

ausgefällt²⁰⁾, die Lösung dann fraktioniert destilliert und in der Fraktion zwischen 70 und 100° Äthanol mit der Liebenschen Jodoform-Reaktion einwandfrei nachgewiesen. Butandiol-(2,3) war in der Reaktionslösung nicht nachweisbar. Die verwendete Methode (Oxydation mit Brom-Eisen(III)-chlorid zu Diacetyl²⁵⁾ und dessen colorimetr. Bestimmung²⁶⁾) ergab mit 10^{-4} m Dimethylglykol einen einwandfreien Nachweis.

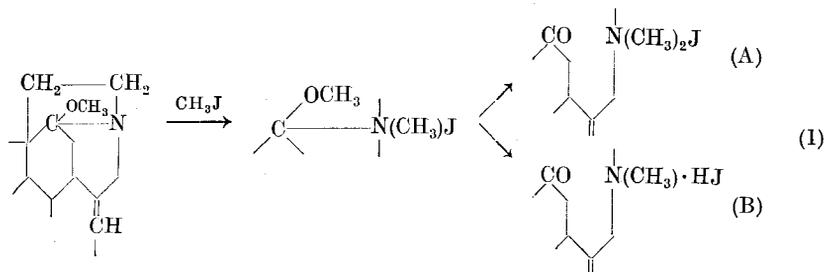
60. Hans-G. Boit: Über Alkyl-Wanderungen in der Reihe des Pseudobrucins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 3. Januar 1949.)

Pseudobrucin sowie sein Methyl- und Äthyläther wurden mit Methyljodid, Äthyljodid, Dimethylsulfat und Diäthylsulfat umgesetzt und die erhaltenen Reaktionsprodukte identifiziert. Die Reaktion des Pseudobrucins mit Äthyljodid verlief anomal und lieferte neben *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-hydrojodid Brucin-jodäthylat. Die Alkylierung der Äther erfolgt unter Anlagerung des Alkylierungsmittels und Wanderung der Alkyl-Gruppe des Äthers an das *b*-Stickstoffatom; bei der Äthylierung des Methyläthers wird jedoch zunächst der Methyl- gegen den Äthyl-Rest ausgetauscht.

Die erhaltenen quartären Salze wurden durch Natriummethylat und durch Natriumamalgam zu tertiären Ätherbasen umgelagert, wobei eine Alkyl-Gruppe – im Falle des *N*-Methyl-*N*-äthyl-Salzes die Äthyl-Gruppe – vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom wandert. Durch Säuren werden die Methylat-Ätherbasen entweder zu tertiären Basen hydrolysiert oder unter erneuter Wanderung der Alkyl-Gruppe vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom in die quartären Salze zurückverwandelt.

Frühere Untersuchungen¹⁾ haben gezeigt, daß Pseudobrucin mit Dimethylsulfat ausschließlich *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin liefert, während mit Methyljodid außer dem Hydrojodid dieser Base in geringer Menge (etwa 5%) auch ihr Jodmethylat erhalten wird. Dieselben Stoffe werden durch Umsetzung von Pseudobrucin-methyläther mit Methyljodid gewonnen, wobei indes die Ausbeute an quartärem Salz erheblich größer (etwa 60%) ist. Ihre Bildung wird gedeutet durch Anlagerung von Methyljodid an das *b*-Stickstoffatom des Pseudobrucin-



methyläthers und einerseits Umlagerung (A), andererseits Verseifung (B) des entstandenen Pseudobrucin-methyläther-jodmethylats, das bisher nicht isoliert worden ist.

²⁵⁾ Vergl. Bamann-Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, Leipzig 1941, S. 1044. ²⁶⁾ P. Eggleton, S. R. Elsdon u. N. Gough, Biochem. Journ. **37**, 526 [1943].
¹⁾ H. Leuchs u. K. Tessmar, B. **72**, 965 [1939]; H. Leuchs u. H.-G. Boit, B. **73**, 885 [1940].

Alkylierungsmittel geliefert wird, führt zu dem Schluß, daß der Pseudobrucin-methyläther oder sein hypothetisches Jodäthylat durch das Äthylierungsmittel zunächst umgeäthert wird und dann dieselben Produkte ergibt wie die Umsetzung des Äthyläthers mit Äthylierungsmitteln.

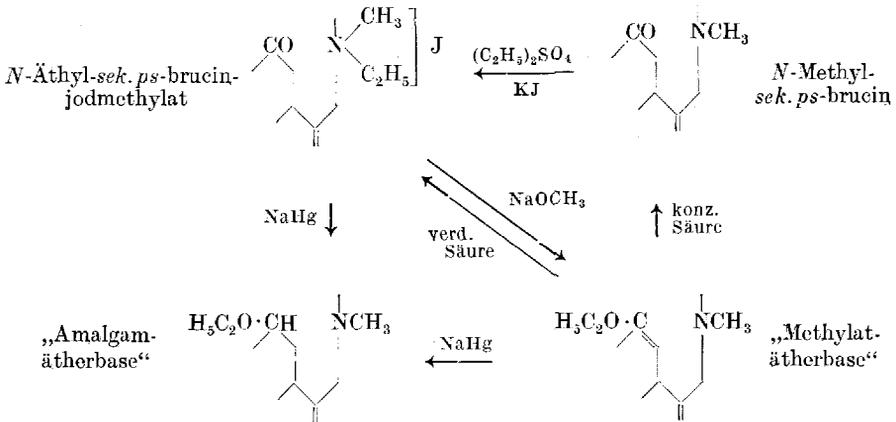
Die Reaktion des Pseudobrucins mit Äthyljodid brachte ein überraschendes Ergebnis. Neben dem erwarteten *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-hydrojodid wurde als Hauptprodukt ein quartäres Jodid erhalten, das jedoch von *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat deutlich verschieden war. Die Analysenwerte und die Übereinstimmung mit einem Vergleichspräparat führen zu dem Schluß, daß es sich um Brucin-jodäthylat handelt, welches aus Pseudobrucin durch Reduktion bzw. Disproportionierung während der langen Reaktionsdauer (5 Tage) entstanden ist. Die Umsetzung des Pseudobrucins mit Diäthylsulfat hingegen verlief normal und lieferte ausschließlich tertiäres *N*-Äthyl-Salz.

N-Methyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat (wie auch das entsprechende Pseudostrychnin-Derivat) erfährt bei der Behandlung mit Natriummethylat eine Rückwanderung der einen Methyl-Gruppe vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom. Das Reaktionsprodukt ist eine tertiäre Ätherbase, wahrscheinlich mit Enoläther-Gruppierung, die durch Säuren, je nach den angewandten Bedingungen, zu *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin hydrolysiert oder (unter erneuter Methyl-Wanderung vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom) in das quartäre Ausgangs-Salz zurückverwandelt wird¹⁾. Daß hierbei wirkliche Methyl-Wanderungen stattfinden, konnte durch das Verhalten des *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylats bei dieser Reaktion sichergestellt werden. Dieses Salz ließ sich durch Methylat zu einer Ätherbase umlagern, und zwar einer Äthylätherbase, denn sie wurde durch starke heiße Salzsäure zu *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin hydrolysiert, während unter dem Einfluß von kalter verdünnter Säure die Äthyl-Gruppe zum Stickstoffatom zurückwanderte. Die aus *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat dargestellte Ätherbase wurde erwartungsgemäß bei diesen Reaktionen zu *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin hydrolysiert bzw. in das Ausgangs-Salz zurückverwandelt.

Die Umwandlung der quartären *N*-Dialkyl-Salze in tertiäre Basen durch Abbau mit Natriummethylat und anschließende Verseifung wurde im Rahmen der Versuche mehrfach zur Identifizierung der erstgenannten Verbindungen herangezogen. Sie ließ sich auch mit den hydrierten *N*-Dialkyl-Salzen durchführen, verlief hier aber weniger vollständig.

Durch Natriumamalgam wird *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat zu einer tertiären Ätherbase („Amalgam-Base“) abgebaut, die sich von der durch Natriummethylat-Abbau erhaltenen („Methylat-Base“) durch einen Mehrgehalt von 2 H unterscheidet und auch aus dieser durch Reduktion mit Amalgam dargestellt werden kann. Entsprechende „Amalgam-Basen“ wurden aus *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat und *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat gewonnen. Da die aus dem letztgenannten Salz erhaltene „Amalgam-Base“ auch durch Reduktion der „Methylat-Base“ aus demselben Salz entstand, handelt es sich um eine *N*-Methyl-*O*-äthyl-Verbindung, d.h. es wandert auch bei der

Umlagerung des quartären Salzes durch Natriumamalgam der Äthyl-Rest vom Stickstoff zum Sauerstoff.



Beschreibung der Versuche.

Umsetzungen des Pseudobrucins.

Die Umsetzung des Pseudobrucins mit Methyljodid und mit Dimethylsulfat ist bereits beschrieben worden¹⁾.

1.) Umsetzung von Pseudobrucin mit Diäthylsulfat: 1.0 g i. Vak. getrocknetes Pseudobrucin erhitzte man mit 10 ccm säurefreiem Diäthylsulfat 2 Stdn. im siedenden Wasserbad, gab dann 10 g Bariumcarbonat, weitere 2 ccm Diäthylsulfat und schließlich 40 ccm Wasser zu und setzte das Erhitzen bis zum Verschwinden des Öles fort. Nach Zusatz von wenig verd. Schwefelsäure wurde heiß abgesaugt und das Filtrat ammoniakalisch 2 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroform-Rückstand lieferte nach dem Lösen in 2 n CH₃CO₂H, Kochen mit Aktivkohle und Zusatz von Perchlorsäure 1.1 g lanzettförmige Blättchen von *N*-Äthyl-sek. ps-brucin-perchlorat, die aus 70 Tln. heißem Wasser zu denselben Formen oder domatischen Tafeln umkristallisiert wurden. Sie gingen bei 198° in ein bräunliches Harz über, das gegen 215° aufschäumte.

Verlust bei 100°/1 Torr 5.0 bzw. 4.7%; ber. für 1.5 H₂O 4.8%.

C₂₅H₃₀O₅N₂ · HClO₄ (539.0) Ber. C 55.70 H 5.80 Gef. C 55.47 H 5.80.

Die heiße wäbr. Lösung des Perchlorats lieferte mit 2 n NH₃ einen amorphem, nach einiger Zeit in Drusen kristallisierenden Niederschlag von *N*-Äthyl-sek. ps-brucin (0.95 g). Man löste ihn in wenig Alkohol, gab das gleiche Vol. Wasser zu und engte bis zur beginnenden Trübung ein. Nach mehrstäg. Stehenlassen schieden sich zu Drusen vereinigte Tafelchen ab, die nach dem Trocknen bei 70°/15 Torr von 135 bis 148° klar schmolzen (evak. Röhren).

Verlust bei 80°/15 Torr und 1 Torr 13.7 bzw. 14.3%; ber. für 4 H₂O 14.1%.

C₂₅H₃₀O₅N₂ (438.5) Ber. C 68.47 H 6.90 N 6.39 (OCH₃)₂ 14.1 *N*-C₂H₅ 6.6
Gef. C 68.19, 68.00 H 6.98, 6.98 N 6.67 OCH₃ 13.9 *N*-C₂H₅ 6.0.

In der vom Chloroform abgetrennten wäbr. Schicht konnte kein quartäres Salz nachgewiesen werden.

N-Äthyl-dihydro-sek. ps-brucin: 1 mMol *N*-Äthyl-sek. ps-brucin in 12 ccm *n*/₁₀ HCl nahm in Ggw. von 50 mg Platinoxid in 70 Min. etwas mehr als 1 mMol Wasserstoff auf; die Hydrierung ging danach langsam weiter. Die vom Platin befreite Lösung schied auf Zusatz von 2 n NH₃ 0.1 g Flocken ab, die nach einiger Zeit in domatischen Tafeln kristallisierten. Schmp. i. evak. Röhren nach dem Umfällen aus Essigsäure + Ammoniak und Trocknen bei 80°/15 Torr 223° (nach Sintern).

Verlust bei 70°/1 Torr 9.2%; ber. für 2.5 H₂O 9.3%.

C₂₅H₃₂O₅N₂ (440.5) Ber. C 68.18 H 7.32 Gef. C 67.95 H 7.36.

Weitere 0.25 g der Base, die sich in Wasser beträchtlich löst, gewann man in Form ihres Perchlorats durch Ausschütteln der ammoniakal. Mutterlauge mit Chloroform,

Lösen des Rückstandes in n $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und Versetzen mit Perchlorsäure. Domatische Tafeln, die nach dem Umkrystallisieren gegen 194° erweichen und bei 210 – 220° rotbraunschäumig werden.

Verlust bei $100^\circ/1$ Torr 5.3 bzw. 5.6% ; ber. für 1.5 H_2O 4.7% . Nach dem Trocknen enthält das Salz anscheinend noch 0.5 Mol. Wasser.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$, $\text{HClO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (550.0) Ber. C 54.59 H 6.23 Gef. C 54.50, 54.37 H 6.23, 6.30.

2.) Umsetzung von Pseudobrucin mit Äthyljodid: Man erhitzte 2.0 g getrocknetes Pseudobrucin mit 30 cm alkoholfreiem Äthyljodid 3 bis 4 Tage unter Rückfluß und krystallisierte den nach dem Abdestillieren des überschüss. Äthyljodids verbliebenen Rückstand aus heißem Alkohol um, wobei 1.7 g eines Jodid-Gemisches erhalten wurden. Ammoniak fällte aus seiner heißen wäbr. Lösung 0.4 g einer harzigen tertiären Base, die wie oben gereinigt und als *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin identifiziert wurde. Beim Einengen der Mutterlauge krystallisierten 1.1 g eines quartären Jodids, das nach dem Umlösen aus Alkohol (rechteckige oder rautenförmige Tafeln) und aus Wasser (längliche 6-seitige Tafeln) bei 210 – 215° schaumig wurde, gegen 230° sich wieder verfestigte und bei 292° (Zers.) schmolz. Brucin-jodäthylat, dargestellt durch 3-stdg. Kochen der in absol. Alkohol gelösten Base mit überschüss. Äthyljodid unter Rückfluß, zeigte für sich und im Gemisch mit dem erhaltenen quartären Jodid das gleiche Verhalten.

Verlust bei $100^\circ/15$ Torr und 1 Torr 4.1 bis 5.5% (Präp. aus Alkohol).

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$ (550.4)

Ber. C 54.55 H 5.68 N 5.09 $(\text{OCH}_3)_2$ 11.28 $N\text{-C}_2\text{H}_5$ 5.28

Gef. C 54.36, 54.37 H 5.74, 6.15 N 4.83 OCH_3 11.30, 11.70 $N\text{-C}_2\text{H}_5$ 4.0, 5.5.

Das aus dem quartären Jodid mit Perchlorsäure erhaltene Perchlorat bildet Spieße und flache Prismen, die nach dem Umkrystallisieren gegen 195° erweichen, danach wieder fest und bei 290° schwarz und flüssig werden; Brucin-äthylperchlorat, aus dem Jodäthylat in derselben Weise dargestellt, verhielt sich ebenso.

Verlust bei $100^\circ/15$ Torr und 1 Torr 3.4 bis 4.0% ; ber. für 1 H_2O 3.3% .

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (523.0)

Ber. C 57.41 H 5.98 $(\text{OCH}_3)_2$ 11.87 $N\text{-C}_2\text{H}_5$ 5.56

Gef. C 57.07, 56.81 H 6.03, 6.17 OCH_3 11.90, 11.95, 11.65 $N\text{-C}_2\text{H}_5$ 5.80, 5.83, 5.82.

Um die Identität des quartären Jodids mit Brucin-jodäthylat weiter zu sichern, wurde 1 mMol Jodid in 60 cm Wasser bei Ggw. von 50 mg Platinoxid hydriert. Nach der Aufnahme von wenig mehr als 1 mMol Wasserstoff innerhalb von 3 Stdn. isolierte man in fast theoret. Ausbeute große rautenförmige Tafeln (aus Wasser) bzw. rechteckige Tafeln (aus Alkohol), die nach dem Umkrystallisieren gegen 213° schaumig werden, sich dann wieder verfestigen und bei 285° (Zers.) schmelzen. Dihydrobrucin-jodäthylat, das zum Vergleich durch Hydrierung von Brucin-jodäthylat dargestellt wurde, krystallisierte in denselben Formen und schmolz bei 290° (Zers.).

Verlust bei $100^\circ/1$ Torr 4.1 , 5.3% (Präp. aus Alkohol).

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$ (552.4)

Ber. C 54.35 H 6.02 $(\text{OCH}_3)_2$ 11.24 $N\text{-C}_2\text{H}_5$ 5.26

Gef. C 54.30, 54.54, 54.39 H 5.98, 6.01, 6.09 OCH_3 11.71 $N\text{-C}_2\text{H}_5$ 4.20.

Das aus dem hydrierten Jodid dargestellte Perchlorat bildet große rechteckige und quadratische Tafeln vom Schmp. 290° (Zers.). Dihydrobrucin-äthylperchlorat (aus Dihydrobrucin-jodäthylat) krystallisierte ebenso bei einem Schmp. von 293° (Zers.).

Aus der alkohol. Mutterlauge der 1.7 g Jodid-Gemisch krystallisierten beim Einengen auf 5 cm 0.4 g tertiäres Jodid, die aus Wasser (Löslichkeit in der Siedehitze etwa $1:40$) und Alkohol (Löslichkeit in der Siedehitze etwa $1:20$) zu Täfelchen vom Schmp. 195 bis 210° (unter allmählichem Aufschäumen) umgelöst wurden. 2 n NH_3 fällte aus ihrer wäbr. Lösung *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin. Als Rückstand hinterließ die alkohol. Lösung ein rotes Harz, aus dem durch Behandlung mit Aceton weitere 0.1 g desselben Jodids gewonnen wurden. Der Rest lieferte keine einwandfreien Produkte.

N-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat (s.u.) war als Reaktionsprodukt nicht nachzuweisen. Nach seiner Löslichkeit wäre es dem rohen quartären Jodid (1.1 g, s.o.) beigemischt zu erwarten gewesen. Versuche, es darin auf Grund seiner Umlagerungsfähigkeit zur tertiären Ätherbase aufzufinden, verliefen negativ: nach dem Erhitzen mit methanol. Methylat-Lösung krystallisierte das Jodäthylat in der Kälte unverändert aus.

Umsetzungen des Pseudobrucin-äthyläthers.

1.) Darstellung von Pseudobrucin-äthyläther: Im Vak. bei 100° getrocknetes Pseudobrucin wurde 2 mal mit absol. Alkohol eingedampft und der Rückstand durch

Anreiben mit absol. Alkohol zur Krystallisation gebracht. Durch Umlösen aus demselben Mittel erhielt man Prismen, die nach dem Sintern gegen 178° bei 184° schmolzen; Ausb. quantitativ.

Kein Verlust bei $100^{\circ}/15$ Torr.

$C_{25}H_{30}O_5N_2$ (438.5) Ber. für $2 OCH_3 + 1 OC_2H_5$ 180 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol
Gef. für O-Alkyl 178 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol.

Der Äther wird durch $2 n$ HCl leicht hydrolysiert; aus der Lösung fallen mit Ammoniak Prismen von Pseudobrucin (Schmp. 255° nach dem Umkrystallisieren aus Aceton). Auch beim starken Einengen der Lösung des Äthers in 90-proz. Alkohol auf dem Wasserbad krystallisiert Pseudobrucin in domatischen hexagonalen Prismen aus.

2.) Umsetzung von Pseudobrucin-äthyläther mit Methyljodid: Man erhitzte 4.4 g Pseudobrucin-äthyläther mit 20 ccm Methyljodid 20 Stdn. unter Rückfluß, destillierte ab und löste den Rückstand in 400 ccm heißem Methanol. Nach dem Einengen auf 100 ccm schieden sich 4.0 g *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat ab; aus Alkohol oder Methanol (Löslichkeit in der Siedehitze etwa 1:400) abgerundete dreieckige Blättchen vom Schmp. 248° (rotbrauner Schaum, nach Sintern gegen 246°), aus Wasser (Löslichkeit bei 100° etwa 1:50) Blättchen.

Verlust bei $100^{\circ}/15$ und 1 Torr 1.5 bzw. $1.0^{\circ}/_0$.

$C_{26}H_{33}O_5N_2J$ (580.5)

Ber. C 53.79 H 5.73 $(OCH_3)_2$ 10.69 *N*-(Alkyl) $_2$ 120 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol

Gef. C 53.61 H 5.99 OCH_3 10.79 *N*-Alkyl 107 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol.

N-Äthyl-*sek.ps*-brucin-methylperchlorat bildet derbe domatische Tafeln, die nach dem Umlösen aus etwa 300 Tln. siedendem Wasser bei $280-285^{\circ}$ (Linström-Block) zu braunschwarzem Harz schmelzen.

Kaum Verlust bei $100^{\circ}/1$ Torr.

$C_{26}H_{33}O_5N_2Cl$ (553.0) Ber. C 56.46 H 6.02 Gef. C 56.10 H 6.15.

Die methanol. Mutterlauge der 4.0 g lieferte beim Einengen auf 3 ccm 1.2 g Blättchen eines tertiären Jodids, aus deren wäbr. Lösung $2 n$ NH_3 kleine hexagonale Tafeln und Rhomboeder fällte. Nach dem Trocknen bei $80^{\circ}/15$ Torr und Krystallisation aus Aceton schmolzen sie bei 228° , ebenso im Gemisch mit *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin¹⁾.

a) Hydrierung von *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat: 0.58 g (1 mMol) Jodmethylat in 100 ccm Wasser nahmen i. Ggw. von 55 mg Platinoxid bei 22° in 2 Stdn. etwa 1.4 mMol Wasserstoff auf. Die vom Platin befreite Lösung schied beim Einengen auf 20 ccm 0.4 g Krystalle von *N*-Äthyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-jodmethylat ab, die aus 75 Tln. siedendem Alkohol zu flachen Prismen vom Schmp. $269-271^{\circ}$ (rotbrauner Schaum, nach Verfärbung ab 265°) umkrystallisiert wurden. Weitere 0.1 g gewann man aus der Mutterlauge durch Eindampfen und Umlösen des Rückstandes aus Alkohol.

Verlust bei $100^{\circ}/1$ Torr $2.2^{\circ}/_0$.

$C_{26}H_{35}O_5N_2J$ (582.5) Ber. C 53.61 H 6.06 Gef. C 53.49 H 6.19.

N-Äthyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-methylperchlorat bildet traufenförmige Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren bei $289-291^{\circ}$ (Zers., Linström-Block) schmelzen.

Kein Verlust bei $100^{\circ}/1$ Torr.

$C_{26}H_{35}O_5N_2Cl$ (555.0) Ber. C 56.26 H 6.36 Gef. C 56.13 H 6.32.

Aus der Mutterlauge der 0.1 g Jodmethylat (s.o.) gewann man durch Eindampfen, Lösen in $2 n$ CH_3CO_2H , Kochen mit Aktivkohle und Alkalischemachen mit $2 n$ NH_3 50 mg einer wahrscheinlich durch Emde-Spaltung entstandenen Base, die nach dem Umfällen in kleinen Polyedern krystallisierte. Ihr Perchlorat bildete rechteckige, z. Tl. domatische Tafeln.

b) Reduktion des *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylats durch Natriumamalgam: 0.5 g des Jodmethylats wurden in 50 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 4 g 5-proz. Natriumamalgam 8 Stdn. geschüttelt. Es schieden sich bald Flocken ab, die man abfiltrierte, zur Befreiung vom Quecksilber in $2 n$ CH_3CO_2H löste, mit Aktivkohle kochte und mit $2 n$ NH_3 wieder ausfällte; Ausb. 0.15 g jodfreie Base. Durch Wiederholung der Umfällung erhielt man ein krystallines Pulver, das aber schon gegen 70° in ein Harz überging. Es wurde daher das Perchlorat dargestellt: Spieße und Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus 80 Tln. Wasser (100°) bei 278° (Zers., nach Verfärbung ab 270°) schmolzen. Ammoniak fällte aus ihrer wäbr. Lösung einen amorphen Niederschlag.

Verlust bei $100^{\circ}/15$ und 1 Torr 2.9 bzw. $3.5^{\circ}/_0$; ber. für $1 H_2O$ $3.1^{\circ}/_0$.

$C_{26}H_{34}O_5N_2, HClO_4$ (555.0)

Ber. C 56.26 H 6.36 (O-Alkyl) $_3$ 180 ccm, *N*-(Alkyl) $_1$ 60 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol

Gef. C 56.08 H 6.63 O-Alkyl 177 ccm, *N*-Alkyl 62.5 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol.

Aus der natronalkalischen wie auch der ammoniakalischen Mutterlauge gewann man insgesamt 0.2 g Ausgangsstoff als Perchlorat zurück.

c) Umlagerung von *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat durch Natrium-methylat: 2.0 g des Jodmethylats in 30 ccm absol. Methanol wurden mit der Lösung von 0.7 g Natrium in 20 ccm Methanol 15 Min. auf dem Wasserbad auf das halbe Volumen eingeeengt. Die entstandene tertiäre Base fiel bei Zugabe von Wasser harzig aus; sie wurde durch Waschen mit Wasser und Umlösen aus kaltem Alkohol mit Wasser mikrokristallin und frei von Ausgangsstoff erhalten; Ausb. 1.6 g.

Jodmethylat der Ätherbase: Die Base wurde bei 70°/15 Torr getrocknet und mit der 10fachen Menge Methyljodid über Nacht stehen gelassen. Den nach Abdestillieren des überschüss. Methyljodids erhaltenen Rückstand kristallisierte man fraktioniert aus Methanol. Die ersten Fraktionen bildeten gegen Ammoniak beständige rechteckige Tafeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 257° (Zers.) schmolzen.

Kaum Verlust bei 100°/15 Torr.

$C_{27}H_{35}O_5N_2J$ (594.5) Ber. C 54.54 H 5.94 (O-Alkyl)₃ 180 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol
Gef. C 54.67 H 6.13 O-Alkyl 181.5 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol.

Mit überschüss. 2 *n* NaClO₄ lieferte das Jodmethylat einen amorphen Niederschlag des Methylperchlorats, der bald kristallisierte. Durch Umlösen aus Wasser erhielt man rechteckige, gegen Ammoniak beständige Tafeln und Rauten vom Schmp. 275° (Zers.).

Kaum Verlust bei 100°/15 Torr.

$C_{27}H_{35}O_9N_2Cl$ (567.0) Ber. (O-Alkyl)₃ 180 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol
Gef. O-Alkyl 181.3 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol.

Mit Perchlorsäure lieferte das Jodmethylat kein kristallisiertes Produkt.

Aus den letzten Fraktionen der Methanol-Lösung gewann man nadelförmige Prismen eines zweiten Jodmethylats, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol oder Methanol bei 205° sinterten und ab 210° schaumig wurden.

Verlust bei 100°/15 und 1 Torr 7.7 bzw. 6.3%.

$C_{27}H_{35}O_5N_2J$ (594.5)
Ber. C 54.54 H 5.94 (O-Alkyl)₃ 180 ccm *N*-(Alkyl)₂ 120 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol
Gef. C 54.34 H 6.28 O-Alkyl 185 ccm *N*-Alkyl 101 ccm $n_{10} Na_2S_2O_3$ je mMol.

Das mit NaClO₄-Lösung dargestellte Methylperchlorat kristallisiert in Nadeln.

Verseifung der Ätherbase: Die Base wurde einige Min. mit 10 *n* HCl gekocht und mit Perchlorsäure versetzt, wobei sich lanzettartige Blättchen vom Schmp. 210–215° abschieden. Ihre wäbr. Lösung lieferte mit Ammoniak nach einigem Stehen kleine Rhomboeder, die nach dem Trocknen bei 100°/15 Torr aus wenig Methanol zu Prismen vom Schmp. 228° des *N*-Methyl-*sek.ps*-brucins umkrystallisiert wurden.

Umlagerung der Ätherbase: Die Base lieferte mit warmer 2 *n* HClO₄ ein gegen Ammoniak beständiges Salz, das nach dem Umkrystallisieren derbe domatische Tafeln vom Schmp. des *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-methylperchlorats bildete.

Reduktion der Ätherbase mit Natriumamalgam: 0.4 g auf Ton abgepreßte Ätherbase löste man in 40 ccm Alkohol + 6 ccm Wasser und schüttelte 10 Stdn. mit 8 g 5-proz. Natriumamalgam. Nach Zugabe von weiteren 40 ccm Wasser und 3 g Amalgam wurde das Schütteln noch 8 Stdn. fortgesetzt. Man verdünnte mit 50 ccm Wasser und extrahierte die tertiären Basen mit Chloroform. Dessen Rückstand löste man in wenig Alkohol, fällte die Basen durch Wasser aus, löste sie in 2 *n* CH₃CO₂H und erhitzte zum Sieden (Zusatz von Aktivkohle), um noch vorhandenen Ausgangsstoff in quartäres Salz umzulagern. Aus der Lösung wurden durch Ammoniak Flocken gefällt, die man in *n* CH₃·CO₂H löste und mit Perchlorsäure versetzte. Der bald kristallisierende Niederschlag wurde 2 mal umgelöst: 0.1 g Nadeln und Spieße vom Schmp. 278° (Zers. nach Verfärbung ab 270°). Im Gemisch mit dem durch Amalgam-Reduktion von *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat gewonnenen Perchlorat $C_{26}H_{34}O_5N_2$, HClO₄ schmolzen sie ebenso.

3.) Umsetzung von Pseudobrucin-äthyläther mit Dimethylsulfat: 0.75 g Pseudobrucin-äthyläther wurden mit 7 ccm Dimethylsulfat 30 Min. auf 100° erhitzt und wie beim ersten Versuch aufgearbeitet. Aus dem mit Ammoniak alkalisch gemachten Filtrat der Bariumsalze gewann man durch Ausschütteln mit Chloroform, Lösen des Verdampfungsrückstandes in 2 *n* CH₃CO₂H, Kochen mit Aktivkohle und Versetzen mit Ammoniak 0.4 g hexagonale Täfelchen, die wie oben als *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin identifiziert wurden. Das Filtrat der 0.4 g lieferte mit Perchlorsäure 0.12 g überwiegend quartäres Salz, das nach 2maligen Umkrystallisieren in Kristallform und Schmelzpunkt mit *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-methylperchlorat übereinstimmte und sich demgemäß mit Natriummethylat und 10 *n* HCl zu *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin abbauen ließ. Die vom Chloroform abgetrennte wäbr. Schicht lieferte nach dem Einengen mit Perchlorsäure weitere 0.2 g desselben Salzes, das ebenso identifiziert wurde.

Zum eindeutigen Beweis, daß es sich bei dem quartären Salz um *N*-Methyl-*N*-äthyl-Salz (und nicht um *N*-Dimethyl-Salz) handelte, wurde in einem zweiten Versuch, bei dem man das Dimethylsulfat nicht durch Bariumcarbonat verseifte, sondern i. Vak. abdestillierte, der Rückstand nach der Neutralisation mit 2 *n* Na₂CO₃ und schwachem Ansäuern mit Essigsäure mit Natriumjodid-Lösung versetzt, wobei 0.5 g quartäres Jodid ausfielen, die nach 2maligem Umkrystallisieren aus Alkohol dreieckige Blättchen vom Schmp. 248° des *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylats bildeten.

N-Äthyl-*sek.ps*-brucin-methylperchlorat aus *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin und Diäthylsulfat: 0.8 g *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin wurden 1 Stde. mit 8 cem Diäthylsulfat bei 100° behandelt und wie beim ersten Versuch aufgearbeitet. Durch Ausschütteln des ammoniakalisch gemachten Filtrats der Bariumsalze mit Chloroform gewann man 50 mg Ausgangsbasis zurück. Aus der eingedampften wäbr. Schicht fielte Perchlorsäure 0.75 g *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-methylperchlorat, identifiziert durch Abbau zu *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin.

4.) Umsetzung von Pseudobrucin-äthyläther mit Äthyljodid: Das durch 3-tägiges Erhitzen von 1.0 g Pseudobrucin-äthyläther mit 10 cem Äthyljodid unter Rückfluß und Abdestillieren des überschüss. Äthyljodids erhaltene Produkt wurde in 50 cem heißem Alkohol gelöst, aus dem in der Kälte 0.7 g, nach dem Einengen auf 10 cem weitere 0.3 g flache Prismen eines quartären Jodids krystallisierten. Durch Umlösen aus Wasser (Löslichkeit in der Siedehitze etwa 1 : 50) und aus absol. Alkohol (Löslichkeit in der Siedehitze etwa 1 : 70) erhielt man flache Prismen bzw. lange rechteckige Tafeln des *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylats, die bei 221–226° rotbraun-schäumig wurden.

Verlust bei 100°/1 und 15 Torr 2.8 bzw. 3.8%.

C₂₇H₃₅O₃N₂J (594.5)

Ber. C 54.54 H 5.94 (OCH₃)₂ 10.44 N-(C₂H₅)₂ 9.77

Gef. C 54.45, 54.40 H 6.06, 6.04 OCH₃ 11.85, 11.81, 11.44 N-C₂H₅ 7.4, 8.4, 9.0.

Das aus dem Jodäthylat erhaltene *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-äthylperchlorat bildet nach dem Umkrystallisieren kurze domatische Prismen, die nach allmählicher Verfärbung bei 275–280° (Linström-Block) zu einem schwarzen Harz schmolzen.

Verlust bei 100°/1 und 15 Torr 0.8 bis 1.5%.

C₂₇H₃₅O₃N₂Cl (567.0) Ber. C 57.19 H 6.22 (OCH₃)₂ 10.95 N-(C₂H₅)₂ 10.23

Gef. C 57.39 H 6.45 OCH₃ 11.63 N-C₂H₅ 7.4.

Bemerkenswert bei beiden Salzen ist der stets zu hoch gefundene O-Alkyl- und entsprechend zu niedrig gefundene N-Alkyl-Wert.

Ein dampfen der alkohol. Mutterlauge des quartären Jodids lieferte ein durch wenig Harz verunreinigtes tertiäres Jodid. Man reinigte es durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol (zu Drusen vereinigte Täfelchen) und aus Wasser (rechteckige Täfelchen vom Schmp. 195–215° (Zers.)). Durch Umwandlung in das Perchlorat und weiter in die zugrunde liegende Base erwies es sich als *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-hydrojodid; Ausb. 0.15 g.

a) Reduktion von *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat durch Natriumamalgam: Man löste 0.5 g des Jodäthylats unter Erwärmen in 50 cem Wasser und schüttelte 16 Stdn. mit 5 g 5-proz. Natriumamalgam. Die abgeschiedene harzige Base wurde durch Lösen in 2 *n* CH₃CO₂H, Kochen mit Aktivkohle und Wiederausfällen mit Ammoniak mikrokrySTALLIN; Ausb. 0.2 g. Das Perchlorat bildete derbe rautenförmige Tafeln, die nach dem Umkrystallisieren bei 286° zu einem schwarzen Harz schmolzen (nach Verfärbung ab 278°). Es ist in heißem Wasser leichter löslich als das Perchlorat des Ausgangsstoffes. Ammoniak fällt aus der heißen wäbr. Lösung einen amorphen Niederschlag.

Kaum Verlust bei 100°/15 und 1 Torr.

C₂₇H₃₆O₃N₂, HClO₄ (569.0)

Ber. C 56.98 H 6.55 (O-Alkyl)₃ 180 cem, N-Alkyl 60 cem $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ je mMol

Gef. C 56.74 H 6.54 O-Alkyl 177 cem, N-Alkyl 56 cem $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ je mMol.

Eine weitere kleine Menge der Ätherbase gewann man durch Ausschütteln der natronalkal. Lösung mit Chloroform. Aus der wäbr. Restlösung wurden 0.15 g Ausgangsstoff als Perchlorat zurückgewonnen.

b) Umsetzung von *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat mit Natriummethylat: 0.3 g des Jodäthylats in heißem absol. Methanol wurden mit der Lösung von 0.1 g Natrium in 3 cem Methanol auf dem Wasserbad langsam eingengt. Bei Zugabe von

Wasser fiel die entstandene tertiäre Ätherbase amorph aus; durch Waschen mit Wasser, Lösen in kaltem Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser wurde sie mikrokrystallin; Ausb. 0.2 g.

Verseifung der tertiären Ätherbase: Die Base wurde 2 Min. mit 10 *n* HCl, zuletzt unter Zugabe von Aktivkohle, gekocht. Perchlorsäure schied aus der Lösung lanzettförmige Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 195° sinterten und bei 200–205° aufschäumten. Ihre heiße wäfr. Lösung lieferte mit 2 *n* NH₃ einen amorphen Niederschlag, der nach Lösen in wenig Alkohol, Zugabe von Wasser und Einengen bis zur Trübung krystallisierte und als *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin identifiziert wurde.

Umlagerung der Ätherbase: Die Base wurde in 2 *n* CH₃CO₂H gelöst und mit 2 *n* HClO₄ versetzt, wobei sich ein Harz abschied, das nach einiger Zeit in kurzen Prismen vom Schmp. 275–280° (Zers.) des *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-äthylperchlorats krystallisierte.

c) Hydrierung von *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat: 0.4 g Jodäthylat in 70 ccm Wasser nahmen i. Ggw. von 50 mg Platinoxid bei 22° in 3 Stdn. die ber. Menge (16 ccm) Wasserstoff auf; die Hydrierung ging sodann langsam weiter und wurde nach einer weiteren Stunde, während der noch 4 ccm verbraucht wurden, abgebrochen. Man engte die vom Platin befreite Lösung i. Vak. ein und erhielt 0.35 g Prismen eines quartären Jodids (*N*-Äthyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-jodäthylat), die nach dem Umkrystallisieren aus 30 Tln. siedendem Wasser und anschließend aus absol. Alkohol flache, zugespitzte Prismen vom Schmp. 234–236° (rotbraun-schaumig) bildeten.

Verlust bei 100°/1 Torr 3.3%; ber. für 1 H₂O 2.9%.

C₂₇H₃₇O₅N₂J (596.5) Ber. C 54.36 H 6.25 Gef. C 54.48 H 6.17.

Das aus dem Jodäthylat mit Perchlorsäure dargestellte Äthylperchlorat krystallisiert in derben rechteckigen Blättchen, die oberhalb 275° dunkel und harzig werden.

Aus der Mutterlauge des Jodäthylats erhielt man mit Ammoniak 20 mg einer amorphen tertiären Base, die ihre Entstehung wohl einer Emde-Reaktion verdankt.

Umlagerung von *N*-Äthyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-jodäthylat durch Natrium-methylat: Die wie beim *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat durchgeführte Reaktion lieferte in mäßiger Ausbeute eine tertiäre Base, die durch Hydrolyse mit 10 *n* HCl und Zugabe von Perchlorsäure in *N*-Äthyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-perchlorat, domatische Tafeln vom Schmp. 209–217° (nach Sintern ab 192°), umgewandelt wurde.

5.) Umsetzung von Pseudobrucin-äthyläther mit Diäthylsulfat: Die Umsetzung von 0.8 g Pseudobrucin-äthyläther mit 8 ccm Diäthylsulfat wurde wie beim Pseudobrucin vorgenommen. Durch Ausschütteln des ammoniakal. Filtrats der Bariumsalze mit Chloroform, Lösen des Chloroform-Rückstandes in 2 *n* CH₃CO₂H, Kochen mit Aktivkohle und Alkalischemachen mit Ammoniak gewann man 0.4 g *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin vom Schmp. 133–146° (evak. Röhrechen). Die Mutterlauge der Base lieferte mit Perchlorsäure Perchlorate, aus denen durch mehrmaliges Umkrystallisieren 0.1 g reines *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-äthylperchlorat vom Schmp. 275–280° (Zers.) isoliert wurde. Aus der vom Chloroform abgetrennten wäfr. Schicht konnte nach dem Einengen durch Perchlorsäure eine weitere kleine Menge desselben Salzes abgeschieden werden.

Umsetzungen des Pseudobrucin-methyläthers.

1.) Umsetzung von Pseudobrucin-methyläther mit Methyljodid und Methanol: Ähnlich wie bei dem Versuch ohne Methanol¹⁾ wurden 0.7 g Pseudobrucin-methyläther mit 5 ccm Methyljodid und 5 ccm Methanol 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch fraktionierte Krystallisation des nach dem Abdestillieren des Methanols und Methyljodids verbliebenen Rückstandes aus Methanol erhielt man 0.43 g *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylat (verfilzte Nadeln vom Schmp. 218°) und 0.45 g *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin-hydrojodid (Täfelchen vom Schmp. 222°).

2.) Umsetzung von Pseudobrucin-methyläther mit Dimethylsulfat: 1.0 g Pseudobrucin-methyläther wurde mit 6 ccm Dimethylsulfat 20 Min. im siedenden Wasserbad erwärmt, dann nacheinander mit 6 g Bariumcarbonat, weiteren 4 ccm Dimethylsulfat und Wasser versetzt und noch 2 Stdn. bei derselben Temperatur belassen. Nach Zugabe von wenig verd. Schwefelsäure saugte man heiß ab, schüttelte das ammoniakalisch gemachte Filtrat 3 mal mit Chloroform aus, löste den Chloroform-Rückstand in 2 *n* CH₃CO₂H, kochte mit Aktivkohle und fällte mit 2 *n* NH₃. Man erhielt 0.3 g Rhomboeder und hexagonale Täfelchen, die nach dem Trocknen bei 100°/15 Torr aus wenig Methanol zu Prismen vom Schmp. 230° (*N*-Methyl-*sek.ps*-brucin) umkrystallisiert wurden. Weitere 0.15 g derselben Base gewann man als Perchlorat (lanzettartige Krystalle vom Schmp.

210–215°) aus der ammoniakal. Mutterlauge der 0.3 g durch Ansäuern mit 2 *n* HClO₄. Die wäbr. Schicht lieferte beim Einengen auf 30 cem und Zusatz von Perchlorsäure 0.5 g flache Prismen von *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin-methylperchlorat, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 280–285° schmolzen.

3.) Umsetzung von Pseudobrucin-methyläther mit Äthyljodid: Man kochte den Methyläther aus 4.8 g Pseudobrucin mit 20 cem Äthyljodid 5 Tage unter Rückfluß, destillierte ab und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol unter Einengen, wobei 4.7 g Jodid-Gemisch erhalten wurden. Durch Lösen in 100 cem heißem Wasser und Alkalischnachen mit Ammoniak gewann man daraus 1.5 g harzige Base, die wie bei den vorhergehenden Versuchen als *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin identifiziert wurde. Ihr Filtrat schied beim Einengen in der Hitze weitere 0.1 g davon harzig ab, danach 0.3 g Krystallbrocken einer tertiären Base vom Schmp. 204° (Zers.), die durch Krystallisation aus Aceton in (schwerlösliches) Pseudobrucin (Schmp. 258–263°) und (leichtlösliches) *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin (identifiziert wie oben) zerlegt werden konnte. Das Filtrat der bei 204° schmelzenden Base lieferte beim weiteren Einengen 1.6 g quartäres Jodid, das durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser in *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat (Schmp. 221–225°, identifiziert durch Abbau zu *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin) und eine kleine Menge eines leichter löslichen quartären Jodids aufgeteilt wurde. Von dem letzteren wurden weitere 0.2 g aus der Mutterlauge der 1.6 g gewonnen. Es krystallisiert aus Alkohol, in dem es verhältnismäßig leicht löslich ist, in rechteckigen, an den Ecken teilweise abgescrängten Tafeln, die nach Verfärbung ab 175° gegen 198° langsam in dunkles Harz übergehen. Vermutlich handelt es sich um kein einheitliches Produkt; die Analyse (gef. C 52.68 H 5.56) weist auf die Zusammensetzung C₂₅H₃₁O₅N₂J des *N*-Methyl-*sek.ps*-brucin-jodmethylats (ber. C 52.99 H 5.52) hin; das Salz ist aber von diesem deutlich verschieden.

Die alkohol. Mutterlauge der 4.7 g Jodid-Gemisch hinterließ beim Eindampfen ein rotbraunes Harz. Man kochte es kurz mit 12 cem 2 *n* HCl und Aktivkohle und erhielt danach beim Abkühlen 0.6 g nadelförmige Prismen eines tertiären Jodids, die sich unsehr bei 245–255° zersetzten. Zum Vergleich hergestelltes Pseudobrucin-hydrojodid (aus Pseudobrucin in 2 *n* CH₃CO₂H und Kaliumjodid-Lösung) krystallisierte ebenso und zeigte beim Erhitzen dasselbe Verhalten. Ammoniak fällte aus der heißen wäbr. Lösung des Jodids lange flache Prismen vom Schmp. 258–263° (Zers.); in dem Harz lag demnach noch Ausgangsstoff vor.

4.) Umsetzung von Pseudobrucin-methyläther mit Diäthylsulfat: Der Methyläther aus 1.0 g Pseudobrucin wurde mit 10 cem Diäthylsulfat 1 Stde. auf 100° erhitzt. Die nach Entfernung des überschüss. Diäthylsulfats mit Bariumcarbonat erhaltene, auf pH 7 eingestellte Lösung schied beim Stehen 0.3 g *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin krystallisiert ab. Die Mutterlauge versetzte man mit überschüss. Natriumjodid und engte i. Vak. ein, wobei 0.2 g quartäres Jodid ausfiel, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol flache Prismen vom Schmp. 221–225° bildeten. Sie erwiesen sich hierdurch und durch den wie oben ausgeführten Abbau zu *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin als *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-jodäthylat. Die Mutterlauge des quartären Jodids lieferte mit Perchlorsäure 0.1 g unreines Salz, aus dem durch mehrmaliges Umkrystallisieren *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin-äthylperchlorat gewonnen wurden. Weitere 0.2 g *N*-Äthyl-*sek.ps*-brucin erhielt man aus dem Bariumsalz-Niederschlag durch Ausziehen mit verd. Schwefelsäure.

Umlagerung von *N*-Methyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-jodmethylat durch Natriummethylat: 0.15 g *N*-Methyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-jodmethylat¹⁾ in 3 cem Methanol wurden mit der Lösung von 50 mg Natrium in 1.5 cem Methanol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Man verdünnte mit dem doppelten Vol. Wasser, wobei sich die Lösung trübte, und schüttelte 2mal mit Chloroform aus. Dessen harziger Rückstand wurde 2 Min. mit 1 cem 10 *n* HCl gekocht und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Da die durch Hydrolyse entstandene tertiäre Base nicht ausfiel, säuerte man mit Perchlorsäure an, wobei 30 mg lanzettähnliche Blättchen auskrystallisierten, die nach dem Umlösen aus Wasser wie *N*-Methyl-dihydro-*sek.ps*-brucin-perchlorat¹⁾ bei 215° unter Aufschäumen (nach Sintern) schmolzen.