

Wie aus den Versuchen 1b, 2b und 3b und c hervorgeht, wird auch das  $\beta$ -Chloräthyl-benzol mit zunehmender Katalysator-Menge mehr und mehr zu Äthyl-benzol hydriert, wozu aber eine viel längere Einwirkungszeit erforderlich ist. Bei fast 3-tägiger Versuchs-Dauer gelang sogar eine quantitative Umwandlung in den Kohlenwasserstoff.

Beim folgenden Versuch mit  $\beta$ -Chloräthyl-benzol wurde die Katalysator-Menge noch weiter erhöht. Aber auch unter dieser Versuchs-Bedingung verlief die quantitative Hydrierung zu Äthyl-benzol nur sehr langsam.

4b): 0.3373 g  $\beta$ -Chloräthyl-benzol (mit  $\text{PCl}_5$  dargestellt), 0.1 g  $\text{MgO}$ , 1 g Katalysator = 0.01 g Pd, Vol. 20 ccm ( $19^\circ$ , 761 mm), Tension 42 mm.

Min. ....	5	15	30	55	120	180	240	305	360	420	480
ccm .....	1.9	4.5	6.7	10.8	17.1	21.8	26	31.1	34.7	38.1	40.8

Beim Stehen über Nacht verschwanden 11.6 ccm und nach weiterem 4-stdg. Schütteln 2.5 ccm, im ganzen 54.9 ccm. Ber. 53.79 ccm H ( $0^\circ$ , 760 mm).

Die Bestimmung des ionisierten Chlors ergab 0.344 g  $\text{AgCl}$ . Ber. Cl 25.23, gef. Cl 25.24. Die Umwandlung in Äthyl-benzol war somit quantitativ verlaufen.

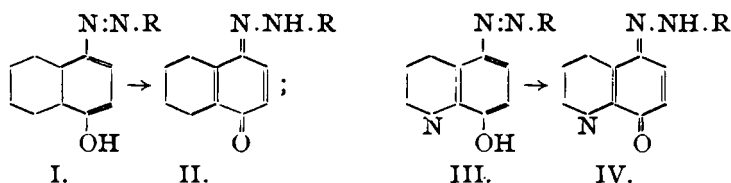
Die große Haftfestigkeit des  $\beta$ -ständigen Chloratoms im Vergleich zum  $\alpha$ -ständigen zeigt eine Gegenüberstellung der Versuche 1a und 4b. Das  $\alpha$ -Derivat wird in Gegenwart von 0.001 g Pd in 60 Min. quantitativ hydriert, während dies beim  $\beta$ -Chloräthyl-benzol mit der 10-fach größeren Palladium-Menge erst nach fast  $1\frac{1}{2}$ -tägiger Versuchs-Dauer gelingt.

### 343. J. M. Kogan: Über einige Oxy-chinolin-Derivate, die durch Einwirkung von Natriumbisulfit erhalten werden.

(Eingegangen am 9. Juli 1931.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß einige Oxy-chinolin-Azofarbstoffe bei der Einwirkung von Natriumbisulfit eine gewisse Ähnlichkeit mit Naphthol-Azofarbstoffen zeigen, und zwar bilden solche Azofarbstoffe, die durch Kuppelung mit *o*-Oxy-chinolin gewonnen werden, ein Additionsprodukt mit Bisulfit.

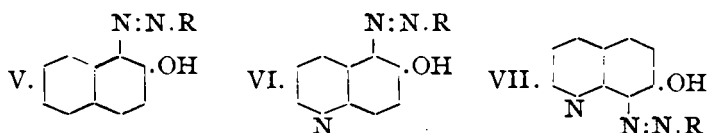
Es erschien uns nun möglich, daß das *o*-Oxy-chinolin, welches an der Bildung der Farbstoffe als Kuppelungs-Komponente teilnimmt, als eine gegen Bisulfit reaktionsfähige Keto-Form analog dem  $\alpha$ -Naphthol betrachtet werden könnte:



Um diese Annahme zu bestätigen, war es interessant, die Einwirkung von Natriumbisulfit auf solche Oxy-chinolin-Azofarbstoffe, die in ihrer Struktur eine Ähnlichkeit mit  $\beta$ -Naphthol-Azofarbstoffen zeigen, zu untersuchen. Als solche kämen Farbstoffe in Frage, die durch Kuppelung

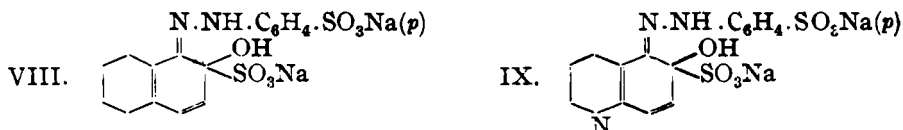
<sup>1)</sup> N. N. Woroshtzow u. J. M. Kogan, B. 63, 2354 [1930].

eines diazotierten Amins mit 6- oder 7-Oxy-chinolin entstehen, da in diesem Falle die Stellung der Oxygruppe im Chinolinkern konstitutiv identisch mit der 2-Stellung beim  $\beta$ -Naphthol wäre:



Zu dieser Untersuchung wurde das nach Skraup aus *p*-Amino-phenol leicht erhältliche 6-Oxy-chinolin verwendet. Der Azofarbstoff, der bereits von Matheus<sup>2)</sup> hergestellt worden ist, wird durch Kuppelung diazotierter Sulfanilsäure mit 6-Oxy-chinolin erhalten. Das Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-6-Oxy-chinolin ist in Wasser mit kirschroter Farbe löslich, die schon bei leichtem Erwärmen mit wäßriger Natriumbisulfit-Lösung in eine orange-gelbe übergeht. Aus der Bisulfit-Lösung scheiden sich orange-gelbe Nadelchen aus, während der Azofarbstoff selbst Nadelchen von dunkelroter Farbe bildet. Setzt man der wäßrigen Lösung der Bisulfit-Verbindung eine alkalische Lösung (Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat) zu, so geht die orange-gelbe Farbe wieder in kirschrot über, indem die Bisulfit-Verbindung in Azofarbstoff und Natriumbisulfit zerfällt. Die aus der orange-gelben Lösung ausgeschiedene kristalline Substanz ist der Analyse nach ein Additionsprodukt von 1 Mol. Bisulfit an den Farbstoff Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-6-Oxy-chinolin.

Aus Obigem geht hervor, daß die Azo-Derivate des Oxy-chinolins, in welchen die Oxygruppe dieselbe Stellung wie die im  $\beta$ -Naphthol einnimmt, ebenfalls befähigt sind, Bisulfit-Verbindungen zu bilden, welche den analog gebauten, schon vor Jahren beschriebenen und als Chinon-hydrazone formulierten Bisulfit-Verbindungen der  $\beta$ -Naphthol-Azofarbstoffe<sup>3)</sup> nahestehen müssen:



Die Bildung solcher Bisulfit-Verbindungen kann als ein neuer Beweis dafür betrachtet werden, daß von zwei freien, der Oxygruppe benachbarten Stellungen 5 und 7 die Azogruppe bei der Kuppelung nur die 5-Stellung wählt, die, wie gesagt, als analog der  $\alpha$ -Stellung im Naphthalinkern anzusehen ist. Zum Beweis, daß durch Diazotieren die 5-Stellung im 6-Oxy-chinolin besetzt wird, reduzierte Matheus<sup>4)</sup> den erhaltenen Farbstoff; das auf diese Weise gewonnene Amino-6-oxy-chinolin war mit dem aus 5-Nitroso-6-oxy-chinolin durch Reduktion erhaltenen Produkt vollkommen identisch<sup>5)</sup>. Matheus fand weiterhin, daß das Amino-6-oxy-chinolin, mit Eisenchlorid oxydiert, in Chinolinchinon-(5.6) übergeht<sup>6)</sup>, worin er eine Analogie mit der

<sup>2)</sup> B. 21, 1642 [1888].

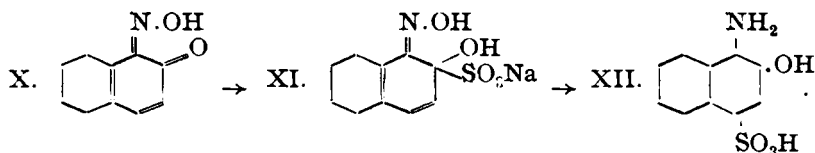
<sup>3)</sup> N. N. Woroshtzow, Über die Reaktion zwischen Natriumbisulfit und Azofarbstoffen, Moskau 1916.

<sup>4)</sup> Ibid.

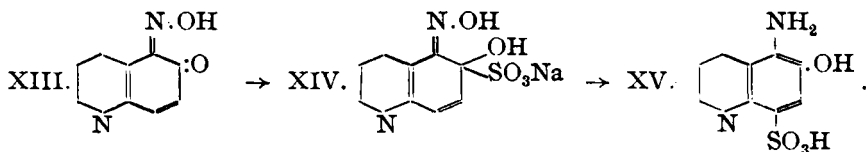
<sup>5)</sup> B. 21, 1886 [1888].

<sup>6)</sup> B. 21, 1887 [1888].

Oxydation des Amino-naphthols-(1.2) zum Naphthochinon-(1.2) sieht. Dieser Meinung sind auch Giemsa und Halberkann<sup>7)</sup>, die Azofarbstoffe durch Kombinieren einiger Diazosalze mit 6-Oxy-chinolin-Derivaten erhielten und hinzufügen „in Analogie zu früheren Erfahrungen darf ohne weitere Beweisführung angenommen werden, daß das 5-Kohlenstoffatom die Bindung vermittelt.“ Zu der gleichen Annahme kommen auch Heidelberger und Jacobs<sup>8)</sup>. Es folgt daraus, daß bei der Azokuppelung, wie auch beim Nitrosieren des 6-Oxy-chinolins, die Azogruppe resp. die Nitrosogruppe in dieselbe 5-Stellung eintritt, die dementsprechend als analog der  $\alpha$ -Stellung im  $\beta$ -Naphthol anzunehmen ist. Hiernach ist zwischen 6-Oxy-chinolin und  $\beta$ -Naphthol auch eine gewisse Struktur-Ähnlichkeit zu erwarten. Wenden wir uns nun dem  $\beta$ -Naphthol zu, so finden wir eine längst bekannte, für Nitroso- $\beta$ -naphthol charakteristische Reaktion, die mit dem Eintritt einer Sulfogruppe in den Kern verbunden ist. Die Einwirkung von Natriumbisulfit auf 1-Nitroso-2-naphthol führt bei nachfolgender Behandlung der Bisulfitverbindung mit Mineralsäuren zur Reduktion der Nitrosogruppe unter gleichzeitiger Kern-Substitution in der 4-Stellung<sup>9)</sup>:



Sehr charakteristisch ist der Zusammenhang dieser Reaktion mit der Substitution in 1.2.4-Stellung. Erinnern wir uns der oben erwähnten Ähnlichkeit in der Struktur zwischen  $\beta$ -Naphthol und 6-Oxy-chinolin, so ließ sich erwarten, daß aus Nitroso-6-oxy-chinolin bei der entsprechenden Behandlung eine Säure erhalten werden würde, die ganz analog der 1.2.4-Amino-naphthol-sulfonsäure gebaut sein sollte. Diese Erwartung wurde durch meine Versuche vollkommen bestätigt, denn ich erhielt eine Säure (XV), deren Bildung durch das nachstehende Schema ausgedrückt werden kann:



Diese Säure unterscheidet sich jedoch von der obenerwähnten 1.2.4-Amino-naphthol-sulfonsäure durch den *Py*-Stickstoff, der ohne Zweifel einige Eigenschaften, die wir bei der Amino-naphthol-sulfonsäure nicht finden, hervorrufen muß.

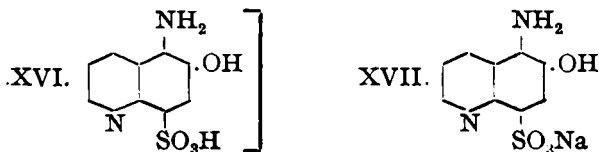
Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Lösung, die durch Behandeln von Nitroso-6-oxy-chinolin mit Natriumbisulfit erhalten wurde, färbt sich die braune Bisulfit-Lösung schnell intensiv rot, und es scheidet

<sup>7)</sup> B. 52, 906 [1919].

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 41, 2131 [1919].

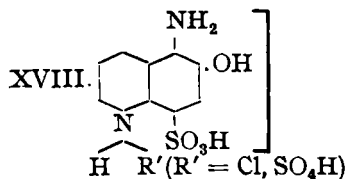
<sup>9)</sup> Schmidt, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 552 [1891]; Böniger, B. 27, 23 [1894]; Woroshtzow u. Bogdanow, B. 62, 68 [1929].

sich in 1–2 Stdn. ein roter Niederschlag von 5-Amino-6-oxy-chinolin-8-sulfonsäure (XV) aus. Es ist auffallend, daß diese Verbindung in fester Form wie auch in Lösungen eine dunkelrote Farbe besitzt. Gleich dem entsprechenden Derivat der Naphthalin-Reihe, der 1.2.4-Amino-naphthol-sulfonsäure, ist auch die von mir erhaltene Säure in Wasser fast unlöslich (in siedendem Wasser etwa zu 0.3%), was ohne Zweifel der Bildung eines inneren Salzes (XVI) zuzuschreiben ist. Wird ein Alkali zu der in Wasser aufge-



schlämten Verbindung zugegeben, so geht alles mit schwach gelblicher Farbe in Lösung, und aus dem rotgefärbten inneren Salz entsteht das Na-Salz (XVII) der 5-Amino-6-oxy-chinolin-8-sulfonsäure. Es ist aber unmöglich, dieses Salz aus der alkalischen Lösung rein zu gewinnen, da die Flüssigkeit sich schnell braun färbt und beim Aussalzen nur ein brauner Niederschlag erhalten wird. Als jedoch die rote Verbindung mit Natriumbisulfid im Mörser zerrieben, dann bis zur Bildung einer klaren Lösung stehen gelassen und filtriert wurde, schieden sich aus dem Filtrat bei längerem Stehen dünne, schwach gelb gefärbte Nadelchen des reinen Na-Salzes aus. Beim Ansäuern gehen sie wieder in das rote innere Salz über. Das Na-Salz ist in Wasser viel leichter löslich, als das analoge Salz der entsprechenden Aminonaphthol-sulfonsäure.

Beim Stehenlassen der in ganz wenig Wasser aufgeschlämten roten Verbindung mit konz. Salz- oder Schwefelsäure verschwindet die rote Farbe wieder, und es wird ein gelblich-weißer Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop feine, gelbe Nadelchen darstellt. Hierbei wird 1 Mol. Mineralsäure an die rote Verbindung addiert unter Bildung eines 2-wertigen Salzes vom Typus XVIII. Diese Verbindung ist sehr leicht hydrolysierbar, da der gelbe Niederschlag beim Übergießen mit Wasser sich sogleich wieder intensiv rot färbt. Auf einen so großen Unterschied zwischen der Farbe der ein- und zweiwertigen Salze von Amino-chinolin



hat schon Seka<sup>10)</sup> hingewiesen, der ein dunkelrotes Monochlorhydrat des 8-Amino-chinolins gewann, das beim Behandeln mit mehr konz. Salzsäure in ein farbloses zweiwertiges Salz übergang. Doch ist in diesem Falle die Bildung eines inneren Salzes, wie wir es bei der 5-Amino-6-oxy-chinolin-8-sulfonsäure auffanden, nicht zu erwarten.

### Beschreibung der Versuche.

Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-6-Oxy-chinolin und Natriumbisulfid.

Der Farbstoff wird dargestellt, indem man 18.2 g (0.1 Mol.) salzsaures 6-Oxy-chinolin<sup>11)</sup> in Wasser mit 8.2 g Ätznatron löst, zu der klaren Lösung

<sup>10)</sup> Monatsh. Chem. 45, 287; C. 1925 I 1735.

<sup>11)</sup> Skraup, Monatsh. Chem. 2, 275; Beilstein, IV, 270.

80 g kryst. Soda gibt und unter heftigem Rühren und Abkühlen mit Eis bis auf 0—2° allmählich eine Diazolösung aus 21 g Sulfanilsäure,  $C_6H_4(NH_2)SO_3H + 2H_2O$ , zutropft. Nachdem das Gemisch über Nacht bei Zimmer-Temperatur gestanden hat, wird das ausgeschiedene Na-Salz des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo 6-Oxy-chinolins gut abgepreßt und mit wenig Wasser, dann mit 60-proz. Alkohol nachgewaschen. Der so erhaltene Farbstoff wird 3-mal aus Wasser umkrystallisiert und schließlich 8 Stdn. im Vakuum bei 98° getrocknet.

0.1302, 0.1488 g Stbst.: 0.2460, 0.2804 g  $CO_2$ , 0.0402, 0.0486 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{10}O_4N_3SNa$ . Ber. C 51.27, H 2.85. Gef. C 51.53, 51.39, H 3.46, 3.01.

Um die Bisulfit-Verbindung darzustellen, werden zu einer Aufschlammung von 12 g des Azofarbstoffes in 140 ccm Wasser 50 ccm 35-proz. Natriumbisulfit-Lösung zugegeben. Das Ganze wird vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, wobei die Temperatur aber nicht über 60—70° steigen darf. Beim Auflösen des Farbstoffes ändert sich die Farbe der Lösung von tiefrot in rötlich-gelb. Zu der warmen Lösung wird ein gleiches Volumen gesättigter Kochsalz-Lösung zugesetzt und dann über Nacht stehen gelassen. Der ausgeschiedene Niederschlag stellt unter dem Mikroskop feine, gelbe Nadelchen dar: er wird abfiltriert und zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt. Zwecks Reinigung wird die Bisulfit-Verbindung 2-mal aus Wasser und 2-mal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Das gut abgepreßte Produkt wird im Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydroxyd und dann 6 Stdn. im Vakuum bei 98° getrocknet.

0.1696, 0.1558 g Stbst.: 0.2446, 0.2242 g  $CO_2$ , 0.0584, 0.0448 g  $H_2O$ . — 0.1382 g Stbst.: 11.6 ccm N (25°, 742.5 mm). — 0.1864 g Stbst.: 0.0622 g  $Na_2SO_4$  (Abrauchen mit konz. Schwefelsäure).

$C_{15}H_{10}O_4N_3SNa + NaHSO_3$ . Ber. C 39.54, H 3.14, N 9.23, Na 10.10.  
Gef. „ 39.32, 39.24, „ 3.80, 3.24, „ 9.08, „ 10.75.

### 5-Nitroso-6-oxy-chinolin (XIII).

26 g (0.14 Mol.) salzsaures 6-Oxy-chinolin werden in 200 ccm Wasser gelöst; durch Einwerfen von Eis wird die Lösung auf 2—3° abgekühlt. Unter heftigem und ununterbrochenem Rühren wird dann im Laufe 1 Stde. eine Lösung von 10 g Natriumnitrit zugegeben und hiernach noch etwa 3 Stdn. gerührt. Zum Nitrosieren wird der Lösung keine Säure zugesetzt, da die mit dem 6-Oxy-chinolin verbundene Salzsäure zum Zersetzen des Natriumnitrits ausreicht. Das Nitrosoprodukt scheidet sich als orange-gelber Niederschlag aus. Nachdem das Ganze über Nacht bei Zimmer-Temperatur gestanden hat, wird der Niederschlag abfiltriert, stark abgepreßt, mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen und schließlich zwischen Filtrierpapier getrocknet. Ausbeute an gut abgepreßtem Nitrosoerivat 36.4 g.

Wird das 5-Nitroso-6-oxy-chinolin im Reagensglas mit einer Ferrosulfat-Lösung gemischt, so bildet sich ein dunkelgrüner Niederschlag des Eisenlackes. Beim Behandeln mit Natriumhydroxyd färbt sich die Lösung des 5-Nitroso-6-oxy-chinolins grün, und es scheidet sich das grüne Na-Salz aus.

## Bisulfit-Verbindung des 5-Nitroso-6-oxy-chinolins (XIV).

Zwecks Bereitung dieser Verbindung werden 16 g des gut abgepreßten 5-Nitroso-6-oxy-chinolins mit 16 ccm Wasser zu einem Brei vermischt und dann 24 ccm 35-proz. Natriumbisulfit-Lösung zugegeben. Am andern Tag wird die dunkelbraune Lösung von dem unbedeutenden Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Kochsalz beinahe bis zur Sättigung vermischt und über Nacht stehen gelassen. Der abgeschiedene Niederschlag der Bisulfit-Verbindung von dunkler Farbe wird abfiltriert, vorsichtig mit Wasser und dann mehrmals mit 96-proz. Alkohol gewaschen. Die Bisulfit-Verbindung löst sich leicht in Wasser, ist aber in Alkohol unlöslich. Zur Reinigung wird der Niederschlag einige Male in Wasser bei Zimmer-Temperatur gelöst und durch Zugeben eines gleichen Volumens Alkohol unter Außenkühlung mit Eis aus der Lösung abgeschieden. Auf diese Weise erhalten wir die Bisulfit-Verbindung des 5-Nitroso-6-oxy-chinolins als schwach gelbe, krystalline Substanz in ziemlich reinem Zustande. Sie wird anfangs im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und dann im Vakuum 6 Stdn. bei 98° getrocknet.

o.1556, o.1242 g Sbst.: 0.2590, 0.1752 g CO<sub>2</sub>, 0.0420, 0.0372 g H<sub>2</sub>O. — 0.1618 g Sbst.: 15.6 ccm N (26°, 740 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + NaHSO<sub>3</sub>. Ber. C 38.85, H 2.53, N 10.07.  
Gef. „ 38.14, 38.48, „ 3.02, 3.36, „ 10.35.

## 5-Amino-6-oxy-chinolin-8-sulfonsäure (XV).

18 g 5-Nitroso-6-oxy-chinolin werden mit 100 ccm Wasser zu einem Brei angerührt und mit 30 ccm einer 35-proz. Natriumbisulfit-Lösung vermischt. In etwa 3 Stdn. geht alles in Lösung, die sich braun färbt. Die Bisulfit-Verbindung wird abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen, bis das Volumen des Filtrats 140 ccm beträgt; dann wird bei Zimmer-Temperatur eine Mischung von 10 g Schwefelsäure und 20 g Wasser zugesetzt; die Farbe der Lösung verändert sich hierbei schnell von braun nach tiefrot. Nach 1-stdg. Stehen wird auf dem Wasserbade vorsichtig bis auf 50° erwärmt. Hierbei scheidet sich ein roter Niederschlag von 5-Amino-6-oxy-chinolin-8-sulfonsäure aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen, dann einige Male mit Alkohol nachgespült und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Die Ausbeute an abgepreßter Paste beträgt 29 g.

Will man ein völlig reines Produkt erzielen, so werden 10 g des roten Niederschlages aus 3 l siedendem Wasser umkrystallisiert. Die sich beim Abkühlen ausscheidenden roten Nadelchen werden im Exsiccator über Schwefelsäure und dann 8 Stdn. im Vakuum bei 99° getrocknet.

o.1624, o.1584 g Sbst.: 0.2654, 0.2606 g CO<sub>2</sub>, 0.0608, 0.0498 g H<sub>2</sub>O. — 0.1132 g Sbst.: 11.5 ccm N (22°, 744 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 45.00, H 3.33, N 11.67.  
Gef. „ 44.62, 44.86, „ 4.18, 3.52, „ 11.24.

Additionsprodukt von Salzsäure an 5-Amino-6-oxy-chinolin-8-sulfonsäure (XVIII): Da das Additionsprodukt, wie schon erwähnt, sehr leicht hydrolysiert wird, auch in Alkohol nicht löslich ist, also nicht umkrystallisiert werden kann, bietet die Reindarstellung dieser Verbindung gewisse Schwierigkeiten. Um es in analysenreinem Zustande zu erhalten, wurden 5 g 2-mal aus Wasser umkrystallisierter 5-Amino-6-oxy-chinolin-8-sulfonsäure mit einem Überschuß an konz. Salzsäure versetzt und zu einem

Brei von schwach gelber Farbe durchgemischt. Man filtriert dann diesen Brei ab, preßt ihn, ohne auszuwaschen, zwischen Filtrierpapier gut ab, trocknet im Vakuum-Exsiccator über festem Ätzkali und hiernach über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht. Danach ist die Verbindung von überschüssiger Salzsäure völlig befreit und chemisch rein.

0.1902, 0.1718 g Subst.: 18.0 ccm N (21.5°, 745.5 mm), 19.4 ccm N (22°, 743 mm).  
 $C_9H_8N_2O_4S$ , HCl. Ber. N 10.12, Gef. N 10.47, 10.26.

Moskau, Technolog. Institut.

### 344. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Über die Oxydationsprodukte des Tetrahydro-strychnins und -brucins und ihrer Acetyl-derivate (Über Strychnos-Alkaloide, LXI. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August 1931.)

Durch Oxydation des Di- und Monoacetyl-tetrahydro-strychnins mit Chromsäure waren 55–70% einer Amino-säure  $C_{23}H_{26}O_4N_2$ <sup>1)</sup> als Perchlorat gewonnen worden. Die Formel entspricht der der Acetyl-strychninsäure, und diese liegt in der Tat vor: denn durch saure Hydrolyse wurde sie in Strychnin verwandelt, wie dies auch bei der Strychninsäure geschieht. Das Acetyl-Derivat der Säure war bisher nicht bekannt, da der Versuch ihrer Acylierung stets Strychnin ergeben hatte. Zu seiner Bereitung mußte man also das Alkaloid erst zum Tetrahydro-Körper mit der Gruppe  $HN:R.CH_2.OH$  reduzieren, diesen diacetylieren, das *O*-Acetyl abspalten und  $CH_2.OH$  wieder oxydieren zu  $CO_2H$ .

Die Acetyl-strychninsäure zeigte die erwarteten Reaktionen. In freier Form ist sie in Wasser leicht löslich, farblos, gut krystallisiert mit 6 oder 4 Mol. Wasser. Sie reagiert neutral und dreht  $+130.6^\circ$ . Der tertiäre (b)-Stickstoff lagerte bei  $100^\circ$  Methyljodid zur sauren Verbindung  $C_{23}H_{26}O_4N_2, CH_3J + H_2O$  an, und das Carboxyl gab sich durch die Bildung eines Monoäthylesters zu erkennen, der als Perchlorat abgeschieden wurde. Das Salz war neutral, der freie krystallisierte Ester basisch. Bei der katalytischen Hydrierung nahm die Amino-säure 2 H-Atome in der C:C-Bindung des Strychnins auf. Das Reduktionsprodukt gab bei der Verseifung das bekannte Dihydro-strychnin<sup>2)</sup> vom Schmp.  $221^\circ$ .

Die  $CrO_3$ -Oxydation des Tetrahydro-strychnins selbst<sup>1)</sup> war anders verlaufen. Bei dem sauren Produkt waren nach der Gleichung:  $C_{21}H_{26}O_2N_2 + O_4 = C_{21}H_{22}O_4N_2 + 2 H_2O$  2 H-Atome mehr entfernt und ein weiteres O-Atom eingeführt worden. Das andere hat wahrscheinlich auch hier für die Umwandlung  $CH_2(OH) \rightarrow CO_2H$  gedient. In der Tat gab der Körper leicht einen Monoäthylester, der als Hydrochlorid und frei krystallisierte und demnach ein basisches N-Atom enthält, ebenso wie die Amino-säure, die mit Mineralsäuren Salze liefert.

Die Funktion des 3. O-Atoms könnte sich am besten durch den Übergang:  $CH_2.N:(b) \rightarrow CO.N:$  mit der Minderung um 2 H-Atome ergeben. Keton- oder Alkohol-Reaktionen waren nicht zu erzielen; selbst kochendes Essig-

<sup>1)</sup> B. 63, 3189 u. 3187 [1930].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 2393.