

141. Hermann Leuchs und Hans G. Boit:
Umsetzungen des *N*-Methyl-*sek.* *ps*-brucins und verwandter Basen.
(Über Strychnos-Alkaloide, 112. Mittel.)

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

(Eingegangen am 24. Juli 1940.)

Die Darstellung des Pseudo-brucins¹⁾ ließ sich durch seine unmittelbare Krystallisation aus dem zur Isolierung verwendeten Chloroform vereinfachen. Von dem gleichzeitig entstehenden Aminoxyd des Brucins wurde festgestellt, daß es mit noch vorhandenem Brucin in isomorpher Mischung oder als Molekül-Verbindung krystallisiert. Die bei der Oxydation gebildeten neutralen Stoffe ließen sich nur zum kleinsten Teil in definierter Form erhalten. In dem gewonnenen Präparat liegt offenbar trotz nicht ganz befriedigenden C-Werts der Stoff $C_{23}H_{24}O_5N_2$ vor, dessen neutrale Natur durch den Übergang von $CH_2.N(b)$ in $CO.N(b)$ erklärt wird, ähnlich wie dies bei der Oxydation des Strychnins zum Strychnon und Pseudo-strychnon²⁾ der Fall ist. Das Amid $C_{23}H_{24}O_5N_2$ könnte man entsprechend als Bruzon oder Diamid-brucin bezeichnen. Einen strukturellen oder sterischen Unterschied deuten aber die stark abweichenden Drehungen in Chloroform an: bei diesem von $-22.8^\circ/d$, bei jenem, dem Strychnon von $-667^\circ/d$. Auf eine an sich mögliche isomorphe Beimischung von Pseudo-bruzon läßt sich der Unterschied nicht zurückführen.

Die Einwirkung von Methyljodid auf *ps*-Brucin und seinen Methyläther³⁾ hatte mehr oder weniger wechselnde Mengen von *N*-Methyl-*sek.* *ps*-brucin und von dessen Jodmethylat geliefert. Es wurde nun untersucht, ob die Art der Aufarbeitung, mit Methanol oder mit Wasser, von Einfluß ist. Beim *ps*-Brucin ließ auch Methylalkohol nur wenig mehr, 7 gegen 3–4%, quartäres Salz entstehen. Das früher daneben isolierte, vermeintlich isomere quartäre Salz trat nicht auf, wenn ganz brucinfreie Pseudobase verwendet worden war. Es bestand sicher zum großen Teil aus Brucin-jodmethylat, dessen Schmelzpunkt durch die Beimengung von Salz der tertiären Base stark herabgedrückt war. Es war übersehen worden, daß nach den Bestimmungen nur wenig mehr als ein *N*-Methyl in dem schön krystallisierten Präparat nachgewiesen war, so daß schon aus diesem Grunde kein Isomeres des obigen Jodmethylats vorliegen konnte. Beim *ps*-Brucin-methyläther zeigte sich ein Einfluß der Aufarbeitung. Mit Methanol erhielt man 39% tertiäre Base und 61% quartäres Salz. Bei Behandlung zunächst mit Wasser war das Verhältnis der isolierten Produkte fast umgekehrt: 60 zu 40%.

Die Umsetzung des *ps*-Brucins mit Dimethylsulfat führte nur zur tertiären *N*-Methylbase.

Der Dihydro-*ps*-brucin-methyläther gab mit Methyljodid schon bei Isolierung mit Wasser fast nur (84% d. Th.) das quartäre *N*-Methyl-dihydro-*ps*-brucin-jodmethylat, das schon beim Dihydro-*ps*-brucin selbst etwa $\frac{1}{4}$ der Produkte bildete.

Die Methylierung des *ps*-Brucins sollte nach dem Schema: $C(OH).N: \rightarrow :CO CH_3N$: eine Ketogruppe entstehen lassen. Indes hatte die Methylbase nicht mit Semicarbazidsalz⁴⁾ reagiert. Ebenso vergeblich waren nun die Versuche, Hydroxylaminsalz in Pyridinlösung einwirken zu lassen und Semicarbazidsalz auf das quartäre Jomethylat oder dessen Dihydroderivat.

¹⁾ B. 70, 2369 [1937].

²⁾ B. 73, 731 [1940].

³⁾ B. 72, 967 [1939].

⁴⁾ B. 72, 969 [1939].

Permanganat oxydierte die in Aceton gelöste Base erst bei 20°, aber selbst mit 10 Äquivalenten waren noch 40% von ihr unverändert geblieben; das übrige war in undefinierter Weise abgebaut.

Wie in anderen Fällen bildete die Methylbase mit Mangandioxyd und Schwefliger Säure Sulfonsäuren der Formel $C_{24}H_{27}O_5N_2 \cdot SO_3H$. Zwei Isomere mit α : $-120.3^\circ/d$ und $+41^\circ/d$ (in 2 Mol. n_{10} -NaOH) konnten isoliert werden. Für ein drittes Präparat mit $-62.3^\circ/d$ ist die Einheitlichkeit nicht gesichert. Auch das gelbe, gut kristallisierte Benzalderivat $C_{31}H_{32}O_5N_2$ der Base ließ sich glatt gewinnen. Seine Reduktion mittels Natriumamalgams führte zu den farblosen Tafeln des Benzylderivats $C_{31}H_{34}O_5N_2$, während die katalytische Hydrierung das freie Benzyl-dihydro-*N*-methyl-*sek.* *ps*-brucin nur in amorpher Form lieferte. Salze kristallisierten aber; das Hydrochlorid entsprach der Formel $C_{31}H_{36}O_5N_2 \cdot HCl$, während das Hydrobromid, bei 80° im Vak. getrocknet, noch 1 Mol. Wasser zurückzuhalten schien.

Zum Vergleich wurde das Verhalten des früher dargestellten Benzal-*ps*-brucins gegenüber den gleichen Reagenzien untersucht. Der durch Schütteln mit Natriumamalgam entfärbte Benzalkörper wurde in ein als Hydrobromid isoliertes Produkt verwandelt, das wohl zur Hälfte schon aus Benzyl-brucin bestand, während die andere von dem erwarteten Benzyl-*ps*-brucin gebildet sein wird. Offenbar wird durch Amalgam auch das 5. O-Atom angegriffen, solange es als Hydroxyl vorliegen kann. Nicht oder in nicht merklichem Betrag trat diese unerwünschte Reaktion bei der katalytischen Hydrierung ein. Das als Hydrochlorid gut kristallisierte Produkt erwies sich bei der Analyse als das erwartete Salz des Benzyl-dihydro-*ps*-brucins $C_{30}H_{34}O_5N_2$.

Das quartäre *N*-Methyl-*ps*-brucin-jodmethylat hatte mit Natrium-methylat oder mit Natriumamalgam unter Wanderung eines Methyls vom Stickstoff an den Sauerstoff tertiäre Ätherbasen geliefert: $C_{25}H_{30}O_5N_2$ bzw. $C_{25}H_{32}O_5N_2$ ⁵⁾. Die erste gab mit wenig Säure das quartäre Salz zurück. Es hat sich nun gezeigt, daß mit mehr Säure im wesentlichen die Hydrolyse zur tertiären Methylbase $C_{24}H_{28}O_5N_2$ erfolgt. Die gleichen Verhältnisse sind schon bei dem analogen Äther der *ps*-Strychnin-Reihe $C_{23}H_{26}O_3N_2$ ermittelt⁶⁾.

Während die katalytische Hydrierung des Jodmethylats von $C_{25}H_{30}O_5N_2$ glatt zur tertiären Base $C_{26}H_{36}O_5N_2$ führte, ließ sich nach der Behandlung mit Natriumamalgam diese Base nur als ihr Jodmethylat nachweisen. Bei einer andersartigen Aufarbeitung mittels Perchlorsäure und Ammoniak-fällung erhielt man nun neutrale Krystalle der Zusammensetzung $(C_{26}H_{34}O_5N_2)_2 \cdot HClO_4$ und in einem anderen Fall basische Nadeln der Formel $C_{25}H_{32}O_5N_2$ mit nur noch 2 Methoxylen. Diese Produkte verdanken also allein einer Emden-Spaltung ihre Bildung; im zweiten ist nachträglich die Äthergruppe verseift worden.

Die zweite erwähnte, mit Natriumamalgam erhaltene Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$ nahm bei der katalytischen Hydrierung 4 H-Atome auf. Man isolierte je nach der Säurekonzentration zwei ineinander umwandelbare Salze $C_{25}H_{36}O_5N_2$, $HClO_4$ und $C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot 2HClO_4$. Da in der ursprünglichen Ätherbase nur noch eine C:C-Bindung anzunehmen ist, kann die weitere Hydrierung nur an der Äthergruppe des Brucins oder unter Loslösung eines Alkyls vom tertiären (b)-N-Atom erfolgt sein, das dann sekundär geworden sein müßte. Versuche, dies nachzuweisen, waren erfolglos.

⁵⁾ B. 72, 970, 972 [1939].

⁶⁾ B. 73, 737 [1940]; Journ. chem. Soc. London 1932, 2305.

In geringer Menge wurde auch eine freie krystallisierte Base bei einer solchen Hydrierung erhalten. Nach ihrer Formel $C_{25}H_{34}O_5N_2$ dürfte sie einer unvollständigen Reduktion an der einen oder anderen Stelle entstammen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Pseudo-brucins.

Sie erfolgt in der angegebenen Weise⁷⁾ mit Sauerstoff und Fehlingscher Lösung. Die Isolierung wurde dadurch vereinfacht, daß man die Base unmittelbar aus den eingeengten Chloroformauszügen krystallisieren ließ. Aus 200 ccm Lösung erhielt man dann bei 100 g verwendetem Brucin 33—36 g farblose Krystalle, die zwischen 240 und 250° schmolzen. Sie enthielten jedoch Chloroform (Isonitril-Reaktion). Ihr Verlust bei 120°/15 mm von 22.7% entspricht einem Mol. davon je Mol. *ps*-Brucin, so daß die Ausbeute auf 25—28% sinkt. Das getrocknete Präparat schmolz bei 256—257°.

Die Mutterlauge enthielt außer geringeren Mengen Pseudobase viele in Chloroform sehr leicht lösliche Stoffe, die man als Perchlorat fällte. Das Salz wurde wiederholt umkrystallisiert und dann daraus mit Ammoniak die freie Base abgeschieden: klare 6-seitige flache Prismen vom Schmp. 72° ohne Wiedererstarren bei weiterem Erhitzen.

Verlust bei 20—60°/15 mm: 13%.

$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_{23}H_{26}O_5N_2$ (804). Ber. C 68.65, H 6.47. Gef. C 69.11, H 6.41.

Nach der Analyse liegt eine Verbindung annähernd gleicher Moleküle Brucin und Brucinoxyd vor oder eine isomorphe Mischung. In der Tat konnte man das Präparat aus gleichen Teilen dieser Basen darstellen und es auch durch Schweflige Säure in reines Brucin verwandeln.

Um das unveränderte Brucin und das als Aminoxyd vorliegende zurückzugewinnen und die neutralen Produkte zu isolieren, schüttelte man praktisch das Chloroformfiltrat des *ps*-Brucins mit *n*-H₂SO₄ aus. Diese versetzte man mit Schwefliger Säure. Mit Ammoniak-Chloroform erhielt man dann aus Aceton 40—45 g Brucin, das noch etwas *ps*-Brucin enthielt. Man verwendete es für neue Oxydationen.

Im ursprünglichen Chloroform waren 10 g neutrale Stoffe geblieben⁸⁾. Man kochte sie mit Benzol aus, das ein braunes Harz zurückließ, behandelte mit Tierkohle und engte ein, was aber nur amorphe Abscheidungen gab. Deshalb nahm man das ganze im Benzol Gelöste in heißem Alkohol auf, der beim Abdestillieren auf 50 und 20 ccm 0.3 und 0.2 g krystallines Pulver lieferte. Aus 250—300 R. Tin. Alkohol erhielt man es in kurzen, auch domatischen Prismen, aus 40 Tin. heißer 50-proz. Essigsäure in kurzen klaren domatischen Prismen. Im verschlossenen Röhrchen Schmp. 300—310° (unt. Zers.) nach Bräunung von 280° an. Rote Brucin-Reaktion positiv. Kaum löslich in heißem Wasser, äußerst schwer in Benzol, Essigester, schwer in warmem Aceton, Prismen beim Einengen.

Kein Verlust bei 100°/1 mm.

$C_{23}H_{24}O_5N_2$ (408).

Ber. C 67.65,

H 5.90,

N 6.87,

(OCH₃)₂ 15.2.

$C_{25}H_{36}O_6N_2$ (450).

Ber. C 66.67,

H 5.75.

Gef. C 66.8, 66.73, 66.85, H 5.99, 5.91, 5.84, N 6.87(M) OCH₃ 15.1.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.13^\circ \times 200/1.14 \times d = -22.8^\circ/d$ I.) $-20^\circ/d$ II.) (2.2% in CHCl₃).

⁷⁾ B. 70, 2371 [1937].

⁸⁾ Versuche von Hrn. Hwang.

Der Stoff löste sich bei 20° in 10 Tln. 12-n. HCl. Nach 20 Stdn. fällte Ammoniak einen darin unlöslichen Stoff. Dasselbe war nach dem Erhitzen — $\frac{1}{4}$ Stde. auf 100° — der Fall. Nach Schmelzpunkt und Krystallform lag der ursprüngliche Körper vor.

ps-Brucin und Methyljodid³).

2.5 g aus essigsaurer Lösung heiß mit Ammoniak gefällte, fein gepulverte Base kochte man 3 Stdn. mit 75 ccm Methyljodid und destillierte ab. Den Rückstand löste man in absol. Methanol, das man wieder verdampfte, worauf man in 150 ccm Wasser mit Tierkohle und etwas Schwefeldioxyd kochte und mit Ammoniak versetzte: 2.05 g 6-seitige Blättchen und Rhomboeder vom Schmp. 100° bzw. 228—229°. Das Filtrat von ihnen zog man 2-mal mit je 15 ccm Chloroform aus, aus denen man noch 0.55 g als Perchlorat der tertiären Base (Schmp. 210—215°) gewann. Aus der ammoniakalischen Schicht isolierte man durch Eindampfen im Vak. 0.22 g *N*-Methyl-*sek.* *ps*-brucin-jodmethylat: verfilzte Nadeln aus Methanol.

Ausbeuten als wasserfreie Jodide berechnet: 1) der tertiären Base 93%; 2) der quartären 7% der isolierten Produkte.

Bei sofortiger Aufarbeitung mit Wasser war die Menge des quartären Salzes nur 3—4%.

ps-Brucin-methyläther und Methyljodid.

Den Äther stellte man durch Kochen von 5 g Base mit Methanol, Abdestillieren des Alkohols und dann einer zugefügten Mischung von Methanol-Benzol (1:1) her. Man ließ ihn nun 3 Stdn. mit 50 ccm Methyljodid sieden. Nach dessen Entfernung löste man in 200 ccm heißem Methanol, das in der Kälte 3.4 g Jodmethylat (Schmp. 219°) abschied. Das Filtrat dampfte man ein, behandelte den Rückstand in Wasser mit Tierkohle und fällte durch 6-n. NH₃ 1.6 g Krystalle des Methyl-*ps*-brucins (100° und 226°). Weitere 0.4 g tertiäre Base erhielt man durch Ausschütteln des Filtrats mit Chloroform. Die wäßrige Schicht lieferte, im Vak. eingedampft, aus Methanol noch etwas quartäres Salz. Ausb. als Jodide gerechnet: 1) der *tert.*-Base 39%, 2) der *quart.* Base 61% der isolierten Stoffe.

Bei einem anderen Versuch wurden die Methylierungsprodukte in heißem Wasser mit Tierkohle gekocht und im Vakuum-Kolben eingedampft. Den Rückstand löste man in der Hitze in etwa 200 ccm Methanol, aus denen sich 2.6 g quartäres Salz abschieden. Schmp. 219°. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rest gab aus heißem Wasser 3.1 g Salz der tertiären Base und weiter mit NH₃-CHCl₃ 0.4 g Methyl-*ps*-brucin selbst. Ausb. an Hydrojodid 60%, an Jodmethylat 40% bei 2 Versuchen.

Umsetzung von *ps*-Brucin mit Dimethylsulfat.

2 M.M. Base (aus Chloroform) löste man bei etwa 90° in 5 ccm Methylsulfat und destillierte nach 15 Min. den Überschuß im Vak. ab oder gab 5 g Bariumcarbonat zu und erhitzte nochmals. Im ersten Fall ließ man den Rückstand aus wenig heißem Methanol krystallisieren: Blättchen des methylschwefelsauren Salzes, die mit wäßr. Perchlorsäure ebensolche längliche vom Schmp. 210—215° (nach Sintern) lieferten: 0.7 g. Identisch mit dem Perchlorat des *N*-Methyl-*sek.* *ps*-brucins⁴). Der gereinigte Methanol-Rückstand

gab noch 0.15 g des gleichen Salzes. Ausb. 81% d. Theorie. Quartäres Salz war nicht nachzuweisen.

Bei dem Versuch mit Bariumcarbonat setzte man weiter 5 g Dimethylsulfat und Wasser zu und erhitzte bis zum Verschwinden des Öls. Das Filtrat der Bariumsalze und ihren schwefelsauren Auszug zog man getrennt ammoniakalisch mit Chloroform aus und stellte aus dessen Rückständen die Perchlorate her: 0.33 bzw. 0.45 g vom Schmp. 210—216° nach Sintern. Ausb. an Methyl-*ps*-brucin 75% d. Theorie. Kein quartäres Salz war in den ammoniakalischen Schichten vorhanden.

Dihydro-*ps*-brucin-methyläther und Methyljodid.

Die Prismen des Methyläthers aus 4.12 g Base (10 M.M.) kochte man feingepulvert 4 Stdn. mit 60 ccm Methyljodid, destillierte dessen Überschuß ab und behandelte den Rückstand in heißem Wasser mit Tierkohle und etwas Schwefeldioxyd. In der Kälte fielen dann 4.8 g flache z. Tl. domatische Prismen vom Schmp. 250° aus: 84% d. Theorie. Dihydro-*N*-methyl-*ps*-brucinjodmethylat schmilzt bei 252—254°⁹⁾.

$C_{24}H_{30}O_5N_2 \cdot CH_3J$ (568). Ber. $(OCH_3)_2$ 10.9, $N(CH_3)_2$ 5.2. Gef. $(OCH_3)_2$ 11.6, $N(CH_3)_2$ 4.

Aus dem Filtrat erhielt man mit $NH_3 \cdot CHCl_3$ nur wenig basisches Harz: wohl Dihydro-methyl-*ps*-brucin.

Auch das Dihydro-*ps*-brucin selbst (3 g) reagierte mit Methyljodid. Bei der Aufarbeitung mit Wasser erhielt man 2.2 g tertiäre Methylbase und 0.7 g von dessen Jodmethylat, das bei obigem Versuch zu 84% entstanden war.

Brucin-*N*-oxyd und Schweflige Säure.

0.5 g Oxyd löste man in 5 ccm *n*-HCl unter Erwärmen und gab 2 ccm Wasser mit Schwefeldioxyd zu. Auf Reiben entstand sofort ein krystalliner Niederschlag, den man in der Hitze absaugte: 0.2—0.25 g. Man löste ihn in warmem Aceton, engte ein und gab etwas Wasser zu: Nadeln, die von 140 bis 220° sinterten, dann ein zuerst schaumiges, weiter braunes Harz bildeten und Gas entwickelten. Beim Kochen mit Wasser entstanden darin sehr schwer lösliche, winzige quadratische Tafeln: Sintern von 200° an, bei 215° braun geschmolzen (Vak.), ohne Vakuum von 220—235°.

Verlust der Nadeln bei 100°/1 mm: 8.74 %.

$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot SO_3$ (474). Ber. C 58.23, H 5.48. Gef. C 58.35, H 5.75.

Das erste Filtrat lieferte mit Ammoniak-Chloroform Brucin, in dessen schwefelsaures Salz auch die SO_3 -Verbindung beim längeren Kochen überging.

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

Man ließ 2 g Base in der üblichen Weise mit Mangandioxyd und Schwefliger Säure reagieren. Dabei schieden sich Prismen und Polyeder ab, die man bei 0° absaugte. Die Mutterlauge lieferte im Vakuum-Kolben eingengt und angesäuert nur noch wenig Krystalle.

Zur Entfernung von Mangansalz löste man sie aus angesäuertem Wasser mit Tierkohle um: 1.6 g derbe Tafeln und Prismen mit $[\alpha]_D^{20}$:—61.5° (in 2 Mol. $n/_{10}$ -NaOH). Durch Fraktionieren erhielt man daraus 0.65 g Blättchen mit —113° Drehung, die durch 2-maliges Umlösen auf —120° gebracht wurde.

⁹⁾ B. 72, 968 [1939].

Die Säure bildet, aus Wasser in der Wärme abgeschieden, rechtwinklige derbe Prismen, in der Kälte glänzende Blättchen.

Verlust bei 100°/15 mm: 12.5 %.

$C_{24}H_{28}O_8N_2S$ (504). Ber. C 57.14, H 5.55. Gef. C 57.15, H 5.40 (M.).
 $[\alpha]_D^{20}$: $-1.48^\circ \times 200/2.46 \times d = -120.3^\circ/d$ (in 2 Mol. n_{10}^{10} -NaOH).

Eine weitere Fraktion bildete in 2 Mol. n_{10}^{10} -NaOH + 10.6° drehende flache Prismen und quadratische Tafeln. Die Drehung konnte bis auf +41° erhöht werden.

Verlust bei 100°/15 mm: 10.2 %.

$C_{24}H_{28}O_8N_2S$ (504). Ber. C 57.14, H 5.55. Gef. C 56.72, H 5.68 (M.).

Ein drittes Präparat bildete feine flache Prismen, die schließlich $-62.3^\circ/d$ drehten.

Verlust bei 100°/15 mm: 9.6 %.

$C_{24}H_{28}O_8N_2S$ (504). Ber. C 57.14, H 5.55. Gef. C 56.41, H 5.70 (M.).

Es kann sich hier um eine Mischung von Säure I und II handeln.

Benzal- und Benzyl-*N*-methyl-*sek. ps*-brucin.

Eine Lösung von 1 g Methylbase und 1 g Benzaldehyd in 10 ccm Methanol versetzte man mit 1 g in 10 ccm gelöstem Natrium und kochte 15 Min. am Rückflußkühler. Die braungelb gewordene Lösung schied dabei 80% d. Th. an gelben Prismen ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 234—236° (Vak.) schmolzen.

Kein Verlust bei 100°/1 mm.

$C_{31}H_{32}O_5N_2$ (512). Ber. C 72.66, H 6.26. Gef. C 72.33, 72.35, H 6.35, 6.39 (M.).

Den Benzalkörper löste man in verd. Methanol und wenig Essigsäure. Man schüttelte mit Natriumamalgam, bis die Flüssigkeit entfärbt war. Der größte Teil des Produkts krystallisierte beim Verdünnen aus, den Rest gewann man mit Chloroform. Ausb. 70%. Man löste aus Methanol zu fast farblosen derben Tafeln und Quadern um. Schmp. 195—197° (Vak.).

$C_{31}H_{34}O_5N_2$ (514). Ber. C 72.36, H 6.62. Gef. C 72.06, 72.24, H 6.57, 6.75 (M.).

Das Hydrobromid krystallisiert leicht in farblosen Nadeln, das Perchlorat in Täfelchen.

Benzyl-dihydro-*N*-methyl-*sek. ps*-brucin.

1 M.M. obigen Benzalkörpers nahm in 20 ccm 25-proz. Essigsäure mit 50 mg PtO_2 in 15 Min. 4 H-Äquival. auf, in weiteren 15 Min. fast noch 1 H. Die mit $NH_3 \cdot CHCl_3$ isolierte Base war meist sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Äther, schwer in Ligroin, kam aus beiden aber amorph. Für die Abscheidung eigneten sich die Salze.

Das Hydrobromid kam aus schwach saurer Lösung in kleinen glänzenden Nadeln. Sie schmolzen von 105—110° harzig, nach Verlust von 13.4% H_2O bei 80—100°/15 mm von 215—225° zu bräunlichem Harz.

Verlust bei 80°/1 mm: 12 %.

$C_{21}H_{36}O_5N_2 \cdot HBr + H_2O$ (615). Ber. C 60.5, H 6.35. Gef. C 60.8, H 6.43.

Das Hydrochlorid fiel aus verd. Salzsäure in flachen verästelten Nadeln. Schmp. gegen 100° und zwischen 215 und 225°.

Verlust bei 100°/15 mm: 21 %.

$C_{21}H_{36}O_5N_2 \cdot HCl$ (552.5). Ber. C 67.34, H 6.7. Gef. C 66.70, H 6.9.

Reduktion des Benzal-*ps*-brucins.

ps-Brucin wurde nach Vorschrift¹⁰⁾ mit Benzaldehyd kondensiert. Das von überschüss. Aldehyd befreite Produkt fällte man aber aus essigsaurer Lösung als Hydrobromid: gelbe Nadelchen in gleicher Menge, die im Röhrchen von 225° an verkohlen. Aus reinem Wasser kommen sie als Gallerte, die beim Ansäuern in der Wärme krystallisiert.

1) Die Einwirkung von Natriumamalgam auf das in verd. Methanol gelöste Salz bis zur Entfärbung lieferte nach Zugabe von Wasser ein amorphes Produkt. Man verwandelte es in das Hydrobromid, farblose Nadeln, die im Röhrchen von 180—210° rötlich, dann dunkel-harzig wurden.

Verlust bei 100°/1 mm: 9.8 %.

$C_{30}H_{32}O_5N_2$, HBr (581). Ber. C 61.96, H 5.67.

$C_{30}H_{32}O_4N_2$, HBr (565). „ „ 63.72, „ 5.84. Gef. C 62.80, 62.65, H 5.67, 5.86.

Nach der Analyse scheint ein Gemisch von Benzyl-*ps*-brucin mit Benzylbrucin¹¹⁾ vorzuliegen, das bisher allerdings nur als Jodmethylat krystallisiert erhalten worden ist.

2) Benzyl-dihydro-*ps*-brucin: Man ließ auf 1 M.M. Benzal-*ps*-brucin-hydrobromid in 20 ccm 50-proz. Essigsäure Wasserstoff nach Zugabe von 80 mg PtO₂ einwirken. Es wurden schnell 2 M.M. verbraucht. Die gelbe Farbe war aber erst nach Aufnahme von 5 H verschwunden. Man isolierte das Produkt mit NH₃-CHCl₃. Da es meist leicht löslich war und nicht krystallisierte, löste man es in sehr verd. Essigsäure und fällte mit Salzsäure das Hydrochlorid.

Man löste es aus stark verd. Salzsäure zu farblosen glänzenden 6-seitigen dünnen Blättchen um, die sich von 190° an verfärben und sintern und gegen 220° geschmolzen sind.

Verlust bei 100°/Hochvak.: 13.6 %.

$C_{30}H_{34}O_5N_2$, HCl (538.5). Ber. C 66.87, H 6.51. Gef. C 66.45, 67.00, H 6.59 (M.), 6.59 (M.).

N-Methyl-*sek.*-*ps*-brucin durch Verseifung des Äthers $C_{25}H_{30}O_5N_2$.

0.25 g Äther ließ man in 2.5 ccm 12-*n*. HCl gelöst 15 Min. bei 20° stehen und erhitzte nach Zugabe von 2.5 ccm Wasser noch 15 Min. auf 100°. Ammoniak fällte dann 0.17 g Krystalle, die bei 90° schmolzen und nach Erstarren wieder bei 226°, ebenso in Mischung mit der tertiären *N*-Methylbase. Das Fehlende wird wohl in das quartäre Salz übergegangen sein, das mit wenig Säure bisher ausschließlich aus dem Äther erhalten worden ist⁵⁾.

Reduktion des Äther-jodmethylats $C_{25}H_{30}O_5N_2$, CH₃J mit Natriumamalgam⁵⁾.

Man behandelte wie angegeben 2 M.M. Salz in 200 ccm Wasser mit Amalgam und nahm nach 24-stdg. Schütteln die Produkte in Chloroform auf, das mit wenig Wasser gewaschen wurde. Der Chloroform-Rückstand war harzig und in Alkohol leicht löslich. Früher hatte man daraus mit Methyljodid das Jodmethylat $C_{26}H_{36}O_5N_2$, CH₃J vom Schmp. 276—278° erhalten. Nun nahm man in Essig- und wenig Perchlorsäure auf und kochte mit Tierkohle. Auf Zugabe von Ammoniak fiel nach einem Harz aus der stark alkalischen Lösung ein krystallines Pulver: 0.25 g + 0.1 g. Aus heißem Wasser kam es in rhombischen Täfelchen von neutraler Reaktion. Schmp. 102°, Aufschäumen bei 112°.

¹⁰⁾ B. 70, 2372 [1937].

¹¹⁾ B. 66, 1716 [1933].

Verlust bei 100°/Hochvak.: 4.8, 4.7 %.

$(C_{26}H_{34}O_5N_2)_2HClO_4$ (1008.5).

Ber. C 61.87, H 6.85, Cl 3.52, $(OCH_3)_6$ 18.4, $N(CH_3)_4$ 5.95, N 5.55,
Gef. ,, 61.6, 61.8, ,, 6.8, 6.9, ,, 3.85, ,, 16.7, ,, 6.3, ,, 5.60.

Bei einem anderen Versuch kochte man das Harz in *n*-HClO₄ mit Tierkohle. Beim Abkühlen krystallisierten 0.4 g lange Prismen, die unscharf von 150—210° schmolzen. Aus ihrer heißen wäbr. Lösung schied Ammoniak 0.3 g basische prismatische Nadeln ab, die man aus ziemlich viel Methanol umlöste: Schmp. 230—233°. (Vak.)

Kaum Verlust bei 100°/Hochvak.

$C_{25}H_{32}O_5N_2$ (440). Ber. C 68.18, H 7.27, $(OCH_3)_2$ 14.1, $N(CH_3)_2$ 6.82.
Gef. ,, 68.18, 68.0, ,, 7.23, 7.16, ,, 13.1, 14.6, ,, 7.28.

Zum Unterschied von dem früher isolierten Produkt, bei dem 2 Hydrierungen erfolgt sind, ist bei dem neuen Salz nur Emde-Spaltung eingetreten, und bei der Base außerdem noch Verseifung der Gruppe C:C(O·CH₃) zu C:C(OH) bzw. C.CO.

Hydrierung der Dihydro-äther-base $C_{25}H_{32}O_5N_2$.

4 M.M. (1.76 g) derer aus *N*-Methyl-*ps*-brucin-jodmethylat mit Anialgam erhaltenen Base behandelte man in 40 ccm *n*/₁₀-HCl unter Zugabe von 200 mg PtO₂ mit Wasserstoff, von dem in 1 Stde. 4 Äquival. verbraucht waren. Die zur Trockne gebrachte Lösung hinterließ ein Harz, das man in *n*/₂-HClO₄ mit Tierkohle kochte. Beim Einengen im Exsiccator fielen neben einem Harz allmählich derbe Prismen, die man durch Reiben vermehrte, absaugte und mit *n*/₂-HClO₄ nachwusch. Sie sinterten bei 100° stark und schmolzen bei 114—115° (unt. Aufschäumen) harzig. Ausb. 0.17 g.

Man löste aus Wasser (Tierkohle!) um.

Verlust bei 60°/15 mm: 5.8, 6.5%. Dann Schmp. 265—269°.

$C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot HClO_4$ (544.5). Ber. C 55.09, H 6.80, $(OCH_3)_3$ 17.08.
Gef. ,, 54.56, 54.50, ,, 7.17, 6.77, ,, 17.2.

Die Mutterlauge der 0.17 g ließ man weiter eindunsten; nach 24 Stdn. hatten sich 1.4 g lange, flache Prismen abgeschieden, die man mit *n*-HClO₄ nachwusch. Schmp. 153—154° (Aufschäumen). Man löste aus 2-*n*. HClO₄ um:

Verlust bei 100°/Hochvak.: 9.3 %.

$C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot 2HClO_4$ (645). Ber. C 46.49, H 5.89, $(OCH_3)_3$ 14.42, NCH_3 2.33.
Gef. ,, 46.47, ,, 6.04, ,, 14.60, ,, 3.3 (M.).

Dieses Salz wandelte sich beim Umlösen aus Wasser oder höchstens 0.5-*n*. Säure in das Perchlorat vom Schmp. 100—115° um; andererseits ging dieses bzw. das wasserfreie (265—269°) beim Umkrystallisieren aus 2-*n*. Säure in das bei 153—154° schmelzende über. Die den Perchloraten zugrunde liegende harzige Base reagierte nicht mit Methyljodid bei 20° oder 40° (3 Stdn.). Man konnte obiges Perchlorat zurückgewinnen.

Auch die Umsetzung mit β-Naphthalin-sulfochlorid führte zu nichts Brauchbarem.

Bei einer neuen Hydrierung schied man aus der Lösung mit Natronlauge harzige Flocken. Aus verdünntem Alkohol kamen dann bei langsamem Eindunsten Prismen vom Schmp. 172° (Ausb. < 10%).

Kaum Verlust bei 100°/Hochvak.

$C_{25}H_{34}O_5N_2$ (442). Ber. C 67.87, H 7.69. Gef. C 67.62, H 7.76 (M.).

$C_{25}H_{36}O_5N_2$ (444). ,, ,, 67.57, ,, 8.11.

Die Base lieferte mit Perchlorsäure nicht obige Perchlorate, diese auch nicht die krystallisierende Base.