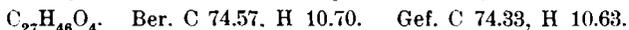
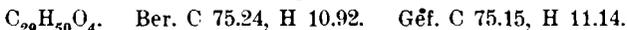


ein farbloses Öl, das in wenig Essigester gelöst wurde. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels bildete sich ein Krystallinat, das mit Benzin gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Schmp. 248—251° (nach Kofler).



Dimethylester: Aus 100 mg des Rohproduktes der Dihydro-Dielssäure mit Diazomethan. Derbe Prismen, Schmp. 123—124°.



### 73. Hermann Leuchs, Elisabeth Tuschen und Margarete Mengelberg: Bruzon oder Diamid-brucin und Strychnon; ihre Darstellung und Umsetzungen. (Über Strychnos-Alkaloide, 120. Mittel.)

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

(Eingegangen am 9. Mai 1944.)

Ogleich bei der geringen Basizität des *ps*-Brucins (9-Oxy-brucins) kaum die Bildung eines *N*-Oxyds durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd zu erwarten war, haben wir doch diese Umsetzung versucht. Reaktion trat in der Tat selbst in stark saurer Lösung ein, mit Vorteil aber in schwach essigsaurer. Aus dieser fielen in der Hitze bald Krystalle, die zu 40—50% zu gewinnen waren. Da sie in verd. Säuren und Alkalien unlöslich waren, mußte das b-N-Atom in eine Säureamidgruppe einbezogen sein. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$  eines sog. Bruzons (Diamid-brucins), so daß keine Oxydation von  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2$  eingetreten war, sondern nur eine Dehydrierung. Jene Formel ist ganz analog der des Strychnons  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ , das in beachtlicher Menge bei der Sauerstoff-Oxydation des Strychnins in Gegenwart von Kupferkomplexen neben *ps*-Strychnin isoliert<sup>1)</sup> worden war. Die Analogie ergab sich auch bei der Drehung; während das Strychnon  $\alpha$ : —667°/d in Chloroform zeigte, hatte der neue Stoff  $\alpha$ : —585°/d, also fast die gleiche Molekular-Drehung. Er unterscheidet sich darin von einem schon beschriebenen Bruzon<sup>2)</sup>, das ähnlich wie das Strychnon, aber nur in geringer Menge gewonnen wurde. Dieser Stoff hatte  $\alpha$ : —22.8°/d. Eine gewisse Unsicherheit seiner Formel liegt darin, daß seine Verbrennung stets um 0.8% C zu wenig ergeben hatte.

Daß sich das Strychnon bei der Oxydation mit  $\text{O}_2$ -Gas auch auf dem Wege über das *ps*-Strychnin gebildet hat, ist möglich. Mit Wasserstoffperoxyd entstanden allerdings aus diesem nur geringe Mengen Strychnon bei starker Verharzung.

Dieser Übergang und der offenbar ganz gleiche des *ps*-Brucins in Bruzon erfordern eine Erörterung der strukturellen Grundlagen der *ps*-Basen.

Für das *ps*-Strychnin ist von R. K. Blount und R. Robinson<sup>3)</sup> die Bindung des Hydroxyls in der Gruppe  $\text{C}_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} : (\text{CH}_2)_2$  angenommen worden, weil sie durch Kaliumferricyanid keine Dehydrierung zu einem Amid entsprechend  $\text{C}_2 : \text{CH} \cdot \text{N} : (\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{OH}) \rightarrow \text{C}_2 : \text{CH} \cdot \text{N} : (\text{CH}_2)_2 \text{CO}$  er-

<sup>1)</sup> B. 73, 734 [1940].

<sup>2)</sup> B. 73, 887 [1940].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 2308.

zielen konnten. Auch wir vermochten das Dihydro-*ps*-strychnin weder durch Chromsäure noch durch Permanganat zu dehydrieren<sup>4)</sup>. Wäre aber der durch Wasserstoffperoxyd bewirkte Übergang in das Diamid-strychnin bekannt gewesen, und der gleichfalls in dieser Arbeit beschriebene des Dihydro-*ps*-strychnins in Dihydrostrychnon, so hätte für diese *ps*-Basen die Teilformel  $C_2 : CH.N : (CH_2)CH(OH)$  als gesichert gegolten. Noch viel mehr mußte dies beim *ps*-Brucein und dessen Dihydro-Derivat der Fall sein, die die Diamide viel glatter liefern.

Nun beruhen alle Deutungen der zahlreichen Umwandlungen der *ps*-Basen auf der alten Formulierung mit gleichsam tertiär gebundenem Hydroxyl, die man deshalb nur ungern verlassen würde. Man müßte aber dann folgendes annehmen: Das Wasserstoffperoxyd sollte, vielleicht über ein Aminoxyd  $C_2 : C(OH).N : (O)CH_2.C$ , die Anordnung  $C_2 : C(OH).N.CH(OH).C$  hervorbringen, in der sich dann disproportionierend H und OH zu  $C_2 : \underline{CH.N.C(OH)_2}.C$  austauschen, so daß  $C_2 : CH.N.CO.C$  entsteht.

Bei verschiedenen Reaktionen der *ps*-Basen ist übrigens die Frage, ob gleichsam tertiäres oder sekundäres Hydroxyl vorhanden ist, ohne Bedeutung, etwa für die Bildung von Äthern  $C(OR).N$ , von Benzal- und Isobenzal-Derivaten, für die Reduktion mittels Zinkstaubs zu OH-freien Basen, für die katalytische zu Dihydro-*ps*-basen; anders ist es bei der *N*-Methylierung oder der *N*-Acetylierung, wobei entweder Ketone oder Aldehyde entstehen sollten. Indes hat sich keine dieser Funktionen nachweisen lassen.

Das Bruzon gab folgende Reaktionen: Es zeigte sich beständig gegen heiße Schweflige Säure; dadurch wird das Vorliegen eines Aminoxyds ausgeschlossen. Als Lactam erwies es sich durch die Spaltung mittels 12-*n*. Salzsäure zu dem Salz eines Hydrats, das aus heißem Wasser frei als  $C_{23}H_{26}O_6N_2$  krystallisierte. Es gelang nicht, dieses Hydrat durch Methanol zu verestern, vielmehr entstand ein neutraler, HCl-freier Stoff  $C_{24}H_{28}O_6N_2$ , in dem sich offenbar 1 Mol.  $CH_3.OH$  an die C:C-Bindung des Bruzons unter Rückbildung des Lactams, wohl auf dem Wege über den Ester, angelagert hatte. Das gleiche Produkt — Methoxy-dihydrobruzon — lieferte Bruzon beim Übergießen mit warmer Methylat-Lösung. Starke Salzsäure verwandelte es in Bruzon-hydrat-Salz. Beide Reaktionen sprechen für eine dem Brucein selbst fehlende Aktivierung der C:C-Bindung des Bruzons, die durch die Formulierung  $N.CO.C : CH.CH_2.O$  gegeben ist. Eine ähnliche Anlagerung an den Crotonaldehyd mittels HCl in Methanol unter Acetalisierung ist vor kurzem von G. Meier beschrieben worden<sup>5)</sup>. Mit obiger Gruppe erscheint das Bruzon als Vorstufe der Oxydation des Bruceins zur Bruceinon- und Dihydrobruceinonsäure. Indes konnte aus Bruzon mit Permanganat keine dieser Säuren erhalten werden. Bei ihrer Entstehung wird demnach zuerst die C:C-Bindung anoxydiert werden.

Mit 8-*n*.  $HNO_3$  gab Bruzon bei 0° zwar eine rote Lösung, aber aus ihr fiel alsbald nur ein amorpher gelber Chinon-Stoff, den man aus Essigsäure mit Schwefliger und Perchlorsäure krystallisiert erhielt:  $C_{21}H_{21}O_7N_3 + \frac{1}{2}HClO_4$ , ebenso wie das aus dem Salz durch einfaches Erwärmen mit Wasser ge-

<sup>4)</sup> B. 70, 1703, 1704 [1937].

<sup>5)</sup> B. 76, 1016 [1943].

wonnene freie Hydrochinon  $C_{21}H_{21}O_7N_3$ . Da es ein Salz bildete, muß es ein Hydrat, also eine Aminosäure, wohl mit geöffneter b-Amidgruppe, sein. Dann kann aber, auch wegen des Mehrs von 2 H-Atomen, nur ein Nitroso-Rest in das ursprüngliche o-Chinon eingetreten sein, und zwar an ein C-Atom des Chinons (kaum in (a) N.CO.CH<sub>2</sub>), denn als b-:N.NO würde er die Salzbildung verhindern. Auffallend ist, daß hier zum ersten Mal als Folgereaktion der Chinon-Bildung eine Nitrosierung beobachtet wird, während sonst alle Chinone der Brucin-Reihe allerdings gegen 40—50° nitriert wurden. Es scheint nicht so zu sein, daß auch in diesen Fällen, etwa beim Kakothelin, zunächst Nitrosierung erfolgt, und erst nachher Oxydation von -NO zu -NO<sub>2</sub>.

Als andersartige Bildung des Bruzons sei noch die aus dem Brucin-nitril erwähnt, das selbst aus *ps*-Brucin und Blausäure entsteht. Durch lange dauernde Einwirkung von viel Wasserstoffperoxyd lieferte jenes 10—20% Bruzon. Dabei ist wohl eine Umkehrung der Synthese des Nitrils unter Abhydrolyse von Blausäure anzunehmen.

Ebenso entstand das Dihydrobruzon  $C_{23}H_{26}O_5N_2$  durch Peroxyd aus dem Dihydrobrucin-nitril. Zu 45% wurde es aus Dihydro-*ps*-brucin mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhalten; es zeigte in Chloroform  $\alpha$ : -252°/d, wurde durch Schweflige Säure nicht verändert, aber durch 12-n.HCl zu einem Hydrat aufgespalten, das aber nicht in definierter Form erhalten wurde.

Strychnon und Dihydrostrychnon gingen aus den entsprechenden *ps*-Basen mittels Peroxyds nur in präparativ nicht verwertbaren Mengen neben viel Harz hervor. Dies spricht dafür, daß die Reaktion nicht nach dem einfachsten Schema verläuft.

Die Aufspaltung des Strychnons zu der Aminosäure  $C_{21}H_{22}O_4N_2$  ist schon früher<sup>6)</sup> beschrieben. Auch hier führte der Versuch der Veresterung unter Rückbildung der b-Amidgruppe (über den Ester?) zur Anlagerung von Alkohol an die C:C-Bindung. Es wurden so die beiden neutralen Stoffe Methoxy- und Äthoxy-dihydrostrychnon gewonnen. Beide erhielt man auch aus Strychnon durch kurze Einwirkung von warmer Methylat- bzw. Äthylat-Lösung.

12-n.HCl spaltete den angelagerten Alkohol wieder ab und lieferte das Salz des Strychnon-hydrats: Nachweis bei dem Methoxy-Derivat. Auch beim Strychnon versagte die Oxydation mit Permanganat zur Strychninonsäure.

Die früher angegebene Drehung<sup>6)</sup> des Dihydrostrychnons (-365°/d) war nicht im Einklang mit der nun für das Dihydrobruzon gefundenen; sie war wohl mit einem noch Strychnon ( $\alpha$ : -667°/d) enthaltenden Rohprodukt ermittelt worden. In der Tat wurde nun bei einem durch Peroxyd gewonnenen Präparat  $\alpha$ : -245°/d gefunden, während ein durch weitergehende Hydrierung (> 2 H) von Strychnon erhaltenes und umkristallisiertes Dihydro-Derivat  $\alpha$ : -251°/d zeigte.

#### Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung von *ps*-Brucin zu Bruzon: 0.82 g Base löste man in 20 ccm gewöhnl. Wasserstoffperoxyd und 1 ccm 50-proz. Essigsäure und erhitzte  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 75—80°, wobei nach baldiger Bräunung Krystal-

<sup>6)</sup> B. 73, 731 u. 735 [1940].

lisation eintrat: 0.34 g bei 0°. Wiederholtes Erhitzen mit 10 ccm frischem Peroxyd und Ausziehen der mit 5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzten Lösung mit Chloroform lieferten noch 0.07 g. Man löste das Produkt aus 400 Tln. Wasser von 100° zu spitz rhombischen Blättchen, Tafeln und Rhomboedern um. Von 180—187° Harzigwerden. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig; aus diesem beim Verdünnen rechtwinklige Tafeln und domatische Krystalle. Aus 10—12 R.-Tln. heißem Methanol lange Prismen: Harzig von 175—185°. *n*-NaOH oder *n*-HCl löst nicht.

Verlust bei 95°/15 mm: 10.6% (Präp. aus Methanol). Ber. für 1.5 CH<sub>4</sub>O 10.5%.

Verlust bei 20—100°/15 mm: 13.9% (Präp. aus Wasser). Ber. für 4 H<sub>2</sub>O 15.0%.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (408). Ber. C 67.65, H 5.88. Gef. C 67.2, H 5.95.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: —595°/d (I), —585°/d (2°/o in CHCl<sub>3</sub>) (II).

Beim Kochen mit *n*-NaOH entstand eine gelbe Lösung, die mit Essigsäure blaugrün wurde. Heiße Schweflige Säure veränderte den Stoff nicht.

**Bruzon-hydrat:** Man löste 0.2 g Diamid bei 20° in 2 ccm 12-n. HCl. Nach 1 Stde. erschienen kleine Prismen, die man nach 3 Stdn. unter Zugabe von 4 ccm *n*-HCl bei 0° absaugte: 0.18 g. Dieses Hydrochlorid verlor beim Umlösen aus viel heißem Wasser die Mineralsäure: Okta- und Polyeder, die im Vak. von 195—220° harzig wurden, bei 225° eine schaumige, dann klare Schmelze bildeten. Löslich in Chloroform, Aceton, aus absol. Alkohol derbe Prismen: Bei 200—216° harzig. Löslich in *n*-NH<sub>3</sub>. Das Perchlorat — nur aus starker Säure — fiel in Nadeln.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: —3.95° × 200/1.79 × d = —441°/d (CHCl<sub>3</sub>).

Verlust bei 20°—100°/15 mm: 13.7%.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (426). Ber. C 64.79, H 6.1. Gef. C 64.6, H 6.35.

Das Filtrat vom Hydrochlorid gab mit Ammoniak eine blaue Lösung, der Chloroform den Farbstoff nicht entzog. Erhitzen mit Acetanhydrid verwandelte das Hydrat in Bruzon zurück.

**Versuch der Veresterung:** 0.2 g Hydratsalz kochte man ¼ Stde. mit 6 ccm 10-proz. Methanol-Salzsäure, dunstete im Exsiccator ein und krystallisierte den bräunlichen Rest aus viel Methanol (Tierkohle) zu neutralen chlorfreien derben Prismen und Tafeln um, die bei 173° unter Aufschäumen schmolzen (Linström-Block).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (440). Ber. 3 OCH<sub>3</sub> 21.14. Gef. OCH<sub>3</sub> 22.7.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: —312°/d (2°/o in CHCl<sub>3</sub>).

Es lag also der weiterhin beschriebene Stoff vor.

**Methoxy-dihydrobruzon:** 0.25 g Bruzon (bei 100° getr.) übergoß man mit warmer Methylat-Lösung (0.15 g Na in 5 ccm). Es entstand eine gelbe, dann grünblaue Mischung und ein gelblicher Niederschlag, den man nach 10 Min. bei 0° absaugte: 0.23 g vom Vak.-Schmp. 190° (Gas-Entw.). Man löste aus 150 R.-Tln. Methanol (Tierkohle) unter Einengen um: 0.21 g farblose, derbe Prismen, Tafeln und Quader, Schmp. wie zuvor. Neutral; in *n*-NH<sub>3</sub> oder *n*-NaOH nicht löslich.

Verlust bei 95°/15 mm: 1 bzw. 4.4%.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (440). Ber. 3 OCH<sub>3</sub> 21.14. Gef. OCH<sub>3</sub> 21.2.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: —2.27° × 200/1.45 × d = —313.1°/d (CHCl<sub>3</sub>).

Aus 10 Tln. 12-*n*.HCl fielen nach 20 Stdn. bei 15° Nadeln. Abgesaugt nach Zugabe von 10 Tln. Wasser bei 0°: 90%. Aus heißem Wasser kamen die Formen des chlorfreien Bruzon-hydrats. Löslich in *n*-NH<sub>3</sub>. Das Äthoxydihydrobruzon erhielt man weder durch die „Veresterung“ des Bruzon-hydrats noch durch die kurze Einwirkung von Natriumäthylat auf Bruzon in definierter Form, man isolierte nur braune Harze.

Bruzon und Salpetersäure: 0.8 g kryst. Bruzon übergoß man bei —5° mit 4 ccm 8-*n*.HNO<sub>3</sub>. Wenn nicht alsbald eine tiefrote Mischung entstand, fügte man 1 cg Natriumnitrit hinzu. Es schied sich schnell ein gelber amorpher Stoff ab. Nach 1/2 Stde. gab man 4 ccm Wasser zu, ließ noch 1/2 Stde. bei 0° stehen und saugte ab: 0.8 g rotgelbes Pulver. Man erwärmte es mit 6 ccm 50-proz. Essigsäure und 3 ccm Schwefliger Säure, gab dann 3 ccm 2-*n*.HClO<sub>4</sub> zu und filtrierte das ungelöste gelbe Salz in der Kälte ab. Man löste es nun völlig in Essigsäure mit wenig Schwefeldioxyd und versetzte warm mit 1/2 Vol. Perchlorsäure. Es kamen dunkelgelbe wollige Nadeln: 33—50%. Mit Schwefliger Säure keine Violett-Färbung.

Verlust bei 20°/15 mm (und 100°): 7.4, 7.0%. Ber. für 1 H<sub>2</sub>O 7.0%.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> · 1/2 HClO<sub>4</sub> (477.25). Ber. C 52.8, H 4.5, N 8.8. Gef. C 52.4, H 4.9, N 8.0.

0.35 g Salz erwärmte man mit 10 ccm Wasser; dabei gingen die Nadeln in kleine gelbe Würfel oder derbe Prismen über, während die Flüssigkeit kongosauer reagierte. Man saugte ab (0.25 g) und deckte mit kaltem Wasser. Der Stoff war HClO<sub>4</sub>-frei.

Verlust bei 20°/15 mm (und 100°): 2.0, 1.9%. Ber. für 1/2 H<sub>2</sub>O 2.07%.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (427). Ber. C 59.02, H 4.92, N 9.83. Gef. C 58.73, 58.5, H 5.4, 5.3, N 9.13.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (429). Ber. C 58.77, H 5.35, N 9.8.

Bruzon und KMnO<sub>4</sub>: Das in Äceton gelöste Diamid verbrauchte bei 0° schnell 6 Äquiv. KMnO<sub>4</sub>. Die Aufarbeitung ergab keine krystallisierten Produkte, insbesondere keine Dihydro-brucinon- oder Brucinonsäure.

Bruzon aus Brucin-nitril: 1 g Nitril schlämmte man in 180 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd auf und erhitze unter Rühren 14 Stdn. auf dem Wasserbad. Aus der entstandenen gelben Lösung fielen in der Kälte 0.1—0.2 g Rhomben des Bruzons. Das Filtrat gab an Chloroform nur noch wenig davon und etwas Nitril ab. Die übrigen Produkte — in Wasser leicht löslich — blieben amorph.

Dihydrobruzon: 0.82 g Dihydro-*ps*-brucin übergoß man mit 20 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd, gab 1 ccm 50-proz. Essigsäure zu und erhitze 1/2 Stde. auf 70—80°. Die bräunliche Lösung schied beim Erkalten ein Harz ab, das beim Reiben und bei 0° krystallin wurde: 0.37 g oder 45% mit wenig aus dem Filtrat. Das Produkt wurde beim Kochen mit 100 Tln. Wasser zuerst harzig, löste sich dann aber völlig und kam in der Kälte in denselben Formen wie das nichthydrierte Diamid. Schmelzen zu Harz von 85—95°, bei 100° Dampf. dann blasige Masse, klar gegen 200°. Wasserfrei wird es harzig von 175—185° (Vak.). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Äceton, warmem absol. Alkohol, daraus bei 0° amorph fallend, ziemlich löslich in warmem Benzol: Fällt amorph. *n*-HCl oder *n*-NaOH nimmt nicht auf.

Verlust bei 20°/15 mm (und 100°): 14.25, 14.3%. Ber. für 4H<sub>2</sub>O 14.9.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (410). Ber. C 67.32, H 6.34. Gef. C 67.33, H 6.7.

[α]<sub>D</sub><sup>19</sup>: -3.86° × 200/3.07 × d = -251.5°/d (I) -253°/d (II) (CHCl<sub>3</sub>).

Heiße Schweflige Säure verändert den Stoff nicht. Nur starke Salpetersäure gibt bei 0° eine rote Lösung und bald einen gelben Niederschlag. 10 Tle. 12-*n*.HCl spalten bei 15° zum Hydrat auf, dessen Salz aber nicht ausfällt, auch beim Eindunsten nicht krystallisiert. In *n*-NH<sub>3</sub> löslich; mit HClO<sub>4</sub> amorpher Niederschlag, keiner mit *n*-Acetat.

Dihydrobruzon entstand auch, als 1 M. M. Dihydrobrucin-nitril in 8 ccm Eisessig mit 15 ccm Wasserstoffperoxyd 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Ausziehen mit Chloroform nach Neutralisieren lieferte 60 mg Ausbeute. Nitril war nicht mehr vorhanden.

Dehydrierung von *ps*-Strychnin: 1 M. M. Base in 10 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzte man mit 5 ccm *n*/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0.5 ccm *n*-Essigsäure und erhitzte 1/2 Stde. auf 70—80°. Es entstand ein braunes Harz, das bei der Trennung mit 5-*n*.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Chloroform z. Tl. in beiden ungelöst blieb. Den Chloroform-Rest kochte man in Benzol — ungelöst braune Flocken — mit Tierkohle und engte ein: 0.08—0.1 g feine wollige Nadeln des Strychnons, die >30% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> enthielten.

Methoxy-dihydrostrychnon: 0.2 g Strychnon kochte man mit 5 ccm Methanol und fügte 2 ccm Methylat-Lösung aus 0.15 g Na zu. Die Flüssigkeit wurde grün, dann blaugrün und grüngelb. Dabei schied sie 0.12 g fast farblose Krystalle ab, die man aus viel Methylalkohol zu kurzen derben Prismen und Täfelchen umlöste: 9 cg vom Vak.-Schmp. 300—306° (Zers.). Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in *n*-HCl und *n*-NaOH.

Kein Verlust bei 100°/Hoch-Vak.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (380). Ber. C 69.47, H 6.32, OCH<sub>3</sub> 8.15. Gef. C 69.1, H 6.38, OCH<sub>3</sub> 8.1.

[α]<sub>D</sub><sup>19</sup>: -1.42° × 200/0.677 × d = -418°/d (CHCl<sub>3</sub>).

Eine bessere Ausbeute (0.2 g) erhielt man durch einfaches Mischen von 0.2 g Strychnon mit 4 ccm heißer Methylat-Lösung aus 0.15 g Na.

Der Stoff gab in 12-*n*.HCl aufgenommen, was nicht so leicht erfolgt, nach einiger Zeit Nadeln eines Chlorids, die aus heißem Wasser die polyedrischen Formen des freien Strychnon-hydrats abschieden. Dessen Schmp. und CH<sub>3</sub>O-frei.

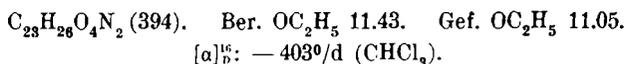
0.2 g Strychnon-hydrat kochte man mit 5 ccm 8-proz. Methanol-Salzsäure 1/2 Stde. und dunstete zu chlorfreien Prismen ein. Man löste sie aus viel Methanol (Tierkohle) zu neutral reagierenden derben Prismen um. Vak.-Schmp. 304—307° (Zers.), Mischprobe mit Methoxy-dihydrostrychnon. Unlöslich in *n*-NH<sub>3</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (380). Ber. OCH<sub>3</sub> 8.15%. Gef. OCH<sub>3</sub> 8.3.

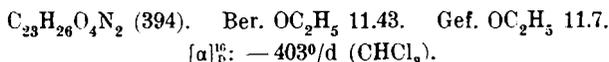
[α]<sub>D</sub><sup>19</sup>: -417°/d (0.8% in CHCl<sub>3</sub>).

Äthoxy-dihydrostrychnon: 0.2 g wasserfreies Strychnon übergieß man mit 4 ccm warmer Äthylat-Lösung aus 0.2 g Natrium. Grüngelb-Färbung und Abscheidung von Krystallen. Man saugte nach 5 Min. bei 0° ab und deckte mit absol. Alkohol und Wasser: 0.2 g. Aus viel absol.

Alkohol farblose Quadrat-Tafeln und rechtwinklige Prismen: 0.16 g. Vak.-Schmp. 296—308° (Zers.).



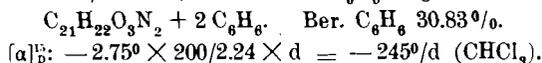
0.2 g Strychnon-hydrat kochte man mit 6 ccm 10-proz. salzsaurem absol. Alkohol 10 Min. und dunstete im Exsiccator ein. Beim Anreiben mit absol. Alkohol Krystalle. Aus viel davon chlorfreie, derbe neutrale, in *n*-NH<sub>3</sub> unlösliche Prismen. Vak.-Schmp. 296—307° (Zers.). Mischprobe.



Oxydation des Strychnons: 0.7 g Diamid in 150 ccm Aceton verbrauchten bei 0° langsam 6 Äquiv. KMnO<sub>4</sub>. Die MnO<sub>2</sub>-Abscheidung erfolgte kolloidal. Die sauren Produkte blieben amorph.

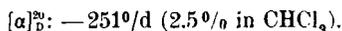
Dehydrierung von Dihydro-*ps*-strychnin: 1 M.M. in 10 ccm Wasserstoffperoxyd aufgeschlämmte Base versetzte man mit 1 ccm 9-*n*-Essigsäure und erhitzte 1 Stde. auf 70—80°. Die Erscheinungen waren wie beim *ps*-Strychnin, auch bei der analogen Aufarbeitung. Man gewann aus Benzol 0.1 g wollige Nadeln.

Verlust bei 10°—135°/15 mm (aus 40 R.Tln. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> umgelöstes Präp.) 31.15%.



Zum Vergleich wurde die Hydrierung des Strychnons<sup>6)</sup> wiederholt: 1.6 M.M. in 10 ccm 50-proz. Essigsäure hatten bis zum Abbruch mit 60 mg PtO<sub>2</sub> 54 ccm H<sub>2</sub> statt 38 aufgenommen.

Die aus 15 ccm Benzol erhaltene erste Krystallisation (0.43 g vom Schmp. 135—155°) verlor bei 20°—135°/15 mm > 30% und hatte  $[\alpha]_D^{20}: -238^\circ/\text{d} \text{ (CHCl}_3\text{)}$ . Man löste sie mit der zweiten (0.07 g) aus Benzol um:



## 74. Hermann Richtzenhain: Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins, II. Mittel.: Die Dehydrierung des 5-Methyl-pyrogallol-1.3-dimethyläthers.

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. Mai 1944.)

Vor kurzem berichteten K. Freudenberg und H. Richtzenhain<sup>1)</sup>, daß bei der enzymatischen Dehydrierung verschiedener Verbindungen aus der Guajacol- und Syringareihe unter teilweiser Verätherung der

<sup>1)</sup> B. 76, 997 [1943].