

168. Hermann Leuchs: Über Kondensationen des Pseudo-strychnins zu 9-Derivaten des Strychnins. (Über Strychnos-Alkaloide, 119. Mittel.) (Unter Mitarbeit von Heinz Flammersfeld und Gabriele Villain.)

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

(Eingegangen am 18. August 1943.)

Ebensowenig wie das *ps*-Brucin liefert das *ps*-Strychnin, mit Acetanhydrid behandelt, die Strychninessigsäure-(9), sondern nur die nicht Salze bildende *N*-Acetyl-Verbindung¹⁾, die sich von der tautomeren *sek.* Form der Base ableitet. Die Aminosäure ließ sich aber durch Kondensation mit Malonsäure ziemlich glatt darstellen und zunächst als schwer lösliches Perchlorat isolieren. Auch in freier Form konnte sie aus dem Salz nach schwachem Alkalisieren mit Chloroform gewonnen werden. Sie wurde zur Bereitung des 9-Methyl-strychnins verwendet, denn beim Schmelzen verliert sie Kohlendioxyd und geht in basische Stoffe über. Aus solchen Ansätzen wurde in mäßiger Ausbeute ein gut krystallisiertes Salz $C_{22}H_{24}O_2N_2$, $HClO_4$ erhalten. Die Base daraus fiel nur aus wäßriger Lösung krystallisiert mit 2 Mol. H_2O , nach deren Entfernung sie harzig blieb.

In der Aminosäure liegt offenbar nicht die nach $:N \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 $\rightarrow :NH \cdot \overset{|}{C} : CH \cdot CO_2H$ isomerisierte Form vor. Denn bei der katalytischen

Reduktion wurden nur 2 H-Atome aufgenommen zu der schon beschriebenen Dihydrostrychnin-essigsäure-(9), die aus Dihydro-*ps*-strychnin sowohl mit Acetanhydrid als auch mit Malonsäure erhalten werden konnte. Auch bei dieser Aminosäure wurde die pyrogene Reaktion durchgeführt und die basischen Produkte mit Perchlorsäure in 2 anscheinend verschiedene Salze zerlegt, von denen das höher schmelzende das 9-Methyl-dihydrostrychnin enthält, das andere vielleicht die epimere Form.

Die Strychnin-essigsäure gab ein gelbes Benzal-Derivat, wobei 1 Mol. Benzaldehyd reagiert hatte, die dihydrierte Säure dagegen eine als Perchlorat $C_{30}H_{30}O_4N_2 \cdot H_2O \cdot HClO_4$ farblose Verbindung mit offenbar fest gebundenem Wasser, ähnlich wie das allerdings gelbe Derivat $C_{32}H_{34}O_6N_2 \cdot H_2O \cdot HClO_4$ der Dihydrobrucin-essigsäure²⁾. Jenes könnte eine Isobenzal-Verbindung sein, indes gab es mit Chrom-Schwefelsäure noch eine vergängliche blaue, nicht violette Farbreaktion vielleicht wegen nicht völliger Reinheit bei geringer Neigung zu krystallisieren.

Eine glatte Kondensation des *ps*-Strychnins wurde auch mit Blausäure erzielt. Man gewann das Strychnin-nitril-(9) als neutralen, mit verd. Essigsäure nicht, wohl aber mit Mineralsäuren salzbildenden Stoff. Durch 12-*n.* HCl wurde er nicht verseift. Deshalb wurde die Gewinnung der erwarteten Strychnin-carbonsäure-(9) durch Kondensation des Alkaloids mit Ameisensäure versucht. Allein weder trat diese ein, noch entstand das *N*-Formyl-Derivat, sondern unter Entwicklung von Kohlendioxyd erfolgte Reduktion zum Strychnin.

Die Hydrierung des Strychnin-nitrils ließ sich katalytisch durchführen. Die Aufnahme von 6 H-Atomen ergab das stark basische 9-Aminomethyl-dihydrostrychnin und dessen Acetylierung ein neutral reagierendes Acetamid.

¹⁾ H. Leuchs, B. **73**, 1393 [1940].

²⁾ H. Leuchs u. K. D. Gundermann, B. **75**, 173 [1942].

Die Oxydation des Nitrils mit Permanganat in Aceton lieferte wenig einer kristallisierten Säure $C_{22}H_{19}O_6N_3$, die nach ihrer Formel als Strychninon-säure-nitril-(9) erscheint. Das gelbe Benzal-Derivat des Strychninnitrils $C_{29}H_{25}O_2N_3$ wurde in guter Ausbeute erhalten, hingegen entstand aus dem schon beschriebenen Dihydrostrychnin-nitril⁹⁾ mit Benzaldehyd und Methylat ein farbloses Produkt $C_{29}H_{27}O_2N_3$ mit α : $-570^\circ/d$ (in Chloroform) und ausbleibender Otto-Reaktion, demnach eine Isobenzal-Verbindung.

Die (aromatische) Bromierung der beiden Nitrile ließ sich nicht gut durchführen. Man stellte deshalb die Stoffe $C_{22}H_{20}O_2N_3Br$ und $C_{22}H_{22}O_2N_3Br$ durch Einwirkung von Blausäure auf Brom-*ps*-strychnin und dessen Dihydro-Derivat her.

Weitere Kondensationen gingen *ps*-Strychnin und Dihydro-*ps*-strychnin mit Cyanessigsäure ein nach der Teilformel: $:N.C(OH) + H_2C(CN).CO_2H \rightarrow :N.C.CH(CN).CO_2H \rightarrow :N.C.CH_2.CN + CO_2$. Die Produkte sind als Strychnin- bzw. Dihydrostrychnin-acetonitril anzusehen. Ihre Verseifung zu den bekannten Essigsäuren hat sich wieder mit 12-*n*. HCl nicht erreichen lassen. Eine weitergehende Hydrolyse bewirkte aber Kochen mit HBr-Säure in Eisessig. Dabei war beim ersten Nitril die Bromdesoxy-isostrychnin-essigsäure durch gleichzeitige Aufspaltung des Oxydrings zu erwarten. Indes ließ sich bei reichlicher NH_4Br -Bildung diese Säure nicht isolieren, sondern nur eine geringe Menge ihres weiteren Hydrolysenprodukts nach $Br.CH_2.CH:C:C_2 \rightarrow (HO).CH_2.CH:C:C_2$. Es unterscheidet sich von der isomeren Strychnin-essigsäure durch geringere Löslichkeit in Wasser und die Drehung von -6° , in Eisessig gegen -75° .

Das Strychnin-acetonitril gab wieder ein gelbes Benzal-Derivat, während das hydrierte Nitril eine farblose Benzal-Verbindung lieferte, die demnach mit α : $-500^\circ/d$ ($CHCl_3$) der Iso-Reihe angehört. Das Strychnin-aceto-nitril ließ sich ebenfalls katalytisch hydrieren; die Aufnahme von 6 H-Atomen führte zu dem stark basischen 9-[β -Amino-äthyl]-dihydrostrychnin.

Beschreibung der Versuche.

Strychnin-nitril-(9).

0.7 g *ps*-Strychnin ließ man mit 3 ccm Eisessig und 0.2 g Kaliumcyanid 1 Stde. bei 20° stehen, gab noch 0.2 g Cyanid zu und erhitzte 15 Min. auf 100° . Erst beim Verdünnen mit Wasser kamen 0.65 g kristalliner Niederschlag. Er fiel aus 50 R.-Tln. Aceton unter Einengen in klaren Tafeln, Rhomboedern, weiter auch in Säulen vom Vak.-Schmp. $278-280^\circ$ nach Sintern von 265° an. Tafeln aus verd. Essigsäure. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in den Alkoholen, kaum in Wasser. Reaktion neutral; gibt die Reaktion von Otto. Das Hydrochlorid ist leicht löslich, das Perchlorat fällt in schwer löslichen Prismen. $[\alpha]_D^{20}$: $-141.5^\circ/d$ (2.5% in $CHCl_3$).

$C_{22}H_{21}O_4N_3$ (359). Ber. C 73.54, H 5.85, N 11.7. Gef. C 73.2, H 5.65, N 11.8.

Mit 12-*n*. HCl (20 Stdn. 20° ; 2 Stdn. 100°) keine Veränderung.

9-Aminomethyl-dihydrostrychnin: 2 M.M. Nitril in 40 ccm n_{10} -HCl nahmen mit 120 mg PtO_2 in 14 Stdn. 160 ccm Wasserstoff (6.6 Äqui-

⁹⁾ H. Leuchs u. K. D. Gundermann, B. 75, 170 [1942].

val.) auf. Man engte im Vak. auf 8 ccm ein und fällte mit Ammoniak bei 0° 0.65 g farbloses Pulver, das man aus 40 Tln. Methanol oder aus 20 R.-Tln. Benzol zu 3—6-seitigen, häufig trapezoiden Tafeln vom Vak.-Schmp. 254 bis 256° umlöste. Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in heißem Wasser. Reaktion stark basisch.

$C_{22}H_{27}O_2N_3$ (365). Ber. C 72.4, H 7.45. Gef. C 72.6, H 7.37.

N-Acetyl-Derivat: 0.2 g Base hielt man mit 2 ccm Anhydrid und Acetat 1 Stde. bei 100°, dunstete im Vak. ein, löste in 5 ccm *n*-H₂SO₄ und fällte mit Ammoniak bei 0° 0.2 g Produkt. Aus Essigester Büschel leichter Nadeln vom Vak.-Schmp. 269—271°. Reaktion kaum basisch.

$C_{24}H_{29}O_3N_3$ (407). Ber. C 70.78, H 7.12. Gef. C 70.9, H 7.02.

Strychninonsäure-nitril-(9): Man behandelte 1.1 g in Aceton gelöstes Nitril mit 0.95 g Permanganat (6 Äquival.) zuerst bei 0°, dann bei 15—20° und fügte noch 0.47 g Manganat zu. Der in Schwefliger Säure aufgenommene Manganschlamm hinterließ einen gelblichen Stoff, den man mit *n*-Bicarbonat auszog. Dieses schüttelte man mit Chloroform durch, aus dem man 5 mg Krystalle vom Schmp. 257° erhielt. Die alkalische Schicht gab mit *n*-H₂SO₄ 0.1 g farblosen Stoff. Er kam z. Tl. aus 30 ccm heißem Wasser beim langsamen Abkühlen in blumenartigen Drusen vom Schmp. 230°.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 5.2 %.

$C_{22}H_{19}O_6N_3$ (421). Ber. C 62.71, H 4.51. Gef. C 62.13, H 4.7.

Benzal-strychnin-nitril-(9): 1 g Nitril und 2.5 g Benzaldehyd in 10 ccm Methanol kochte man 10 Min. mit 0.5 g Natrium, die in 10 ccm gelöst waren. An Stelle des Nitrils trat bald ein gelber krystalliner Niederschlag. Waschen mit Wasser und stark verd. Essigsäure: 1.1 g. Aus 25 Tln. Eisessig gelbe Prismen vom Schmp. 295—298° (Vak.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol, Essigester. Otto-Reaktion positiv. $[\alpha]_D^{20}$: —450°/d (2% in CHCl₃).

$C_{29}H_{26}O_2N_3$ (447). Ber. C 77.85, H 5.59. Gef. C 77.37, H 5.63.

Isobenzal-dihydrostrychnin-nitril-(9): 0.4 g Dihydrostrychnin-nitril und 1.4 g Benzaldehyd kochte man mit 20 ccm Methylat-Lösung aus 0.5 g Natrium 20 Min.; machte die nach 10 Min. entstandene klar bräunliche Flüssigkeit mit 20 ccm 5-*n*. H₂SO₄ kongosauer und verjagte Alkohol und Aldehyd. Dann schüttelte man mit Äther durch und behandelte die wäßr. Schicht samt abgeschiedenem Harz mit Ammoniak und Chloroform. Dessen Rückstand nahm man in Aceton auf, filtrierte über Tierkohle und ließ langsam eindunsten. Das Produkt schied sich an den Wandungen in mikroskopischen Nadeln ab und blieb auf dem Boden des Erlenmeyer-Kolbens als krystallines Pulver. Durch Waschen mit wenig eiskaltem Aceton erhielt man es farblos vom Vak.-Schmp. 201—203°. Der reine Stoff kam auch aus absol. Alkohol, Methanol oder 50-proz. Essigsäure in flachen Nadeln und Blättchen, die keine Otto-Reaktion zeigten. $[\alpha]_D^{20}$: —6.48° × 200/2.275 × d = —570°/d (CHCl₃).

$C_{29}H_{27}O_2N_3$ (449). Ber. C 77.50, H 6.0, N 9.35. Gef. C 77.2, H 6.03, N 9.4.

Brom-strychnin- und Brom-dihydrostrychnin-nitril: Durch Einwirkung von Brom (2 oder 6 Äquival.) entstanden nur amorphe Produkte. Die bromierten Nitrile stellte man daher aus den bromierten *ps*-Basen⁴⁾ dar,

⁴⁾ H. Leuchs u. F. Räck, B. **73**, 814 [1940]; E. Schöne, Dissertat. Berlin 1942.

indem man auf ihre Eisessiglösung Kaliumcyanid erst in der Kälte, weiter bei 100° einwirken ließ. Wasser fällte dann krystalline Pulver. Der erste Stoff (100%) kam aus 30 R.-Tln. heißem Essigester in rechtwinkligen Prismen oder aus verd. Essigsäure in Säulen, auch in derb domatischen Tafeln vom Schmp. 247—249° (Vak.).

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 3.4%.

$C_{23}H_{20}O_2N_3Br$ (438). Ber. C 60.3, H 4.6. Gef. C 60.6, H 4.8.

Das dihydrierte Nitril löste man aus verd. Essigsäure zu rechtwinkligen Tafeln, auch Prismen, oder aus viel Essigester oder Alkohol zu derben Prismen um. Vak.-Schmp. 285—291° (Linström-Block).

$C_{22}H_{22}O_2N_3Br$ (440). Ber. C 60.0, H 5.0. Gef. C 59.4, H 5.05 (M.).

ps-Strychnin und Ameisensäure: 0.7 g Base erhitzte man mit 7 ccm 95-proz. Säure 3—4 Stdn. auf 100°, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelte, und saugte die Säure bei 100° ab. Der Rest gab mit *n*-NaOH 0.6 g, die man aus absol. Alkohol umlöste. Vak.-Schmp. 278—282° des Strychnins. Mischprobe.

Strychnin-essigsäure-(9).

1.7 g *ps*-Strychnin (5 M.M.) in 7 ccm Eisessig hielt man mit 2×0.55 g Malonsäure je 1 Stde. bei 100°, versetzte mit 20 ccm Wasser und 3 ccm 2-*n*. $HClO_4$ und saugte den pulvrigen Niederschlag nach einigen Stunden ab: 1.8 g und 0.25 g aus dem Filtrat, statt 2.46 g. Man löste aus 200 ccm heißem Wasser (Tierkohle) oder aus $n/2$ - $HClO_4$ zu 1.7 g feinen prismatischen Nadeln um, die in *n*- NH_3 klar löslich sein müssen. Das Salz wird von 250° an braun und ist bei 290—300° ganz zersetzt.

Getrocknet bei 100°/Hoch-Vak.

$C_{23}H_{24}O_4N_2 \cdot H_2O \cdot HClO_4$ (510.5). Ber. C 54.07, H 5.3, N 5.6. Gef. C 53.92, H 5.5, N 5.5.

Die freie Aminosäure erhielt man aus 0.4 g mit 3 ccm *n*- $NaHCO_3$ versetztem Salz durch Ausziehen mit Chloroform. Dessen fester Rest kam aus warmem Wasser in langen Nadeln, die nach Sintern bei 270—272° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie sind in Chloroform, Aceton wenig löslich, schwer in den Alkoholen, leicht in *n*-NaOH. Reaktion neutral.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 11.1%. Ber. für $3H_2O$ 12.1%.

$C_{23}H_{24}O_4N_2$ (392). Ber. C 70.4, H 6.12. Gef. C 70.12, H 6.04.

$[\alpha]_D^{20}$: —54°/d (1.2% in Wasser), —75°/d (1% in Eisessig).

Bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf *ps*-Strychnin entstand die Aminosäure nicht, sondern nur die weder in Säure noch in Alkali lösliche *N*-Acetyl-Verbindung des *sek. ps*-Strychnins.

Benzal-Derivat: 0.25 g Salz der Strychnin-essigsäure kochte man mit 0.8 g Benzaldehyd und 10 ccm Methylat-Lösung aus 0.2 g Natrium 10 Min. Man saugte die entstandenen gelben glänzenden Krystalle ab und deckte mit Methanol, nicht mit Wasser, das gelatiniert. Umlösen aus 200 Tln. 50-proz. Essigsäure und Zusatz von reichlich 2-*n*. $HClO_4$, gaben 0.25 g feine blaßgelbe Prismen, die auch nach dem Digerieren mit 2-*n*. Säure nicht ganz 1 Mol. $HClO_4$ zu enthalten schienen. Von 260—300° allmählich Zersetzung. In Wasser oder Eisessig kaum löslich.

Verlust bei 100°/15 mm 3.3, 3.0%.

$C_{30}H_{28}O_4N_2 \cdot HClO_4$ (580.5). Ber. C 62.0, H 5.0. Gef. C 63.3, 63.6, H 5.38, 5.36.

Durch Erwärmen mit *n*-Acetat nahm man die Perchlorsäure weg, löste dann in Ammoniak und verd. Methanol und engte im Vak.-Kolben ein: Winzige Prismen, die in Aceton vorübergehend gelöst sofort als blaßgelbe verfilzte Nadeln fielen. Sintern ab 275°, Vak.-Schmp. 285—288° unter Aufschäumen und geringer Bräunung. Löslich in n_{10} -NH₃, n_{10} -KOH.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 5 %.

C₃₀H₂₈O₄N₂ (480). Ber. C 75.0, H 5.83. Gef. C 74.3, H 6.0 (M.).

9-Methyl-strychnin.

0.2 g Strychnin-essigsäure erhitzte man im evakuierten Saugrohr kurz mit der freien Flamme bis zum Durchschmelzen. Das braune Harz schüttelte man in Chloroform mit 5 ccm 5-*n*. NaOH aus, löste den basischen Chloroform-Rest in 10 ccm n_{10} -HClO₄, behandelte mit Tierkohle und erhielt dann durch Einengen auf dem Wasserbad 40—60 mg derbe Prismen und rhomboedrische Täfelchen. Aus 60 Tln. heißem Wasser kamen mehr dolchartige Krystalle. Bräunung ab 250°, bei 285° Zersetzung.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 1.7 %.

C₂₂H₂₄O₂N₂, HClO₄ (448.5). Ber. C 58.9, H 5.55. Gef. C 58.64, H 5.56.

Die wäßr. Lösung des Salzes schied mit *n*-NH₃ feine Nadeln ab, die über 95° sinterten und bei 105—108° Dampf abgaben. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Beim Trocknen wird die Base harzig.

Verlust bei 20—95°/15 mm 9.6 %. Ber. für 2H₂O 9.4 %.

C₂₂H₂₄O₂N₂ (348). Ber. C 75.9, H 6.9. Gef. C 75.82, H 6.98 (M.).

Isostrychnin-essigsäure: 0.8 g Strychnin-acetonitril (s. u.) kochte man mit 0.1 g rotem Phosphor, 6 ccm Eisessig und 2 ccm HBr-Säure (d 1.76) 2 Std. unter Rückfluß, brachte im Exsiccator zur Trockne, nahm in 30 ccm Wasser auf und kochte mit Tierkohle. Das Filtrat gab im Exsiccator schmierige Nadeln, die abfiltriert und mit *n*-Acetat versetzt zuerst ein Harz, dann 0.1—0.15 g Krystalle abschieden. Man löste sie aus heißem Wasser um, bis sie bromfrei waren. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 270° (Zers.). In Wasser von 20° 1:200 löslich, leicht in *n*-NH₃.

Perchlorat: Prismatische Nadeln. Hydrobromid: Nadeln und dünne Prismen.

Verlust bei 100°/15 mm 17.4 %. Ber. für 5H₂O 18.65 %.

C₂₃H₂₄O₄N₂ (392). Ber. C 70.4, H 6.1. Gef. C 69.9, H 6.35 (M.).

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.05 \times 200 / 1.52 \times d = -6.6^\circ / d$ (Eisessig).

Die Strychnin-essigsäure dreht in Eisessig $-75^\circ / d$. Das Gemisch beider Säuren schmolz bei 260—265° (Zers.).

Dihydrostrychnin-essigsäure: 2 M.M. Strychnin-essigsäureperchlorat in 20 ccm n_{10} -NaOH nahmen mit 60 mg PtO₂ in 2 Std. 55 ccm Wasserstoff auf. Man isolierte das Produkt als Perchlorat: Blättchen und Tafeln des bekannten dihydrierten Salzes vom Schmp. 285°.

Isobenzal-Derivat (Hydrat): Der übliche Ansatz wurde $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht, mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen und essigsauer im Vak.-Kolben eingedampft. Der Rest wurde mit *n*-HClO₄ pulvrig. Man löste in Alkalilauge und fällte vorsichtig wieder mit Säure: Allmählich z. Tl. Drusen

feiner farbloser Nadeln; auch in alkalischer Lösung farblos. Otto-Reaktion blaßblau und rasch vergehend.

Verlust bei 20°/15 mm 8.4 %, bei 105° konstant. Schmp. dann 205—225° (schaumig und verfärbt).

$C_{30}H_{30}O_4N_2 \cdot H_2O \cdot HClO_4$ (600.5). Ber. C 59.95, H 5.5. Gef. C 59.85, H 5.5.

9-Methyl-dihydrostrychnin: 1 M.M. freie Dihydrostrychnin-essigsäure erhitze man wie zuvor zum Schmelzen (Spur Krystalle oben im Rohr!), nahm das gelbe Harz in Chloroform auf, schüttelte mit 5-n. NaOH durch und nach Klären mit 30 ccm $n/_{10}$ -HClO₄. Das abgeschiedene Harz behandelte man in Wasser mit Tierkohle, führte die freigemachten Basen in Chloroform über und zog dieses wieder mit $n/_{10}$ -HClO₄ aus. Die beiden CHCl₃-Lösungen hinterließen verdampft einen krystallinen Rest, der nach Kochen mit Wasser und Tierkohle beim Einengen auf dem Wasserbad mit wenig Säure und langsamem Abkühlen in rhomboedrischen Krystallen kam. Ausb. 100 → 80 mg. Bräunung ab 265°, bei 282° Zers. (Vak.).

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 0.5 %.

$C_{22}H_{26}O_2N_2 \cdot HClO_4$ (450.5). Ber. C 58.6, H 6.0. Gef. C 58.0, H 6.03 (M.).

Die warme wäßr. Lösung des Salzes gab mit Ammoniak Nadeln, die bald in meist quadratische Blättchen übergingen. Vak.-Schmp. 219—221° (ohne Zers.). Die Mischprobe mit dem ebenso schmelzenden und krystallisierenden Dihydrostrychnin ergab eine Erniedrigung auf 185—190°.

Die ursprünglichen HClO₄-sauren Schichten gaben eingengt ein farbloses Harz, das allmählich in Drusen von Prismen erstarrte. Kochen mit Tierkohle und Einengen bei 90° (etwas Säure) lieferten Harztröpfchen, die über Nacht zu Nadelbüscheln wurden: 0.1 → 0.05 g (auch weniger). Sintern von 212° an, harzig bis 225°, 225—227° bräunlicher Schaum.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 3.4 %.

$C_{22}H_{26}O_2N_2 \cdot HClO_4$ (450.5). Ber. C 58.6, H 6.0. Gef. C 57.9, H 5.98 (M.).

Strychnin-acetonitril-(9): 0.35 g *ps*-Strychnin in 2 ccm Eisessig erhitze man mit 2-mal 0.15 g Cyanessigsäure 4 Stdn. auf 100° bis zur Beendigung der CO₂-Abgabe. Abstumpfen der Säure mit *n*-NH₃ gab 0.31 g neutral reagierende Krystalle. Aus 80—90 R.-Tln. absol. Alkohol derbe Prismen vom Vak.-Schmp. 246°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol. Otto-Reaktion positiv. Perchlorat: sehr schwer lösliche rhomboedrische Tafeln. $[\alpha]_D^{20}$: —137.5°/d (2% in CHCl₃).

$C_{23}H_{23}O_2N_3$ (373). Ber. C 74.0, H 6.17. Gef. C 73.99, H 6.32.

Keine Verseifung des Nitrils mit 12-n. HCl (20 Stdn. bei 20°, 1/2 Stde. bei 100°). Kein Ammoniak, Produkt noch unlöslich in *n*-NaOH.

Benzal-Derivat: Eine Lösung von 0.2 g Nitril in 6 ccm warmem Benzol goß man zu der von 0.6 g Benzaldehyd und 0.2 g Natrium in 3 ccm Methanol. Nach 15 Min. Kochen fielen dann mit mehr Methanol 0.17 + 0.04 g gelbliche, flache, rechtwinklige Prismen, die man aus wenig Aceton unter Einengen zu gelben Nadeln vom Vak.-Schmp. 160—180° umlöste. Nach Verlust von 10% bei 100°/15 mm Vak.-Schmp. 180°. Otto-Reaktion positiv. $[\alpha]_D^{20}$: —531°/d (1.7% in CHCl₃).

$C_{30}H_{27}O_2N_3$ (461). Ber. C 78.01, H 5.84. Gef. C 78.2, H 5.97 (M.).

Hydrierung: 1 M.M. Nitril in 20 ccm n_{10} -HCl nahm mit 60 mg PtO_2 in 6 Stdn. 80 statt 72 ccm Wasserstoff auf. 3 ccm n -Acetat bewirkten keine Fällung mehr, $n\text{-NH}_3$ nur eine Trübung, die beim Einengen im Vak.-Kolben zu 2 cg Dihydrostrychnin-acetonitril krystallisierte. Das Filtrat gab mit $n\text{-NaOH}$ und etwas Methanol eine zunächst amorphe Fällung, bald aber 0.3 g farblose, stark basische Nadeln, die man ebenso umfällte. Vak.-Schmp. 221—223°, nach Sintern ab 215°. Getrocknete Base: Vak.-Schmp. 230°. Otto-Reaktion positiv. Leicht löslich in Aceton, Methanol: 9-[β -Aminoäthyl]-dihydrostrychnin.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 12 %. Ber. für $3\text{H}_2\text{O}$ 12.47 %.

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_3$ (379). Ber. C 72.8, H 7.65. Gef. C 72.2, H 7.6 (M.).

Dihydrostrychnin-acetonitril-(9): Ansatz wie zuvor. Abstumpfen der Säure gab 0.3 g Krystalle. Aus Chloroform nach Zugabe von Methanol domatische Prismen; solche und Tafeln auch aus viel absol. Alkohol. Vak.-Schmp. 300—305°. Otto-Reaktion positiv. $[\alpha]_D^{20}$: —15.4°/d (2.2% in CHCl_3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$ (375). Ber. C 73.6, H 6.66. Gef. C 73.4, H 6.7.

Isobenzal-Derivat: Man löste 0.2 g Nitril in 60 ccm heißem absol. Alkohol, dampfte auf 30 ccm ab, gab 0.2 g Natrium und 1 g Aldehyd in 5 ccm zu und kochte in $\frac{1}{2}$ Stde. weiter auf 15 ccm ein. Dann machte man eben kongosauer und brachte im Vak.-Kolben mit Wasser zur Trockne, worauf man mit Ammoniak und Chloroform zerlegte, dessen Rest man in Aceton + wenig Äther aufnahm. Ungelöstes gab noch die Otto-Reaktion, das Lösliche behandelte man in verd. Salzsäure (und etwas Alkohol) mit Tierkohle. Ammoniak fällte dann ein Pulver, das man mit wenig Alkohol von 0° deckte. Aus absol. Alkohol (Tierkohle) kam es in farblosen glänzenden Nadeln und Blättchen vom Vak.-Schmp. 227—229° (ohne Zers.) nach Sintern. Otto-Reaktion negativ. $[\alpha]_D^{20}$: —507°/d (0.6% in Chloroform).

$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_3$ (463). Ber. C 77.75, H 6.26. Gef. C 77.5, H 6.34 (M.).

Brom-*ps*-strychnin (Erich Schöne⁴).

20 M.M. *ps*-Strychnin-hydrochlorid in 60 ccm Eisessig versetzte man nach und nach mit 20 ccm 2- n . Br-HBr-Säure, erwärmte 10 Min. gelinde mit 80 ccm Wasser und fügte 3 ccm Schweflige Säure zu. Dann wurde langsam mit Ammoniak neutralisiert. Aus noch schwach essigsaurer Lösung fielen 7.8 g aus, die mit 50 ccm eiskaltem Methanol behandelt 6.9 g krystallines Pulver zurückließen. Man löste in 80 ccm n_{15} -HCl, kochte mit Tierkohle und fällte heiß: 6.5 g Nadeln (76% d. Th.) vom Vak.-Schmp. 223—225°. Aus Aceton derbe Prismen: 225°. $[\alpha]_D^{20}$: —130°/d (2.3% in CHCl_3).

Verlust bei 100°/Hoch-Vak. 1.85 %.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (429). Ber. C 58.74, H 4.9. Gef. C 58.43, H 4.93.

Hydrochlorid: 6-seitige glänzende Blättchen aus 20 Tln. $n\text{-HCl}$. Vak.-Schmp. 210—220° (Zers.).

Pikrat: Aus Aceton verästelte Prismen. Vak.-Schmp. 235° (Zers.).

Methyläther: 0.6 g Base in 25 ccm Methanol heiß gelöst. In der Kälte 0.5 g glänzende 6-seitige Tafeln vom Vak.-Schmp. 195—197°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (443). Ber. OCH_3 7.0. Gef. OCH_3 6.4.