

### 293. H. H. Inhoffen: Umwandlungsreaktionen von bromierten Derivaten des Cholesterins, IV. Mittel.<sup>1)</sup>: Versuche mit Dibrom-cholestanon.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1937.)

Butenandt und Mitarbeiter<sup>2)</sup> haben kürzlich mitgeteilt, daß das durch Bromierung von Cholestanon erhaltliche Dibrom-cholestanon entgegen der Annahme von Ruzicka und Mitarbeitern<sup>3)</sup> ein 2,4-Dibromid darstellt und ferner, daß dieses Dibrom-cholestanon bei der Behandlung mit Kaliumacetat in Butanol das Cholestan-dion-(3.4) liefert. Die Konstitution dieses *o*-Diketons wurde durch seine Oxydation zur Dihydro-Diels-Säure eindeutig festgelegt. Die vorliegende Mitteilung stellt eine Ergänzung der Versuche von Butenandt und Mitarbeitern dar.

Bei meinen Versuchen, aus Dibrom-cholestanon Bromwasserstoff abzuspalten, habe ich an Stelle von Kaliumacetat das Kaliumbenzoat benutzt und dabei 2 isomere, einfach ungesättigte Monobenzoate von der allgemeinen Formel  $C_{27}H_{43}O.O.CO.C_6H_5$  als Hauptprodukte der Reaktion isolieren können. Bei dieser Umsetzung wird also aus dem Dibrom-cholestanon ein Mol. Bromwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung abgespalten, während das zweite Bromatom durch den Benzoerester substituiert wird. Das am schwersten lösliche Benzoat I besitzt einen Schmp. von  $177^{\circ}$  und eine optische Drehung von  $+25.9^{\circ}$ , während das isomere, etwas leichter lösliche Benzoat II bei  $137-138^{\circ}$  schmilzt und für  $[\alpha]_D$  den Wert  $+58.0^{\circ}$  zeigt.

Bei der alkalischen Verseifung verhalten sich beide Stoffe unerwartet, denn sie liefern nicht die entsprechenden einfach ungesättigten Oxy-ketone, sondern gesättigte *o*-Diketone, und zwar entsteht aus dem hochschmelzenden Benzoat I in glatter Reaktion das schon von Butenandt und Mitarbeitern<sup>2)</sup> erhaltene Cholestan-dion-(3.4) (III), während das niedrig schmelzende Benzoat II in das bisher unbekannte Cholestan-dion-(2.3) (IV) übergeht, das ein bei  $180^{\circ}$  schmelzendes Chinoxalin-Derivat liefert. Das Spektrum des 2.3-Diketons ist in Fig. 1 wiedergegeben. Neben dem 2.3-Diketon erhält man bei der alkalischen Verseifung des Benzoats II außerdem noch das Cholestan-dion-(3.4); hierauf wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

Die Konstitution des Cholestan-dions-(2.3) konnte eindeutig bewiesen werden durch seine Oxydation zu der entsprechenden Dicarbonsäure, die sich als identisch erwies mit der von Windaus und Uibrig<sup>4)</sup> durch Oxydation des Cholestanols bereiteten Säure:

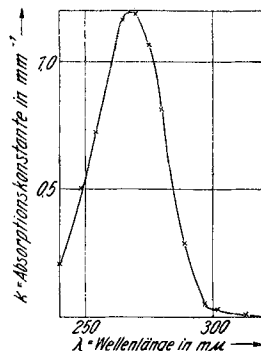
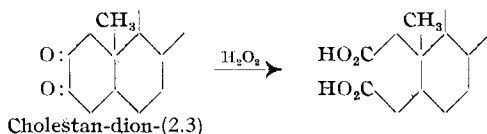


Fig. 1. Cholestan-dion-(2.3); 0,02-proz. Lösung in Äther.

<sup>1)</sup> B. **69**, 1134, 1702, 2141 [1936].

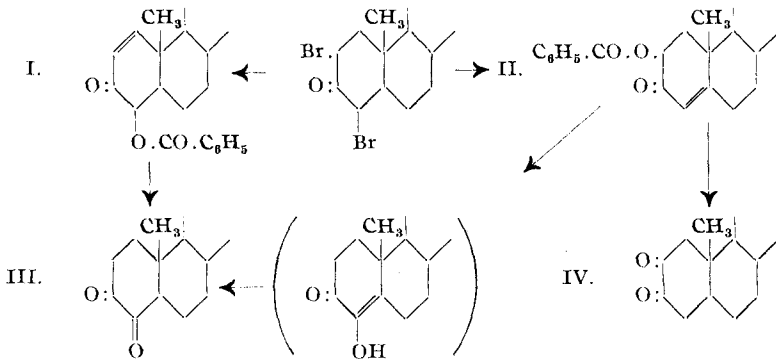
<sup>2)</sup> Butenandt, Schramm, Wolff u. Kudszus, B. **69**, 2779 [1936].

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta **19**, 1147 [1936]

<sup>4)</sup> B. **47**, 2384 [1914].

Ruzicka und Mitarbeiter<sup>3)</sup> haben durch Behandeln des Dibrom-cholestanons mit *o*-Phenylendiamin ein Chinoxalin-Derivat erhalten, dessen korrigierter Schmp. mit 184<sup>0</sup> angegeben ist. Ein nach den Angaben von Ruzicka aus dem Dibromid bereitetes Präparat zeigte den Schmp. 179<sup>0</sup> (unkorr.) und gab mit dem bei 180<sup>0</sup> schmelzenden Chinoxalin des Cholestanions-(2.3) keine Depression. Die beiden Chinoxaline sind also identisch, und die von Ruzicka aus Dibrom-cholestanon dargestellte Substanz leitet sich daher von dem 2.3-Diketon ab.

Die Umwandlung des Dibrom-cholestanons zu den *o*-Diketonen III und IV läßt sich nunmehr durch die folgenden Formelbilder veranschaulichen, wobei die Konstitution der als Zwischenprodukte erhaltenen Benzoate I und II als sehr wahrscheinlich, jedoch als noch nicht völlig gesichert anzusehen ist:

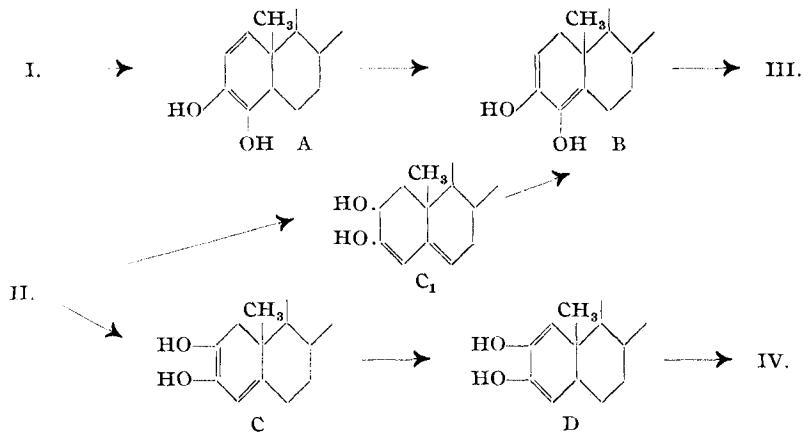


Wie schon eingangs erwähnt wurde, entsteht bei der Verseifung des Benzoats II neben dem 2.3-Diketon auch das 3.4-Diketon. Dieser Befund muß so gedeutet werden, daß bei der Alkali-Behandlung zum Teil eine Wanderung des Substituenten von der 2- in die 4-Stellung stattfindet, wie es vorstehend formelmäßig ausgedrückt ist<sup>5)</sup>.

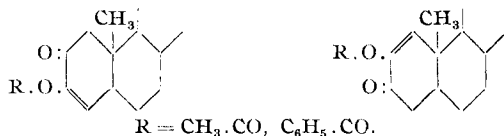
Die von Butenandt und Mitarbeitern<sup>2)</sup> beobachtete direkte 3.4-Diketon-Bildung ist so zu verstehen, daß sicher auch zuerst intermediär Esterbildung eintritt, daß aber in diesem Falle schon während der Reaktion eine Umesterung zwischen dem Sterin-acetat und dem Butylalkohol stattfindet, wofür im wesentlichen die größere Beweglichkeit des Acetatrestes gegenüber dem Benzoessäurerest verantwortlich zu machen ist; die so entstandene ungesättigte Oxy-Verbindung lagert sich dann ebenfalls in das gesättigte Keton um.

Die Bildung der gesättigten Diketone III und IV aus den ungesättigten Benzoaten I und II läßt sich leicht verstehen, wenn man bei der alkalischen Verseifung die Enole A, B und C, D als Zwischenprodukte annimmt. Die Umwandlung des Benzoats II in das Diketon III könnte über die Enolform C<sub>1</sub> vor sich gehen und wäre somit als Allyl-Umlagerung formuliert.

<sup>5)</sup> Die leichte Trennbarkeit der beiden Benzoate macht es unwahrscheinlich, daß das als Benzoat II bezeichnete Produkt ein Gemisch der beiden Ester I und II darstellt.



Aus dem 2,3-Diketon IV wurde noch ein Enol-acetat vom Schmp. 142<sup>0</sup> und ein Enol-benzoat vom Schmp. 124—124.5<sup>0</sup> dargestellt. Für diese Enol-Derivate können folgende Formelbilder in Betracht gezogen werden:



Der durch Benzoylierung des 2,3-Diketons erhaltene Enol-ester ist, wie der Schmp. zeigt, verschieden von den Benzoaten I und II.

### Beschreibung der Versuche <sup>6)</sup>.

Darstellung der Benzoate I und II aus Dibrom-cholestanon.

Eine Aufschlammung von 100 g Dibrom-cholestanon (Schmp. 194<sup>0</sup>) in 400 ccm Toluol wurde mit 100 g Kaliumbenzoat und 1800 ccm Butanol versetzt und die Mischung in einem Glycerinbade bei 135<sup>0</sup> Badtemperatur 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Reaktionslösung, aus der sich Kaliumbromid und Benzoesäure ausgeschieden hatten, wurde darauf in einen Scheidetrichter übergeführt und nach Zugabe von reichlich Äther mehrfach mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen. Dann wurde nach dem Klären mit Natriumsulfat zunächst der Äther auf dem Wasserbade entfernt und anschließend im Wasserstrahlvakuum das Toluol und die Hauptmenge des Butylalkohols abgedampft, bis reichliche Krystallisation eingetreten war. Nach kurzem Abkühlen wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausb. 45 g Benzoat-Gemisch vom Schmp. 139—143<sup>0</sup>.

Zur Trennung der beiden Komponenten I und II wurde das so erhaltene Produkt 5-mal fraktioniert aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt schließlich 10 g des am schwersten löslichen Benzoats I in Form von schönen langen Nadeln, deren Schmp. bei 177<sup>0</sup> lag, Klarwerden der trüben Schmelze bei 216—217<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{20}$ : +25.9<sup>0</sup> (in Chloroform). Aus der letzten

<sup>6)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Mutterlauge konnten noch weitere 1.4 g des fast reinen Produktes I isoliert werden.

Der Stoff ist gut löslich in kaltem Chloroform, Benzol, löslich in siedendem Äther, Aceton, Essigester, wenig löslich in kaltem Äther, Aceton, Essigester, sehr schwer löslich in Alkohol und Methanol.

5.049 mg Sbst.: 14.930 mg CO<sub>2</sub>, 4.350 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.89, H 9.59. Gef. C 80.70, H 9.65.

Aus den ersten 3 Fraktionierungs-Mutterlaugen von I ließ sich durch Einengen oder Verdünnen mit Wasser das etwas leichter lösliche Benzoat II zur Abscheidung bringen, insgesamt 25.6 g. Dieser Stoff krystallisiert in kurzen, derben Prismen und ist schon durch seine Krystallform deutlich von dem oben beschriebenen Produkt zu unterscheiden. Nach weiterem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol wurden 21.4 g des reinen Benzoats II erhalten. Schmp. 137—138°, Klarwerden der trüben Schmelze, die ein Farbspiel zeigt, bei 204°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +58.0° (in Chloroform). Die Löslichkeiten stimmen annähernd mit den für das Benzoat I angegebenen überein.

5.226 mg Sbst.: 15.475 mg CO<sub>2</sub>, 4.500 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.89, H 9.59. Gef. C 80.95, H 9.66.

### Verseifung des Benzoats I.

Eine Lösung von 10 g des Benzoats I (Schmp. 177°) in 75 ccm Benzol wurde mit einer kalten Lösung von 10 g Ätzkali in 125 ccm Alkohol versetzt und das Gemisch 15 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde die Lösung, aus der sich Kaliumbenzoat ausgeschieden hatte, mit Wasser verdünnt, 3-mal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherauszüge nach dem Waschen zur Trockne verdampft. Das zurückgebliebene Öl, 7.7 g, wurde in heißem Alkohol aufgenommen. Die nach einigem Stehenlassen abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Roh-Ausbeute 4.4 g vom Schmp. 147°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 3.5 g des Cholestan-dions-(3.4) erhalten, das den angegebenen Schmp. von 147—148° zeigte; der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat ergab keine Depression.

5.117 mg Sbst.: 15.125 mg CO<sub>2</sub>, 5.070 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.93, H 11.07. Gef. C 80.75, H 11.10.

Zur weiteren Identifizierung wurde das von Butenandt und Mitarbeitern<sup>2)</sup> beschriebene Chinoxalin bereitet, das gleichfalls den angegebenen Schmp. von 207—209° aufwies.

### Verseifung des Benzoats II.

#### A) Isolierung des Cholestan-dions-(2.3).

1) Kalte Verseifung: Eine Lösung von 20 g des Benzoats II (Schmp. 137—138°) in 150 ccm Benzol wurde mit einer kalten Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm Alkohol versetzt und das Gemisch 15 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde die Lösung, aus der sich Kaliumbenzoat ausgeschieden hatte, mit Wasser verdünnt, 3-mal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherauszüge nach dem Waschen zur Trockne verdampft. Das zurückgebliebene Öl, 14.9 g, wurde in warmem Petroläther (Sdp. 30—50°) gelöst und die Lösung bei 0° stehengelassen. Das nach kurzer Zeit auskrystallisierte Produkt wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach dem

Umkrystallisieren aus Essigester (Nachwaschen mit Essigester) wurden 1.3 g des 2.3-Diketons in seidigen Nadeln erhalten, deren Schmp. bei 161—162° lag (vorh. Sint.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +55.9° (in Chloroform). Aus der Essigester-Mutterlauge ließ sich noch eine 2. Fraktion gewinnen.

5.278, 4.761 mg Sbst.: 15.660, 14.140 mg CO<sub>2</sub>, 5.300, 4.710 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.93, H 11.07.

Gef. „ 80.96, 81.01, „ 11.24, 11.07.

2) Heiße Verseifung: 20 g des Benzoats II wurden mit einer heißen Lösung von 40 g Ätzkali in 500 ccm Methanol übergossen, worauf rasch Lösung eintrat. Die Lösung wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, 3-mal ausgeäthert und die gewaschene Ätherlösung zur Trockne verdampft. Das zurückgebliebene Öl, 15.2 g, wurde in warmem Petroläther gelöst und die Lösung bei 0° stengelassen. Das nach kurzer Zeit auskrystallisierte Produkt wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester wurden 1.7 g des 2.3-Diketons erhalten, dessen Schmp. bei 161—162° lag (vorh. Sint.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +57.6° (in Chloroform). Der Mischschmp. mit dem vorigen Präparat zeigte keine Depression.

Nach den beiden vorstehenden Verseifungsverfahren wurden in einer Reihe von Versuchen aus je 20 g Ausgangsmaterial durchschnittlich 1.2 bis 1.8 g des 2.3-Diketons dargestellt, dessen durchschnittliche Drehung bei +56.9° lag und um etwa 1—1.5° nach beiden Seiten schwankte. Diese Schwankung darf als innerhalb der Fehlergrenze liegend gelten. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Essigester, Äther-Petroläther oder Aceton ließ sich der Drehungswert nicht mehr ändern.

Die Schmelzpunkte dagegen waren meist etwas verschieden. Neben den durchschnittlichen Schmelztemperaturen von 161—162° und 162—163° wurden häufig niedrigere, z. B. von 159—161° und z. Tl. höhere von etwa 166—167° beobachtet; gelegentlich lag der Schmp. sogar bei 171—172°. Ferner wurde nach weiterem Umkrystallisieren ein Sinken des Schmelzpunktes beobachtet, während Mutterlaugefraktionen bei gleichem Drehwert manchmal wieder höher schmolzen als die Primärfractionen. Es erscheint möglich, daß jeweils verschieden zusammengesetzte Gemische von Keto- und Enol- (Diöphenol-) Form vorlagen.

#### B) Isolierung des Cholestan-dions-(3.4).

Die Petroläther-Mutterlauge des 2.3-Diketons von der kalten und heißen Verseifung, die auch den Wasch-Alkohol enthielten, wurden auf dem Wasserbade vom Petroläther befreit und die zurückgebliebenen Alkohol-Lösungen vorsichtig mit etwas Wasser verdünnt. Nach einigem Stehenlassen krystallisierte das 3.4-Diketon aus. Aus Vers. 1 wurden nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 2.2 g vom Schmp. 146—147° erhalten, der Mischschmp. mit Cholestan-dion-(3.4) zeigte keine Depression. Aus Vers. 2 wurden 1.7 g des gleichen Stoffes vom Schmp. 146—148° gewonnen.

4.908 mg Sbst.: 14.545 mg CO<sub>2</sub>, 4.840 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.93, H 11.07. Gef. C 80.86, H 11.04.

Aus diesen Präparaten bereiteten Chinoxaline erwiesen sich nach Schmp. (207—209°) und Mischschmp. ebenfalls als identisch mit dem entsprechenden Vergleichspräparat aus Cholestan-dion-(3.4).

Das Cholestan-dion-(3.4) ist im Gegensatz zum 2.3-Diketon in Petroläther und Essigester in der Kälte leicht löslich.

#### Chinoxalin-Derivat des Cholestan-dions-(2.3).

0.3 g IV wurden mit 0.3 g *o*-Phenylendiamin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 145—150° erhitzt. Darauf wurde die erkaltete Schmelze in siedendem Essigester gelöst. Beim Abkühlen der eingeeengten Lösung trat rasch Krystallisation ein. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Aceton wurden 300 mg eines Rohproduktes vom Schmp. 179° erhalten. Die aus Essigester umkrystallisierte Substanz schmolz bei 180°.

5.155 mg Sbst.: 15.815 mg CO<sub>2</sub>, 4.80 mg H<sub>2</sub>O. — 3.056 mg Sbst.: 0.169 ccm N (30°, 747 mm).

C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.82, H 10.25, N 5.93.

Gef. „ 83.72, „ 10.42, „ 6.11.

Nach 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das Chinoxalin nach Schmp. und Mischschmp. unverändert zurückgewonnen.

Das nach der Vorschrift von Ruzicka und Mitarbeitern<sup>3)</sup> aus Dibromcholestanon bereitete Chinoxalin-Derivat schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester bei 179°; der Mischschmp. mit dem obigen Chinoxalin ergab keine Depression.

#### Enol-Derivate des Cholestan-dions-(2.3).

Enol-acetat: Eine Lösung von 0.1 g IV in einer Mischung von 4 ccm Pyridin und 2 ccm Essigsäureanhydrid wurde 16 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde im Wasserstrahlvakuum vom Pyridin und Essigsäureanhydrid befreit und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert: Nadeln vom Schmp. 142°.

4.900 mg Sbst.: 14.100 mg CO<sub>2</sub>, 4.550 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.66, H 10.49. Gef. C 78.52, H 10.39.

Enol-benzoat: Eine Lösung von 0.3 g IV in einer Mischung von 7 ccm Pyridin und 0.6 ccm Benzoylchlorid wurde 16 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in kalte Natriumbicarbonatlösung eingerührt, mit Äther ausgeschüttelt und die gewaschene Ätherlösung verdampft. Der Rückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 124—124.5°.

4.859 mg Sbst.: 14.395 mg CO<sub>2</sub>, 4.110 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.89, H 9.59. Gef. C 80.80, H 9.47.

#### Oxydation des 2.3-Diketons IV zur Dicarbonsäure.

0.5 g IV wurden mit 50 ccm Alkohol aufgeköcht, wobei fast alle Substanz in Lösung ging. Zu der schwach siedenden Lösung wurden darauf 1 ccm Perhydrol und nachfolgend 2 ccm 10-proz. wäbr. Kalilauge gegeben. Nach 15 Min. gelindem Sieden wurde wieder mit 1 ccm Perhydrol und 2 ccm der Lauge versetzt und wiederum 15 Min. erhitzt. Schließlich wurde noch ein drittes Mal die gleiche Menge Wasserstoffperoxyd und Kalilauge zugegeben und eine weitere  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nun wurde die Oxydationslösung in Wasser gegossen und die klare Lösung einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalisch-wäßrige Schicht wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die sauren Anteile in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen wurde die Ätherlösung

fast bis zur Trockne eingedampft, wobei die Dicarbonsäure auskristallisierte; durch Zusatz von Petroläther (Sdp. 30—50°) wurde die Abscheidung vervollständigt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Petroläther wurden 0.4 g der fast reinen Roh-Säure vom Schmp. 195—196° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther ließ sich leicht die reine Säure vom Schmp. 196° gewinnen. Der Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von Windaus und Uibrig<sup>4)</sup> (aus Cholestanon) bereiteten Vergleichspräparat vom gleichen Schmp. ergab keine Depression.

4.740 mg Sbst.: 12.905 mg CO<sub>2</sub>, 4.500 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.59, H 10.67. Gef. C 74.30, H 10.63.

Zur weiteren Identifizierung wurde mittels Diazomethans der von Windaus beschriebene Dimethylester bereitet. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol wurden Blättchen erhalten, die bei 61—61.5° schmolzen (Windaus, 66—67°). Die Dicarbonsäure aus Cholestanon lieferte ebenfalls einen bei 61—61.5° schmelzenden Ester, und das Gemisch beider Produkte schmolz bei der gleichen Temperatur.

4.627 mg Sbst.: 12.715 mg CO<sub>2</sub>, 4.420 mg H<sub>2</sub>O. — 3.096 mg Sbst.: 3.050 mg AgJ.

C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.26, H 10.90, OCH<sub>3</sub> 13.40.

Gef. „ 75.00, „ 10.69, „ 13.02.

## 294. Hermann Leuchs, Hubert Grunow und Klaus Tessmar: Umwandlungen des Pseudo-strychnins (Über Strychnos-Alkaloide, XCV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 20. Juli 1937.)

Die vor kurzem<sup>1)</sup> beschriebene neuartige Oxydation des Strychnins durch Sauerstoffgas bei Gegenwart des Cupritetrammin-Komplexes macht das sog. Pseudo-strychnin, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, leicht zugänglich. Wir haben deshalb die früheren Versuche mit ihm nachgearbeitet und einige neue hinzugefügt.

Über die Salze der Base ist zu sagen, daß das Hydrochlorid stets der Formel C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·HCl + 2H<sub>2</sub>O entsprechend anfiel, gleichgültig ob es aus kalter oder heißer Lösung krystallisierte. Anders verhielt sich das Perchlorat. In der Wärme abgeschieden, war es fast wasserfrei und verlor auch bei 130° im Vakuum nichts weiter; es hatte die analoge Zusammensetzung wie das Hydrochlorid. Bei Krystallisation in der Kälte dagegen wurden glänzende Blättchen erhalten, die bei 100° 7% verloren und bei 125°/15 mm noch 1.55%. Ihre 3-malige Analyse ergab dann die Formel C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HClO<sub>4</sub> des Anhydrosalzes, das auch Robinson und Blount<sup>2)</sup> als möglich erwartet, aber nicht beobachtet hatten.

Die Reduktion des Pseudo-strychnins durch Zinkstaub in 2-n. HCl verlief glatt wie angegeben<sup>2)</sup>. Es wurde das Strychnin mit dem Schmp. 282° (luftl. Röhren) isoliert.

<sup>1)</sup> H. Leuchs, B. **70**, 1543 [1937].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2305.