

2. Analog gewinnt man aus 2.0 g *N-p*-Toluolsulfonyl-benzoxazon 1.3 g (71% d. Th.) 2-*p*-Toluolsulfamino-phenol. Schmp. 140°.

*N-p*-[Nitro-benzoyl]-benzoxazon: a) 2.5 g Benzoxazon und 3.75 g *p*-Nitrobenzoylchlorid werden in 40 ccm Pyridin gelöst und 3 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Das beim Eingießen in 200 ccm Wasser ausgefallene Rohprodukt wird nach dem Trocknen zum Entfernen des überschüssigen Säurechlorides zweimal mit Petroläther ausgekocht und dann aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (76% d. Th.) seidenglanzende Nadeln, Schmp. 213°.

b) 2.0 g 2-[*p*-Nitro-benzamino]-phenol in 20 ccm Pyridin werden, wie oben beschrieben, mit Phosgen kondensiert. Ausb. 1.76 g (80% d. Th.).

$C_{14}H_8O_5N_2$  (284.2) Ber. C 59.15 H 2.84 N 9.85 Gef. C 58.85 H 2.88 N 9.60

## 106. Hans-G. Boit und Lieselotte Paul: Die Konstitution der Methylpseudostrychnin- und Methylpseudobrucin-methosalze (X. Mittel. über Strychnos-Alkaloide<sup>1)</sup>)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 7. Februar 1955)

*N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-methosalz (XIVa), dargestellt durch Hydrolyse des Enoläthers Xa, erweist sich als verschieden von dem durch Methylierung des *O*-Methyl-pseudostrychnins (IXa) und *N*-Methyl-pseudostrychnins (Ia) erhältlichen Methylpseudostrychnin-methosalz, das somit eindeutig als *O*-Methyl-Verbindung (Va) zu formulieren ist. Entsprechendes gilt für die analogen Verbindungen der Pseudobrucin-, der Isopseudostrychnin- und der Isopseudobrucin-Reihe.

Bei der Umsetzung von *O*-Methyl-pseudostrychnin (IXa) mit Methyljodid entsteht neben *N*-Methyl-pseudostrychnin-hydrojodid als Hauptprodukt ein quartäres Jodid  $C_{23}H_{27}O_3N_3J$ , das von B. K. Blount und R. Robinson<sup>2)</sup> als *O*-Methyl-pseudostrychnin-jodmethylat (Va) formuliert wurde und auch bei verschiedenen Reaktionen, insbesondere dem Abbau nach Hofmann und nach Emde, ein mit dieser Struktur im Einklang stehendes Verhalten zeigte. H. Leuchs<sup>3,4)</sup> konnte jedoch in ihm keine *O*-Methyl-Gruppe, wohl aber zwei *N*-Methyl-Gruppen nachweisen und sah es dementsprechend als *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-jodmethylat (XIVa) an; er vermochte seine Auffassung dadurch zu stützen, daß er die gleiche Verbindung auch aus *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin (I'a)<sup>5)</sup> durch Umsetzung mit Dimethylsulfat und Kaliumjodid erhielt. Es schien danach, als würde das Jodmethylat, wie auch das analoge Salz der Pseudobrucin-Reihe<sup>6)</sup>, je nach Art der Umsetzung in der einen oder der anderen Form reagieren, die demgemäß beide leicht ineinander über-

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: H.-G. Boit u. H. Egler, Chem. Ber. 88, 247 [1955].

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] 1932, 2305.

<sup>3)</sup> H. Leuchs, H. Grunow u. K. Tessmar, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1701 [1937].

<sup>4)</sup> H. Leuchs, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 2455 [1937].

<sup>5)</sup> Zur Zeit dieser Untersuchungen war noch nicht bekannt, daß *N*-Methyl-pseudostrychnin auch in der zwitterionischen Form Ia reagieren kann.

<sup>6)</sup> H. Leuchs u. K. Tessmar, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 965 [1939].

föhrbar sein mßten. Bei dieser Umwandlung brauchte in der Tat außer dem Wechsel der Bindungsverhältnisse nur eine Verschiebung der Methyl-Gruppe vom Sauerstoff zum benachbarten Stickstoff oder in umgekehrter Richtung zu erfolgen.

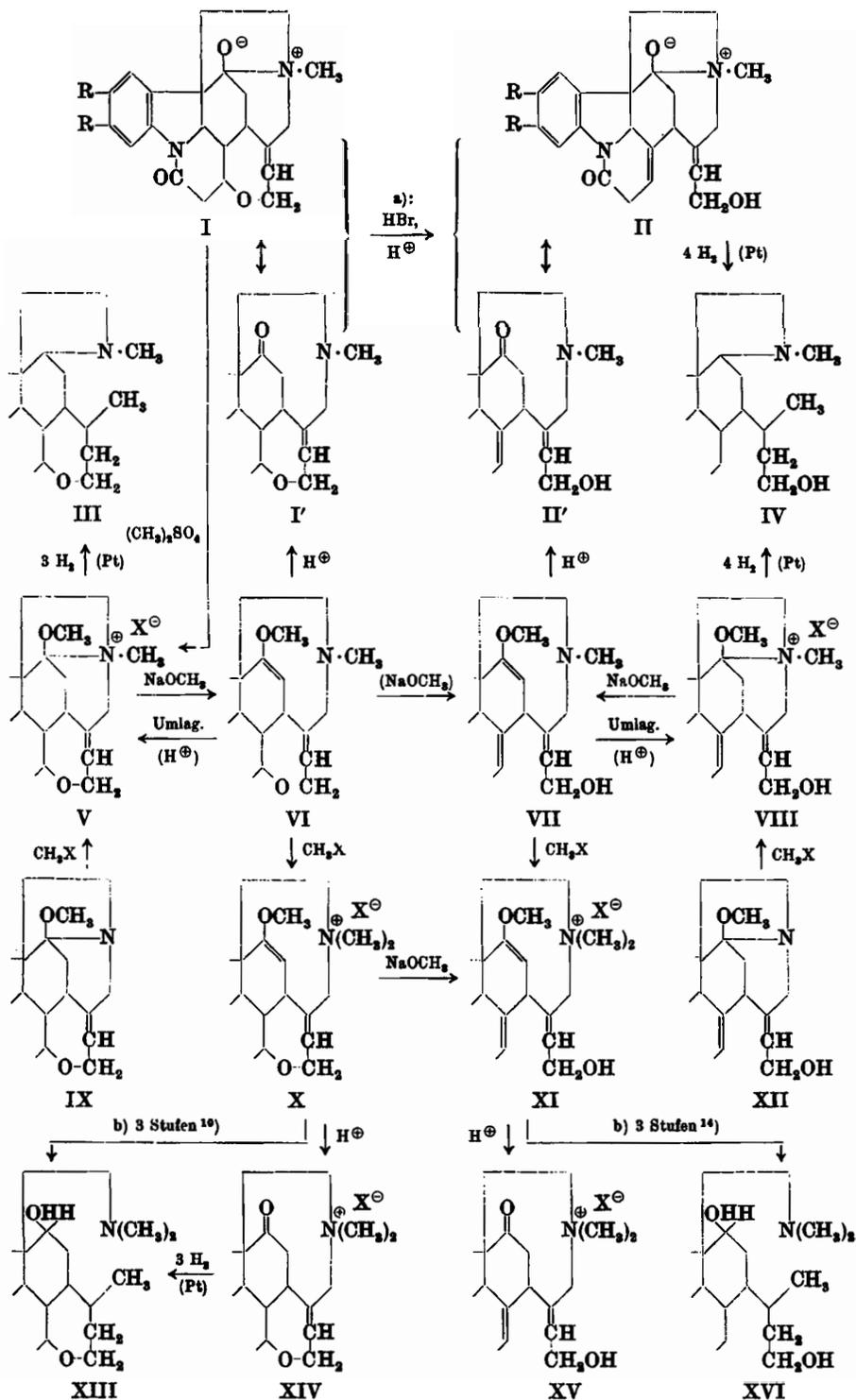
Kürzlich ist nun von F. A. L. Anet, A. S. Bailey und R. Robinson<sup>7)</sup> nachgewiesen worden, daß im Infrarot-Spektrum des dem fraglichen Jodmethylat entsprechenden Methoperchlorats keine einer Keto-Gruppe zuzuordnende Bande zwischen 5.8 und 6.0  $\mu$  auftritt, so daß das Salz zumindest in dem untersuchten Zustand (in Nujol-Suspension) praktisch vollständig als *O*-Methyl-pseudostrychnin-methoperchlorat (Va) vorliegen muß. Dieser Befund schloß aber nicht die Möglichkeit aus, daß bei gewissen Umsetzungen doch die *N*-Methyl-Struktur XIVa in Reaktion treten konnte.

Um diese Struktur für das Methylierungsprodukt des *O*-Methyl- und des *N*-Methyl-pseudostrychnins ausschließen zu können und damit einen einwandfreien Beweis für die Konstitution Va zu erbringen, erschien es uns am einfachsten, das „wahre“ *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-jodmethylat bzw. -methoperchlorat (XIVa) auf übersichtlichem Wege darzustellen und es mit dem fraglichen Jodmethylat bzw. dem entsprechenden Methoperchlorat, welches auch aus der Enolätherbase VIa durch Einwirkung von verdünnter Perchlorsäure oder Hydroxylamin-hydrochlorid entsteht<sup>8)</sup>, zu vergleichen. Wir erhielten durch Hydrolyse des bekannten *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-enolmethyläther-jodmethylats (Xa)<sup>4)</sup> mit Perchlorsäure ein quartäres Perchlorat, in dem zweifellos das gesuchte Salz XIVa vorlag. Es erwies sich als deutlich verschieden von dem Methylierungsprodukt des *O*-Methyl- und *N*-Methyl-pseudostrychnins; überdies wurden keine Anzeichen für eine wechselseitige Umwandelbarkeit der beiden Stoffe beobachtet.

Bei dem analog aus *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (Xb) durch Hydrolyse mit Perchlorsäure dargestellten *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-methoperchlorat (XIVb)<sup>9)</sup> haben wir die Verschiedenheit von dem durch Methylierung des *O*-Methyl-pseudobrucins (IXb) und des *N*-Methyl-pseudobrucins (Ib) erhältlichen *O*-Methyl-pseudobrucin-methoperchlorat (Vb) sehr sinnfällig durch das völlig andersartige chemische Verhalten der beiden Salze demonstrieren können. Während *O*-Methyl-pseudobrucin-methoperchlorat durch katalytisch erregten Wasserstoff praktisch vollständig in das 21.22-Dihydro-Derivat verwandelt wird, ging *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-methoperchlorat unter Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff in *N,N*-Dimethylhexahydro-*dichano*-pseudobrucin-*B* (XIIIb) über, welches bereits früher aus *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (Xb) durch aufeinanderfolgende Emde-Spaltung, Säurehydrolyse und katalytische Hydrierung dargestellt worden ist<sup>10)</sup> und im vorliegenden Fall offenbar durch Reduktion der Keto-Gruppe, Emde-Spaltung und Absättigung der C<sup>21</sup>, C<sup>22</sup>-Doppelbin-

<sup>7)</sup> Chem. and Ind. 1953, 944.    <sup>8)</sup> H. Leuchs, Ber. dtseh. chem. Ges. 73, 731 [1940].

<sup>9)</sup> Dieses Salz wurde bereits von Leuchs und Tessmar<sup>8)</sup> auf dem angegebenen Wege dargestellt, aber irrtümlicherweise für identisch mit *O*-Methyl-pseudobrucin-methoperchlorat.



Pseudostrychnin-Reihe (R = H): a; Pseudobrucin-Reihe (R = CH<sub>3</sub>O): b.

dung entsteht. Ferner bildete *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-methoperchlorat im Gegensatz zum *O*-Methyl-pseudobrucin-methoperchlorat ein Oxim und war andererseits dem Hofmannschen Abbau nicht zugänglich, durch den die *O*-Methyl-Verbindung in *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-enolmethyläther (VIb) übergeführt wird.

Mit diesen Versuchen ist eindeutig bewiesen, daß die Methylierungsprodukte des *O*-Methyl-pseudostrychnins und *N*-Methyl-pseudostrychnins sowie des *O*-Methyl-pseudobrucins und *N*-Methyl-pseudobrucins nicht die Struktur XIV a bzw. XIV b besitzen und auch nicht in dieser Form reagieren können, sondern entsprechend dem Vorschlag von Blount und Robinson als Va bzw. Vb zu formulieren sind<sup>11)</sup>. Ihre Bildung aus *N*-Methyl-pseudostrychnin bzw. *N*-Methyl-pseudobrucin erfolgt demnach durch Methylierung der zwitterionischen Grenzstruktur Ia bzw. Ib, und die Tatsache, daß sie sich gegenüber siedender Jodwasserstoffsäure wie *N,N*-Dimethyl-Verbindungen verhalten, muß auf die schwere Abspaltbarkeit der *O*-Methyl-Gruppe zurückgeführt werden.

Beim Abbau des *O*-Methyl-pseudostrychnin-jodmethylats (Va) mit Natriummethylat hatten wir schon früher beobachtet, daß neben dem *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-enolmethyläther (VIa) stets mehr oder weniger große Mengen einer zweiten, höherschmelzenden Base auftraten. Die nähere Untersuchung ergab, daß diese Verbindung mit der Enolätherbase VIa isomer ist und nur bei energischerer Einwirkung des Natriummethylats gebildet wird. Da sie sich durch Säurehydrolyse in *N*-Methyl-isopseudostrychnin (IIa) überführen ließ und mit Methyljodid das bekannte *N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-enolmethyläther-jodmethylat (XIa) lieferte, konnte es sich nur um die aus der Enolätherbase VIa durch Öffnung des Ätherringes entstandene Iso-Verbindung VIIa (*N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-enolmethyläther) handeln. Ausgehend von dieser Base haben wir die den quartären Salzen Va und XIVa entsprechenden Verbindungen VIIIa und XVa der Isopseudostrychnin-Reihe dargestellt und auch bei diesen festgestellt, daß sie nicht identisch sind.

Zum *N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-methoperchlorat (XVa) gelangten wir durch Hydrolyse des Isoenoläther-jodmethylats XIa mit Perchlorsäure, während *O*-Methyl-isopseudostrychnin-methosalz (VIIIa) sowohl durch Umlagerung des Isoenoläthers VIIa mit Hydroxylamin-hydrochlorid als auch durch Methylierung von *O*-Methyl-isopseudostrychnin (XIIa) erhalten wurde, wobei im letzteren Falle als Nebenprodukt *N*-Methyl-isopseudostrychnin (IIa) entstand.

Das *O*-Methyl-methosalz VIIIa ließ sich durch Natriummethylat in die Isoenolätherbase VIIa zurückverwandeln und verhielt sich in dieser Hinsicht analog dem ringgeschlossenen Isomeren Va. Seine katalytische Hydrierung führte jedoch nicht wie die von Va zu einem Dihydro-Derivat, sondern ausschließlich zu tertiären Basen; als Hauptprodukt entstand das auch durch Hydrierung von *N*-Methyl-isopseudostrychnin (IIa) oder von Isostrychnin-

<sup>11)</sup> Die in den Mitteilungen I (Chem. Ber. 82, 303 [1949]) und IV<sup>10)</sup> für diese Salze verwendeten Bezeichnungen und Strukturformeln sind dementsprechend zu berichtigen.

chlormethylat erhältliche *N*-Methyl-hexahydro-*chano*-isostrychnin (IV a)<sup>12,13</sup>, dessen Bildung durch Emde-Spaltung, reduktive Eliminierung der Methoxy-Gruppe und nachfolgende Absättigung der Doppelbindungen zu erklären ist.

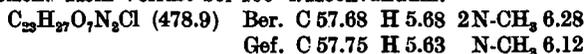
*O*-Methyl-pseudostrychnin-methosalz (Va) wird demgegenüber durch katalytisch erregten Wasserstoff ganz überwiegend in die 21.22-Dihydro-Verbindung und nur in untergeordnetem Maße in die *chano*-Base IIIa übergeführt<sup>4,12</sup>).

Die Hydrierung des *N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-methoperchlorats (XVa) verlief zweifellos unter Emde-Spaltung, doch konnte aus dem erhaltenen Basengemisch die erwartete Verbindung XVIa nicht isoliert werden. Die analoge Base XVIb der Iso-pseudobrucin-Reihe ist in Form ihres Jodmethylats bereits früher aus dem Isoenoläther-jodmethylat XIb dargestellt worden<sup>14</sup>).

*O*-Methyl-pseudobrucin-jodmethylat (Vb) ließ sich wie das entsprechende Pseudostrychnin-Derivat durch energische Einwirkung von Natriummethylat über die Enolätherbase VIb hinweg in eine Isoenolätherbase VIIb umwandeln, die mit Methyljodid das bekannte *N*-Methyl-*sec*-isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (XIb)<sup>14</sup>) lieferte. Durch Behandlung mit verdünnter Säure konnte sie in *O*-Methyl-isopseudobrucin-methosalz (VIII b) umgelagert werden, während ihre Hydrolyse mit starker Mineralsäure zu dem auf anderem Wege nicht erhältlichen *N*-Methyl-isopseudobrucin (II b) führte.

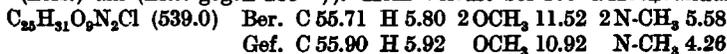
#### Beschreibung der Versuche

*N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-methoperchlorat (XIVa; X = ClO<sub>4</sub>): 0.8 g *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-enolmethyläther-jodmethylat (Xa; X = J)<sup>4</sup>) werden mit 40 ccm *n*HClO<sub>4</sub> 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren 0.7 g derbe domatische Prismen, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 284–285° (Zers.) schmelzen. Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.



Das zum Vergleich durch Methylierung von *O*-Methyl-pseudostrychnin (IXa) oder durch Umlagerung von *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-enolmethyläther (VIa) mit verd. Perchlorsäure dargestellte *O*-Methyl-pseudostrychnin-methoperchlorat (Va; X = ClO<sub>4</sub>) kristallisiert aus Wasser in flachen nadelförmigen Prismen vom Schmp. 287–290° (Zers.; Linström-Block) (Lit.: 285–292°<sup>4</sup>); 290–295°<sup>4</sup>)).

*N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-methoperchlorat (XIVb; X = ClO<sub>4</sub>): Man erhitzt 0.5 g *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (Xb; X = J)<sup>4</sup>) mit 20 ccm *n*HClO<sub>4</sub> 90 Min. auf dem Dampfbad und löst das beim Abkühlen kristallisierende Hydrolyseprodukt aus Wasser zu 0.4 g derben Polyedern vom Schmp. 285–287° (Zers.) um (Lit.: gegen 288°<sup>6</sup>). Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.



Oxim: Man erhitzt 0.2 g Methoperchlorat XIVb mit 0.2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0.45 g Natriumacetat in 12 ccm 80-proz. Alkohol 4 Stdn. auf dem Dampfbad, engt auf 3 ccm ein und gibt etwas Natriumperchlorat zu, worauf sich das Oximperchlorat abscheidet, das aus Wasser zu 0.12 g nadelförmigen Prismen vom Schmp. 252 bis 254° (Zers., nach Erweichen bei 242°) umgelöst wird. Verlust bei 100° i. Hochvak. 6.6%; ber. für 2H<sub>2</sub>O 6.5%.



Aus der Mutterlauge werden 0.07 g Ausgangsstoff zurückgewonnen.

<sup>12</sup>) H.-G. Boit, Chem. Ber. 83, 217 [1950].

<sup>13</sup>) H.-G. Boit, Chem. Ber. 85, 106 [1952]. <sup>14</sup>) H.-G. Boit, Chem. Ber. 85, 19 [1952].

*N,N*-Dimethyl-hexahydro-*dichano*-pseudobrucin-*B* (XIIIb): 0.1 g Metho-  
perchlorat XIVb in 50 ccm Wasser verbrauchen bei Raumtemp. in Gegenwart von  
50 mg Platinoxid innerhalb von 40 Min. 17.5 ccm Wasserstoff. Man wandelt die der  
ammoniakalisch gemachten Lösung durch Chloroform entzogene Base in 70 mg derbe  
domatische Prismen des Perchlorats um, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser für  
sich und im Gemisch mit *N,N*-Dimethyl-hexahydro-*dichano*-pseudobrucin-*B*-perchlorat<sup>14)</sup>  
bei 190° erweichen, sich dann wieder verfestigen und bei 256–257° (Zers.) schmelzen.

*O*-Methyl-pseudobrucin-methoperchlorat (Vb; X = ClO<sub>4</sub>), dargestellt durch  
Methylierung von *O*-Methyl-pseudobrucin (IXb) oder durch Umlagerung von *N*-Methyl-  
*sec*-pseudobrucin-enolmethyläther (VIb) mit verd. Perchlorsäure<sup>6)</sup>, kristallisiert aus Was-  
ser in 5seitigen Blättchen und flachen Nadeln vom Schmp. 288–289° (Zers.; Linström-  
Block) (Lit.: 280–285°<sup>6)</sup>). Das Salz wird durch  $\frac{1}{4}$ stdg. Erhitzen mit Natriummethylat-  
Lösung auf dem Dampfbad in *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-enolmethyläther (VIb) vom  
Schmp. 225° umgewandelt<sup>6)</sup>. *N*-Methyl-*sec*-pseudobrucin-methoperchlorat (XIVb) liefert  
unter den gleichen Bedingungen keine tertiäre Base.

*N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-enolmethyläther (VIIa): a) Man erhitzt  
die Aufschlämmung von 2.0 g *O*-Methyl-pseudostrychnin-jodmethylat oder  
-methoperchlorat (Va) in 6 ccm Methanol mit der Lösung von 0.5 g Natrium in  
6 ccm Methanol 45 Min. unter Rückfluß. Beim Kühlen scheiden sich aus der klaren  
Lösung 1.0 g Kristalle ab, die aus Aceton zu Prismen vom Schmp. 203–204° (im evak.  
Röhrchen) umgelöst werden. Weitere 0.2 g desselben Stoffes erhält man durch Ver-  
dünnen der Mutterlauge mit Wasser. Zur Analyse wird bei 100°/15 Torr getrocknet.

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (378.5) Ber. C 72.99 H 6.93 1 OCH<sub>3</sub>, 8.20 Gef. C 72.95 H 6.92 OCH<sub>3</sub>, 8.32

b) 0.15 g *O*-Methyl-isopseudostrychnin-methoperchlorat (VIIIa, s. u.) wer-  
den in 3 ccm Methanol suspendiert und mit der Lösung von 0.1 g Natrium in 3 ccm Me-  
thanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Der verwässerten Lösung entzieht Chloroform  
0.1 g Base, die nach dem Umlösen aus Aceton für sich und im Gemisch mit dem nach a)  
dargestellten Stoff bei 203–204° (im evak. Röhrchen) schmilzt.

Die Base VIIa wird im Gegensatz zu *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-enolmethyläther  
(VIa) nach 24stdg. Schütteln mit der 20fachen Menge 5-proz. Natriumamalgam in 75-proz.  
Methanol im wesentlichen unverändert zurückgewonnen.

*N*-Methyl-isopseudostrychnin (IIa): Man erhitzt 0.2 g Base VIIa mit 4 ccm  
5*n*HCl 15 Min. auf dem Dampfbad, macht nach dem Erkalten ammoniakalisch und  
kristallisiert das abgeschiedene Hydrolyseprodukt aus Aceton zu 0.1 g *N*-Methyl-iso-  
pseudostrychnin vom Schmp. und Misch-Schmp. 219–220°<sup>12)</sup> um. Der gleiche Stoff  
wird bei kurzer Einwirkung von warmer *n*HClO<sub>4</sub> auf die Base VIIa erhalten; eine Um-  
lagerung zu dem Methoperchlorat VIIIa (s. u.) findet hierbei nicht statt.

*N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-enolmethyläther-jodmethylat (XIa;  
X = J): Das aus der Lösung der Base VIIa in Methyljodid sich abscheidende Jod-  
methylat stimmt in Schmp., Misch-Schmp. (293° unt. Zers.), Kristallform und Lös-  
lichkeit mit dem aus *N*-Methyl-*sec*-pseudostrychnin-enolmethyläther-jodmethylat (Xa)  
durch Umlagerung mit Natriummethylat erhaltenen<sup>4)</sup> überein.

*N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-methoperchlorat (XVa; X = ClO<sub>4</sub>): Man  
erhitzt 0.35 g *N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-enolmethyläther-jodmethyl-  
at (XIa) mit 20 ccm 5*n*HCl 1 Stde. auf dem Dampfbad, fügt nach dem Abkühlen  
1 ccm 2*n*HClO<sub>4</sub> und danach vorsichtig 8 ccm konz. Ammoniak-Lösung hinzu, saugt  
nach 2 Stdn. den abgeschiedenen grünen Farbstoff ab und versetzt die blaue Lösung  
mit weiteren 2 ccm 2*n*HClO<sub>4</sub>. Danach kristallisieren langsam 0.25 g derbe domatische  
Prismen, die nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser bei 293° (Zers.) schmelzen. Kein  
Verlust bei 100°/15 Torr.

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl (478.9) Ber. C 57.68 H 5.68 Gef. C 57.65 H 5.70

OCH<sub>3</sub>-Gruppen sind abwesend. Das Salz liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-  
Lösung keine tertiäre Base.

*O*-Methyl-isopseudostrychnin-methoperchlorat (VIIIa; X = ClO<sub>4</sub>): a) Man erhitzt 0.8 g *O*-Methyl-isopseudostrychnin (XIIa)<sup>15</sup> mit 3 ccm Methanol und 25 ccm Methyljodid 2 Tage unter Rückfluß, löst den nach dem Abdestillieren verbleibenden Rückstand in verd. Essigsäure, macht ammoniakalisch und schüttelt 3mal mit je 20 ccm Chloroform aus, dessen Verdampfungsrückstand aus Aceton zu 0.3 g *N*-Methyl-isopseudostrychnin (IIa) vom Schmp. und Misch-Schmp. 220–221°<sup>12</sup> umgelöst wird. Aus der blau gefärbten wäßr. Lösung scheiden sich nach dem Einengen auf 15 ccm und Zusatz von Perchlorsäure 0.2 g Prismen des *O*-Methyl-isopseudostrychnin-methoperchlorats ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle bei 265° (Zers.) schmelzen.

b) 0.5 g in 8 ccm Wasser suspendierter *N*-Methyl-*sec*-isopseudostrychnin-enolmethyläther (VIIa) werden mit 0.25 g Hydroxylamin-hydrochlorid 90 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Aus der klaren Lösung scheiden sich auf Zusatz von 1.3 ccm  $n$  HClO<sub>4</sub> 0.4 g Methoperchlorat in nadelförmigen Prismen ab, die nach dem Umlösen aus Wasser für sich und im Gemisch mit dem nach a) dargestellten Salz bei 265° (Zers.) schmelzen. Kein Verlust bei 100° i. Hochvakuum.

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl (478.9) Ber. C 57.68 H 5.68 Gef. C 57.65 H 5.80

*N*-Methyl-hexahydro-*chano*-isostrychnin (IVa): Man schüttelt 0.15 g Methoperchlorat VIIIa in 50 ccm Wasser bei Raumtemp. mit 70 mg Platinoxid und Wasserstoff, von dem während 3 Stdn. 33 ccm verbraucht werden, und löst die mit Ammoniak-Chloroform isolierten Basen aus Aceton + Petroläther zu 35 mg Prismen um, die für sich und im Gemisch mit *N*-Methyl-hexahydro-*chano*-isostrychnin<sup>12, 13</sup> bei 194–196° schmelzen.

*N*-Methyl-*sec*-isopseudobrucin-enolmethyläther (VIIb): Man erhitzt die Aufschlammung von 0.55 g *O*-Methyl-pseudobrucin-jodmethylat (Vb) in 12 ccm Methanol mit der Lösung von 0.15 g Natrium in 5 ccm Methanol 5 Min. auf dem Dampfbad, engt die klare Lösung auf 5 ccm ein und kocht eine weitere Stde. unter Rückfluß. Nach dem Verwässern wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das beim Verdampfen 0.4 g der rohen Base VIIb als Harz hinterläßt.

*N*-Methyl-*sec*-isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (XIb): Das aus der rohen Base VIIb durch 2stdg. Rückflußkochen mit überschüss. Methyljodid dargestellte Jodmethylat kristallisiert aus heißer Methanol-Lösung in kurzen domatischen Prismen vom Schmp. 266° (Zers.), aus kalter Methanol-Lösung in Nadeln vom Schmp. 224° (Zers.). Mit der hochschmelzenden bzw. der tiefschmelzenden Form von *N*-Methyl-*sec*-isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat<sup>14</sup> tritt keine Schmp.-Erniedrigung ein.

*O*-Methyl-isopseudobrucin-methoperchlorat (VIIIb; X = ClO<sub>4</sub>): Man versetzt die Lösung von 0.5 g roher Base VIIb in 6-proz. Essigsäure mit überschüss. Natriumperchlorat, kocht kurz auf und läßt langsam erkalten, wobei sich 0.6 g Methoperchlorat zunächst harzig, dann kristallisiert abscheiden. Durch Umlösen aus viel Methanol erhält man nadelförmige Prismen vom Schmp. 269° (Zers.), die zur Analyse bei 100° i. Hochvak. getrocknet werden.

C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Cl (539.0) Ber. C 55.71 H 5.80 Gef. C 55.54 H 5.66

*N*-Methyl-isopseudobrucin (IIb): 0.75 g Rohbase VIIb werden mit 10 ccm siedender 5*n* HCl übergossen, kurz aufgeköcht und 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Ammoniak fällt aus der erkalteten Lösung ein Harz, das beim Anreiben kristallisiert und mehrmals aus Aceton, Aceton + Wasser und Aceton + Äther zu 0.4 g Tafeln vom Schmp. 149° (Zers.) umgelöst wird. Die Base ist in Chloroform und Methanol leicht, in Aceton und Benzol mäßig, in Äther schwer löslich. Verlust bei 80° i. Hochvak. 4.0%; ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.2% (Präp. aus Aceton).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (424.5) Ber. C 67.90 H 6.65 Gef. C 67.64 H 6.85

<sup>15</sup>) H. Leuchs, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 675 [1944].