natürlich noch nicht gesagt sein soll, dass diese Base Coniin sei, denn auch manches seiner Homologen steht in dieser Hinsicht dem Coniin sehr nahe; jedenfalls aber liegt hier eine hydrirte Pyridinbase vor. Sie giebt ein luftbeständiges, in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, ein leicht lösliches Platindoppelsalz und ein ölig ausfallendes Goldsalz, das in blättrigen Nadeln erstarrt. Der weiteren Untersuchung bleibt die Charakterisirung dieses Productes vorbehalten.

Nach Isolirung dieser secundären Base mittelst ihrer Nitrosoverbindung wurde die mit Aether extrahirte salzsaure Lösung wieder mit Kali destillirt und nun ein wasserhelles, zum Theil in Wasser lösliches, basisches Oel erhalten mit dem reinen Geruch der Pyridinbasen. Zu

einem orientirenden Versuch wurde ein kleiner Theil in das salzsaure Salz verwandelt und mit Goldchlorid versetzt. Es entstand ein dicker, gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt sich in prachtvoll glänzenden, gelben Blättern abschied. Auch aus Alkohol, in welchem es leichter sich löste, als in Wasser, krystallisirte dieses Goldsalz in prismatischen Nadeln. Der Schmelzpunkt zeigte indess, dass das Salz keineswegs einheitlich war; es begann gegen  $140^{\circ}$  zu schmelzen und war erst bei circa  $185^{\circ}$  völlig geschmolzen. Auch die Analyse zeigte ein Gemenge an, wenn auch die Resultate darauf hinwiesen, dass zum grossen Theile Picolin vorlag. Beim Trocknen des Goldsalzes bei  $100^{\circ}$  zeigten sich Spuren von Verwitterung und wurde daher bei 115 bis  $120^{\circ}$  getrocknet, wobei 0.9256 g successive 0.0217 g an Gewicht verloren, entsprechend 2.3 pCt. Wasser.

0.2171 g gaben 0.0995 g Gold.

0.2033 g gaben 0.1295 g Kohlensäure und 0.0390 g Wasser.

Gefunden		Berechnet für Picolingold, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	17.3	16.6 pCt.
H	2.1	1.8 »
Au	45.8	45.5 »

Unter diesen Umständen wurde auf ein Isoliren der Base mittelst festem Kali und Destilliren derselben verzichtet und gleich eine Trennung versucht mittelst der Quecksilbersalze. In nicht zu saurer Lösung entstand mit Quecksilberchlorid sofort oder nach ganz kurzer Zeit ein in schönen breiten, glänzenden Nadeln sich abscheidendes Doppelsalz. Nach 24 stündigem Stehen hatte sich die Menge desselben noch beträchtlich vermehrt und wurde nun abfiltrirt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zeigte dasselbe — auch in kleinen Quantitäten — eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit. Es schied sich in mehrere Centimeter langen, glänzend weissen, sehr spröden Nadeln ab, die bei concentrirteren Lösungen zu flachen, breiten Bündeln vereinigt erschienen. In stärkerer Salzsäure löst es sich schon in der Kälte leicht. Das Salz sinterte bei  $132^{\circ}$  und schmolz glatt bei  $136$  bis  $137^{\circ}$ , wie es O. Lange (Berichte 18, S. 3441) angiebt für das Quecksilberdoppelsalz des  $\gamma$ -Picolins.

0.2426 g über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet gaben 0.0252 g Wasser und 0.0986 g Kohlensäure.

Gefunden		Berechnet für $C_6H_7N \cdot HCl + 2HgCl_2$
C	11.0	10.7 pCt.
H	1.1	1.1 »

Es liegt also hier das Quecksilbersalz eines Picolins vor, ob wirklich dasjenige des  $\gamma$ -Picolins, worauf der Schmelzpunkt hinzu-

weisen scheint, oder dasjenige des  $\beta$ -Picolins, was nach Sonstigem wahrscheinlicher, bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Aus den Mutterlaugen dieses Quecksilbersalzes erhält man durch theilweise Neutralisation der freien Salzsäure mit kohlensaurem Natron das in säurehaltigem Wasser leichter lösliche Quecksilbersalz einer zweiten Base in weissen, amorphem Flocken und nicht unbeträchtlicher Quantität. Diese zweite Base dürfte sich wohl als ein Lutidin, oder auch als ein Collidin erweisen und steht vielleicht mit oben erwähnter secundären Base im Zusammenhang.

Ausserdem erübrigt noch die Untersuchung der nach Ausziehen mit Salzsäure im Aether verbliebenen Producte. Erwähnung möge hier vorläufig nur noch der deutlich ausgesprochene Scatolgeruch (und Fichtenspanreaction) finden, welchen die Destillationsproducte zeigen. Doch tritt dieser Geruch erst gegen Ende einer jeden Destillation und der dabei erhöhten Temperatur auf. Die seitherige Annahme eines Chinolinmoleküls in dem Atomcomplex des Strychnins scheint nach diesen Ergebnissen hinfällig; vielmehr dürfte es wahrscheinlich sein, dass die beiden Stickstoffatome des Strychnins je einem Pyridinkern angehören, von denen jedenfalls der eine ganz oder theilweise hydriert ist.

Hieran mögen sich noch in Kürze die bisherigen Ergebnisse einiger Untersuchungen anreihen, welche angestellt wurden, um die Natur der im Strychninmolekül vorhandenen beiden Sauerstoffatome festzustellen.

Die Versuche, durch Erhitzen mit Salzsäure Wasser oder Chlormethyl abzuspalten, haben bis jetzt zu keinem abschliessenden Resultat geführt. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220—230° im geschlossenen Rohr entweicht wohl beim Oeffnen eine geringe Menge eines mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases, doch zeigt sich der grösste Theil des Röhreninhaltes verharzt oder verkohlt. Beim Destilliren desselben mit Kali wird von vorgelegter Salzsäure Ammoniak und Spuren einer pyridinartig riechenden Bahn aufgenommen. Mit verdünnter Salzsäure bleibt Strychnin bei Temperaturen bis zu 130° grösstentheils unverändert. Bei 150—160° öffnet sich die Röhre ohne Druck und aus dem dunkel gefärbten Inhalt wurde eine amorphe Bahn isolirt, die nach längerem Reinigungsprocess durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser bei der Analyse Zahlen gab, die annähernd für unverändertes Strychnin stimmen. Gefunden: C = 76.3 pCt.; H = 6.5 pCt.; N = 8.5 pCt. Berechnet für Strychnin: C = 75.4 pCt.; H = 6.5 pCt.; N = 8.3 pCt.

Durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor bleiben die Sauerstoffatome gleichfalls intact. Salzsaures Strychnin wurde mit getrocknetem Chloroform übergossen und mit einem grossen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt,

so lange als Salzsäuredämpfe entweichen. Nach dem Eintragen in Wasser, Abdestilliren des Chloroforms und Füllen mit Ammoniak, konnte die chlorhaltige Base leicht mit Aether aufgenommen werden.

Das Chlorhydrat derselben ist in absolutem Alkohol unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättern, aus Wasser in zarten, feinen Nadeln. Ammoniak scheidet daraus die Base amorph ab.

Das Sulfat ist etwas schwerer löslich in Wasser und krystallisirt in schönen, glänzenden Blättern.

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat benutzt:

- I. 0.1386 g gaben 0.0660 g  $H_2O$  und 0.2718 g  $CO_2$ .  
 II. 0.1540 g (nochmals umkrystallisirt und bei 105—110° getrocknet) gaben 0.0668 g  $H_2O$  und 0.3020 g  $CO_2$ .  
 III. 0.1504 g gaben 0.0649 g  $H_2O$  und 0.2965 g  $CO_2$ .  
 IV. 0.2219 g gaben 12.2 ccm N bei 12° und 747 mm.  
 V. 0.2040 g gaben 0.2465 g AgCl.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{21}H_{19}N_3O_2 \cdot HCl$
C	53.4	53.4	53.7	—	—	53.2
H	5.2	4.8	4.7	—	—	4.2
N	—	—	—	6.4	—	5.9
Cl	—	—	—	—	29.8	29.8

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid werden also 3 Atome Wasserstoff im Strychnin durch Chlor substituirt. Es entsteht ein Trichlorstrychnin, das aber im Gegensatze zu dem von Richet und Bouchardat (Jahresber. 1880 S. 997) durch Sättigen einer gekühlten Lösung von salzsaurem Strychnin mit Chlorgas erhaltenen Trichlorstrychnin mit Mineralsäuren sehr beständige Salze bildet und auch — gleichfalls im Gegensatze zu dem eben erwähnten Trichlorproduct — noch jene Farbenreactionen des Strychnins zeigt mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, sowie mit Salpeter-Schwefelsäure. Mit ersteren entsteht eine purpurviolette, mit letzterem eine intensiv blauviolette Färbung, welche beide ziemlich bald in Rothgelb und schliesslich in Gelb übergehen.

In Form einer Hydroxylgruppe scheint also keines der beiden Sauerstoffatome im Strychninmolekül vorhanden zu sein.

Kiel, 15. März 1887.