

Krystalle lag bei 118—119°. Die Ausbeute an diesem reinen Stoff war 0.011 g. Das Gemisch der synthetisch erhaltenen Verbindung mit Seselin (aus *Seseli indicum* W. et A.) vom Schmp. 119—120° gab keine Depression des Schmelzpunktes.

Für die Überlassung von 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) möchten wir auch an dieser Stelle dem Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a. Rh. bestens danken.

**164. Hermann Leuchs und Klaus Tessmar: Über Methylierungen in der Reihe des Pseudo- oder 9-Monoxy-brucins und über Methywanderungen zwischen Sauerstoff und Stickstoff. (Über Strychnos-Alkaloide, 106. Mitteil.)**

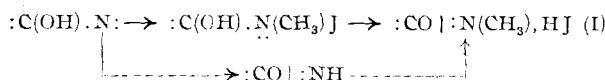
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. April 1939.)

Beim *ps*-Strychnin hatte die Einwirkung von Methyljodid auf dessen Methyläther mit der Gruppe :C(OCH<sub>3</sub>).N: zu den Salzen mit :CO | :N.(CH<sub>3</sub>)·HJ (I) und :CO : | N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J (II) geführt<sup>1)</sup>. Die Reaktionen wurden gedeutet durch Anlagerung von CH<sub>3</sub>J zu einem Jodmethylat des Methyläthers, das durch Wanderung des *O*-Methyls an den Stickstoff das quartäre Salz II bildet, oder beim teilweisen Ausbleiben der Umlagerung nachher verseift wird, worauf ähnliches Überspringen von Wasserstoff das Hydrojodid der tertiären Base liefert.

Der erste Bearbeiter dieser Reaktion hält gleichwohl die Tatsachen für ungeklärt<sup>2)</sup>, da das Wandern des Methyls nicht weniger unwahrscheinlich sei als das von ihm für möglich erachtete Versagen des Nachweises von Methoxyl, das im quartären Salz vorhanden sei. Abgesehen davon, daß dann gerade das Versagen nur durch eine solche Umlagerung bei der HJ-Säure-Behandlung zu erklären wäre, ist darauf hinzuweisen, daß die erwähnte tertiäre Base mit dem *O*-Methyl-*ps*-strychnin isomer ist, also — auch ohne Rücksicht auf das Ergebnis der Zeisel-Analyse — das Methyl anders gebunden enthalten muß, folglich nicht an Sauerstoff. Ferner, daß diese Base mit Dimethylsulfat in die Reihe der quartären Verbindung :CO | :N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,X gehörige Salze gibt.

Beim *ps*-Brucin liegen die Verhältnisse noch einfacher. Hier reagierte schon die Base selbst mit siedendem Methyljodid und es entstand in guter Ausbeute das Hydrojodid der *N*-methylierten tertiären Base:



Da auch eine vorübergehende Methylierung des Hydroxyls ganz unwahrscheinlich ist, bildet sich der Stoff entweder durch H-Verschiebung nach obigem Schema oder die reagierende Base liegt schon in der sog. sek.-Form vor. Die *N*-Methyl-base konnte wieder durch Dimethylsulfat, indes merklich schwerer, in quartäre Salze :CO<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>(II)</sub> übergeführt werden. Das zu ihnen gehörige Jodid ließ sich, ähnlich wie beim *ps*-Strychnin, aus dem *O*-

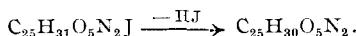
<sup>1)</sup> B. 70, 1701, 2455 [1937].

<sup>2)</sup> Nach brieflicher Mitteilung von Hrn. R. Robinson

Methyl-*ps*-brucin und Methyl-jodid in reichlicher Menge unmittelbar erhalten. Hier ist die Entstehung nur durch eine Wanderung von Methyl vom Sauerstoff zum Stickstoff zu erklären.

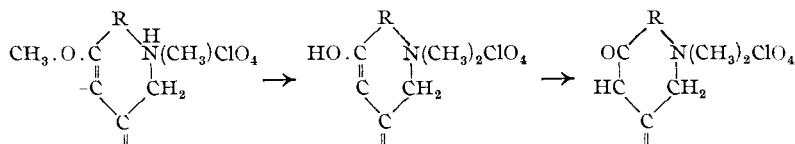
Bei der katalytischen Hydrierung nahm sowohl die tertiäre Base als Salz, als auch die quartäre Verbindung nur 2 H-Atome auf, und es bildeten sich die zugehörigen Dihydroderivate. Es hat also auch beim quartären Salz allein die ursprüngliche C:C-Bindung reagiert, und es ist keine Emde-Spaltung am *b*-N-Atom eingetreten.

Als man das quartäre Jodid mit gelöstem Natriummethylat behandelte, fand wieder eine Methylwanderung statt, nun aber vom Stickstoff zum Sauerstoff:

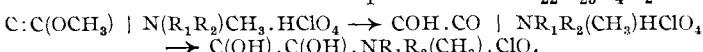


Es entstand eine tertiäre Methylätherbase, für die folgende Teilformel in Frage kommt. Sie ist analog der in der *ps*-Strychnin-Reihe für den Äther

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$  abgeleiteten. Im chemischen Verhalten unterscheiden sich jedoch beide Stoffe. Der zweite wird durch Säuren allmählich verseift und liefert die tertiäre Base  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$  mit einem *N*-Methyl. Auch der erste gibt, und zwar sehr leicht, sein *O*-Methyl ab, aber es wandert an den Stickstoff, so daß das ursprüngliche quartäre Salz zurückgebildet wird: nur Jodwasserstoffsäure spaltet es — bei der Zeisel-Analyse — als Methyljodid ab.

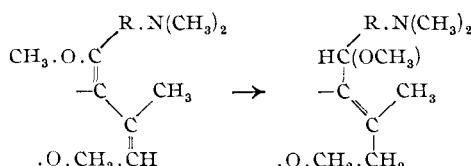


Diese schnelle Umwandlung scheint auch der Grund zu sein, daß der Äther durch Silberacetat nicht oxydiert wird, während der  $\text{C}_{25}$ -Stoff glatt 2 Mol. davon reduziert und ein offenbar quartäres Salz  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{ClO}_4$  liefert:



Der stark basische  $\text{C}_{25}$ -Äther gab sehr leicht ein Jodmethylat, durch dessen Behandlung mit heißer *n*-Perchlorsäure man ein Perchlorat erhielt, aus dem das eingeführte Methoxyl entfernt war. Es war nach Schmelzpunkt und Analyse identisch mit dem danach zu erwartenden quartären Salz  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{ClO}_4$ , jedoch waren die Krystalle anders ausgebildet.

Die katalytische Hydrierung des Jodmethylats von  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$  führte zur Aufnahme von 4 H-Atomen, und es entstand glatt eine tertiäre Base  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_2$ , die das dritte Methoxyl noch enthielt. Es mußte demnach eine völlige Emde-Spaltung eingetreten sein. Die weiteren 2 H-Äquivalente haben entweder die ursprüngliche oder die dem Methoxyl benachbarte Doppelbindung hydriert, oder es ist, da beide konjuguiert sind, 1,4-Addition erfolgt:



Die neue 2.3-Doppelbindung müßte sich dann gegen angeregten Wasserstoff passiv verhalten, wie auch im andern Falle eine der fraglichen C:C-Gruppen.

Auch die neue *tert.* Base gab leicht ein Jodmethylat, das vielleicht den Hofmann-Abbau gestatten wird, während die Base selbst für die Bromcyan-Spaltung benutzt werden soll.

Eine weitere Methylwanderung wurde beobachtet bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das quartäre Jodid II mit der Gruppe  $R_1R_2N(CH_3)_2J$ . Auch hier entstand ohne Entfernung von Methyl eine tertiäre Base, die nun das eine der *N*-Methyle am Sauerstoff gebunden enthielt. Sie unterschied sich aber von dem *tert.*-Methyläther  $C_{25}H_{30}O_5N_2$  durch ein Mehr von 2 H-Atomen. Diese werden wohl an die zunächst entstandene Gruppe  $C:C(OCH_3)$  zu  $CH.CH(OCH_3)$  angelagert worden sein. Demnach mußte auch der Äther  $C_{25}H_{30}O_5N_2$  mit Natriumamalgam dieses Produkt liefern, was der Versuch bestätigte.

Sein leicht erhältliches Jodmethylat ließ sich durch katalytische Hydrierung wieder in eine tertiäre Base verwandeln. Dabei mußte also eine Emde-Spaltung erfolgt sein, aber es wurden 2 weitere H-Atome aufgenommen, so daß das Produkt der Formel  $C_{26}H_{38}O_5N_2$  entsprach. In ihm war demnach auch die ursprüngliche C:C-Bindung des Brucins hydriert. Deren Passivität bei der katalytischen Reduktion des quartären Salzes aus  $C_{25}H_{30}O_5N_2$  wird daher nur einleuchtend, wenn man die Verlagerung durch 1.4-Addition annimmt, während eine solche ausgeschlossen ist, nachdem in  $C_{25}H_{32}O_5N_2$  Wasserstoff sich in 1.2-Stellung oder vielleicht H und  $CH_3$  unmittelbar an CO angelagert haben.

Das Jodmethylat des Äthers  $C_{25}H_{30}O_5N_2$  ließ sich nicht nur katalytisch in die tertiäre Base  $C_{26}H_{36}O_5N_2$  überführen, sondern auch mittels Natriumamalgams. Zwar krallisierte die Base vom Schmp. 175° aus den Produkten nicht aus — ein Zeichen, daß die Reaktion nicht glatt verlaufen war —, aber nach Behandlung des vorliegenden Harzes mit Methyljodid erhielt man 50% des Jodmethylats vom Schmp. 278°, das sich als identisch erwies mit dem analog katalytisch erhaltenen Salz  $C_{26}H_{36}O_5N_2$ ,  $CH_3J$ .

### Beschreibung der Versuche.

#### Pseudo-brucin-methyläther und Methyljodid.

10 g Base löste man in 80 ccm kochendem Methanol, dampfte auf dem Wasserbad völlig ein, und nochmals nach Zugabe von 40 ccm Benzol-Methanol (1:1). Den Rückstand löste man in 100 ccm Methyljodid und kochte 3 Stdn. am Rückflußkühler, wobei sich reichlich Krystalle abschieden. Dann destillierte man ab und nahm die Produkte in heißem Methanol auf: 150 bis 600 ccm. Es fielen beim Abkühlen lange, leichte, verfilzte Nadeln vom Schmp. gegen 219°. 3.5—7.0 g bei 0°. Das Filtrat dampfte man zur Trockne und kochte den Rest in Wasser mit Tierkohle und etwas Schwefeldioxyd. Daraus erhielt man 3.5—5 g farblose 4- bis 6-seitige Blättchen vom Schmp. 222° des Hydrojodids einer tertiären Base, die man mit  $n-NH_3$  in 6-seitigen Täfelchen und Polyedern ausfällen konnte. Geringe Mengen davon (0.5 g) entzog man dem Filtrat vom Salz nach  $NH_3$ -Zugabe durch wenig Chloroform. Die ammoniakalische Schicht gab nach dem Eindampfen im Vak.-Kolben noch 0.6—1.0 g des erwähnten Jodmethylats.

*N*-Methyl-*sek-ps*-brucin-jodmethyлат.

Das bei der Methylierung erhaltene quartäre Salz löste man aus heißem Methanol zu verfilzten Nadeln vom Schmp. 218° um. Aus Wasser kann es zunächst in quadratischen Täfelchen, in der Kälte in Prismen, die nach starkem Sintern bei 220—222° aufschäumten.

Verlust bei 100°/1 mm: 4.6 % (aus Meth.), 2.9 % (aus H<sub>2</sub>O).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>J (566). Ber. C 53.0, H 5.5, N 5.0, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 11.0.  
Gef., „, 52.4, „, 5.7 (M.), „, 5.1, „, 11.6.

Das Methylperchlorat bildet 4- oder 5-seitige Blättchen, die sich später verdicken. Nach Sintern Schmp. 280—285° (Zers.). Löslich in etwa 40 Tln. Wasser von 100°.

Verlust bei 100°/1 mm: 1 %.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> (538.5). Ber. (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 11.5. Gef. OCH<sub>3</sub> 12.0.

Hydrierung des Jodids: 1 M.M. gepulvertes Salz nahm in 50 ccm Wasser mit 50 mg PtO<sub>2</sub> auch bei mehrstündigem Erwärmen auf 50—60° nur wenig mehr als 2 H-Atome auf. Man filtrierte unter Zugabe von heißem Wasser vom Platin und dampfte im Vak.-Kolben auf 20 ccm ein: 0.36 g flache rechtwinklige, auch domatische Prismen vom Schmp. 252—254° (Zers.). Ebenso schmolzen die mehr nadelförmigen Prismen aus Methylalkohol.

Die Mutterlauge gab noch 0.12 g. Eine tertiäre Base war nicht nachzuweisen.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>J (568). Ber. C 52.82, H 5.81. Gef. C 52.7, H 6.1.

Das Perchlorat kam in verdrusten Nadeln oder in langen derben, meist domatischen Prismen bei schnellem bzw. langsamem Ausfallen.

## Pseudobrucin und Methyljodid.

5 g fein gepulverte, bei 100° im Vak. getrocknete Base kochte man 2½ bis 3 Stdn. am Rückflußtühler mit 150 ccm Methyljodid. Fast das ganze Produkt befand sich im Niederschlag, den man abfiltrierte oder durch Abdestillieren vom Jodid befreite.

Man löste ihn in 200 ccm heißem Wasser mit Tierkohle und etwas Schwefel-dioxyd. In der Kälte fielen 5.2—5.6 g farblose Blättchen des Hydrojodids einer tertiären Base. In freier Form gewann man noch 0.3 g durch Fällen des Filtrats mit Ammoniak: Schmp. 228° (vergl. unten), Reste zog man noch mit wenig Chloroform aus.

Die wäßrige Schicht gab dann, im Vak. eingedampft und mit Tierkohle gekocht, wechselnde Mengen Jodmethyлат: 0.05—0.5 g. Es kam aus Methanol in derben 6-seitigen Tafeln vom Schmp. 205—215° (Zers.); daneben wurden zunächst noch wenige verfilzte Nadeln beobachtet: Jodid von oben.

Verlust bei 100°/1 mm: 4.4, 4.0 %.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>J (566).  
Ber. C 53.0, H 5.5, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 11.0, NCH<sub>3</sub> 2.66.  
Gef. „, 53.24, 52.58, 52.6, „, 5.58, 5.22, 5.35, „, 10.5, 10.96, 10.9, „, 2.86, 2.9.  
(Mikroanalysen)

Nach der Analyse liegt ein Isomeres des zuvor beschriebenen Jodmethylats vor; falls nicht dessen Schmp. und Krystallform durch Beimengungen beeinflußt sind.

*N*-Methyl-*sek.ps*-brucin und Dihydroderivat.

Man erhielt es in Form des Hydrojodids beim 3-stdg. Kochen von *ps*-Brucin mit 30 R.-Tln. Methyljodid am Rückflußkühler. Das Salz krystallisiert aus Methanol in Täfelchen vom Schmp. 222—224° (Zers.) nach starkem Sintern.

Die Blättchen aus Wasser verloren bei 100°/15 mm 3.6%.

$C_{24}H_{28}O_5N_2$ , HJ (552). Ber. C 52.17, H 5.25,  $(OCH_3)_2$  11.23.  
Gef. „, 52.27, „, 5.44,  $OCH_3$  10.9, 11.3.

Das Salz schied mit warmem *n*-NH<sub>3</sub> kurze Prismen und Rhomboeder der freien Base ab: Schimp. um 100°, Erstarren und zweiter Schimp. gegen 226°. In den organischen Mitteln außer Benzin und Äther ist sie leicht löslich oder kommt nur schwer wieder heraus. Prismen aus Aceton oder aus absolutem Alkohol-Äther zeigen im Vak. den Schmp. 228—230°. Die Reaktion ist auf Lackmus alkalisch.

Verlust bei 100°/15 mm: 14.0 (aus Wasser), 2.3 %.

$C_{24}H_{28}O_5N_2$  (424). Ber. C 67.9, H 6.6,  $(OCH_3)_2$  14.6.  
Gef. „, 68.4, „, 6.8,  $OCH_3$  14.8.

Das Perchlorat bildet verästelte Lanzette oder flache 5-seitige Prismen, die nach Sintern von 195° an bei 210—215° aufschäumen.

$C_{24}H_{28}O_5N_2$ ,  $HClO_4$  (524.5). Ber.  $(OCH_3)_2$  11.8,  $N.CH_3$  2.9.  
Gef.  $OCH_3$  11.8, „, 3.8.

Mit Semicarbazidsalz erfolgte bei 100° keine Umsetzung, auch siedendes Methyljodid wirkte nicht ein.

Hydrierung: 1 M.M. Base in 10 ccm *n*/5 -HCl nahm bei Gegenwart von 50 mg PtO<sub>2</sub> 1 H<sub>2</sub>-Mol. auf. Auf Zusatz von Ammoniak fiel nichts aus, der Chloroformauszug hinterließ aber ein Harz, das aus absolutem Alkohol-Benzin krystallisierte: 0.3 g. Auch aus 6 R.-Tln. absolutem Alkohol allein kamen Polyeder vom Schmp. 235—237° (Vak.).

Kaum Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{24}H_{30}O_5N_2$  (426). Ber. C 67.60, H 7.04.  
Gef. „, 67.95, „, 7.49 (H.M.).

Das Perchlorat fällt in Blättchen, die weiter in trapezoide oder spitz-5-seitige Tafeln übergehen. Nach Sintern Aufschäumen gegen 215°.

$C_{24}H_{30}O_5N_2$ ,  $HClO_4$  (526.5). Ber. C 54.7, H 5.9,  $(OCH_3)_2$  11.8,  $N.CH_3$  2.86.  
Gef. „, 54.4, „, 6.2, „, 11.6, 12.0, „, 2.65.

Die hydrierte Base verhielt sich gegen Methyljodid und Semicarbazid gleichfalls negativ.

Methylierung der Base  $C_{24}H_{28}O_5N_2$ : Sie gelang nicht mittels Methyljodids bei 40°. Deshalb löste man den Stoff in Benzol, das man z. Tl. abdestillierte, gab dann mit BaCO<sub>3</sub> erwärmtes Dimethylsulfat zu und destillierte mit dem BaCO<sub>3</sub> auf dem Wasserbad völlig ab. Aus dem erstarrten Rückstand fällte man das Barium und zerlegte mit NH<sub>3</sub>-Chloroform. Dieses nahm 20% unveränderte Base auf; die eingeengte wäßrige Schicht gab mit 2-*n*.  $HClO_4$  70% des quartären Salzes vom Schmp. 285°.

Methylwanderung vom Stickstoff zum Sauerstoff: *tert.* Ätherbase aus *quart.* Jodid.

1.13 g *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin-jodmethyletat (oder 1.08 g Methylperchlorat) kochte man in 23 ccm Methanol und fügte 0.3 g in 10 ccm gelöstes Natrium hinzu. Es erfolgte Lösung des Salzes und bald darnach Ab-

scheidung meist derber Prismen: 0.66 g vom Schmp. gegen 220°. Das Filtrat gab davon nur noch wenig und etwas unverändertes Jodid.

Der Stoff kam aus 50 R.-Tln. Methanol in Prismen vom Schmp. 225° (Vak.), aus verd. Aceton in Nadeln; Reaktion darin basisch.

Verlust bei 100°/15 mm: 0.4 bis 0 %.

$C_{25}H_{30}O_5N_2$  (438). Ber. C 68.49, H 6.85,  $(OCH_3)_3$  21.23.  
Gef. „, 68.72, 68.35, „, 6.93, 6.89 (M.), „, 21.1, 20.5.

Mit warmer verd. Perchlorsäure (z. B. *n*) entstand sofort ein gegen Ammoniak beständiges, also quartäres Salz, das aus etwa 40 Tln. Wasser von 100° in Blättchen und flachen Nadeln vom Schmp. 280° (Zers.) krystallisierte.

$C_{24}H_{28}O_5N_2$ ,  $CH_3ClO_4$  (538.5). Ber.  $(OCH_3)_2$  11.5,  $N(CH_3)_2$  5.55.

Gef.  $OCH_3$  11.95, „, 5.32 (M.).

Ebenso wirken kalte Säure und Erhitzen mit *n*-Essigsäure (2 Std.) bei Ausfällen mit *n*/4-HClO<sub>4</sub> in der Kälte.

Das Salz ist identisch mit dem quartären Salz, das bei der Methylierung des *ps*-Brucinäthers über das Jodid erhalten werden kann.

#### Jodmethylat des Äthers $C_{25}H_{30}O_5N_2$ .

2.5 g Äther löste man in 75 ccm Methyljodid und destillierte von der bald entstandenen krystallinen Fällung langsam ab. Den Rückstand löste man aus 100 R.-Tln. warmem Methanol zu Prismen und Täfelchen um oder aus 28 Tln. Wasser von 100° zu Blättchen vom Schmp. 245—247° (Zers.). Ausb. quantitativ.

Verlust bei 100°/15 mm: 1.8 %.

$C_{25}H_{30}O_5N_2$ ,  $CH_3J$  (580). Ber. C 53.8, H 5.7. Gef. C 53.46, H 5.66.

Bei 1-stdg. Erhitzen mit 40 Tln. *n*-HClO<sub>4</sub> im Wasserbad erhielt man jodfreie Oktaeder, später auch derb-domatische Prismen, die man aus *n*-Säure umlöste. Schmp. gegen 288° (Zers.).

Kein Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{24}H_{28}O_5N_2$ ,  $CH_3ClO_4$  (538.5). Ber. C 55.70, H 5.75,  $(OCH_3)_2$  11.50.  
Gef. „, 55.50, „, 5.9 (M.),  $OCH_3$  11.85.

#### Hydrierung des Jodmethylats zur tertiären Base $C_{26}H_{36}O_5N_2$ .

2.6 g Jodid in 60 ccm Wasser nahmen mit 150 mg Platinoxyd in 3 Std. 2 Mol. Wasserstoff auf, wobei sich das Salz völlig löste. Zur Beschleunigung erwärmt man auch kurz auf etwa 50°. Auf Zusatz von Ammoniak schied sich die entstandene Base ab und krystallisierte bald in Polyedern: 2.0 g vom Schmp. 173° (Vak.). Sie ist in den Alkoholen, in Benzol, Aceton leicht löslich, schwer in Äther, daraus rechtwinklige Täfeln und Prismen; aus verd. Aceton oder Alkohol kommen 3-seitige oder trapezoide Täfelchen, auch Prismen: Schmp. 175° (Vak.). Reaktion stark alkalisch.

Verlust bei 100°/15 mm: 4 %.

$C_{26}H_{36}O_5N_2$  (456). Ber. C 68.42, H 7.9,  $(OCH_3)_3$  20.4.  
Gef. „, 68.22, „, 7.8, „, 19.5.

Das Perchlorat bildet in angesäuertem Wasser schwer lösliche derbe Prismen und Täfeln.

Das Jodmethylat fiel bald aus, nachdem man 0.5 g Base in 20 ccm Methyljodid gelöst hatte. Man destillierte von den Krystallen ab und löste den

Rückstand in Aceton-Chloroform-Gemisch unter Zugabe von wenig Methanol. Beim Einengen kamen 0.65 g in Blättchen oder flachen Prismen, die bei 100°/15 mm: 11—27% verloren. Das Jodid schäumt bei 170—175° auf und schmilzt klar bei 275° (Bräunung). Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet winzige Prismen. Alkohole lösen leicht. Das getrocknete Salz löst sich leicht in Aceton, fällt aber beim Kochen in Polyedern vom Schmp. 275—278° (Zers.).

Kein Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{26}H_{36}O_5N_2 \cdot CH_3J$  (598). Ber. C 54.18, H 6.52,  $(OCH_3)_3$  15.55,  $N(CH_3)_3$  7.53.  
Gef. „, 53.85, „, 6.45, „, 15.4, 15.5, 15.3, „, 7.44.

Das Perchlorat ist schwer löslich. Es fällt in winzigen Nadeln, die dann in Polyeder übergehen.

Hydrierte tert. Ätherbase aus quart. Jodid mittels Natriumamalgams unter Methylwanderung.

4 M.M. Salz  $C_{25}H_{31}O_5N_2J$  löste man in 200 ccm Wasser und schüttelte 24 Stdn. mit 12 g 4.6-proz. Amalgam. Der entstandene flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit verd. Essigsäure oder warmem Aceton von fein verteilt Quecksilber befreit und mit  $n\text{-NH}_3$  bzw. Wasser ausgefällt. Ausb. 0.8—0.9 g oder auf Umsatz berechnet 60—70%. Denn das erste alkalische Filtrat enthielt noch 1 M.M. unverändertes Jodid, das man nach Neutralisieren durch Eindampfen oder mit Chloroform gewann.

Die Base kam aus wenig Aceton in kleinen Polyedern, aus verdünnten zuerst in langen Nadeln, dann in kurzen derb-domatischen Prismen, aus erheblich mehr Methanol in Prismen und Polyedern: Schmp. 184—185° (Vak.). Sie ist in Äther schwer, in Benzol leicht löslich.

Kein Verlust bei 100°/15 mm.

$C_{25}H_{32}O_5N_2$  (440). Ber. C 68.18, H 7.27,  $(OCH_3)_3$  21.14.  
Gef. „, 68.16, „, 7.22,  $OCH_3$  21.85.

Das Perchlorat bildet derbe Prismen, auch lange Nadeln, die von 200° an sintern und um 215° schmelzen (Zers.); Verlust bei 100°/15 mm: 9.2%. Beim Umlösen aus heißer 2-n.  $HClO_4$  blieb es im ganzen unverändert: Isolierung der Base vom Schmp. 185°.

Das Jodmethylat erhielt man durch 1-stdg. Kochen der in 30 R.-Tln. Methyljodid gelösten Base unter Rückfluß. Es schied sich bald krystallisiert ab. Nach Verdampfen des Jodids löste man es aus 6 Tln. warmem Wasser um: geriefte, 6- auch 4-seitige Tafeln und Säulen vom Schmp. 203—204° (Vak.). Ausb. 80% d. Theorie.

Verlust bei 100°/15 mm: 9.6, 9.5%.

$C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot CH_3J$  (582). Ber. C 53.61, H 6.02,  $(OCH_3)_3$  16.0,  $N(CH_3)_2$  5.15.  
Gef. „, 53.76, „, 6.05,  $OCH_3$  15.6,  $NCH_3$  3.8.

Das Methylperchlorat gewann man durch Umsetzung mit kalter Perchlorsäure. Nach der Befreiung von Jodionen durch Umlösen mit etwas Silberacetat erhielt man es beim Ansäuern in Polyedern vom Schmp. um 285° (starke Zers.); auch in reinem Wasser schwer löslich.

Verlust bei 100°/15 mm: 2.4%.

$C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot CH_3ClO_4$  (554.5). Ber. C 56.27, H 6.31,  $(CCH_3)_3$  16.77,  $N(CH_3)_2$  5.42.  
Gef. „, 56.69, „, 6.24, „, 16.0, „, 4.74.

Reduktion des Äthers  $C_{25}H_{30}O_5N_2$  mittels Natriumamalgams.

0.44 g Base löste man in 44 ccm Methanol, gab 4 ccm Wasser und 6 g 4.6-proz. Amalgam zu und schüttelte 6 Stdn. auf der Maschine. Man setzte dies nach dem Verdünnen mit 40 ccm Wasser noch 18 Stdn. fort. Dann hatten sich Krystalle abgeschieden: 0.28 g. Noch 0.07 g erhielt man durch mehr Wasserzusatz bzw. durch Ausziehen mit Chloroform und Ausfällen aus wenig verd. Alkohol. Die derb-domatischen Prismen schmolzen bei 185° (Vak.). Sie waren danach und nach der Mischprobe identisch mit der analog aus *N*-Methyl-*sek-ps*-brucin-jodmethylestern erhaltenen tertiären Ätherbase  $C_{25}H_{32}O_5N_2$ .

Hydrierung und Emde-Spaltung des Jodmethylests von  $C_{25}H_{32}O_5N_2$ .

1 M.M. Salz nahm in 20 ccm Wasser mit 50 mg Platinoxyd in 2 Stdn. 2 Mol. Wasserstoff auf und löste sich dabei. Man engte im Vak.-Kolben ein und versetzte, da das Jodid nicht ausfiel, mit 3 ccm *n*-HClO<sub>4</sub>. Der zunächst amorphe Niederschlag krystallisierte bald. Man löste ihn aus heißem Wasser mit etwas Silberacetat unter Ansäuern zu winzigen kurzen Prismen um. Lufttrocken sintern sie von 100° an und sind um 145° harzig geschmolzen; wasserfrei etwa 20° höher.

Verlust bei 20°/15 min: 6.5 %, bei 100°: konstant.

$C_{26}H_{38}O_5N_2$ , HClO<sub>4</sub> (558.5). Ber. C 55.86, H 6.99, (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 16.65, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5.4.  
Gef. „, 55.24, „, 6.88 (M.), (OCH<sub>3</sub>) 15.6, „, 5.3.

Die freie *tert.* Base fiel auf Zusatz von Ammoniak zur wäßrigen Lösung des Salzes nicht aus. Wohl aber zog Äther oder Chloroform sie aus, die dann als stark alkalisch reagierendes Harz hinterblieb. In Wasser ziemlich leicht löslich, bildete es mit Perchlorsäure das Salz zurück.

Hydrierung und Emde-Spaltung des Ätherjodmethylests  $C_{25}H_{30}O_5N_2$ , CH<sub>3</sub>J durch Natriumamalgam.

2 M.M. Salz (1.16 g) in 200 ccm Wasser schüttelte man mit 6 g 4.6-proz. Amalgam 24 Stdn. auf der Maschine. Es hatte sich dann ein basisches Harz abgeschieden, von dem man dem Filtrat weitere Mengen mit Chloroform entzog: 0.7 g.

Da es nicht krystallisierte, setzte man es mit Jodmethyl um, das man schließlich von der festen Abscheidung wegdestillierte. Diese digerierte man mit 10 ccm Aceton: 0.6 g krystallines Pulver vom Schmp. 270—275°. Man löste es aus ziemlich viel heißem Aceton unter Einengen um; winzige farblose Polyeder vom Schmp. 276—278° (Bräunung). In Methanol ziemlich leicht löslich.

Kaum Verlust bei 100°/15 min: 1.5 % aus Wasser.

$C_{26}H_{36}O_5N_2$ , CH<sub>3</sub>J (598). Ber. C 54.18, H 6.52, (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 15.55, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 7.50.  
Gef. „, 54.14, 54.3, „, 6.27 (M.), 6.38, OCH<sub>3</sub> 15.6, NCH<sub>3</sub> 7.1 (M.).

Die Mischprobe mit dem bei der katalytischen Hydrierung des ursprünglichen Jodids erhaltenen, dann ins Jodmethylest verandelten Produkt ergab keine Depression.

Das Filtrat der 0.6 g enthielt ein in Methanol sehr schwer lösliches Jodid, das nach dem Schmp. zuerst von 233°, dann 245°, das Jodmethylest des ursprünglichen Äthers sein kann.