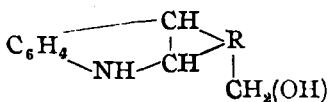


46. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Über die Bromierung des Tetrahydro-strychnins und seine Oxydation zu Strychnin-*p*-carbonsäure (Über Strychnos-Alkaloide, LXIII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 30. Dezember 1931.)

Die Bromierung des Alkaloids $C_{21}H_{26}O_2N_2$ mit der Gruppierung



ergab verschiedene Stoffe, je nachdem man in Eisessig oder in Bromwasserstoffsäure 4 Äquiv. Halogen zufügte, wobei mehr Brom nicht oder nur zu einem Perbromid umgesetzt wurde. Bei Ausschluß von Wasser entstand ein De-

rivat $C_{23}H_{26}O_3N_2Br_2$ (nicht $C_{21}H_{24}O_2N_2Br_2$ ¹⁾), das in Alkohol wenig löslich ist, aber ein leicht lösliches Hydrobromid bildet. In wäßriger Lösung gab die Umsetzung das in Alkohol ziemlich lösliche Dibromderivat $C_{21}H_{24}O_2N_2Br_2$, dessen HBr-Salz schwer löslich ist. Das Brom ist in beiden Fällen aromatisch, wohl in *o*, *p*-Stellung zur NH-Gruppe gebunden und gegen Reduktion beständig.

Die Beziehung beider Stoffe geht daraus hervor, daß Acetanhydrid den zweiten in den ersten verwandelte und zwar in ein besonders reines Präparat mit dem sonst nur schwer erreichbaren Schmp. 261°. Zum Unterschied von der Ausgangsbasis ist aber nur ein Acetyl eingetreten und dies in die $CH_2(OH)$ -Gruppe, denn schon durch $n/10$ -NaOH wurde es wieder abgespalten, während $>N.CO.CH_3$ gegen *n*-Lauge beständig ist. Diese *O*-Acylierung erklärt auch die Bildung bei der Bromierung, wo sich der Eisessig durch HBr-Katalyse mit $-CH_2(OH)$ verestert. Daß mit Anhydrid der NH-Rest nicht reagiert, mag an der Verminderung der Basizität durch die *o*, *p*-Bromatome und der sterischen Hinderung des *o*-ständigen liegen. Ein solcher Einfluß scheint auch bei der Einwirkung von Methyljodid zu bestehen. Aus beiden Stoffen wurden nur die einfachen neutralen Jodmethylate $C_{21}H_{24}O_2N_2Br_2$, CH_3J und $C_{23}H_{26}O_3N_2Br_2$, CH_3J erhalten.

Bei der durch Platinoxyd angeregten Hydrierung wurden die Bromatome nicht entfernt, nur die alicyclische C:C-Bindung nahm 2 H-Atome auf, und man erhielt so das Dibrom-hexahydro-strychnin und sein *O*-Acetyl-Derivat, die auch durch Bromierung des Hexahydro-strychnins und Acylierung des so gewonnenen Dibromkörpers zugänglich waren.

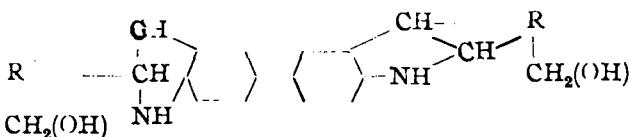
Die unmittelbare Bereitung des C_{23} -Stoffes durch Bromieren in Eisessig bzw. die Trennung vom acyl-freien war wegen ungünstiger Löslichkeiten kaum möglich, seine Bildung ließ sich indes nachweisen. Auch bei den Hexahydrokörpern entstanden nur einfache Jodmethylate.

Die katalytische Reduktion erfolgte also stets in der gleichen Weise: das Endprodukt war dasselbe, ob man zuerst zum Hexahydrokörper reduzierte und dann bromierte oder umgekehrt vorging. Das ist bemerkenswert, weil bei der Reduktion ziemlich sicher ein neues C⁺-Atom entsteht, was in dem schon asymmetrischen Molekül zu 2 nicht antipodischen Stereoisomeren führen kann. Nach den Versuchen könnte ein Isomeres nur in verschwindender Menge vorhanden gewesen sein.

¹⁾ Die Vorschrift B. 68, 3187 [1930] ist entsprechend geändert.

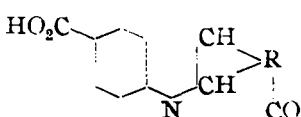
Die Veresterung mit Eisessig-HBr bzw. HCl ließ sich auch beim Tetrahydro-strychnin bewirken. Man erhielt so das *O*-Acetyl-Derivat, während bisher nur der *O*,*N*-Diacetyl- und der *N*-Acetyl-Körper bekannt waren. Das *O*-Mono-Derivat zeigt zum Unterschied vom *N*-Isomeren mit FeCl_3 eine rot-violette Farbreaktion und scheint sich nicht in das *N*-Derivat umzulagern.

Die Oxydation des Tetrahydro-strychnins mit Chromsäure²⁾ hatte neben einer Base $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ 14% einer Amino-säure geliefert, deren Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ zu sein schien. Ihre Untersuchung²⁾ ergab jedoch nicht die Umsetzungen, die der Aufnahme von 2 O- und der Abgabe von 4 H-Atomen entsprechen mußten, und alte wie neue analytische Befunde, auf die in der letzten Arbeit hingewiesen ist, machten uns die Formel unsicher. Sie ergaben einen etwas höheren C-Gehalt, der aber nur einem Körper mit > 21 C-Atomen hätte genügen können. Solange ein rein oxydativer Abbau in Frage kam, war deshalb eher an Beimengungen zu denken. Nun sind die wertvollen Arbeiten von H. Wieland und Mitarbeitern³⁾ erschienen, über die auch von uns beobachteten roten amorphen Farbstoffe aus Strychnidin und Tetrahydro-strychnin (usw.), die als *meri*-chinoide Diphenyl-Derivate erkannt worden sind. Die Leukoverbindung aus letzterem Alkaloid wird so formuliert:



Die Autoren vertreten die Ansicht, daß unsere Säure auch ein dimolekulares Produkt $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_8\text{N}_2$ mit (a)-N-CO-Gruppe und Carboxyl an anderer Stelle des Moleküls sei. Nun gibt es keine mehr, die Carboxyl hätte liefern können, denn die C : C-Bindung hat sich noch durch Reduktion nachweisen lassen. Der hohe Schmelzpunkt erklärt sich durch die Natur der Säure als inneres Salz, und die Löslichkeiten sind kaum geringer als bei anderen monomolekularen Säuren dieser Gruppe.

Die wirklich zutreffende Deutung ergibt sich aus der Annahme, daß auch hier ein chinoider Benzidin-Körper Zwischenstufe ist, daß die Gruppe $=\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2-$ in $=\text{N}-\text{HO}_2\text{C}-$ und weiter in $-\text{N}\cdot\text{CO}-$ übergeht, während (OH) das $p_2 = \text{N}$ in $-\text{N}(\text{OH})$ verwandeln mag. Direkt oder nach



Umlagerung zum *o*-Amino-phenol wird dann dieser Benzolkern aboxydiert. Dies muß die Strychnin-*p*-carbonsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ ergeben. In der Tat stimmte nun die Mehrzahl der alten und neueren Analysen der Säure

besser auf diese 1% C mehr erfordernde Formel. Dies gilt auch für die Derivate, und nur beim Sulfat und beim Ester müssen die um 0.8 bzw. 1.0% abweichenden C-Werte verbessert werden.

Die Betrachtung des Stoffes als Strychnin-carbonsäure ist im Einklang mit seinen Reaktionen. Er bildet einen Mono-ester, der am (b)-N-Atom

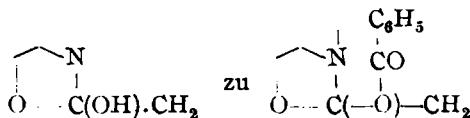
²⁾ H. Leuchs u. W. Wegener, B. 63, 2220, 3187 [1930].

³⁾ H. Wieland, F. Calvet, J. Maier, W. W. Moyer, A. 491, 107 [1931].

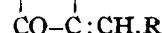
ein einfaches Jodmethylat gibt, verhält sich passiv gegen Acetanhydrid, Semicarbazid, 12-n. HCl und nimmt an der einzigen nicht aromatischen C:C-Gruppe des Strychnins Wasserstoff auf. Das Carboxyl wird wohl in *p*-Stellung zum (a)-N-Atom sitzen, denn ein *o*-chinoider Diphenyl-Farbstoff als Zwischenkörper ist unwahrscheinlich. Indes verhält sich die Säure bei der Ottoschen Reaktion nicht ganz neutral. Sie gibt ebenso wie die reduzierte Säure eine schwach violette Farbe, die aber sehr schnell verschwindet oder ins Bräunliche umschlägt. Nach der Art der Reinigung kann die Reaktion nicht von Strychnin kommen, allenfalls von aus der Säure neu entstehendem. Es fragt sich noch, ob die Säuren durch Abspaltung von CO₂ in Strychnin bzw. Dihydrobase überführbar sind, ferner, ob das isolierte Bi-tetrahydrostrychnyl oder ein analoger, noch unbekannter Stoff aus Strychninsäure mit Chromsäure den Körper C₂₂H₂₂O₄N₂ liefert und ob vielleicht in größerer Ausbeute.

Die neue Formulierung gibt ein auffallendes Beispiel dafür, daß ein Oxydationsprodukt eine andere Substitution vortäuscht, als wirklich vorhanden gewesen ist. Hier müßte man auf (*p*) \geqslant C-C-Bindung des Tetrahydro-strychnins schließen.

Eine Bemerkung⁴⁾ in den zitierten Arbeiten veranlaßt den Hinweis, daß der Dihydro-indolring im Strychnin zuerst bei unseren Arbeiten über das Verhalten des Carboxy-apo-nucidins festgestellt und dies mitgeteilt⁵⁾ worden ist, zu einer Zeit, als W. H. Perkin, R. Robinson und Menon die „Dinitro-strycholcarbonsäure“ von J. Tafel noch als Chinolin-Derivat ansahen. In der neueren Arbeit von Robinson und Menon⁶⁾ ist unsere 2. Mitteilung zu dieser Frage zitiert. An anderer Stelle⁷⁾ werden Benzoyl-Derivate des Vomicins und Dihydro-vomicins beschrieben, die den Autoren weniger Hydrochloride von *O*-Acyl-Derivaten tertiärer Alkohole zu sein scheinen als wegen sofortiger Verseifung durch Soda Anlagerungskörper von C₆H₅.CO.Cl an das tertiäre (b)-N-Atom, das jedoch mit Methyljodid nicht reagiert. Solche Stoffe dürften sich aber nicht aus Alkohol umlösen lassen. Wir möchten sie eher als durch Umsetzung der Vomicin-Gruppe:



entstandene Hydrochloride ansehen. Verwandte säureanhydrid-artige Verbindungen sind die Azlactone aus Benzal-hippursäure usw.: C₆H₅.C(O)=N



und in der Strychnos-Reihe die Base C₁₇H₂₀O₃N₂Br₂, für die die Gruppe CH(Br).C(OH)(Br).N-CO nachgewiesen ist⁸⁾. Sie entsteht durch Brom-Abbau aus Kakothelin, und ähnlich wurde aus Vomicin ein Stoff C₁₈H₂₂O₆N₂Br₂⁹⁾ erhalten. Sein Mehr von einem O-Atom im veränderten Molekülteil läßt

⁴⁾ H. Wieland u. F. Calvet, A. 491, 119 [1931].

⁵⁾ H. Leuchs u. W. Wegener, B. 63, 2218 [1930], 64, 462 [1931].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 773. ⁷⁾ A. 491, 128.

⁸⁾ H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64, 445 [1931].

⁹⁾ H. Wieland u. F. Hölscher, A. 491, 149 [1931].

sich so unterbringen, daß man in der Anordnung $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} / \text{NH} \cdot \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_2 \cdot \text{C(OH)}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$ die 2 H-Atome an C² durch Brom ersetzt, während bei unserer Base je ein H und OH gegen Halogen ausgetauscht sind.

Beschreibung der Versuche.

Dibrom-tetrahydro-strychnin.

0.34 g Base löste man in 10 ccm $n/10$ -HBr, versetzte mit 1 ccm 4-n. Br-HBr-Säure, erhitzte die rotviolette Lösung und fügte etwas schweflige Säure zu. Sofort und beim Abkühlen erhielt man 0.45 g farbloses Salz (statt 0.595 g). Das Hydrobromid kam aus rund 35 Tln. heißem Wasser in Prismen, Keilen und Lanzetten; es war in n-HBr noch schwerer löslich.

Ber. für $\text{C}_21\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$: 3.5%; gef. 3.4% (100°, 15 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$ (577). Ber. C 43.68, H 4.33, N 4.85. Gef. C 43.54, H 4.46, N 5.15.

Die mit Ammoniak abgeschiedene Base löste man aus 40 R.-Tln. Methanol zu Büscheln farbloser Prismen um. Kaum Verlust bei 100°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (496). Ber. C 50.81, H 4.84, N 5.64, Br₂ 32.26.
Gef., 50.63, 50.67, , 5.04, 5.2, , 5.63, , 32.18.

Der Stoff schmilzt bei 264—266° braun. Er löst sich in 50 R.-Tln. siedendem Alkohol. Er reagiert stark basisch, besonders in Methanol. 5-n. Schwefel-Chromsäure färbt rotviolett, FeCl_3 nicht.

Drehung in Chloroform (D.A.-B.): $[\alpha]_D^{25} = -2.76 \times 200/3.145 \times d = -174.90/d$.

Das neutral reagierende Jodmethylat bildete farblose Prismen und Nadeln. Sie lösten sich in 100 R.-Tln. heißem Methanol. Aus 80 Tln. Wasser von 100° kam das Salz meist gallertig, aber mit HJ-Säure in Nadeln.

Verlust: 100°, 15 mm, 1.8—3.6%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ (638). Ber. C 41.38, H 4.23, J 19.9. Gef. C 41.61, H 4.66, J 20.06.

Das Salz schmolz im Vakuum bei 285° (unt. Zers.), ohne dieses veränderte es sich nur bei 285° ohne Schmelzen bis 315°.

O-Acetyl-Derivat: Man behandelte 2 Stdn. bei 100° mit Acetat und Anhydrid und entfernte dieses im Vakuum-Kolben, zuletzt mit Eisessig. Man zerlegte mit 2-n. KHCO_3 und Chloroform, fällte daraus nach dem Eindringen durch Aceton rechtwinklige Blättchen vom Schmp. 260—261°.

Bis 120° kein Verlust.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ (538). Ber. C 51.30, H 4.83, N 5.2, Br 29.7.
Gef., 51.2, 50.9, , 5.0, 4.8, , 5.5, , 30.0.

Der Stoff zeigte in Methanol alkalische Reaktion, nicht in Wasser, worin er unlöslich ist.

$[\alpha]_D^{25} = -2.51 \times 200/3.076 \times d = -163.20/d$ (in CHCl_3 (D. A.-B.)).

Mit HBr-Säure fielen verfilzte Nadeln, löslich in < 10 Tln. Wasser von 100°. Die Verseifung in Methanol mit $n/10$ -Lauge gab einen Verbrauch von 1 Mol.; das Produkt war die Base 266°.

Das Jodmethylat krystallisierte aus wenig heißem Methanol in Blättchen, aus 200 Tln. Wasser von 100° in flachen Nadeln. Schmp. um 280° (unt. Zers.).

Verlust 15° (u. 110°), 15 mm 2.5%; ber. für $\text{C}_21\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ 2.6%.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ (680). Ber. C 42.35, H 4.26. Gef. C 42.65, H 4.45.

Das Acetyl-Derivat erwies sich als identisch mit dem früher¹⁾ durch Bromieren in Eisessig erhaltenen vermeintlichen Stoff $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Man arbeitete aber besser ganz wasser-frei und isolierte die Produkte so, daß

sie nicht verseift werden konnten. Die Acetylbase blieb dann zu 66% beim Auskochen mit absol. Alkohol zurück. Das Filtrat enthielt gegen 30% des Körpers $C_{21}H_{24}O_2N_2Br_2$. Der so gewonnene C_{23} -Stoff schmolz meist unter 260° ; die alte Angabe war 252° .

Frühere Analyse des HBr-Salzes:

$C_{22}H_{26}O_3N_2Br_2$ (619). Ber. C 44.59, H 4.36, N 4.52. Gef. C 44.18, H 4.28, N 5.19.
Sie stimmt nur für N schlecht auf die neue Formel.

Dibrom-hexahydro-strychnin.

Man bromierte wie zuvor 0.34 g der Hexahydrobase, filtrierte den durch schweflige Säure entfärbten Niederschlag ab und zerlegte mit Ammoniak-Chloroform. Der Rest gab aus wenig absol. Alkohol 60% derbe, auch domatische Prismen und Dreiecke* vom Schmp. $115-118^\circ$ (unt. Aufschäumen).

Der gleiche Stoff wurde durch Hydrierung der Dibrombase 266° in 50 Tln. Eisessig mit Platinoxyd-Katalysator erhalten. Es wurden kaum mehr als 2 H-Äquiv. aufgenommen und nur wenig HBr gebildet. Die Base krystallisierte aus Methanol in feinen Nadeln**, die bei $135-138^\circ$ unter Aufschäumen schmolzen.

Verlust bei 100° , 15 mm: 9.1%*; 6.4%**.

$C_{21}H_{26}O_3N_2Br_2$ (498). Ber. C 50.60, H 5.22. Gef. C 50.42, H 5.49.

Die getrocknete Substanz schmolz gegen 210° . Der Körper reagiert stark basisch, wird rotviolett mit $CrO_3-H_2SO_4$, löst sich leicht in Aceton, ziemlich in warmem Äther.

$$[\alpha]_D^{12} = -2.6^\circ \times 100/2.82 \times d = -92.2^\circ/d \text{ (Chloroform).}$$

Das Jodmethylat kam aus 20 Tln. heißem Methanol in neutralen, derben Prismen, die vielfach abgerundet waren. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Das Salz schnürlt bei 262° schlagartig schwarz.

Kaum Verlust bei 115° , 15 mm.

$C_{21}H_{26}O_3N_2Br_2 \cdot CH_3J$ (640). Ber. C 41.25, H 4.53. Gef. C 41.58, 41.61, H 4.69, 4.71.

Das Acetyl-Derivat wurde wie oben mit Acetanhydrid dargestellt. Die freie Base (aus 0.4 g) kam aus 3 ccm absol. Alkohol in 6-seitigen Tafeln oder prismatischen Nadeln: 85%. Sie schmolzen bei $184-186^\circ$ und waren stark alkalisch, wenn genügend gelöst.

Bis $120^\circ < 1\%$ Verlust.

$C_{23}H_{28}O_3N_2Br_2$ (540). Ber. C 51.11, H 5.19, Br₂ 29.63.

Gef., 50.87, 50.87, 5.37, 5.59, 29.70.

Nach dem Erhitzen mit 2 Mol. $n/10$ -Lauge in Methanol war 1 Mol. davon neutralisiert: Gef. 1 Acetyl.

Der Körper ist ziemlich löslich in warmem Äther, leicht in Aceton; CrO_3 , 5-n. H_2SO_4 nimmt rotviolett auf. Der gleiche Stoff wurde durch Hydrierung der acetylierten Base $C_{23}H_{28}O_3N_2Br_2$ gewonnen. 2-H-Äquiv. wurden aufgenommen; nur wenig HBr ¹⁰⁾ entstand.

Für beide Präparate fand man: $[\alpha]_D^{12} = -1.24^\circ \times 200/2.89 \times d = -85.9^\circ/d$ und $-85.2^\circ/d$ (Chloroform).

Die Bromierung des Hexahydro-strychnins in Eisessig lieferte nur bei viel Mittel etwas schwer abtrennbares Acetylbase. Sonst fiel das Bromid der nicht veresterten Base sofort völlig aus.

¹⁰⁾ vergl. B. 49, 1063 [1916].

Das Jodmethylektronen kam bei der Bereitung aus Methylalkohol in neutralen, rechtwinkligen Blättchen vom Schmp. 258—259° (unt. Zers.). Aus viel heißem Wasser oder Aceton glänzende Blättchen.

1.3—2.4 % Verlust bei 100°, 15 mm.

$C_{23}H_{28}O_3N_2Br_2$, CH_3J (682). Ber. C 42.23, H 4.54. Gef. C 42.49, 42.2, H 4.83, 4.88.

O-Acetyl-tetrahydro-strychnin.

0.5 g Base löste man bei 20° in 20 ccm Eisessig-HCl von 5% z. T., ganz bei 100°. Nach 15 Min. dampfte man im Vakuum ein und zerlegte mit $n\text{-}KHC_2O_4$ und Chloroform. Dessen Rest gab aus 3 ccm absol. Alkohol längliche Tafeln und Prismen: 0.4 g. Aus Aceton kamen abgeschrägte Säulen vom Schmp. 166—168°.

Kein Verlust bei 100°, 15 mm.

$C_{23}H_{28}O_3N_2$ (380). Ber. C 72.63, H 7.37. Gef. C 72.63, H 7.51.

In Wasser kaum löslich, Reaktion basisch; in $n/10\text{-}HCl$ mit $FeCl_3$ rot-violett.

In $n/10\text{-}HCl$: $[\alpha]_D^{10} = -1.51^0 \times 200/3.84 \times d = -78.6^0/d$.

Diacetyl-tetrahydro-strychnin-Jodmethylektronen (c): 0.42 g Base versetzte man mit 2 ccm Methanol und $1/2$ ccm Methyljodid. Unter Erwärmung wurde die Reaktion neutral. Bei 0° fielen Prismen.

Ber. für H_2O 8.74%, gef. 9.10% (100°, 15 mm).

$C_{25}H_{30}O_4N_2$, CH_3J (564). Ber. J 22.50. Gef. J 22.36.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die kurzen Prismen daraus schmolzen unter 50°; leicht in Methylalkohol, schwer in Aceton (Krf.: Nadeln). Wasserfrei oder aus Aceton schmilzt es bei 165—168° schaumig; beim Liegen an der Luft sinkt der Schmelzpunkt unter 100°. Die Krystalle aus Methanol schäumten bei 90—95° auf.

Monoacetyl-tetrahydro-strychnin-Jodmethylektronen (c): 0.39 g Base gaben, wie zuvor auf 0° gekühlt, rhombische Tafeln, die man aus 2 ccm Methanol umlöste. Wasser löst sehr leicht, Aceton sehr schwer: neutrale Prismen. Färben sich von 290° an schwach und schmelzen bei 310° unter Aufschäumen.

Ber. für 3 H_2O : 9.38, gef. 10.58 (100°, 15 mm).

$C_{23}H_{28}O_3N_2$, CH_3J (522). Ber. J 24.39. Gef. J 24.12.

Strychnin-p-carbonsäure.

Die Oxydation wurde wie früher mit 21 Äquiv. Chromsäure¹¹⁾ ausgeführt und bei der Isolierung und Reinigung Ausschütteln ammoniakalischer Lösungen mit Chloroform zwischengeschaltet, in das Stoffe mit starker Otto-Reaktion gingen. Die Rohausbeute von 14% verwandelte man in das Sulfat, das sich in 30 Tln. Wasser von 100° löste und aus > $n/2$ -Säure in prismatischen

¹¹⁾ Nicht mit 42 (OH) wie A. 491, 111 zitiert ist. Wegen einer Angabe (S. 129) machen wir auf unsere Vorschriften zur elektrolytischen Reduktion von Strychnin und Brucin (B. 63, 2219 [1930], 64, 2162 [1931]) aufmerksam, die 70% Strychnidin und 60% Brucidin neben 20% bzw. 30% Tetrahydrokörper ergeben, während Wieland u. Moyer nur 50% Vomicidin isolieren.

Nadeln kam. Die Amino-säure gewann man daraus durch Eindampfen mit Ammoniak im Vakuum.

Sie verlor bei 100°, 15 mm, 16.7, 16.2, 16.6; ber. für $4\text{H}_2\text{O}$: 16.0%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (378).

Ber. C 69.85, H 5.82, N 7.40.

Gef., 69.6*, 68.7*, 69.1*, 69.6, 69.7, , 6.1*, 5.9*, 5.8*, 6.0, 6.1, , 7.7*, 7.9*, 7.7*.

Die alten Analysen sind mit * bezeichnet.

Das Sulfat verlor 9.4, 9.5. Ber. für $5\text{H}_2\text{O}$: 9.53%.

$(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (854). Ber. C 61.82, H 5.40. Gef. C 61.01*, 61.69, H 5.84*, 5.36.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, HBr (459). Ber. N 6.10. Gef. N 6.26*¹²⁾.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, HCl (414.5). Ber. N 6.75. Gef. N 7.07*¹³⁾.

Der salzaure Äthylester verlor 7.7%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, HCl (442.5). Ber. C 65.09, H 6.12, OC_2H_5 10.2.

Gef., , 64.05*, , 6.47*, , 10.04*.

Jodmethylest des Esters¹²⁾:

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{CH}_3\text{J}$ (548). Ber. C 54.74, H 5.30. Gef. C 54.29*, H 5.47*.

Dihydro-strychnin-*p*-carbonsäure.

Verlust 9.2, 8.7, 8.5%; ber. für $2\text{H}_2\text{O}$: 8.65%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ (380). Ber. C 69.47, H 6.32. Gef. C 68.8*, 69.1, 69.4, H 6.34*, 6.33, 6.4.

Das Perchlorat bildete schiefe Prismen und Sterne daraus, löslich zu 10 Tln. heißem und in < 25 Tln. kaltem Wasser; noch schwerer in *n*- HClO_4 .

Verlust 100°: 8.6%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, HClO_4 (480.5). Ber. C 54.94, H 5.20. Gef. C 54.83, H 5.33.

Das reinste Hydrochlorid hatte: $[\alpha]_D^{15} = +32.9^\circ/\text{d}$.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben R. Robinson und L. H. Briggs¹⁴⁾ die Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ durch CrO_3 -Oxydation des Hexahydro-strychnins erhalten. Die von ihnen vorgeschlagene Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ und die Annahme, das Carboxyl sei aus einer CH_3 -Gruppe entstanden, scheinen durch unsere Ergebnisse widerlegt zu sein.

47. Friedrich L. Hahn: Eine eigenartige Adsorptions- und Peptisations-Reaktion des Calciumoxalats. — Farbnachweis für Calcium neben Strontium.

(Eingegangen am 30. Dezember 1931.)

Eine Reaktion, bei der sich so nahe verwandte Elemente wie Calcium und Strontium nicht abgestuft, sondern grundverschieden verhalten, darf wohl über ihren analytischen Wert hinaus aus allgemeinen Gründen Beachtung beanspruchen, ganz besonders, wenn sie in ihrem Aufbau so eigenartig ist, wie die im folgenden beschriebene.

Eine alkalische Lösung von 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon ist rotviolett gefärbt und gibt mit Magnesium- oder Berylliumsalzen rein und kräftig kornblumenblau gefärbte Farblacke¹⁾. Oxyd und Carbonat

¹²⁾ B. 63, 3188 [1930].

¹³⁾ B. 64, 2161 [1931].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 3160.

¹⁾ F. Hahn, B. 57, 1394 [1924] (mit H. Wolf und G. Jaeger); Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 127 [1929]. — H. Fischer, Ztschr. analyt. Chem. 78, 54 [1928].