

PETER ROSENMUND und HANS FRANKE

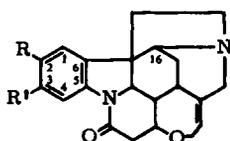
 α -Colubrin aus Strychnin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Februar 1964)

2-Acetamino-strychnin wird in 3-Stellung nitriert, das so erhältliche 3-Nitro-2-amino-strychnin zu 3-Nitro-strychnin reduktiv verkocht. 3-Nitro-strychnin wird über 3-Amino-strychnin und 3-Hydroxy-strychnin in α -Colubrin übergeführt.

Eine frühere Mitteilung betraf die Darstellung von β -Colubrin aus Strychnin¹⁾. Die Einführung einer Methoxylgruppe in die 2-Stellung des Strychnins bereitete insofern keine Schwierigkeiten, als die Substitution in 2-Stellung die Regel ist und das Ausgangsmaterial in Form des 2-Nitro- und 2-Amino-strychnins bereits bekannt war²⁾.



I: R = NH-CO-CH ₃ , R' = H	
II: R = NH ₂ , R' = NO ₂	
III: R = Br, R' = NO ₂	
IV: R = H, R' = NO ₂	
V: R = H, R' = OH	
VI: R = H, R' = OCH ₃	

Anders liegen die Verhältnisse beim α -Colubrin. Eine direkte Einführung eines Substituenten in die 3-Stellung ohne Blockierung der bevorzugten 2-Stellung ist nicht möglich; aber auch wenn man die 2-Stellung besetzt, hängt es von dem dort befindlichen Substituenten ab, welchen Platz der nachfolgende einnimmt. So glaubte man bis vor kurzem³⁾, das Nitrierungsprodukt des 2-Brom-strychnins trüge die Nitrogruppe in 3-Stellung. Wir konnten nachweisen, daß diese Annahme unzutreffend ist⁴⁾: die Substitution gehorcht vielmehr dem *o.p.*-dirigierenden Einfluß der Lactamstickstoffgruppe, die Nitrogruppe befindet sich in 4-Stellung.

Um nun trotzdem eine Besetzung der 3-Stellung zu erzielen, versuchten wir, diese uns störende Wirkung des Lactamstickstoffs durch einen geeigneten Gegesubstituenten in 2-Stellung unwirksam zu machen. Hierbei bietet sich anstelle des Br die stärker *o.p.*-dirigierende Acetaminogruppe an, welche relativ wenig Platz beansprucht und einen neu hinzutretenden Substituenten in Stellung 1 oder 3 lenken wird. Zudem kann sie nach Erfüllung ihrer Aufgabe verseift und leicht durch reduktive Verkochung ihres Diazoniumsalzes eliminiert werden.

Die Frage, welche von den möglichen Stellungen 1, 3 oder 4 beispielsweise durch einen Nitrierungsvorgang substituiert werden, ist auf Grund folgender Überlegungen

1) P. ROSENMUND, Chem. Ber. **95**, 2639 [1962].

2) H.-G. BOIT und H. EGLER, Chem. Ber. **88**, 247 [1955].

3) H.-G. BOIT, Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1960, S. 604, Akademie Verlag, Berlin 1961.

4) P. ROSENMUND und H. FRANKE, Chem. Ber. **96**, 1741 [1963].

mit einiger Sicherheit zu entscheiden. Die Stellungen 1 und 4 sind durch das H-Atom an C-16 bzw. durch die in ihrer Stellung fixierte Lactamcarbonylgruppe sterisch behindert. Da die Lactamgruppe an C-5 und die Acetaminogruppe an C-2 etwa gleichstarken dirigierenden Einfluß haben, wird die 3-Stellung bei der Zweitsubstitution den Vorzug haben.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß diese Annahmen in der Tat zutreffen; die Synthese des 3-Nitro-strychnins gelingt ohne die Bildung von Isomeren nach folgendem Schema: Aus 2-Acetamino-strychnin (I), in quantitativer Ausbeute durch kurzes Aufkochen von 2-Amino-strychnin^{5, 6)} in Acetanhydrid/Pyridin erhältlich⁷⁾, gewannen wir in verdünnter Salpetersäure zunächst das Nitrat. Dieses wurde dann nach unserer schon beim Strychnin und 2-Brom-strychnin mit Erfolg angewendeten Methode^{4, 5)}, mittels konz. Schwefelsäure/Wasser (Vol.-Verh. 7 : 3) zur entsprechenden Nitroverbindung umgelagert. (Konz. Schwefelsäure allein führt zur Verharzung.) Die Nitrierung von I benötigt auffallend lange Zeit (2–3 Tage); die vom Strychnin oder 2-Brom-strychnin her gewohnte Nitrierdauer (1–3 Stdn.) ergab nur Spuren umgesetzten Materials. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsansatz wird die nitrierte Rohbase mit Ammoniak gefällt und ohne weitere Reinigung mit $2n$ H₂SO₄ hydrolysiert, wobei dann das 3-Nitro-2-amino-strychnin (II) als saures Sulfat in leuchtend roten Nadeln erhalten wird.

Die Konstitution dieser Schlüsselsubstanz unserer Synthese beweist das Protonenresonanzspektrum (Abbild. 1). Hierzu wurde die 2-ständige Aminogruppe in einer Sandmeyer-Reaktion zum neuen 2-Brom-3-nitro-strychnin (III) umgesetzt, das keinerlei Ähnlichkeit mit 2-Brom-4-nitro-strychnin zeigt. Die beiden am Aromaten verbliebenen Protonen in III koppeln nicht miteinander, wie sie es tun würden, wenn sie in *o*- oder *m*-Stellung zueinander stünden⁴⁾; mithin sitzen sie in *p*-Stellung in den Positionen 1 und 4, außerdem zeigt das aufgenommene Spektrum Analogien mit dem von 5-Brom-4-nitro-2-acetamino-toluol. Als Vergleich ist das Spektrum des 5-Brom-3-nitro-2-acetamino-toluols mit angeführt. Ferner cyclisiert 2-Brom-3-nitro-strychninsäure beim Erwärmen mit Mineralsäuren sofort, woraus hervorgeht, daß die Nitrogruppe nicht in Stellung 4 sitzen kann.

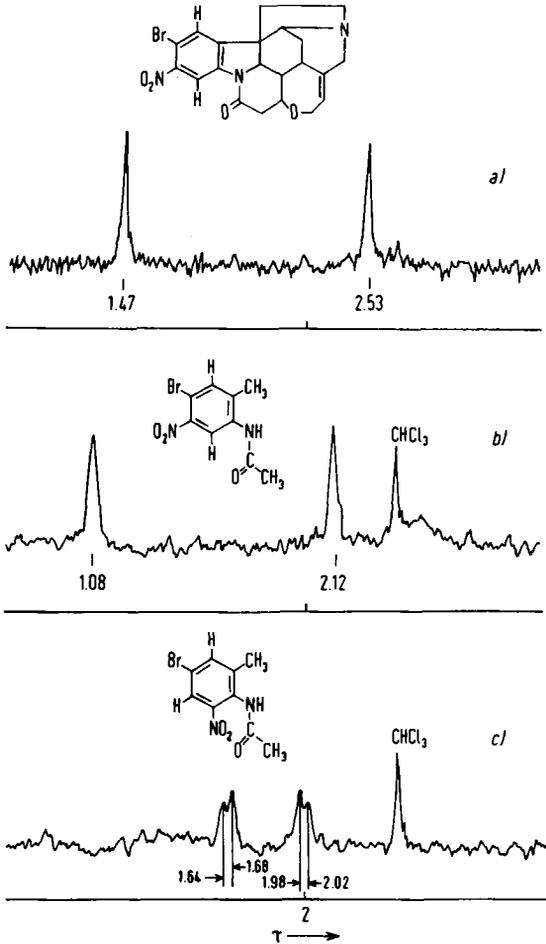
Durch reduktive Verkochung des 3-Nitro-2-diazo-strychnins gelangten wir in guter Ausbeute zum 3-Nitro-strychnin (IV), dessen Eigenschaften an 2-Nitro-strychnin erinnern. Es läßt sich mit Sn/HCl (oder durch Hydrieren mit Raney-Nickel in methanolischer Lösung, der etwas Eisessig zugesetzt ist) zu 3-Amino-strychnin reduzieren, einer in allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslichen Verbindung, deren Salze ebenfalls merklich weniger löslich sind als die des 2-Amino-strychnins.

⁵⁾ P. ROSENMUND, Chem. Ber. **94**, 3342 [1961].

⁶⁾ W. E. LOEBISCH und P. SCHOOP, Mh. Chem. **6**, 844 [1885]; H. LEUCHS und F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2178 [1929].

⁷⁾ Diese Art der Acylierung ist vorteilhafter, als wenn ohne Zusatz⁸⁾ oder mit Na-Acetat²⁾ gearbeitet wird.

⁸⁾ W. E. LOEBISCH und P. SCHOOP, Mh. Chem. **7**, 77 [1886]; H.-G. BOIT und H. EGLER, Chem. Ber. **88**, 247 [1955].

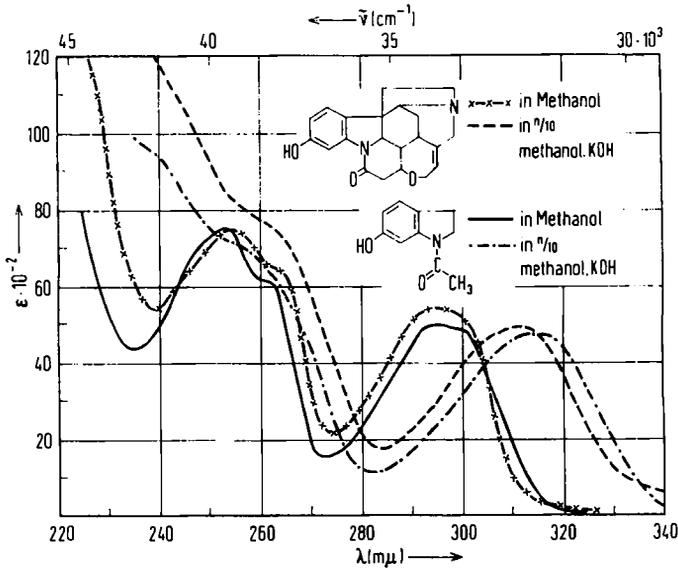


Abbild. 1. Protonenresonanzspektren von a) 2-Brom-3-nitro-strychnin (III), b) 5-Brom-4-nitro-2-acetamino-toluol und c) 5-Brom-3-nitro-2-acetamino-toluol in Deuteriochloroform, Standard Tetramethylsilan

Die α -Colubrinsynthese folgt nunmehr der Darstellung des β -Colubrins aus 2-Amino-strychnin. Das recht schwer lösliche 3-Diazo-strychninsulfat wird in schwefelsaurer Lösung schneller und glatter zum entsprechenden 3-Hydroxy-strychnin (V) verkocht, als dies beim 2-Diazo-strychnin der Fall war. Der saure, tiefrotbraun gefärbte Verkochungsansatz scheidet beim Neutralisieren auf pH 8 unter Farbumschlag nach Tiefgrün direkt das Phenol in Form eines orangefarbenen Kristallpulvers aus, das sich gut über sein Hydrogenchlorid weiter reinigen läßt. Hierbei wird die sehr umständliche und zeitraubende chromatographische Abtrennung von Begleit-substanzen vermieden. An dieser Verbindung ist bemerkenswert, daß sie sich im Gegensatz zu 2-Hydroxy-strychnin in Laugen nur schlecht löst und mit Pauli-Regenz erst nach vielstündiger Einwirkungszeit zu dem typischen Azofarbstoff reagiert.

Dagegen zeigt die UV-Absorption (Abbild. 2) die für Phenole charakteristische Rotverschiebung bei Zusatz von Natronlauge. Dieses Spektrum stimmt weitgehend mit dem Spektrum des von uns zum Vergleich bereiteten 6-Hydroxy-1-acetyl-indolins⁹⁾ überein.

Der Weg zur Darstellung des 6-Hydroxy-1-acetyl-indolins wurde von J. v. BRAUN¹⁰⁾ vorgezeichnet, das Ausgangsmaterial in Form von 6-Nitro-indolin von TETSURO KINOSHITA¹¹⁾ und A. P. TERENT'EV¹²⁾ zugänglich gemacht. Das Spektrum des 6-Methoxy-1-acetyl-indolins, von TH. WIELAND¹³⁾ veröffentlicht, stimmt mit dem des 6-Hydroxy-1-acetyl-indolins überein.



Abbild. 2. UV-Spektren von 3-Hydroxy-strychnin (V) $\times - \times -$ in Methanol und $---$ in $n/_{10}$ methanol. KOH sowie von 6-Hydroxy-1-acetyl-indolin $—$ in Methanol und $-\cdot-\cdot-$ in $n/_{10}$ methanol. KOH

Behandelt man 3-Hydroxy-strychnin in Methanol/Chloroform-Lösung mit ätherischer Diazomethanlösung, so wird es in guter Ausbeute zur 3-Methoxyverbindung VI methyliert, die im Papierchromatogramm deutlich weiter wandert als das Phenol V. Die R_F -Werte des Syntheseproduktes sind identisch mit denen von α -Colubrin (VI), ebenso stimmen die IR-Spektren beider Verbindungen sowie die Schmelz- und Misch-Schmelzpunkte überein. Damit ist die von K. WARNAT¹⁴⁾ und S. P. FINDLAY¹⁵⁾ durch Abbau ermittelte Struktur durch eine zweifelsfreie Synthese bestätigt worden.

⁹⁾ Diese Verbindung wurde gleichzeitig von TH. WIELAND und D. REMPEL hergestellt (Privatmitteil.).

¹⁰⁾ J. v. BRAUN, A. GRABOWSKI und M. RAVIOZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3169 [1913].

¹¹⁾ TETSURO KINOSHITA, HIROO INOUE und FUJI IMOTO, Nippon Kagaku Zasshi **78**, 1372 [1957]; C. A. **54**, 492a [1960].

¹²⁾ A. P. TERENT'EV, M. N. PREOBRAZHENSAYA, A. S. BOBKOW und G. M. SOROKINA, Zhur. Obshechi Khim **29**, 2541 [1959]; C. A. **54**, 10991 d [1960].

¹³⁾ TH. WIELAND und O. UNGER, Chem. Ber. **96**, 253 [1963].

¹⁴⁾ Helv. chim. Acta **14**, 997 [1931].

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 3008 [1951].

3-Amino-strychnin setzten wir nach SANDMEYER mit Cl^- , SCN^- , J^- -Ionen um, wobei die entsprechenden Halogenstrychninderivate erhalten wurden. Die glatte Einführung von J zeigt, daß die 3-Stellung, analog der 2-Stellung, im Strychnin sterisch nicht gehindert ist.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner gilt unser Dank der Fa. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel, welche uns mit einer Probe reinen α -Colubrins entgegenkam. Herrn Doz. Dr. H. FRITZ sei für die Aufnahme und Diskussion der Protonenresonanzspektren besonders gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Chromatographie diene neutrales Al_2O_3 (Woelm, Akt. I).

1. *2-Acetamino-strychnin (I)*: Die bereits bekannte Verbindung wird am zweckmäßigsten auf folgende Weise hergestellt: 100 g *2-Amino-strychnin*⁵⁾ werden in 80 ccm Pyridin mit 200 ccm *Acetanhydrid* versetzt und 5 Min. aufgekocht. Die noch heiße Lösung wird mit 150 ccm Wasser in dünnem Strahl angespritzt. Durch Versetzen mit konz. Ammoniak fällt man darauf die Base aus, welche nach 1 stdg. Stehenlassen in der Kälte abgesaugt und mit insgesamt 250 ccm kaltem Wasser gewaschen wird. Ausb. 105 g (95% d. Th.).

Prüfung auf Reinheit: 100 mg I werden in 3 ccm *n* HCl gelöst und mit 2 Tropfen einer 5-proz. Lösung von NaNO_2 in Wasser versetzt. Man fügt die Mischung in einem Schuß zu einer Lösung von β -Naphthol in 5 ccm *2n* NaOH. Rot- oder Rosafärbung zeigt nicht acyliertes Amin an.

2. *2-Acetamino-strychnin-nitrat*: 100 g I (253 mMol) werden in 259 ccm *n* HNO_3 durch Erwärmen gelöst. Bei 0° kristallisieren über Nacht 109 g des *Nitrats* aus.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{HNO}_3$ (454.5) Ber. C 60.92 H 5.56 N 12.36 Gef. C 60.64 H 5.91 N 12.68

3. *3-Nitro-2-amino-strychnin (II)*: 20 g *2-Acetamino-strychnin-nitrat* werden bei -5° unter lebhaftem Turbinieren in 200 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Vol.-Verh. 7:3) im Verlaufe von 1 Stde. eingetragen. Nach einer weiteren Stde. hat sich alles bis auf einige an der Wand haftende Klumpen gelöst. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und beläßt so 72 Stdn. Die sich allmählich auf Dunkelrotbraun verfärbende Reaktionsmischung wird auf ca. 2.8 kg Eis gegossen und mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht.

Der hellrotbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, sogleich in 1 l *2n* H_2SO_4 gelöst und 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach läßt man abkühlen und versetzt mit konz. Ammoniak, bis genau pH 3 erreicht ist. II kristallisiert alsbald, vollständig nach 12 Stdn. in der Kälte, als *saures Sulfat* in prachtvoll roten, „brucichinonfarbenen“ Nadeln aus. Ausb. zwischen 9 und 12 g.

1 g der getrockneten Verbindung wird in 15 ccm Wasser in der Hitze gelöst und mit *2n* NH_3 die Base ausgefällt. Ausb. 796 mg (99% d. Th., ber. auf saures Sulfat). Die freie Base wurde zur Analyse aus Dimethylformamid umkristallisiert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ (394.5) Ber. C 63.94 H 5.63 N 14.21 Gef. C 63.89 H 5.60 N 14.42

4. *3-Nitro-strychnin (IV)*: 2 g *Hydrogensulfat* von II werden bei 50° in 50 ccm *2n* H_2SO_4 gelöst und mit ca. 6 ccm einer 5-proz. Lösung von NaNO_2 in Wasser diazotiert. Man gießt sodann zu einer Lösung von 8 g NaHPO_2 in 50 ccm Wasser und erwärmt auf 80°, wobei die Reaktion unter N_2 -Entwicklung binnen 20 Min. zu Ende geht. Der gekühlte Ansatz wird daraufhin mit Ammoniak auf pH 8 gebracht und mehrere Male mit Chloroform extrahiert. Die getrocknete Chloroformlösung wird auf wenige ccm eingeeengt und an einer Säule

(10 × 1.5 cm) aus Al_2O_3 mit absol. Chloroform chromatographiert, bis sich die intensiv gelbe Bande des *3-Nitro-strychnins* genügend von den dunklen Verunreinigungen am Säulenkopf abgetrennt hat. Die Verunreinigungen werden darauf mechanisch abgetrennt, die Säule an der Wasserstrahlpumpe trockengesaugt und die Nitroverbindung mit 90-proz. Methanol eluiert. Man erhält so 1.2–1.4 g Rohprodukt, das aus Dimethylformamid umgelöst wird. Blaßgelbe gedrungene Polyeder, Schmp. 283°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ (379.4) Ber. C 66.47 H 5.58 N 11.08 Gef. C 66.55 H 5.32 N 10.73

5. *3-Amino-strychnin*: 1.7 g *IV* werden in 50 ccm 3*n* HCl mit 10 g *Zinngrieß* so lange gekocht, bis die Lösung entfärbt ist. Man dekantiert heiß vom Zinn, läßt langsam abkühlen und stellt 12 Stdn. in den Eisschrank. Das erst schmierig anfallende Zinndoppelsalz kristallisiert nach einiger Zeit (Ausb. 2.2 g) und wird in 150 ccm heißem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, von ausgefallenem Zinnsulfid abgetrennt und das Filtrat sodann mit Ammoniak schwach alkalisch gestellt. Nach längerem Belassen in der Kälte erhält man 0.8 bis 0.9 g sauberes *3-Amino-strychnin*, aus Dimethylformamid umgelöst Schmp. 317–319°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (349.4) Ber. C 72.18 H 6.64 N 12.04 Gef. C 72.00 H 6.60 N 12.61

6. *3-Hydroxy-strychnin (V)*: 500 mg *3-Amino-strychnin* werden in 12 ccm 2*n* H_2SO_4 bei 50° mit 2 ccm einer 5-proz. NaNO_2 -Lösung diazotiert, wobei die Farbe von Violett über Gelbrot nach Kirschrot wechselt. Die Diazoniumsalzlösung, aus der in der Kälte das Diazoniumsulfat in Nadeln auskristallisiert, wird unmittelbar in 250 ccm 2*n* H_2SO_4 gegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz wird daraufhin mit Ammoniak auf pH 9 gestellt, am Neutralpunkt schlägt die Farbe von Rot nach Tiefgrün um. Nach einiger Zeit bildet sich ein orange-farbener Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus *n* HCl (mit einer Spatelspitze Carboraffin) Nadeln liefert, die in Wasser gelöst und mit Ammoniak zu einem feinen Pulver gefällt werden. Ausb. 210–276 mg (42–56% d. Th.), Schmp. 340–342° (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (350.4) Ber. C 71.98 H 6.33 N 7.99 Gef. C 71.63 H 6.01 N 8.17

7. *α-Colubrin (VI)*: 87 mg *V* werden in 60 ccm Chloroform/Methanol (1 : 1) mit äther. *Diazomethanlösung* (aus 2 g Nitrosomethylharnstoff) versetzt. Man läßt 60 Stdn. bei ca. +5° stehen, entfernt darauf das Lösungsmittel und nimmt in wenigen ccm reinem, absol. Chloroform auf. Man reinigt über eine Säule (10 × 1.5 cm) aus Al_2O_3 , entwickelt mit Chloroform, trennt sodann die obere Zone der Verunreinigungen mechanisch ab und eluiert die an der Wasserstrahlpumpe trocken gesaugte Säule mit 2*n* Essigsäure. Die wäßr. Auszüge werden i. Vak. eingedunstet, in wenig Wasser aufgenommen und die methylierte Verbindung mit Ammoniak ausgefällt. Aus wenig verd. Methanol schöne Nadeln. Ausb. 63 mg (73% d. Th.), Schmp. 183°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (364.4) Ber. C 72.50 H 6.64 N 7.69 Gef. C 72.35 H 6.45 N 7.28

IR- und UV-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs völlig überein.

8. *2-Brom-3-nitro-strychnin (III)*: 500 mg *3-Nitro-2-amino-strychnin-hydrogensulfat* (entspr. II) werden in 12 ccm 2*n* H_2SO_4 mit der nötigen Menge (KJ-Stärkepapier, die Substanz nimmt nicht ganz die ber. Menge Nitrit auf) 5-proz. NaNO_2 -Lösung diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung läßt man zu einer Mischung von 0.5 g *CuBr* in 14 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure von 50° tropfen. Im Verlaufe von 30 Min. steigert man auf 90°, kühlt und zersetzt den violetten Komplex mit Wasser, worauf man in einen Überschuß eiskalten Ammoniaks gibt. Der Niederschlag (410–445 mg) wird in Chloroform aufgenommen und wie oben über Aluminiumoxyd gereinigt. Das hellgelbe Produkt bildet aus Dimethylformamid 214 bis 231 mg zitronengelbe Kristalle, Schmp. 275°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}_4$ (458.3) Ber. C 55.03 H 4.40 Br 17.44 Gef. C 55.01 H 4.43 Br 17.82

9. *3-Chlor-strychnin*: 250 mg *3-Amino-strychnin* werden in 3 ccm 2*n* HCl bei 50° mit 1 ccm 5-proz. NaNO₂-Lösung diazotiert. Die kirschrote Diazoniumsalzlösung wird bei Raumtemperatur in die Lösung von 250 mg CuCl in 3 ccm konz. Salzsäure gegeben und die Temperatur bis auf 100° gesteigert. Nach dem Abkühlen gießt man in überschüss. eisgekühltes Ammoniak und schüttelt mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird stark eingengt und an Al₂O₃ mit Chloroform chromatographiert. Die obere, gefärbte Zone entfernt man mechanisch, worauf die an der Wasserstrahlpumpe trocken gesaugte Säule mit *n* Essigsäure eluiert wird. Man gewinnt so 162 mg farblose Base, die, aus Dimethylformamid umkristallisiert, bei 280° schmilzt.

C₂₁H₂₁ClN₂O₂ (368.8) Ber. C 68.37 H 5.74 Cl 9.61 Gef. C 68.40 H 5.92 Cl 9.55

10. *3-Jod-strychnin*: 362 mg *3-Amino-strychnin* werden in 4 ccm 2*n* H₂SO₄ diazotiert, die Lösung in eine auf 40° erwärmte, kaltgesätt. KJ-Lösung in Wasser (150 ccm) gegossen und allmählich auf 130° erwärmt. Die anfangs klare braune Mischung trübt sich und scheidet beim Erkalten ein braunes Pulver ab. Man gießt in überschüss. kaltes Ammoniak und nimmt die ausgeschiedene Base mit Chloroform auf. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende hellbraune, teils kristallisierende Rückstand wird mit Chloroform an Al₂O₃ (5 × 1 cm) gereinigt. Das farblose Eluat (200 ccm) wird abgedampft, der Rückstand mit Äther verrieben und das entstandene farblose Pulver aus Dimethylformamid umkristallisiert. Schmp. 242–243°.

C₂₁H₂₁JN₂O₂ (460.3) Ber. C 54.79 H 4.60 J 27.57 Gef. C 54.55 H 4.59 J 27.96

11. *3-Rhodan-strychnin*: 500 mg *3-Amino-strychnin* werden in 6 ccm 2*n* H₂SO₄ diazotiert; die Diazoniumsalzlösung wird analog der Darstellung des 2-Rhodan-strychnins⁵⁾ in dünnem Strahl in die auf 70° erwärmte Lösung von 1 g CuSCN in 150 ccm bei 30° gesätt. KSCN-Lösung gegeben. Die anfangs klarbraune Lösung trübt sich und scheidet Flocken aus. Man nimmt die beim Abkühlen mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Chloroform auf und reinigt den dunkelgelben, öligen Chloroformrückstand an Al₂O₃ (8 × 1.5 cm). Der farblose Rückstand wird nach Tagen fest, läßt sich jedoch nicht umlösen. Schmp. 135–140°. Sehr gut kristallisiert dagegen das *Pikrat*, das aus Dimethylformamid in kurzen, gedrungenen Prismen anfällt. Schmp. 282–284° (unter heftiger Zers.).

C₂₂H₂₁N₃O₂S · C₆H₃N₃O₇ (620.6) Ber. S 5.17 Gef. S 5.01
