

Schmp. 191—192°, das durch Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Semmler-Bartelttschen Lacton identifiziert wurde. Die zweite Fraktion, Sdp.₁₇ 187—189°, wog 2.5 g und bildete nach dem Umlösen aus Benzin farblose Prismen vom Schmp. 122°, die sich durch Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung als identisch mit dem Acetat VIII erwiesen. Die daraus durch Verseifen erhaltene Oxy-säure schmolz bei 288° (aus Essigester), war also identisch mit der *trans*- π -Apo-isoborneol-7-carbonsäure.

2.2022 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst (1 dm, 16°): $\alpha = -0.96^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = -47.5^\circ$.

19. Hermann Leuchs und Hubert Grunow: Über die Perhydrierung des Strychnidins und des Tetrahydro-strychnins zu isomeren Basen (Über Strychnos-Alkaloide, LXXXIII. Mittel.).

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

(Eingegangen am 6. Dezember 1934.)

In 2 Abhandlungen¹⁾ ist berichtet, daß in den genannten Stoffen mit Platinoxid-Katalysator in salzsaurer Lösung nicht nur die alicyclische C:C-Bindung hydriert wird, sondern auch der aromatische Kern, und daß darüber hinaus noch weiter Wasserstoff aufgenommen wird. Es entstehen also Produkte, die 8 oder 10 H-Atome angelagert haben, und die Verhältnisse werden noch verwickelter, weil die einzelnen Basen in isomeren Formen auftreten, so daß ihre Isolierung als einheitliche Stoffe mühsam und z. T. nicht sehr ergiebig ist.

Bei dem Tetrahydro-strychnin wurden in Gegenwart von 5 Mol. Salzsäure nur 4 Mol. Wasserstoff oder wenig mehr verbraucht. Dementsprechend gewann man früher zu $\frac{2}{3}$ ein Salz $C_{21}H_{34}O_2N_2$, HCl, HClO₄, dem ein Dodekahydro-strychnin zugrunde lag. Man schied nun aus der ganzen Hydrier-Lösung die Basen ab. Ihre Fällung aus salzsaurer Flüssigkeit als Zink-Doppelsalz $C_{21}H_{34}O_2N_2$, 2 HCl, ZnCl₂ in Gestalt schwer löslicher, optisch inaktiver Prismen und Tafeln bewirkte keine Trennung; deshalb zerlegte man die freien Basen durch Behandlung mit säure-freiem Aceton und erhielt schwer lösliche Krystalle eines Stoffes (I), $C_{21}H_{34}O_2N_2$, der schließlich im Vakuum bei 248—250° schmolz. Isomer damit war die in Aceton leicht lösliche Base (II) vom Schmp. 152—154°.

Die Basen scheinen sich in ihren Löslichkeiten stark zu beeinflussen, so daß es offenbar nicht möglich ist, durch Aceton oder Benzol den Stoff II aus dem bei 180—220° schmelzenden Roh-Krystallisat von I herauszulösen, was an sich sehr leicht sein müßte. Vorausgesetzt ist dabei, daß keine weiteren Produkte wie Tetradekahydro-Basen von ebenfalls geringer Löslichkeit in Aceton u. s. f. vorhanden sind. Zur Reinigung von I hat sich verlustreiches Umlösen aus Benzol und Umfällen aus Essigsäure mit Alkali als wirksam erwiesen.

Die Base II krystallisierte, jedoch nicht immer leicht, aus Benzol beim Verdampfen oder Versetzen mit Petroläther. Sie bildet das Hauptprodukt, und von ihr leitet sich das früher beschriebene Salz mit HCl und HClO₄ ab.

¹⁾ B. 66, 951, 1380 [1933].

Von Umsetzungen wurde die mit Phosphoroxychlorid untersucht, die Wasser abspalten und zum Strychnidin-Derivat führen sollte. Man isolierte über ein gut kristallisiertes Zinkchlorid-Doppelsalz mit Ammoniak-Chloroform bei 286° schmelzende Krystalle, deren Formel $C_{21}H_{33}ON_2Cl$ dem Übergang von (a):NH(HO)CH₂ in :NH Cl.CH₂ — entsprach. Es lag aber in der Tat das Salz $C_{21}H_{32}ON_2$, HCl mit der Gruppe (a):N.CH₂ vor, trotz der Art der Gewinnung: AgCl-Fällung mit Silbersalz trat sofort ein. Der Versuch der Di- und Mono-acetylierung des Isomeren II gab nur harzige Stoffe, auch nach milder Verseifung.

Bei der Perhydrierung des Strychnidins sind bisher aufgefunden worden: 2 Dekahydro-Basen $C_{21}H_{34}ON_2$: I vom Schmp. 265° und von der Drehung $-57^{\circ}/d$ bis $-62^{\circ}/d$ in Chloroform, $-17.5^{\circ}/d$ in Alkohol, II vom Schmp. 271°, die in Chloroform $+22.6^{\circ}/d$, in Alkohol $+16.9^{\circ}/d$ drehte. Ferner das Dipерchlorat einer Oktahydro-Base mit $\alpha = +16.7^{\circ}$, die das Hauptprodukt bildet.

Es ist nun gelungen, noch geringe Mengen einer weiteren Oktahydro-Base II zu finden, deren Dipерchlorat leichter löslich ist und sich in den Mutterlaugen von I anreicherte, so daß daraus ein 8—9° drehendes Salz erhalten wurde.

Die völlige Reinigung brachte der Weg über die freien Basen aus solchen Präparaten. Aus ihrer Lösung in Aceton kristallisierten derbe, auch tafelige Prismen vom Schmp. 110—112°, die in absol. Alkohol fast inaktiv waren. Das aus ihnen bereitete Dipерchlorat, Prismen, drehte $+5.5^{\circ}$ bis $+6.4^{\circ}$.

Auch die freie Okta-Base I kam aus Aceton kristallisiert: in Quadern, Polyedern und Säulen. Sie drehten $+6.9^{\circ}/d$ (absol. Alkohol) und schmolzen bei 109—110°, mit Base II gemischt jedoch bei 80—86°. Das Dipерchlorat daraus hatte die Drehung $+16.2^{\circ}$; dies bestätigt, daß das früher beschriebene Salz das der Okta-Base I in reiner Form gewesen ist, ebenso stimmte das Dijodmethylat aus I in Eigenschaften und Drehung ($+11.5^{\circ}$) überein mit dem Jodid der 2. Mitteilung. Das Oktahydro-Basen-Salz I ließ sich nicht in Dekahydro-Salz überführen, die katalytische Hydrierung verlief negativ, ebenso wenig fand eine Umwandlung in das isomere Salz II statt.

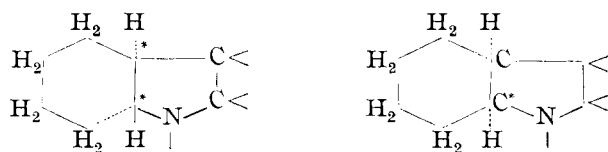
Andere Versuche behandeln die Frage nach der Aufnahme der weiteren 2 H-Atome bei den Dekahydro-Basen aus Strychnidin. Für die Untersuchung kam nur die Base I (Schmp. 265°) in Betracht. Daraus ist schon ein Acetyl-Derivat als Salz $C_{23}H_{36}ON_2$, 2 HClO₄ dargestellt worden. Die Anwesenheit zweier Säure-Moleküle bei neutraler Reaktion der Verbindung sprach gegen eine ursprüngliche NH-Gruppe, die doch weiter in :N.CO.CH₃ hätte übergehen müssen unter Verbleiben nur eines basischen N-Atoms. Demnach war nur die Bindung von Acetyl an C oder O möglich. Im ersten Falle hätte ein Keton vorliegen müssen; nach dem negativen Ausfall der Keton-Proben und der Hydrierung schied diese Annahme aus. Die O-Bindung ließ sich auch durch, allerdings wenig glatte, Verseifung des Esters zur Ausgangsbasis nachweisen.

Zur Sicherung dieses Ergebnisses wurde noch die Veresterung mit HBr-Säure versucht. Nach 24 Stdn. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Säure auf 130° gewann man eine amorphe Base oder ein fast brom-freies Gemenge, das nicht die ursprüngliche enthielt. Es lag daher nahe, Wasser-Abspaltung anzunehmen, die zu einer C:C-Bindung (oder zu Ringschluß) führen mußte.

In der Tat reagierte das Produkt als schön krystallisiertes Zink-Doppelsalz $C_{21}H_{32}N_2, 2HCl, ZnCl_2$ mit angeregtem Wasserstoff, und die Aufnahme von 2 H-Atomen bei gut gelungenen Versuchen der HBr-Einwirkung weist auf eine Lücken-Bindung und mittelbar auf die Gruppe $CH_2 \cdot CH(OH)$ in der fraglichen Ausgangsbasis hin. Das hydrierte Produkt wurde ebenfalls als Zink-Komplex $C_{21}H_{34}N_2, 2HCl, ZnCl_2$ abgeschieden und analysiert. Der Formel nach liegt das Hexahydro-Derivat des Dihydro-strychnolins²⁾, $C_{21}H_{28}N_2$, vor.

Bei Anwesenheit der ursprünglichen Äther-Gruppe $CH \cdot O \cdot CH_2$ in der Ausgangs-Basis wäre Hydrolyse anzunehmen, und Abspaltung von 2 Mol. Wasser hätte dann 2 C:C-Bindungen ergeben müssen. Da nur eine nachweisbar ist, würde sich daneben ein neuer Ring gebildet haben, wie bei der Entstehung des Iso-strychnins. Wenig wahrscheinlich ist dabei die Anlagerung von $\cdot CH_2Br$ an das (a) oder (b) N-Atom zu einem quartären Salz, da die ganzen Reaktionen in stets saurer Lösung durchgeführt worden sind.

Zu erörtern bleibt noch, worauf das Auftreten isomerer Okta- und Dekahydro-Basen beruht. Für diese ergibt die Spaltung der Äther-Gruppe strukturelle und sterische Möglichkeiten: $(R_1)(R_2)CH \cdot O \cdot CH_2$ kann zu $:CH_2(HO)CH_2$ und zu $(R_1)(R_2)\overset{+}{C}H(OH)H_3C$ zerfallen, das wieder 2 räumliche Formen bildet. Eher wird aber die Hydrierung des aromatischen Kernes Ursache der Isomerie sein, da so auch die der Oktahydro-Basen des Strychnidins und des Tetrahydro-strychnins erklärt werden kann. Der neue Hexamethylen-Ring ist dann an den Pyrrolidin-Kern in *cis*- oder in *trans*-Stellung angeschlossen, und theoretisch kann jede schon optisch aktive Form wieder 2 Stereoisomere bilden:



Es mögen also in den Hydrier-Produkten noch weitere Isomere vorhanden sein.

Zum Schluß seien noch vorläufige Versuche über den Hofmann-Abbau des Oktahydro-strychnidins I erwähnt. Man setzte dessen Di-jodmethylat mit Silberoxyd zur di-quartären Base um und erhitzte diese auf 100°, wobei sich Wasser (und $CH_3 \cdot OH$?) abspaltete. Der Rest nahm mit Platinoxid-Katalysator mehr als 2 H-Atome auf. Unter Annahme einfacher und doppelter N-Ring-Spaltung errechnet sich ein Verhältnis beider von 60 zu 40%. Doch kommt auch ein H-Verbrauch für Äther-Spaltung oder Emde-Reaktion in Frage. Die hydrierten Basen waren nicht krystallisiert, weshalb man sie im ganzen wieder mit Methyljodid am Rückfluß-Kühler kochte. Das ebenfalls amorphe J'-haltige Produkt hatte basische Eigenschaften behalten, es wurde wieder entjodet und die vermutete quartäre Base auf 100° erhitzt. Aber die Hydrierung nach beendeter Gas-Entwicklung ergab nur eine geringe Wasserstoff-Aufnahme, so daß, wenn quartäre Basen

²⁾ J. Tafel, A. 268, 245, 301, 324, 326.

vorgelegen hatten und zersetzt wurden, wohl nur eine Ablösung von $\text{CH}_3(\text{OH})$ erfolgt war.

Man bemühte sich nun, die ersten Abbau-Basen rein zu isolieren. Bei einem Versuch mit 3 g Di-jodid gewann man so 0.5 g eines Gemisches krystallisierter Di-perchlorate und daraus 0.25 g einheitliches Salz ($\alpha = -25.7^\circ$) neben weniger $+42.6^\circ$ drehendem.

Das erste hatte die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{ON}_2 \cdot \text{ClO}_4$, HClO_4 , mußte also (a) quartäres Salz sein mit einer Lücken-Bindung und tertiärem (b) N-Atom. In der Tat erfolgte katalytisch Aufnahme von genau 2 H-Atomen zu einem nicht krystallisierten Salz.

Da diese Versuche nicht so glatt verlaufen wie gehofft, vielmehr nach verschiedenen Richtungen, muß ihre Ausarbeitung einer besonderen Untersuchung vorbehalten werden.

Beschreibung der Versuche.

Dodekahydro-strychnine.

Bei 2 Hydrierungen von je 3.38 g (10 MM.) Tetrahydro-Base nahmen diese in 20 ccm *n*-HCl bei 50° 4—4.2 Mol. Wasserstoff auf. Die Menge des Platinoxyds war 200 mg. Die FeCl_3 -Reaktion blieb dann aus. Man filtrierte, engte im Vakuum-Kolben ein und fällte aus 4-*n*. HCl mit 3.4 g Zinkchlorid 4.3 g farblose Prismen und Tafeln. Bei keiner Zinksalz-Fraktion war, selbst in 5-proz. Lösung, optische Drehung zu beobachten. Das Salz wurde aus Wasser mit 12-*n*. HCl und Zinkchlorid umgefällt und mit 5-*n*. HCl oder mit absol. Alkohol + Äther (3:1) gedeckt.

Das Zinksalz oder bei dem 2. Versuch die ganze Reaktions-Lösung behandelte man mit 13-*n*. NH_3 und Chloroform, dessen Rückstand in säurefreiem Aceton aufgenommen 15—35% klare, derbe Krystalle vom Schmelzbereich 180 — 220° abschied. Durch wiederholtes Umlösen aus Aceton oder 10 R.-Tln. Benzol erhielt man bei großen Verlusten höher schmelzende Präparate, schließlich klare Prismen, die bei 235° sinterten und bei 240 — 246° flüssig wurden. Durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit Lauge wurde der Schmp. auf 248 — 250° (im Vak.) gebracht. Ausbeute bis 0.36 g rechtwinklige Prismen oder Tafeln.

Verlust 100° , H-Vak.: 0.7%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2$ (346). Ber. C 72.83, H 9.83.

Gef. „ 72.47, 72.66, „ 9.79 (M), 9.86 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -0.05^\circ \times 200/1.54 \times d = -6.3^\circ/d$ (absol. Alkohol).

Das in Aceton gelöst Gebliebene behandelte man mit Benzol-Petroläther (1:1) in der Kälte und brachte das Filtrat im Exsiccator fast zur Trockne, wobei reichlich farblose Nadeln vom Schmp. 147 — 151° fielen. Ganz rein schmolzen sie bei 153° (im Vak.). Sie sind in Benzol und Aceton sehr leicht löslich. Die Mutterlaugen gaben mit HCl und HClO_4 das früher beschriebene Salz $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2$, HCl, HClO_4 , aus dem man auch die Base II (Schmp. 153°) glatt isolieren konnte.

Verlust bei 95° , 15 mm: 2.4%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2$ (346). Ber. C 72.83, H 9.83.

Gef. „ 72.61, „ 9.83 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -0.16^\circ \times 200/2.236 \times d = -14.3^\circ/d$ (absol. Alkohol).

Umsetzung mit Phosphoroxchlorid: 0.15 g Base II hielt man mit 5 g Chlorid 1 Stde. bei 100°, destillierte dann im Vakuum-Kolben ab und nahm den Rest in 10 ccm Wasser auf. Auf Zusatz von 0.25 g Zinkchlorid in 2 ccm 2-n. HCl fielen 0.25 g lange, schiefe Prismen. Man zerlegte sie mit Ammoniak-Chloroform. Dessen krystallinen Rückstand fällte man aus 2 ccm durch warmes Aceton: 0.07 g Prisen vom Schmp. 286°. In Alkohol inaktiv; mit AgNO₃ sofort Fällung; Reaktion basisch.

Kein Verlust bei 100°, H-Vak.

C₂₁H₃₂ON₂.HCl (364.5). Ber. C 69.14, H 9.06, Cl 9.73.
Gef. „ 68.91, „ 9.00 (M), „ 9.47 (M).

Acetylierung von Base II: Sie wurde mit Anhydrid und Acetat bei 100° bewirkt, gab aber nur harzige Produkte, auch nach milder Verseifung zum *N*-Mono-Derivat. Fällungen mit ZnCl₂ oder HClO₄ waren ohne Erfolg.

Oktahydro-strychnidine.

Die Hydrierung und Aufarbeitung geschahen nach den früheren Angaben. Nach Entfernung der Dekahydro-Basen mit Aceton verwandelte man die darin nicht löslichen Basen in das Perchlorat und löste dieses aus warmem Wasser um. Man gewann, ebenso wie aus der Hauptfällung mit Perchlorsäure, Fraktionen mit $\alpha = +14^\circ$ bis $+17^\circ$ und in geringer Menge leichter lösliche mit $+8^\circ$ bis $+9^\circ$.

Oktahydro-Base I: Das Salz (14—17°) zersetzte man mit 5-n. NaOH und Äther, wobei meist etwas Harz ausfiel. Der Äther-Rest krystallisierte aus wenig Aceton in Quadern, Polyedern, stumpfdomatischen Säulen: 70%. Schmp. 100—110°. Mischprobe mit Base II: 80—86°.

C₂₁H₃₂ON₂ (328). Ber. C 76.83, H 9.79, N 8.54.
Gef. „ 76.53, „ 9.73 (M), „ 8.61.

$[\alpha]_D^{20} = +0.09^\circ \times 200/3.35 \times d = +5.4^\circ/d$ (absol. Alkohol I), $+6.9^\circ/d$ II.)

Gleiche Probe in Chloroform: Anfangsdrehung $-14.4^\circ/d$. Nach 20 Stdn. $+2.5^\circ/d$. Lösung bräunlich, enthielt viel HCl.

Das Di-perchlorat aus reiner Base I bildete derbe, harte Polyeder und hatte $[\alpha]_D^{20} = +16.2^\circ/d$.

Das Di-jodmethylat kam aus Methanol³⁾ in derben Prismen; α wie früher $+11.5^\circ$ bis $+12^\circ$.

Die katalytische Hydrierung in 4 Mol. HCl verlief bei 20° und 60° negativ. Man isolierte das Salz der Ausgangs-Base.

Oktahydro-Base II: Man gewann sie ebenso aus den niedrig drehenden Perchlorat-Fraktionen. Sie krystallisierte aus Aceton, in dem sie wohl etwas schwerer löslich ist als I, in derben, auch tafeligen, domatischen Prismen von basischer Reaktion. Man löste sie aus 15 R.-Tln. Aceton um. Schmp. 110—112° (auch im Vakuum). In Wasser, Äther, Petroläther, Benzol sehr leicht löslich.

Kein Verlust bei 20—70°, 15 mm.

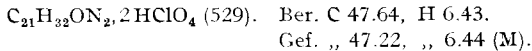
C₂₁H₃₂ON₂ (328). Ber. C 76.83, H 9.79.
Gef. „ 76.58, „ 9.55 (M).

$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ bis 2° (2%, in absol. Alkohol).

³⁾ B. 66, 1386 [1933].

Das Di-perchlorat fiel in derben, kürzeren oder längeren, domatischen Prismen oder entgegengesetzt abgeschragten Prismen. In Säure ist es schwer löslich.

Verlust bei 100°, 15 mm: 5%.

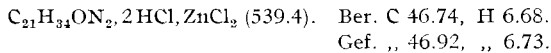


$$[\alpha]_D^{20} = +0.070 \times 200/2.18 \times d = +6.40/d \text{ I.}, +5.50/d \text{ II.}, +6.20/d \text{ III.}.$$

Dekahydro-strychnidin I.

Zinkchlorid-Doppelsalz: 0.1 g Base in 5 ccm *n*-HCl mit 0.2 g Zinksalz gab 0.14 g 4-seitige Tafeln, die man ebenso umlöste.

Kein Verlust bei 100°, 15 mm.



$$[\alpha]_D^{20} = 0.150 \times 200/1.27 \times d = +23.60/d \text{ (Wasser).}$$

Zinkbromid-Doppelsalz: Analog dargestellt, bildete es wasser-freie, 4-seitige Blättchen mit $\alpha = +22.60$.

O-Acetyl-dekahydro-strychnidin I: Das Derivat konnte auch gut aus einem ungetrennten oder nicht mehr trennbaren Dekabasen-Gemisch erhalten werden. Die Base II scheint mit Acetanhydrid nicht oder schwerer zu reagieren. Man isolierte wieder das Derivat als Diperchlorat, das neutrale Reaktion zeigte.

Verseifung: In 30 ccm absol. Alkohol löste man 0.1 g Salz und 0.5 g Natrium, hielt 1 Stde. bei 70°, dampfte im Vakuum ein und trennte mit Wasser und Chloroform. Dessen krystalliner Rückstand wurde mit 10 ccm Aceton gewaschen und aus Aceton-Alkohol (20:1) umkrystallisiert. 3 cg vom Schmp. 257—260°, die keine Depression mit reiner Dekabase I zeigten.

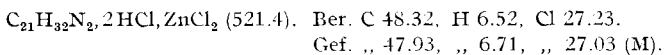
Die Umsetzung des Derivates mit salzsaurem Semicarbazid in Wasser bei 100° verlief negativ. Das isolierte Perchlorat war nach Drehung, Verlust, Krystallform das Ausgangssalz.

Ebenso die Hydrierung in Wasser mit Platinoxid bei 20° und bei 60°; auch nach Zusatz von 2 Mol. HCl. Man gewann 90% Salz unverändert zurück.

Anhydro-dekahydro-strychnidin I.

Man hielt 0.33 g Base mit 5 g bei 0° gesättigter HBr-Säure 24 Std. im Rohr bei 130°, dampfte dann im Vakuum-Kolben mit 5-*n*. HCl öfters ein, löste in 4-*n*. HCl und versetzte mit 0.5 g Zinkchlorid. Es fielen 0.5 g kurze, derbe Prismen. Die freie Base aus dem Doppelsalz krystallisierte nicht mehr. Man löste daher das Salz in 20 ccm heißem Wasser und schied mit 2 ccm *n*-HCl und 0.2 g Zinkchlorid 0.4 g rechtwinklige Blättchen wieder ab. Waschen mit *n*-HCl.

Verlust bei 120°, 15 mm: 1.3%.



$$[\alpha]_D^{20} = -0.100 \times 200/1.88 \times d = -10.60/d.$$

Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Dekabase I schienen ähnliche Stoffe zu entstehen.

Oktahydro-strychnolin.

0.52 g Zinksalz nahmen in 20 ccm n_{10} -HCl mit 70 mg Platinoxid schnell 28 ccm Wasserstoff auf. Aus der im Exsiccator eingeeengten Lösung kamen wenig rechtwinklige Blättchen. Man löste wie sonst um: 0.05 g.

Verlust bei 120°, 15 mm: 1.8%, 3.6% (H.-V.).

$C_{21}H_{34}N_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$ (523.4). Ber. C 48.16, H 6.88.

Gef. „, 47.83, „, 6.96 (M).

$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ bis -2.7° (1—1.5%, in Wasser).

Die Mutterlauge gab kein krystallisiertes Salz mehr; die freien Basen daraus blieben amorph, auch mit $HClO_4$ oder JCH_3 .

Hofmannscher Abbau des Oktahydro-strychnidins I.

12.4 g Di-jodmethylat (20 MM.) schüttelte man in 125 ccm Wasser mit 5 g Silberoxyd 2 Stdn. bei 20°. Das Filtrat dampfte man bei 60° im Vakuum ein und hielt weiter $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 100°, bis das Schäumen beendet war. Der Rückstand löste sich völlig in 100 ccm Chloroform. Zur Hydrierung nahm man ihn wieder in 50 ccm 2-n. HCl auf: Diese Lösung verbrauchte mit 200 mg Platinoxid bei 20° in 3 Stdn. 600 ccm Wasserstoff, bei 70° nur weitere 40 ccm. Die Aufnahme entspricht einer Menge von 40% doppelt und 60% einfach ungesättigtem Produkt. Das hydrierte Hydrochlorid-Gemisch bildete ein farbloses Harz, auch die daraus mit Ammoniak-Chloroform isolierten Basen blieben amorph. Man hielt sie deshalb in 50 ccm Methanol $1\frac{1}{2}$ Tage mit 5 + 1 ccm Methyljodid bei 45—50° am Rückfluß-Kühler, kochte schließlich und verdampfte. Der amorphe Rest war basisch geblieben, aber stark jodidhaltig.

Das offenbar vorliegende Mono-jodmethylat entjodete man in 40 ccm Methanol-Wasser (3:1) und erhitzte das Basen-Gemisch im Vak. 1 Stde. auf 100°. Der harzige Rückstand löste sich in Chloroform; in 50 ccm n -HCl nahm er mit 100 mg Katalysator nur 20 ccm Wasserstoff auf (ber. 480 ccm).

Isolierung krystallisierter Salze bei der 1. Stufe des Abbaus.

3 g Di-jodmethylat wurden wie zuvor behandelt. Den Rückstand der erhitzten quartären Base löste man in 20 ccm n -HCl. Mit 5 ccm 2-n. $HClO_4$ fiel ein harziges Salz, das auf Zusatz von wenig Alkohol krystallisierte: 0.5 g (Frakt. I) mit $\alpha = +33.8^\circ$. Man löste aus heißem, angesäuertem Wasser 2-mal um: zuerst zu 0.25 g prismatischen Nadeln und wenig Würfeln mit $\alpha = -24.2^\circ$, dann zu einheitlichen, sternförmigen Nadeln.

Verlust bei 100°, H.-Vak.: 0.6, 1%.

$C_{23}H_{37}ON_2 \cdot ClO_4 \cdot HClO_4$ (557). Ber. C 49.55, H 6.82.

Gef. „, 49.41, „, 6.98 (M).

$[\alpha]_D^{20} = -0.08^\circ \times 200/0.623 \times 1 = -25.7^\circ$.

Weitere Fraktionen, z. B. derber, zugespitzter Säulen mit $\alpha = +42.6^\circ$, waren nicht einheitlich.

Hydrierung: Das reine Salz nahm in 100 Tln. Wasser mit Platin schnell die einer C:C-Bindung entsprechende H_2 -Menge auf. Das Produkt krystallisierte nicht.