

2-n.HCl. Der dunkelgrüne Niederschlag wird abgesaugt und zur Herauslösung der Diphenylphosphinsäure und des Diphenyls 3- bis 4-mal mit Methylalkohol und 1-mal mit Benzol gewaschen. Der Rückstand besteht aus 12 g reingelbem *N,N'*-Dimethyl-diacriden. Nach Erwärmen mit 450 ccm *n*-HNO<sub>3</sub> und Filtration scheiden sich beim Erkalten des Filtrats 17 g *N,N'*-Dimethyl-diacridyliumnitrat in goldgelben Blättern ab, entsprechend einer Ausbeute von über 80% der Theorie, bezogen auf *N*-Methyl-acridon.

4) *N,N'*-Diphenyl-diacriden aus Phosphoroxychlorid-*N*-Phenyl-acridon und Phenylmagnesiumbromid.

3 g POCl<sub>3</sub>-*N*-Phenyl-acridon werden mit einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung (1 g Mg, 7 g Brombenzol und 50 ccm Äther) umgesetzt. Nach beendeter Reaktion zersetzt man das Reaktionsgemisch mit 100 ccm *n*-HCl und reinigt den Niederschlag durch Waschen mit Alkohol und Benzol, bis er rein gelb erscheint. Man erhält so 2.2 g *N,N'*-Diphenyl-diacriden, die nach der Oxydation durch 400 ccm *n*-HNO<sub>3</sub> 2.5 g *N,N'*-Diphenyl-diacridyliumnitrat liefern.

Diese beiden Verbindungen, das *N,N'*-Diphenyl-diacriden und das *N,N'*-Diphenyl-diacridyliumnitrat sind erstmalig in der Dissertation von R. Schaaerschmidt, Jena 1938, beschrieben worden, worüber in anderem Zusammenhange demnächst eine Mitteilung erfolgen soll.

130. Hermann Leuchs und Fritz Räck: Über Umwandlungen des Dihydro-pseudo-strychnins (Über Strychnos-Alkaloide, 111. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 26. Juni 1940.)

Es wurde schon mitgeteilt, daß sich das Pseudo- oder 9-Monoxy-strychnin katalytisch zum Dihydroderivat<sup>1)</sup> reduzieren läßt. Allein es zeigte sich, daß diese langsam verlaufende Hydrierung mit einer teilweisen Reduktion des 9-Hydroxyls gekoppelt ist. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der Hydrierung des *ps*-Brucins<sup>2)</sup> gemacht. Von dem mitentstandenen Dihydrostrychnin trennt man am besten mittels Acetons die darin schwer lösliche Pseudobase. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen wasserfreien Form lag wesentlich höher als der der früher isolierten mit Krystallwasser, die nicht mehr auftrat.

Die Einwirkung von Brom oder Chlor auf das Dihydro-*ps*-strychnin lieferte die entsprechenden gut krystallisierenden Monohalogenderivate. Die Kondensation der Base mit Benzaldehyd ergab das normale Benzalderivat als Methyläther nur in geringer Menge, weil das alkalische Medium Umlagerung der Base und ihres Derivats bewirkte, so daß daneben Iso-Verbindungen entstanden.

Das Benzal-dihydro-*ps*-strychnin ließ sich mittels Natriumamalgam zum Benzylkörper reduzieren, der auch aus Benzal- und Benzyl-*ps*-strychnin mit angeregtem Wasserstoff zu erhalten war.

<sup>1)</sup> B. 70, 1704 [1937].

<sup>2)</sup> B. 72, 1486 [1939].

Durch Kochen des Dihydro-*ps*-strychnins mit Natriummethylat-Lösung erfolgte Umlagerung in ein Isomeres, das zunächst als sehr schwer löslicher Methyläther vom Schmelzpunkt gegen 345° isoliert wurde. Auch die methylfreie Base schmilzt hoch.

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd und gelöstem Natriummethylat entstand ein Monobenzalderivat. Nach der Farblosigkeit, dem negativem Ausfall der Reaktion von Otto und der hohen Drehung gehört es in die Reihe der Iso-benzal-Körper.

Beide Umlagerungen sind auch beim Dihydrostrychnin und dessen Benzalderivat<sup>3)</sup> festgestellt worden. Es konnte nun eine genetische Beziehung ermittelt werden. Das Iso-dihydro-*ps*-strychnin nahm nämlich mit Platinoxyd-Katalysator 6 H-Äquivalente auf, und als Hauptprodukt ließ sich ein Strychninderivat  $C_{21}H_{26}O_2N_2$  isolieren, das sich als das früher beschriebene dihydrierte Iso-dihydro-strychnin<sup>3)</sup> erwies. Bei der Umlagerung der Pseudobase war demnach gleichfalls die Äthergruppe (a)  $N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{CH} \cdot O \cdot CH_2$  in  $N \cdot CO \cdot CH \cdot \overset{\cdot}{CH} \cdot (HO) \cdot CH_2$  übergegangen, und bei der Hydrierung wurde die neu entstandene Doppelbindung abgesättigt mit gekoppelter Reduktion des 9-Hydroxyls.

Wie die Iso-Stoffe  $C_{21}H_{26}O_2N_2$  und  $C_{21}H_{24}O_2N_2$  mußte demnach die Iso-base  $C_{21}H_{24}O_3N_2$  außer dem 9-Hydroxyl eine weitere alkoholische (HO)-Gruppe enthalten. Um dieses nachzuweisen, wurde die Iso-*ps*-base mit Acetanhydrid behandelt. Dabei trat wieder, wie beim Strychnon-Hydrat, ein tiefblauer Farbstoff auf. Aber in einer Menge von 40% ließ sich doch ein krystallisiertes Acetyl derivat isolieren. Es enthält 2 Acetylreste. Von diesen ist der eine in der erwarteten Weise an Sauerstoff gebunden und mußte sich durch alkoholische Lauge unter Bildung des Monoderivats abspalten lassen. Die Haftstelle des anderen geht daraus hervor, daß der Stoff neutral und nicht mehr salzbildend ist; er enthält also die Gruppe  $N \cdot CO \cdot CH_3$  und ist ein Acylderivat der *sek. ps*-Form:



Es handelt sich demnach um die analoge Reaktion wie die der Salpetrigen Säure, die mit den Pseudobasen ihr Amid bildet:



Nun wurde versucht, die gleiche Einwirkung des Acetanhydrids auch beim Dihydro-*ps*-strychnin selbst durchzuführen. In der Tat ließ sich auch hier ein krystallisiertes neutrales Derivat  $C_{23}H_{26}O_4N_2$  erhalten, dem bei noch bestehender Anordnung  $:CH \cdot O \cdot CH_2$  das *O*-Acetyl fehlt. Indes war die Ausbeute höchstens 10%, denn die Hauptmenge der Base wurde in eine salzartige Verbindung verwandelt, die, als Perchlorat analysiert, fast die Werte für das Salz der ursprünglichen Pseudobase gab. Von diesem unterscheidet es sich aber stark in Schmelzpunkt und Krystallform, besonders aber dadurch, daß es mit Ammoniak (oder Lauge) weder eine Fällung gibt noch mit Chloroform ausziehbares. Danach scheint ein quartäres Ammoniumsalz vorzuliegen, oder allenfalls eine mit Ammoniak salzbildende Substanz. Bei der Bildung wird noch ein Acetylrest beteiligt sein: die Analyse läßt sich besser mit der Formel  $C_{23}H_{27}O_4N_2ClO_4$  vereinen; der Rest würde dann entweder so haften:  $C(OH) \cdot N \cdot (COCH_3) \cdot \overset{\cdot}{ClO}_4$ <sup>4)</sup> oder unter gleichzeitiger Komplexbindung an O oder C: z. B.  $CH_3CO \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot NH \overset{\cdot}{ClO}_4$ .

<sup>3)</sup> B. 68, 2239 [1935]; B. 67, 108 [1934].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 43, 2741 [1910]; 46, 3212 [1913]; 64, 1739 [1931].

Bei Bindung als  $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  konnte eine saure Gruppe entstehen. Die katalytische Reduktion dieses sog. quartären Salzes verlief sehr träge; sie führte offenbar zur Hydrierung des aromatischen Kerns. Dies ging aus der Analyse der isolierten Produkte hervor und aus dem nun negativen oder stark abgeschwächten Ausfall der Probe von Otto.

Das sog. quartäre Salz wurde nicht oder nur in geringer Menge erhalten, als man Acetanhydrid bei Gegenwart von Pyridin auf das Dihydro-*ps*-strychnin einwirken ließ. Die Ausbeute an *N*-Acetyl-Verbindung war dann mit 70% befriedigend. Dasselbe günstige Ergebnis brachte das gleiche Verfahren beim Iso-dihydro-*ps*-strychnin. Die neuen *N*-Acetyl-Derivate können von Bedeutung sein, weil in ihnen, wie in der *sek. ps*-Form der Basen, ein Ring geöffnet ist, hier aber in nicht umkehrbarer Weise.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dihydro-*ps*-strychnin<sup>1)</sup>.

3.5 g reinstes *ps*-Strychnin (10 M.M.) löste man in 90 ccm Wasser, 8 ccm *n*-HCl und 10 ccm *n*-Essigsäure. Mit 2-mal je 130 mg Platinoxyd wurden in mehreren Stunden 260—300 ccm Wasserstoff aufgenommen. Ammoniak fällte dann 2.8 g Basen mit den Schmpp. 125—130° und 220—240°. Auch das noch durch Chloroform ausgezogene kochte man zusammen mit den 2.8 g mit Aceton aus. Ungelöst blieben 2.1 g, und durch Einengen erhielt man noch 0.15 g, beide gegen 240° schmelzend. Durch Aufnehmen des Restes in Methanol gewann man etwas Methyläther. Die gebliebene Substanz erhielt man aus 150 Tln. heißem Wasser in stark basischen watteartigen Nadeln von den Schmpp. 100—120° und 195—200° (Vak.). Nach der Analyse (Gef. C 73.6, H 7.0) lag eine Mischung 1 : 2 von Dihydro-*ps*-strychnin und Dihydrostrychnin vor. Das letztere erhielt man fast rein über die feinen Nadeln seines salzauren Salzes.

Das mit Aceton gekochte Dihydro-*ps*-strychnin bildete Polyeder vom Schmp. 240—243° (Vak.). Ebenso schmolzen die aus gelösten Salzen mit Ammoniak heiß gefällten Krystalle.

Verlust bei 100°/15 mm: 0.8 %.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$  (352). Ber. C 71.60, H 6.82. Gef. C 71.33, H 6.52.

$[\alpha]_D^{20}$ : +38.7°/d (2.8 % in  $\text{CHCl}_3$ ). Angabe<sup>1)</sup>: +34.5°/d.

Die Base kann auch noch gereinigt werden durch Umlösen aus 10—15 Tln. *n*-HCl: Drusen derb-domatischer Krystalle. Auch über das bromwasserstoffsaure Salz: derbe domatische Tafeln, schwer löslich in *n*-HBr.

Umlösen der Base aus Methanol lieferte den beschriebenen Methyläther<sup>1)</sup>: Nadeln vom Schmp. gegen 209° (Vak.).

#### Chlor-dihydro-*ps*-strychnin.

Eine Lösung von 3 M.M. Dihydrobase in 15 ccm 5-*n*. HCl schüttelte man bei 0° mit Tetrachlorkohlenstoff, der 1.1 Mol. Chlor enthielt. Die rötlich gewordene Flüssigkeit versetzte man mit Schwefliger Säure und weiter mit Ammoniak. Die durch Chloroform ausgezogene Base wurde mit Aceton krystallin: Schmp. gegen 255° (Vak.). Besser war es, das Rohprodukt durch Aufnehmen in warmem Methanol in den schwer löslichen Methyläther zu

verwandeln. Diesen fällte man nach Lösen in verd. Salzsäure heiß mit wässr. Ammoniak: Nadeln vom Schmp. 280—282° (unt. Zers., Vak.) nach Sintern von 270° an. Die Nadeln kamen aus eingeengtem Aceton als derbe Täfelchen und Polyeder, die etwa 10° niedriger sinterten und schmolzen. Ausb. 65%.

Kein Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{21}H_{23}O_3N_2Cl$  (386.5). Ber. C 65.2, H 5.95. Gef. C 65.25, H 6.24.

$[\alpha]_D^{20}$ : —59.7°/d (4 % in Chloroform).

Der Methyläther bildet Quader und 6-seitige Säulen. Schmp. 212—215° (harzig, Vak.), bei 219° dünnflüssig.

Kein Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{22}H_{25}O_3N_2Cl$  (400.5). Ber. OCH<sub>3</sub> 7.74. Gef. OCH<sub>3</sub> 8.1.

$[\alpha]_D^{20}$ : +51°/d (3 % in Chloroform).

### Brom-dihydro-*ps*-strychnin.

0.35 g Dihydrobase löste man in 20 ccm Wasser mit 1.5 ccm *n*-HBr und gab in gelinder Wärme 5 ccm 0.4-*n*. Bromwasser zu, die sofort entfärbt wurden. Man filtrierte von einer Spur gelblicher Flocken ab und fällte mit 3 ccm 8.8-*n*. HBr 0.5 g derbe Prismen. Man löste sie aus 20 ccm Wasser zu 0.44 g Prismen um. Die aus dem Hydrobromid mit Ammoniak abgeschiedene Base nahm man nochmals in Essigsäure und etwas Schwefliger Säure auf und goß sie zu heißer Ammoniakflüssigkeit: kleine Blättchen vom Schmp. 240—244° (Vak., Zers.); ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in warmem Aceton.

Kaum Verlust im Hochvak.

$C_{21}H_{23}O_3N_2Br$  (431). Ber. C 58.47, H 5.32. Gef. C 58.7, H 5.58.

$[\alpha]_D^{20}$ : —61°/d (1.5 % in CHCl<sub>3</sub>).

Aus der heißen Lösung in Methanol fielen prismatische Nadeln des Methyläthers vom Schmp. 205—207° (Vak.).

### Benzal-*ps*-dihydrostrychnin.

1 M. M. Base (0.35 g) verwandelte man durch Kochen mit 15 ccm Methanol in den Äther und gab dann 1 ccm Benzaldehyd und 0.2 g gelöstes Natrium zu. Die 10—15 ccm Methanol-Lösung erhitzte man 2- bis 3-mal je 5 Min. auf dem Wasserbad und filtrierte stets den entstandenen gelben Niederschlag ab: 0.24 g. Nach dem Waschen mit Wasser löste man ihn aus sehr viel Methanol zu 0.1 g gelben, glänzenden, rechtwinkligen Blättchen um. Schmp. 209—215° (nur schaumig); Otto-Reaktion positiv.

Kaum Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{29}H_{30}O_3N_2$  (454). Ber. C 76.65, H 6.62, OCH<sub>3</sub> 6.85. Gef. C 76.50, H 6.63, OCH<sub>3</sub> 7.9 (M.).

$[\alpha]_D^{20}$ : —1.0° × 200/1.85 × d = —108°/d (CHCl<sub>3</sub>).

Aus den Filtraten wurden noch fast farblose Krystalle gewonnen, die bei 160—170° schmolzen. Sie waren nicht einheitlich. Nach der Drehung von —360°/d (CHCl<sub>3</sub>) werden sie überwiegend aus dem Iso-benzal-Derivat bestehen, das —531°/d dreht.

### Benzyl-*ps*-dihydrostrychnin.

0.1 g Benzalderivat löste man in 50 ccm Methanol durch Zugabe von 5 ccm *n*-HCl und schüttelte mit Natriumamalgam, bis eine alkalische farblose

Flüssigkeit vorlag. Die durch Verwässern abgeschiedenen Flocken löste man aus viel heißem Methanol zu derb-domatischen farblosen Krystallen oder Prismen um: Schmp. 208—212° (Vak.) harzig, 220° flüssig und Gasentwicklung. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Aceton.

Kaum Verlust bei 100°, Hochvak.

$C_{29}H_{32}O_3N_2$  (456). Ber. C 76.31, H 7.0,  $OCH_3$  6.8. Gef. C 75.91, H 6.98,  $OCH_3$  8.1.

Das mit Salzsäure unter Hydrolyse entstehende Hydrochlorid ist sehr schwer löslich: winzige Tetraeder. Ammoniak fällt Nadeln vom Schmp. 235—238° (Vak., Zers.) des *Benzyl-ps-dihydrostrychnins*.

### Benzyl-*ps*-strychnin.

Es wurde analog aus dem *Benzal-*ps*-strychnin*<sup>1)</sup> dargestellt. Das Rohprodukt krystallisierte aus sehr wenig Aceton in feinen Nadeln, die von 125—135° (Vak.) harzig wurden, bei 145° aufschäumten. Leicht löslich in Methanol, Benzol, Alkohol, Chloroform.

Verlust bei 80°/1 mm: 0.8 %.

$C_{28}H_{28}O_3N_2$  (440). Ber. C 76.36, H 6.37. Gef. C 75.80, H 6.40 (M.).

*Benzal*- und *Benzyl-*ps*-strychnin* gaben, in *n*-Essigsäure katalytisch hydriert, obiges Benzyllderivat.

### Umlagerung von *Dihydro-*ps*-strychnin*.

Die Lösung von 2 g Methyläther in 60 ccm Methanol versetzte man mit 30 ccm Methylat-Lösung aus 1 g Natrium und kochte 3—5 Stdn. unter Rückfluß. In der braungelben Flüssigkeit schieden sich dabei Krystalle ab, die man in der Kälte absaugte und mit Wasser deckte: 1.8 g vom Schmp. 310—315°. Zur Reinigung kochte man sie mit 150 ccm Methylalkohol auf und saugte kalt ab: 1.3 g Blättchen, die in rechtwinklige Tafeln übergingen. Im Vakuumröhrtchen (Linström-Block) starkes Sintern von 325° an, Schmelzen unt. Zers. um 345°. Der Stoff wird am Licht grünlich.

Kaum Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{22}H_{26}O_3N_2$  (366). Ber. C 72.09, H 7.11, ( $OCH_3$ ) 8.47. Gef. C 71.87, H 7.33, ( $OCH_3$ ) 8.18.  $[\alpha]_D^{20}: +0.18^\circ \times 200/0.3 \times d = +116^\circ/d$  ( $CHCl_3$ ).

Die freie Base erhielt man durch Auflösen des Äthers in verd. Salzsäure und heißes Fällen mit verd. Lauge. Quadratische Tafeln und Quader vom Zers.-Schmp. 332—334° (Vak.), in Chloroform kaum löslich; gab mit Methanol den Äther zurück.

$C_{21}H_{24}O_3N_2$  (352). Ber. C 71.60, H 6.82,  $OCH_3$  0. Gef. C 71.50, H 6.92,  $OCH_3$  0.

Fällte man das in Salzsäure gelöste Rohprodukt mit Ammoniak, so erhielt man aus einer blauen Lösung blaue Krystalle. Bei der Umwandlung in den Äther isolierte man diesen farblos, während das Methanol-Filtrat tiefblau war.

Ein Versuch deutete darauf hin, daß die Vorstufe des Farbstoffs beim Kochen der isomeren Base mit Methylat-Lösung entsteht.

*Iso-benzalderivat*: 0.15 g Methyläther erhitzte man mit 10 ccm Methanol und 0.5 g Benzaldehyd unter Zugabe von 0.15 g in 10 ccm gelöstem Natrium 1 Stde. am Rückflußkühler, destillierte dann auf 10 bzw. 5 ccm ab, wobei sich 0.12 und 0.03 g Krystalle abschieden. Man löste sie

aus 80—100 R.-Tln. Methylalkohol zu glänzenden Blättchen um. Nach Sintern Schmp. 190—192° (Aufschäumen, mit und ohne Vak.); Otto-Reaktion negativ.

Kein Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{29}H_{30}O_3N_2$  (454). Ber. C 76.65, H 6.62,  $OCH_3$  6.84.

Gef. „, 76.0, 76.4, „, 6.75, 6.79, „, 6.76.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-3.61^\circ \times 200/1.36 \times d = -531^\circ/d$  (in  $CHCl_3$ ).

### Hydrierung des Iso-dihydro-*ps*-strychnins.

3 M. M. des Äthers in je 1 Mol. Salz- und Essigsäure und 30 ccm Wasser nahmen mit 4-mal je 80 mg Platinoxyd in 15 Stdn. 6 H-Äquival. auf. Das Filtrat vom Platin gab mit Ammoniak 0.45 g derbe Prismen, die ab 80° sinterten und weiter wegen ihres Wassergehalts (13.4%) unscharf schmolzen. Durch Lösen in heißem Wasser und warmes Einengen erhielt man sie mit dem Schmp. 226—228° (mit und ohne Vak.).

$C_{21}H_{26}O_2N_2$  (338). Ber. C 74.56, H 7.69. Gef. C 74.15, H 7.75.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-42^\circ$  (1.3 % in Chloroform).

Die Base ist identisch mit der aus Iso-dihydrostrychnin gewonnenen<sup>3</sup>). Für sie sind  $\alpha$ :  $-40.2^\circ$  und der Schmp. 228° angegeben. Bei der Mischprobe keine Erniedrigung. Auch beide Proben von Perchlorat sinterten um 141° zusammen und schäumten einige Grad höher auf.

Das Filtrat der 0.45 g wurde eingeengt; es gab noch 0.18 g weniger reine Base. Dann extrahierte man mit Chloroform, dessen Rest man in zuerst ölige, dann in Prismen krystallisierte Perchlorate (0.15 g) verwandelte. Man löste aus heißem Wasser um. Schmp. 90—95°, bei 110° Dampf. Das bei 20—70°/15 mm getrocknete Salz — Verlust 7.8% — wurde im Vak. bei 170—180° harzig und über 210° braun-schaumig.

$C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HClO_4$  (454.5). Ber. C 55.44, H 5.96. Gef. C 56.62, H 6.23.

Bei der Hydrierung unter Aufnahme von nur 4 H-Äquival. waren noch 25% Ausgangsbase vorhanden, und außerdem wurde ein bei 175—185° (Vak.) schmelzendes Präparat isoliert: Prismen, die bei 100°, Hochvak. 12.7% verloren.

$C_{21}H_{26}O_3N_2$  (354). Ber. C 71.2, H 7.34. Gef. C 72.0, H 7.54.

Es dürfte sich hier wie bei dem Salz um dihydriertes *iso*-Dihydro-*ps*-strychnin handeln, das durch das Strychninderivat  $C_{21}H_{26}O_2N_2$  verunreinigt ist.

### Acetylierung des Iso-dihydro-*ps*-strychnins.

1) 0.5 g des Methyläthers erhielt man mit 100 ccm Acetanhydrid 6 Stdn. auf 100°, zuerst ohne, dann mit 0.25 g Acetat und kochte die blau gewordene Lösung noch auf. Man filtrierte von 25% Ungelöstem ab, dampfte im Vakuum-Kolben ein und nahm den Rest in Chloroform und  $n-H_2SO_4$  auf. Diese gab mit Ammoniak versetzt an Chloroform nichts ab.

Jenes hinterließ einen blau gefärbten Rückstand, der in Methanol mit Tierkohle behandelt farblose Nadeln lieferte: 0.22 g. Schmp. 248—250° (Vak. Zers.). Unlöslich in verd. Säuren.

Kein Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{25}H_{28}O_6N_2$  (436). Ber. C 68.81, H 6.42, N 6.42. Gef. C 68.68, H 6.54, N 6.53.

2) 0.5 g Methyläther hielt man mit 4 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. bei 100°. Anscheinend war nur das neutrale Produkt entstanden, das man nach dem Vertreiben des Chloroforms aus Alkohol zu Nadeln krystallisierte: 0.37 g vom Schmp. 248—250°.

### Acetylierung des Dihydro-*ps*-strychnins.

1) 1 g der Base oder ihres Methyläthers erhielt man mit 10 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. auf 100°, wobei sich Krystalle abschieden. Ohne sie abzufiltrieren, dampfte man im Vakuum zur Trockne, nahm mit Chloroform und 10 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf und krystallisierte den Abdampfrückstand des Chloroforms aus Methanol (Tierkohle!) zu farblosen, flachen Prismen und Nadeln: 0.07 + 0.03 g. Auch Polyeder vom gleichen Schmp. 267—269° (Vak. Zers.) wurden beobachtet. Unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Chloroform, 50-proz. Essigsäure, ziemlich leicht in Aceton.

Kaum Verlust bei 100°, Hochvak.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (394). Ber. C 70.05, H 6.62. Gef. C 69.80, H 6.54 (M.).

Die schwefelsaure Schicht gab mit 2-*n*. HClO<sub>4</sub> versetzt 0.9 g Krystalle. Sie kamen aus 20—30 Tln. heißem Wasser in hausartigen Tafeln: 0.65 g und 0.2 g nach Zugabe von Säure. Alle Fraktionen wurden von 270° an braun und schmolzen um 280—285° unter starker Zersetzung. (Linström-Block.)

Verlust bei 100°, Hochvak.: 0.2 %.

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.ClO<sub>4</sub> (494.5). Ber. C 55.82, H 5.46, N 5.66, N.CH<sub>3</sub> 0.

Gef. „, 55.83, „, 5.53, „, 5.55, N.CH<sub>3</sub> 0.

0.3 g des in heißem Wasser gelösten Salzes schieden weder auf Zugabe von Ammoniak etwas ab noch ließ sich durch Chloroform eine Base ausziehen.

Das Perchlorat der Ausgangsbasis schmolz nach Sintern und Bräunung bei 235° unt. Zers. (ohne Vak.). Derbe Prismen, die mit *n*-NH<sub>3</sub> sofort die freie Base abschieden.

Hydrierung von C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.ClO<sub>4</sub>: 1 M. M. Salz in 40 ccm Wasser nahm mit 4-mal 100 mg Platinoxyd in 12 Stdn. 6 H-Äquival. auf. Man isolierte dann verschiedene Fraktionen, die nicht sehr einheitlich erschienen und aus heißem Wasser (Tierkohle!) unter Ansäuern umgelöst wurden. Ein Präparat, das Nadeln und flache Prismen vom Schmp. gegen 290° (unt. Zers.) bildete und kaum mehr die Otto-Reaktion zeigte, gab der Aufnahme von 6 H entsprechende Werte.

Verlust bei 100°/1 mm: 0.3 %.

C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.ClO<sub>4</sub> (500.5). Ber. C 55.14, H 6.59. Gef. C 54.4, H 6.58.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.HClO<sub>4</sub> (458.5). Ber. C 54.97, H 6.76. Gef. C 54.94, H 6.36.

Bei anderen Proben von den Schmpp. 260—285° und 230—265°, derben flachen Prismen bzw. meist quadratischen Blättchen, waren die H-Werte 6.48 und 6.6%.

2) 1 g Dihydro-*ps*-strychnin erhielt man mit 6 ccm Pyridin und 3 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. auf 100° und arbeitete wie zuvor auf. Die schwefelsaure Waschlösung gab mit Ammoniak keine Abscheidung, mit Perchlorsäure 0—30% Krystalle. Aus dem Chloroform gewann man 0.7 g des bei 269° schmelzenden Acetylkörpers.