

Reduktion in verd. Salzsäure: 0.651 g Lactam wurden in verd. Salzsäure (3 ccm 5-proz. Salzsäure + 17 ccm Wasser) mit Pt (aus 0.054 g  $\text{PtO}_2$ ) bei 25° reduziert. Die Wasserstoffaufnahme betrug in 21 Stdn. 117 ccm und kam nach weiteren 6 Stdn. (noch 8 ccm  $\text{H}_2$ ) fast zum Stillstand (theoret. Verbr. 212 ccm).

0.4044 g  $\alpha$ -Norlupinon wurden in verd. Salzsäure (5 ccm 5-proz. Salzsäure und 15 ccm Wasser) mit Pt (aus 0.20 g  $\text{PtO}_2$ ) reduziert. Die Wasserstoffaufnahme betrug bei 25° anfangs stündlich 18 ccm und war nach 16 Stdn. beendet. Die Gesamtaufnahme betrug 129 ccm (ber. 132 ccm  $\text{H}_2$ ). Bei der Aufarbeitung wurde das Norlupinan in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

#### 164. Hermann Leuchs und Henda Schulte: Über Umsetzungen des Isostrychnins I und der Isostrychninsäure (Über Strychnos-Alkaloide, 118. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 11. August 1943.)

Nach Oxford, Perkin und Robinson<sup>1)</sup> soll das Isostrychnin in geringer Menge ein bei 134° schmelzendes *O*-Acetyl-Derivat liefern. Ein solches haben wir jedoch aus einem in anderer Weise fast quantitativ gewonnenen reinen Perchlorat nur amorph isolieren können. Der Stoff vom Schmp. 134° muß also etwas anderes gewesen sein. Auch die Angabe der gleichen Autoren<sup>1)</sup> und von Siddiqui<sup>2)</sup>, Isostrychninbasen gäben kein Benzal-Derivat, ist unzutreffend, richtig nur insofern, als tatsächlich kein normales gelbes Kondensationsprodukt entsteht. Indes haben wir ganz glatt aus Isostrychnin, wie früher aus dessen Dihydro-Derivat, eine farblose Verbindung  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kristallisiert erhalten, und auch das entsprechende Perchlorat in pulveriger Form, aber analysenrein. Diese Präparate erwiesen sich als Benzal-Isoform durch das Ausbleiben der violetten Farbreaktion und durch die hohe Drehung von  $-655^\circ/\text{d}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) der aus den Salzen isolierten, amorph gebliebenen freien Base.

Der Versuch, das Isobenzal-Derivat unmittelbar aus dem sehr schwer löslichen Benzal-strychnin<sup>1)</sup> durch Kochen mit alkohol. Natriumpropylat darzustellen, führte unter Abspaltung von Benzaldehyd zu ungefähr 50% Strychnin.

Mit Wasserstoffperoxyd gab Isostrychnin leicht das Aminoxyd, das nur als Perchlorat kristallisierte. Schweflige Säure lieferte die Isobase  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  zurück, daneben aber die schwer lösliche Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2:\text{SO}_3$ , deren Analoge auch beim Strychnin und Brucin<sup>3)</sup> isoliert worden sind.

Durch Benzopersäure in Chloroform wurde das Aminoxyd ebenfalls gebildet, aber ein weiteres *O*-Atom offenbar an den Allylalkohol-Rest  $(\text{HO})\text{CH}_2$ .  $\text{CH}:\text{C}:\text{C}_2$  zum Epoxy-isostrychnin-*N*-oxyd angelagert. Das Präparat schien nicht ganz einheitlich zu sein, und dasselbe galt zunächst für das aus ihm mit Schwefliger Säure erhaltene Epoxy-isostrychnin. Dieses ließ sich aber in ein stimmendes Perchlorat von  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  überführen, und auch nach dem Kochen

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **1927**, 2396; **1929**, 966.

<sup>2)</sup> C. **1941** I, 1036.

<sup>3)</sup> H. Leuchs, B. **73**, 736 [1940].

mit  $n/2$ -HBr fällt Ammoniak aus den Krystallen des Bromids nun analysenreine Base vom Schmp. 270°. Dasselbe Produkt erhielt man auch durch Umsetzung der rohen Epoxy-Base mit 12-*n*.HCl. Dabei entstand zunächst das Isostrychnin-chlorhydrin, das als Salz  $C_{21}H_{23}O_3N_2Cl$ ,  $HClO_4$  analysiert wurde. Auch hier lieferte Ammoniak Epoxy-isostrychnin vom Schmp. 270° zurück.

Der Übergang  $(HO).CH_2.CH.O.C:C_2$  in  $(HO).CH_2.CH(OH).C(OH):C_2$  wurde also nicht erreicht. Auch manche andere Versuche, den Allylrest abzubauen, sind erfolglos geblieben.

Für die Hydrierung des Epoxy-isostrychnins stand nur noch, außer den aromatischen, die schwer angreifbare Doppelbindung des Dihydropyridonrings zur Verfügung. In der Tat verlief die durch  $PtO_2$  katalysierte wenig glatt. Es wurden nur niedriger schmelzende, kaum einheitliche Präparate isoliert, deren Analyse jedenfalls auf keine höhere als Aufnahme von 2 H-Atomen hindeutete.

Die Isostrychninsäure scheint nach ihrer Bezeichnung aus Isostrychnin einfach durch Anlagerung von Wasser an deren Amidgruppe zu entstehen. Doch finden wohl dazu noch Umlagerungen statt. Die bisher beste Darstellung der Säure ist von Oesterlin und Imoudsky angegeben<sup>4)</sup>. Wir haben ihr Verfahren weiter verbessert, indem wir Strychnin mit Alkali und Amylalkohol in etwas anderen Verhältnissen nicht 8 Stdn., sondern nur 15 Min. kochten. Wir konnten dann 65% rohe Isosäure so isolieren, daß sie von Strychninsäure frei sein mußte. Das Produkt enthielt kein Harz (oder Valeriansäuren?); die umständliche Reinigung mit Salzsäure und Kochsalz und dann mit Salicylsäure war überflüssig. Durch die übliche Art des Umfällens gewann man 50—55% (statt 35—40%) eines farblosen oder fast farblosen Präparats. Die Säure nimmt nämlich einen blaßrosa Farbton an, der bewirkt wird durch die der Säure eigene Strychnidin-Reaktion mit FeIII aus der Tierkohle oder aus Staub. Was den Schmelzpunkt angeht, der 247—248° sein soll, so haben wir diesen als Vak.-Schmp. häufig beobachtet, aber so auch bis 10° höher, ohne Vakuum indes bei gleichen Proben schon bei 230°. Überhaupt handelt es sich hier um einen Zersetzungsgebiet, für den weder Schärfe noch Konstanz zu erwarten ist, wie schon die früheren Angaben<sup>4)</sup> zeigen.

Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wird sich eher die optische Drehung eignen, die für die Säure in Alkalilauge zu  $-151^\circ$  bestimmt wurde.

Nach Siddiqui soll die Isosäure mit Acetanhydrid von 100° das „Acetyl-iso-strychnin“ vom Schmp. 196° liefern. Wir haben so aber eine Monacetyl-iso-strychninsäure  $C_{23}H_{26}O_4N_2 + 5H_2O$  vom Schmp. 100—105°, wasserfrei vom Schmp. 180—185°, erhalten. Da mit Eisen(III)-chlorid eine rote Lösung entsteht und mit Chrom-Schwefelsäure nur eine bläulich-rosa Färbung, dürfte das Acetyl an Sauerstoff haften, nicht am  $\alpha$ -N-Atom. Das Derivat löst sich leicht in *n*-Lauge, und auch aus der alkalisierten Lösung der ganzen Reaktionsprodukte hatte Chloroform keine Base ausgezogen. Siddiqui gibt für sein anders umgelöstes Produkt die Formel  $C_{23}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O$ <sup>5)</sup> an, das beim Trocknen nur 2 Mol. Wasser verlieren soll. Es ergäbe sich dann aber unsere Formel einer Acetyl-iso-strychninsäure. Ob eine Base oder eine Aminosäure vorliegt, scheint Siddiqui nicht geprüft zu haben. Der von ihm angegebene Schmp. 195—196° liegt dem unserer wasserfreien Säure nahe,

<sup>4)</sup> B. 76, 176 [1943], Literaturangaben S. 172.

<sup>5)</sup> Im Referat  $C_{23}H_{25}O_3N_2 + 3H_2O$ .

ist zudem keinesfalls der des Acetyl-*iso*-strychnins, wie anfangs dargelegt worden ist.

Auch daß Isostrychninsäure durch Pyridin und Benzoylchlorid in Isostrychnin verwandelt wird, trifft kaum zu. Wir haben so nur braune Harze erhalten und nicht das bei 227° (ohne Zers.) schmelzende Isostrychnin, das übrigens nur in Form des bisher nicht bekannten *O*-Benzoyl-Derivats auftreten sollte. Herkunft und Natur des von Siddiqui wohl nur in geringer Menge isolierten Stoffes vom Schmp. 220° (Zers.) sind daher zweifelhaft.

Eine weitere Angabe der englischen Autoren muß berichtigt werden. Schon früher war nachgewiesen worden, daß Isostrychnin katalytisch nicht nur 2 H-Atome aufnimmt, sondern 4<sup>6)</sup>. Daher konnte auch ihre Behauptung, Isostrychninsäure verhalte sich gegen angeregten Wasserstoff völlig passiv, kaum zutreffen. In der Tat nahm unter unseren Bedingungen — PtO<sub>2</sub> statt Pd und 2 Mol. Salzsäure — die Isosäure schon in 15 Min. 3 H-Atome auf und langsamer im ganzen etwa sieben. Das Hydrierungsprodukt war dementsprechend nicht einheitlich. Man isolierte etwa  $\frac{1}{3}$  als in Lauge unlösliche Base C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> vom Schmp. 264°. Diese hat zwar fast die gleiche Drehung wie das sogen. dihydrierte Dihydro-*iso*-strychnin<sup>7)</sup> vom Schmp. 228°, aber dessen Perchlorat schmilzt mit 141° rund 140° niedriger als das Salz der 264°-Base. Diese zeigt die Otto-Reaktion im Gegensatz zu den übrigen Hydrierungsprodukten, die, in Wasser und Alkalien leicht löslich, nicht in Chloroform gingen. Leider ließen sie sich nur als Pikrat isolieren. Dieses kam reichlich aus verd. Methanol in derben glänzenden Krystallen. Ihre Analyse ergab die Formel C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>,  $1\frac{1}{2}$  Mol. Pikrinsäure, die der Aufnahme von 8 H-Atomen entspricht. Auch die Formel mit H<sub>34</sub> ist nicht ausgeschlossen. Jedoch berechnet sich aus dem H<sub>2</sub>-Verbrauch für die  $\frac{2}{3}$  an hydrierten Aminosäuren eine Aufnahme von 8 H-Atomen. Sicher ist jedenfalls die Hydrierung des Benzolkerns eingetreten und damit das a-N-Atom basisch geworden. Dafür spricht auch das Ausbleiben der Otto- bzw. der Strychnidin-Reaktion. Nach den Erfahrungen beim Strychnidin<sup>8)</sup> liefert die aromatische Hydrierung stereoisomere Produkte, dies kann auch hier der Fall sein. Der auch sonst verschiedene Verlauf der Hydrierung mag so erklärt werden: In der Isostrychninsäure seien wie im Isostrychnin zwei nicht aromatische C:C-Bindungen, von denen die eine leicht, die andere schwer hydriert wird. Gleichzeitig erfolgt die Reduktion des anilintypigen Kerns. Soweit sie eingetreten ist, hört die der 2. C:C-Bindung ganz auf, deren Hydrierung (Verschwinden der *trans*-Konfiguration?) vielleicht Bedingung für Schließung des Lactamrings ist. Wenn sie vorher — Aufnahme von 4 H — mitydriert worden ist, findet sofort innere Amidbildung statt, wodurch andererseits der Benzolkern unangreifbar wird.

Eine andere Möglichkeit wäre das Vorhandensein isomerer Isosäuren in dem Ausgangsstoff, nicht etwa von Strychninsäure, die Dihydrostrychnin liefern sollte. Sie könnten im Verhältnis von Isostrychnin I und II<sup>9)</sup> zueinander stehen, müßten aber gerade bei der Hydrierung ihre Unterschiede verlieren.

<sup>6)</sup> Siddiqui behauptet dies immer noch.

<sup>7)</sup> H. Leuchs u. A. Dornow, B. **68**, 2240 [1935]; **69**, 1844 [1936].

<sup>8)</sup> H. Leuchs u. H. Grunow, B. **68**, 91 [1935].

<sup>9)</sup> H. Leuchs u. H. Schulte, B. **75**, 1522 [1942].

## Beschreibung der Versuche.

Isobenzalstrychnin: 1 g Isostrychnin kochte man mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 30 ccm Methanol und mit 0.8 g Benzaldehyd  $\frac{1}{4}$  Stde., versetzte mit 40 ccm 2-n.  $H_2SO_4$  und entfernte den Alkohol und überschüss. Aldehyd durch Dampf. Aus der auf 40 ccm eingengten Lösung (Tierkohle) fiel das saure Sulfat der neuen Base: 1.5 g. Aus 30 Tln. 2-n.  $H_2SO_4$  glänzende farblose Prismen. Keine Reaktion nach Otto.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 14.04 %. Ber. für 5  $H_2O$  14.75 %.

$C_{28}H_{26}O_2N_2$ ,  $H_2SO_4$  (520). Ber. C 64.6, H 5.4. Gef. C 64.55, H 5.3 (M.).

Man kann ähnlich auch mit Perchlorsäure isolieren: Das nur körnige Salz (Schmp. 60—70°) verlor bei 20°/15 min 7.3%. Schmp. dann 160—170°.

$C_{28}H_{26}O_2N_2$ ,  $HClO_4$  (522.5). Ber. C 64.3, H 5.15. Gef. C 63.94, H 5.2.

Aus kaltem Acetanhydrid fiel das Salz in Drusen farbloser Nadeln, die aber bald verschwanden, wohl unter Bildung des Acetyl-Derivats. Dieses krystallisierte als Perchlorat nicht mehr.

Die Drehung des freien Isobenzalstrychnins konnte nur annähernd an der mit  $n-NH_3$  und Chloroform möglichst quantitativ isolierten, amorph gebliebenen Base bestimmt werden.

$[\alpha]_D^{20}$ : —655°/d ( $\sim 1.6$  % in  $CHCl_3$ )

2 g Benzalstrychnin<sup>1)</sup> kochte man mit in 40 ccm Propylalkohol gelösten 0.8 g Natrium 50 Min., etwas länger als bis zur Lösung, machte reichlich essigsauer, dampfte im Vak.-Kolben ein, goß das zugefügte Wasser vom Harz ab und zerlegte die Lösung mit  $n-NH_3$  und Chloroform. Dessen Rest gab mit Alkohol angerieben 0.77 g Krystalle. Aus absol. Alkohol farblose derbe Prismen vom Vak.-Schmp. 275—282°. Mischprobe mit Strychnin dessen Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : —206°/d (2% in  $CHCl_3$ ) gefunden wurde.

Isostrychnin-*N*-oxyd: 0.4 g gepulverte Base erhitzte man mit 8 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stde. bis zur völligen Lösung. Man isolierte das Aminoxyd als Perchlorat fast quantitativ. Aus heißem,  $HClO_4$ -haltigem Wasser (Tierkohle) feine lange Nadeln vom Schmp. 149—150°.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 5.34 %. Ber. für 1.5 Mol.  $H_2O$  5.65 %.

$C_{21}H_{22}O_3N_2$ ,  $HClO_4$  (450.5). Ber. C 55.94, H 5.1. Gef. C 56.0, H 5.4 (M.).

Die freie Base — isoliert mit  $n-NH_3-CHCl_3$  — blieb amorph. Als man 0.2 g Perchlorat in 10 ccm heißem Wasser mit 2 ccm Schwefliger Säure versetzte, fielen 2 cg chlorfreie kurze derbe Nadeln, die man noch warm absaugte.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 0.34 %.

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ ,  $SO_3$  (414). Ber. C 60.84, H 5.3. Gef. C 61.0, H 5.36.

Aus dem Filtrat kam mit 3-n.  $NH_3$  reichlich Isostrychnin.

Epoxy-isostrychnin-*N*-oxyd: Zu einer Lösung von 3 g Isostrychnin in 90 ccm Chloroform gab man bei 0° 50 ccm einer 0.75-n. Lösung von Benzopersäure in Chloroform ( $> 4$  Äquival.) und ließ 24 Stdn. bei 0° stehen. Dann war die Persäure verbraucht, durch Abdestillieren erhielt man ein Harz, dem Äther die meiste Benzoesäure entzog, so daß noch 6 g weißes Pulver blieben. Man löste es in viel warmem Aceton, das eingengt kurze Prismen der neuen Base vom Schmp. 208—209° abschied. Zuweilen

erfolgte Krystallisation auch gleich nach dem Auflösen des Rohprodukts. Ausb. 1.5—1.9 g oder 46—58% d. Theorie.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 4.1 %.

$C_{21}H_{22}O_4N_2$  (366). Ber. C 68.85, H 6.0, N 7.65. Gef. C 67.97, H 6.1, N 7.9.

Der beträchtliche Rest im Aceton-Filtrat lieferte nach dem Auflösen in Barytwasser Benzoesäure und etwas Isostrychnin-aminoxyd, als Perchlorat isoliert.

Epoxy-isostrychnin: Die Base wurde aus ihrem Aminoxyd mit warmer Schwefliger Säure erhalten zunächst als Perchlorat gefällt und aus diesem mit Ammoniak in Form glänzender Blättchen vom Vak.-Schmp. 250° (Zers.), nach Bräunung ab 235°.

$C_{21}H_{22}O_3N_2$  (350). Ber. C 72.0, H 6.3. Gef. C 71.15, H 6.4.

Das Perchlorat kam aus heißem Wasser in glänzenden Prismen, aus 2-n. Säure in Rhombo- und Polyedern vom Schmp. 193—195°.

Verlust bei 100°/1 mm: 3.3 %. Ber. für  $1H_2O$  3.85 %.

$C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot HClO_4$  (450.5). Ber. C 55.94, H 5.1. Gef. C 55.8, H 5.3 (M.).

Isostrychnin-chlorhydrin: 0.1 g Epoxybase löste man in 1 ccm 12-n. HCl und ließ im Exsiccator eindunsten. Man isolierte das Perchlorat der Base. Aus  $HClO_4$ -haltigem Wasser Tafeln vom Schmp. 215—217°.

Verlust bei 100°/1 mm: 2.8 %.

$C_{21}H_{23}O_3N_2Cl \cdot HClO_4$  (487). Ber. C 51.75, H 4.93. Gef. C 51.68, H 4.95.

Die Blättchen der freien Base waren halogenfrei und schmolzen bei 270° (Vak.). Den gleichen Stoff lieferte 1-stdg. Kochen von 0.3 g Epoxybase mit 10 ccm  $n/2$ -HBr. Beim Einengen auf 5 ccm fielen derbe Prismen eines Hydrobromids. Ammoniak schied aus ihnen wieder halogenfreie Blättchen vom Vak.-Schmp. 270° (nach Bräunung) ab. Nach der Analyse handelt es sich in beiden Fällen um gereinigte Epoxybase, die von Semicarbazid nicht verändert wurde.

Verlust bei 100°/1 mm: 0.3 %.

$C_{21}H_{22}O_3N_2$  (350). Ber. C 72.0, H 6.3. Gef. C 71.65, H 6.3 (M.).

Isostrychninsäure: Zu 9 g zerriebenen Natriumhydroxyd in 180 ccm auf 100° erwärmtem destillierten Amylalkohol gab man 12 g gepulvertes Strychnin und kochte die bald entstandene hellbraune Lösung  $1/4$  Stde. (bisweilen unter Heizgas). In der Kälte versetzte man mit 300 + 100 ccm Wasser. Die Alkoholschicht enthielt ein gelbes Harz und nur noch Spuren von Strychnin und Isostrychnin.

Die alkalische Lösung machte man unter Erwärmen mit 5-n.  $H_2SO_4$  kongo- und dann essigsauer. Es fielen 5.9 g hellbraune Krystalle vom Vak.-Schmp. 235—243°. Das Filtrat kochte man mit Tierkohle und engte es im Vak.-Kolben ein (Zusatz von Essigsäure gegen Schäumen): 1.3 g blaßrosa Krystalle. Weitere Behandlung mit Tierkohle,  $SO_2$  und Zusatz von Aceton zum Lösen von Harz (Valeriansäure?) gaben noch 0.8 g, im ganzen also 66%.

Durch Umfällen aus verd. Schwefelsäure (Tierkohle,  $SO_2$ ) mit Acetat erhielt man 50—55% farblose oder blaßrosa gefärbte Nadeln der Isosäure, leicht löslich in  $n$ -NaOH. Vak.-Schmp. meist bei 245—248° unter Zersetzung, auch 10° höher oder niedriger, ohne Vak. bisweilen schon bei 230°.

$C_{21}H_{24}O_3N_2 + H_2O$ . Ber.  $1H_2O$  4.85. Gef.  $H_2O$  4.93 (135°, 15 mm).  
[ $\alpha_D^{20}$ : -151°/d (in 1 Mol.  $n/10$ -NaOH, 2.97 % als wasserfreie Säure ber.).

Acetyl-isostrychninsäure: 0.6 g Isosäure erhitzte man mit 6 ccm Acetanhydrid und 0.2 g Acetat  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $100^\circ$ , kochte dann 5 Min. auf und dampfte im Vak.-Kolben ein. Man nahm in wenig Wasser auf, stumpfte die Säure mit 4 ccm  $n\text{-NaHCO}_3$  ab, worauf sich  $0.5+0.1$  g Krystalle abschieden. Aus 5 ccm heißem Wasser (Tierkohle) kurze, derbe Prismen vom Schmp.  $100\text{--}105^\circ$  (Abgabe von Dampf). Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $180\text{--}185^\circ$  harzig (Vak.). Mit  $n\text{-FeCl}_3$  entsteht eine rote Lösung. Hydrochlorid und Sulfat sind leicht löslich; das Perchlorat bildet nur in der Kälte schwer lösliche 6-seitige Blättchen,  $n\text{-NaOH}$  löst sofort.

Verlust bei  $20\text{--}95^\circ/15$  mm: 18.7 %. Ber. für  $5\text{H}_2\text{O}$  18.6 %.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$  (394). Ber. C 70.05, H 6.6. Gef. C 69.8, H 6.9.

Katalytische Hydrierung: 0.74 g Isosäure (2 M.M.) löste man in 50 ccm Wasser und 4 ccm  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$  oder  $n\text{-HCl}$  unter Zugabe von  $90\text{--}110$  mg  $\text{PtO}_2$ . In  $\frac{1}{4}$ -Stde. waren 72 ccm Wasserstoff aufgenommen, in 4 Stdn. 162 bis 170 ccm, wenn nötig mit weiteren  $60\text{--}80$  mg  $\text{PtO}_2$ .

Das Filtrat vom Platin engte man mit 2 ccm  $n\text{-Säure}$  im Vak.-Kolben ein, machte mit 7 ccm  $n\text{-NaOH}$  alkalisch, saugte vom Niederschlag (0.2 g) ab und zog die Lösung mit Chloroform aus. Dessen amorpher Rest betrug nur 5 cg und gab mit Aceton oder  $n\text{-HClO}_4$  Krystalle.

Die 0.2 g fällt man aus sehr verd. Säure mit Ammoniak: kurze derbe basische Prismen und Tafeln, oder löste sie aus Aceton unter Einengen zu derben Prismen vom Vak.-Schmp.  $262\text{--}264^\circ$  um. Otto-Reaktion positiv, unlöslich in  $n\text{-NaOH}_4$ , leicht in Chloroform, schwer in Aceton.

Kein Verlust bei  $130^\circ/15$  mm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$  (338). Ber. C 74.55, H 7.7. Gef. C 74.2, 74.67, H 7.9, 7.57.  
 $[\alpha]_D^{20}$ :  $-68.9^\circ/d$  (2.3 % in Chloroform).

Das Perchlorat bildet derbe glänzende Nadeln vom Schmp. 250 bis  $285^\circ$  (Zers.).

Die mit Chloroform extrahierte Lösung wurde schwach essigsauer im Vak.-Kolben eingeeengt, dann mit Methanol und etwa 0.8 g gelöster Pikrinsäure versetzt. Dabei fielen 0.5 g und 0.2 g gelbes Pulver. Man löste es aus 100 R.-Tln. Methanol-Wasser 3:1 (Tierkohle) unter Abdestillieren auf 50 R.-Tle. zu glänzenden, derben, gelben Tafeln, Polyedern oder Prismen um. Schnp.  $205\text{--}213^\circ$  (o. Vak.),  $210\text{--}220^\circ$  (Vak.). Leicht löslich in  $n\text{-NaOH}$ , sehr wenig in Aceton und den absol. Alkoholen. Otto- und  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion negativ.

Verlust bei  $100^\circ/15$  mm: 4.3, 4.15 %.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$ ,  $1\frac{1}{2}$   $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$  (703.5). Ber. C 51.17, H 5.19.  
 Gef. „ 50.97, 51.0, „ 5.56, 5.1.

Anmerkung betr. Schmelzpunkt des Strychnins: Schon früher habe ich darauf hingewiesen<sup>10)</sup>, daß man den Schmp.  $282^\circ$  nur dann sicher findet, wenn man durch ein luftleeres Röhrchen das Anziehen von Säuredämpfen verhindert. Die abweichenden Angaben des Schrifttums sind wohl meistens auf die Nichtbeachtung dieser Maßnahmen zurückzuführen. Dies scheint auch bei den Hrn. Oesterlin und Imoudsky<sup>11)</sup> der Fall zu sein, die bei der gleichen Strychnin-Probe nach Kofler  $282^\circ$  (unkorr.) und in der sonst üblichen Weise  $272^\circ$  beobachten und dies merkwürdig finden. Leuchs.

<sup>10)</sup> H. Leuchs, B. **70**, 1546 [1937].

<sup>11)</sup> B. **76**, 176 [1943].