

Über Methylierungsversuche mit Brucin

VON

Gustav Mossler.

Aus der chemisch-pharmazeutischen Untersuchungsanstalt des k. k. Ministeriums
des Innern.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1911.)

Gelegentlich der näheren Untersuchung des Brucinperoxyds¹ wurde der Versuch gemacht, den durch Anlagerung von Halogenalkyl an Brucin entstehenden quaternären Körper der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd zu unterwerfen, um die Frage zu entscheiden, ob die beiden im Brucinperoxyd nachgewiesenen aktiven Sauerstoffatome an demselben Stickstoffatome stehen. Das eine Stickstoffatom des Brucinmoleküls dürfte als ringförmiges Anilid, mit einem Säurerest verbunden, nach den Versuchen von Auerbach und Wolfenstein² der Bildung von Aminoxyd nicht fähig sein, durch Überführung des anderen Stickstoffatoms in eine quaternäre Ammoniumverbindung mußte auch dieses reaktionsunfähig gemacht werden. Die später beschriebenen Versuche ergaben, daß nunmehr kein aktiver Sauerstoff angelagert werden kann, was die Annahme stützt, daß im Brucinperoxyd und analog im Strychninperoxyd die beiden aktiven Sauerstoffatome nur an dem einen, jetzt durch Alkylierung reaktionsunfähig gewordenen Stickstoffatome stehen können.

Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf das Jodmethylat des Brucins erschien wegen der Möglichkeit einer Jodabspaltung und Kernsubstitution nicht angezeigt, weshalb

¹ Monatshefte für Chemie, 31, p. 329.

² Berl. Ber., 32, p. 2507.

Anilidringe entstehenden Carboxylgruppe der Betainring geschlossen wird, wobei sich Essigsäure abspaltet, welche dann mit dem durch Lösung der Anilidbildung sekundär gewordenen anderen Stickstoffatome in Salzbindung tritt.

Die Identität des auf diesem Wege erhaltenen Acetats des Methylbrucins wurde durch Vergleich mit dem nach der Vorschrift von Moufang und Tafel hergestellten und in das Acetat übergeführten Methylbrucin sichergestellt. Während aber bei der Darstellung von Methylbrucin infolge starker Verharzung höchstens eine Ausbeute von 50% zu erzielen ist, gelingt die Darstellung des Acetats rasch und in quantitativer Ausbeute. Die aufgefundenene bequeme Darstellungsweise legte es nahe, das Methylbrucin, beziehungsweise dessen Acetat zu Aufspaltungsversuchen zu verwenden, wobei in Betracht gezogen wurde, daß durch die Betainbildung schon ein Ring im ursprünglichen Brucinmolekül gelöst ist und sich das von der Anilidbindung befreite, nunmehr sekundäre Stickstoffatom reaktionsfähiger erweisen könnte. Leider erwies sich das Methylbrucin ebensowenig geeignet wie das Brucin selbst.

Zunächst wurden die Versuche der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd unter verschiedenen Bedingungen wiederholt, um eventuell das ringförmig gebundene sekundäre Stickstoffatom von einer oder beiden Kohlenstoffbindungen zu lösen. Der negative Ausfall der Versuche, wobei unverändertes Methylbrucinacetat zurückerhalten wurde, bildet eine Bestätigung der Annahme, daß dieses Stickstoffatom einem hydrierten Chinolinring zugehört, wie dies in der von Perkin und Robinson¹ aufgestellten Brucinformel analog den Anschauungen Tafel's zum Ausdruck kommt, indem Tetrahydrochinolin nach den Versuchen von Maas und Wolffenstein² nicht der Aufspaltung durch Wasserstoffsperoxyd fähig ist, wohl wäre dies aber bei einem hydrierten Isochinolinderivate zu erwarten gewesen.

Die Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid auf Methylbrucinacetat und das später beschriebene Dimethyl-

¹ Journ. Chem. Soc. London 97, p. 305.

² Berl. Ber., 30, p. 2189.

brucinacetat blieb gleichfalls erfolglos. Die Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, dadurch etwa wie bei Thebain eine Spaltung zu erzielen.

Oxydationsversuche mit Brucin in wässriger Lösung konnten wegen der Schwerlöslichkeit der freien Base bisher nur in saurer Lösung ausgeführt werden. Da Methylbrucin, beziehungsweise dessen Acetat auch in wässrigem Alkali sehr leicht löslich ist, wurden Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat in neutraler und alkalischer Lösung unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Immer trat Bildung eines roten Harzes ein, ohne daß ein der Analyse fähiger Körper faßbar gewesen wäre. Chromsäure in wässriger Lösung liefert mit Methylbrucinacetat ein schön krystallisierendes, schwer lösliches Chromat. Beim Kochen mit einem Überschusse bleibt der größere Teil des Chromates unverändert, der andere Teil wird unter Bildung eines roten Harzes zersetzt.

Weitere Versuche wurden mit Rücksicht auf die Reaktionsfähigkeit des Methylbrucinacetats mit Jodmethyl in der Absicht der vollständigen Methylierung angestellt, was bei Brucin noch nicht versucht worden war. Vorher wäre noch zu erwähnen, daß durch Salzsäureeinwirkung auf Methylbrucinacetat das Brucinchlormethylat $C_{24}H_{29}N_2O_4Cl$ entsteht, in welchem der Betainring sich wieder in den ursprünglichen Anilidring zurückgelagert hat. Auch Methylbrucin gibt mit Salzsäure Brucinchlormethylat. Man sollte erwarten, daß an jenem Stickstoffatom, welches im Methylbrucinacetat als Acetat vorliegt, durch Austausch, beziehungsweise Zutritt von Chlorwasserstoff das Chlorid an diesem Stickstoffatom und andererseits durch Aufspaltung des Betainringes auch das Chlorid am zweiten Stickstoffatom gebildet werden sollte. Einen ähnlichen, wenn auch nicht analogen Fall beschreibt Turnau¹ bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Picolinsäurebetain, wobei 2 Moleküle Betain nur mit einem Molekül Jodwasserstoff unter Bildung eines bimolekularen »basischen Jodhydrids« reagieren. Ferner ist die leichte Rückumlagerung von Methylbrucin zu Brucinjodmethylat in wässriger Lösung durch Jodkalium

¹ Monatshefte für Chemie (1905), p. 545.

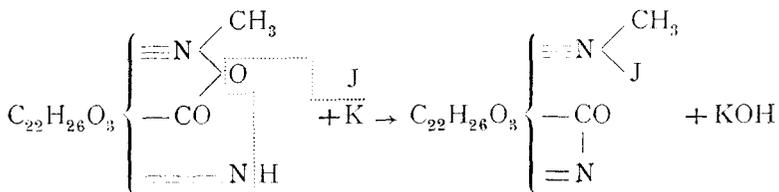
anzuführen; durch Zusammenbringen einer Jodkalilösung mit der Lösung des freien Methylbrucins oder dessen Acetats beginnt sofort die Abscheidung von Krystallen, welche als das sehr schwer in Wasser lösliche Brucinjodmethylat erkannt wurden.

Kocht man Methylbrucinacetat in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl, so wird dieses angelagert, scheinbar unter Bildung eines neuerlichen Jodmethylats. Aus Methylbrucin mit Jodmethyl entsteht der gleiche Körper $C_{25}H_{33}N_2O_5J$, der in der Folge als Dimethylbrucinjodid bezeichnet wird. Tafel,¹ der die analoge Verbindung bei Strychnin hergestellt hat, spricht auf Grund des Verhaltens gegen Lauge die Meinung aus, daß durch Anlagerung von Jodmethyl an Methylstrychnin nicht ein Jodmethylat am sekundären Stickstoffatome entsteht, sondern ein komplizierter, von ihm aber nicht näher aufgeklärter Vorgang vorliegt, der unter Aufspaltung des Betainringes zur Bildung des Jodids am quaternären Stickstoff führt. Die gleichen Verhältnisse wurden auch bei Methylbrucin, beziehungsweise dessen Acetate vorgefunden. Das durch Jodmethyl mit Methylbrucin entstehende Jodid ist gegen Alkali beständig und darin unlöslich, tauscht man aber das Halogen mit Silberacetat gegen den Essigsäurerest aus, so ist dieses Salz in Lauge löslich. Bringt man das Acetat in wässriger Lösung mit Jodkalilösung zusammen, so bildet sich sofort wieder das in Wasser und Alkali so gut wie unlösliche Jodid zurück. Die verschiedene Löslichkeit des Acetats und Jodids in Alkali ist auffällig, da man bei Bildung eines Jodmethylats am sekundären Stickstoff das Entstehen des Jodwasserstoffsalzes einer tertiären Base zu erwarten hätte, das durch Alkali gleich dem Acetat in die freie Base zerlegbar sein sollte. Nach der Löslichkeit von Methylbrucin zu schließen, sollte auch Dimethylbrucin wasserlöslich sein, wenigstens ist es die im Acetat vorliegende Base. Man wird im Jodid und dem daraus hergestellten Acetat nicht dieselbe Base annehmen dürfen, vielmehr im Acetat, entsprechend der Wasserlöslichkeit, die Betainstruktur des methylierten Methylbrucins, im Jodid, gemäß der Anschauung Tafel's bei Dimethylstrychninjodid,

¹ Berl. Ber., 23, p. 2731 und Liebig's Annalen, 264, p. 24.

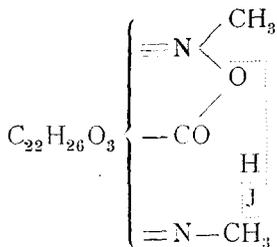
aber die Form des wasserunlöslichen und alkalibeständigen quaternären Ammoniumjodids.

Diese Umwandlung der Struktur des Dimethylbrucins kann durch die bei dem Übergang von Brucinjodmethylat zu Methylbrucinacetat aufgefundenen Tatsachen einerseits und durch die Rückumwandlung des Methylbrucins mit Jodkali in das quaternäre Jodid andererseits erklärt werden. Jodmethyl muß mit Methylbrucin wenigstens intermediär unter Anlagerung reagieren, sonst wäre die Methylierung am Stickstoff nicht zu erklären. Nun setzen sich Methylbrucin oder dessen Acetat spontan mit Jodkali um, wobei im ersteren Falle nicht etwa das Kaliumsalz der Säure, sondern Brucinjodmethylat neben freiem, an der stark alkalischen Reaktion des Filtrats kenntlichem Kaliumhydroxyd entsteht,

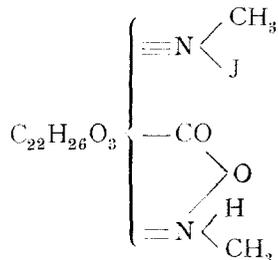


und im Falle der Verwendung von Methylbrucinacetat im Filtrat essigsäures Kalium nachweisbar ist. Analog wird das primär durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylbrucin entstandene Jodid des nunmehrigen tertiären Stickstoffs die Stelle des Jodkali vertreten und zur gleichen Umlagerung und Bildung des quaternären Jodids Veranlassung geben.

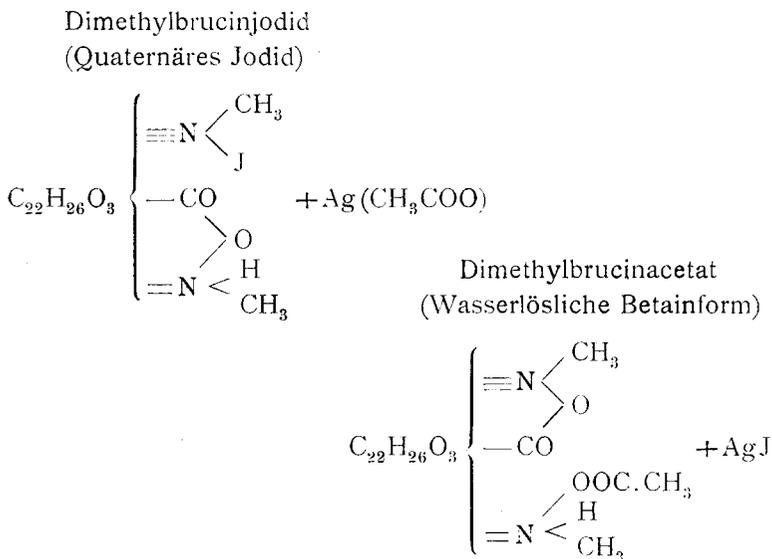
Intermediäres Jodmethylat
(Betainform)



Dimethylbrucinjodid
(Quaternäres Jodid)



Wirkt Silberacetat auf Dimethylbrucinjodid ein, so vollzieht sich die gleiche Umlagerung unter Bildung des Betainringes wie bei Brucinjodmethylat mit Silberacetat zu Methylbrucinacetat.



Durch Jodkali wird aus Dimethylbrucinacetat wie bei Methylbrucin oder dessen Acetat das quaternäre Jodid zurückgebildet, wobei durch Salzbildung mit dem andern Stickstoffatom Abspaltung von Essigsäure als Kaliumsalz stattfindet.

Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylbrucinacetat führt zur Bildung des Salzes $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, das quaternäres Ammoniumchlorid und Chlorwasserstoffsalz am tertiären Stickstoff zugleich ist.

Die Darstellung von Dimethylbrucin (Schließung des Betainringes) aus dem Jodid durch Einwirkung von Silberoxyd oder Silbersulfat und Barytwasser gelang trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht. Silberoxyd wirkt sofort verharzend, mit Silbersulfat und Barytwasser konnte eine stark alkalische, fast farblose, wässrige Lösung erhalten werden, die aber beim Konzentrieren auch im Vakuum unter Wasserstoffatmosphäre unter allmählich stärker werdender Rotfärbung vollständig verharzt. Die große Wasserlöslichkeit des Körpers, beziehungsweise

Unlöslichkeit in Äther etc. verhindert das Herausbringen etwa durch Ausschütteln.

Die weitere Methylierung des im Dimethylbrucin tertiären Stickstoffes durch Jodmethyl gelingt nicht. Dimethylbrucinjodid reagiert mit Jodmethyl trotz der Stellung des Jodatoms am anderen Stickstoffatom nicht weiter, weder beim Kochen in methylalkoholischer Lösung, noch unter Anwendung einer alkalischen Lösung, um etwa die innere Salzbildung der Carboxylgruppe mit dem tertiären Stickstoff aufzuheben. Auch die Versuche der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylbrucinacetat, die in der Hoffnung unternommen wurden, das Dimethylbrucinacetat würde ebenso wie das Methylbrucinacetat unter Essigsäureabspaltung mit Jodmethyl reagieren, schlugen fehl. Wohl entsteht bei längerem Kochen ein Jodid, nicht aber das erwartete Trimethylbrucinjodid, sondern man erhält Dimethylbrucinjodid zurück. Tafel, dem die Darstellung von Dimethylstrychnin gelang, konnte daraus durch Jodmethyl Trimethylstrychninjodid herstellen.

Methylbrucinacetat $C_{24}H_{30}N_2O_5 \cdot C_2H_4O_2 + 5H_2O$.

Zur Darstellung werden molekulare Mengen von Brucin-jodmethylat und Silberacetat in der Weise in Reaktion gebracht, daß man dem in ungefähr der 20fachen Menge Wasser von 80° verteilten Jodmethylat das Silberacetat partienweise zusetzt. Man achte auf sehr feine Verteilung des Jodmethylats und Vermeidung eines Überschusses von Silberacetat, da sonst Bildung von kolloidalem Silber eintritt, welches schwer wegzuschaffen ist und beim Konzentrieren starke Verharzung verursacht. Die Reaktion wird am Wasserbad bis zum Ballen des Jodsilbers zu Ende gebracht, das Filtrat im Vakuum verdampft und der hinterbleibende Syrup mit Aceton verrührt. Die sich abscheidenden Krystalle sind am besten aus Essigäther unter Zusatz von so viel Alkohol, daß in der Siedehitze eben Lösung eintritt, umzukrystallisieren. Die Krystalle des Methylbrucinacetats sind rhombische Platten, die sich sehr leicht in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol lösen, in Aceton und Essigäther fast unlöslich sind. Die wässrige Lösung bleibt auf Zusatz von Lauge klar. Sie enthalten lufttrocken 5 Moleküle

Krystallwasser, welches im Vakuum erst bei 100° vollständig entweicht.

- I. 2·2128 g (lufttrocken) verlieren im Vakuum bei 100° 0·3546 g.
 II. 2·7921 g (lufttrocken) verlieren im Vakuum bei 100° 0·4418 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 5H ₂ O aus	Gefunden	
	$C_{24}H_{30}N_2O_5 \cdot C_2H_4O_2 + 5H_2O$	I.	II.
H ₂ O	15·62	16·02	15·82

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung C₂₆H₃₄N₂O₇.

- I. 0·2348 g geben 0·5562 g CO₂ und 0·1505 g H₂O.
 II. 0·2651 g geben 0·6274 g CO₂ und 0·1644 g H₂O.
 I. 0·2272 g liefern 12·0 cm³ N bei 748 mm und 19°.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{26}H_{34}N_2O_7$	I.	II.
C	64·19	64·18	64·54
H	6·99	7·12	6·88
N	5·76	5·97	—

Die Bestimmung der Essigsäure durch Destillation nach der Methode Wenzel ergab das Vorliegen eines Acetats der Zusammensetzung C₂₄H₃₀N₂O₅·C₂H₄O₂.

0·8912 g brauchen zur Neutralisation der flüchtigen Säure 17·2 cm³ n₁₀ NaOH = 0·1032 g Essigsäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für CH ₃ COOH	Gefunden
	in $C_{24}H_{30}N_2O_5 \cdot C_2H_4O_2$	
CH ₃ COOH ...	12·40	12·88

Das krystallwasserfreie Methylbrucinacetat schmilzt bei 208 bis 209° unter Zersetzung und Aufsteigen, wobei schon gegen 200° Bräunung eintritt. Das spezifische Drehungsvermögen der krystallwasserfreien Substanz in 4⁰/₁₀ wässriger Lösung beträgt $\alpha_{[D]}$ = -9·97°.

$$c = 4\cdot01, \quad l = 2 \text{ dm}, \quad t = 20^\circ, \quad \alpha = -0\cdot80^\circ.$$

Das zum Vergleich aus Methylbrucin durch Essigsäure hergestellte Methylbrucinacetat erwies sich nach Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen, Schmelzpunkt und Elementaranalyse identisch mit dem beschriebenen Körper.

Erwärmt man Methylbrucinacetat mit Salzsäure, so entsteht Brucinchlormethylat zurück. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper schmilzt lufttrocken unter totaler Zersetzung bei 259 bis 260°, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und enthält lufttrocken 3 Moleküle Krystallwasser.

1·6734 g verlieren im Vakuum bei 100° 0·1909 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 3H ₂ O aus <u>C₂₄H₂₉N₂O₄Cl + 3H₂O</u>	Gefunden
H ₂ O	10·83	11·41

Die Elementaranalyse des trockenen Salzes ergibt die Zusammensetzung C₂₄H₂₉N₂O₄Cl, was für Brucinchlormethylat stimmt. Einem etwa durch Austausch von Essigsäure gegen Chlorwasserstoff gebildeten Chlorid des Methylbrucins (Betainform), müßte, abgesehen davon, daß das Bestehenbleiben der Betainform unwahrscheinlich wäre, die Zusammensetzung C₂₄H₃₁N₂O₅Cl zukommen.

0·2091 g geben 0·4940 g CO₂ und 0·1286 g H₂O.

0·8204 g liefern 0·2607 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₄H₂₉N₂O₄Cl</u>	Gefunden
C	64·79	64·42
H	6·52	6·83
Cl	7·98	7·94

Die wässrige Lösung des Methylbrucins und auch des Acetats zeigt auf Zusatz von Jodkalilösung sofort Trübung und Abscheidung von Krystallen, welche nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser analysiert und als Brucin-

jodmethylat erkannt wurden. Das Filtrat nach der Umsetzung mit Methylbrucin reagiert deutlich alkalisch. Im neutral reagierenden Filtrat nach der Umsetzung mit Methylbrucinacetat wurde durch Destillation mit Schwefelsäure die als Kaliumsalz abgespaltene Essigsäure nachgewiesen. Besonders zu erwähnen ist, daß der aus Methylbrucin und Jodkali entstandene Körper aschefrei ist, somit nicht ein Kaliumsalz der aus der Betainbindung getretenen Carboxylgruppe vorliegt, sondern sich sofort der Anilidring unter Bildung von Kaliumhydroxyd zurückgebildet hat.

Die Krystalle enthalten lufttrocken 3 Moleküle Krystallwasser und schmelzen bei 270° unter Zersetzung.

3·1412 g (aus Acetat) verlieren bei 100° im Vakuum 0·2692 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{29}N_2O_4J + 3H_2O$	Gefunden
3H ₂ O	9·15	8·59

Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{29}N_2O_4J$, was mit dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen auf Brucinjodmethylat stimmt.

I. 0·3644 g geben 0·7123 g CO₂ und 0·1789 g H₂O.

I. 0·8263 g (aus Acetat) liefern 0·3573 g AgJ.

II. 1·0638 g (aus Methylbrucin) liefern 0·4267 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{29}N_2O_4J$	Gefunden	
		I.	II.
C	53·73	53·31	—
H	5·41	5·45	—
J	23·69	23·47	23·50

Dem jodwasserstoffsauren Methylbrucin würde die Zusammensetzung $C_{24}H_{31}N_2O_5J$ zukommen, wenn man annehmen wollte, daß das Jodid sich infolge seiner geringen Wasserlöslichkeit durch einfachen Austausch am selben Stickstoff bildet.

Dimethylbrucinjodid $C_{25}H_{33}N_2O_5J + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Der Körper entsteht, wenn man Methylbrucinacetat oder Methylbrucin in methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethylat kocht, und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Er wurde aus Wasser, in dem er in der Kälte sehr wenig, in der Siedehitze ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert. Natronlauge läßt das Jodid unverändert. Die aus flachen, rechtwinkligen Tafeln bestehenden Krystalle schmelzen unter vollständiger Zersetzung gegen 268° und enthalten lufttrocken $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

I. 4·8748 g verlieren bei 100° im Vakuum 0·3792 g.

II. 3·1752 g verlieren bei 100° im Vakuum 0·2458 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $2\frac{1}{2}H_2O$ aus $C_{25}H_{33}N_2O_5J + 2\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	7·34	7·77	7·76

Die getrocknete Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{25}H_{33}N_2O_5J$, was einer einfachen Anlagerung von Jodmethyl an Methylbrucin am sekundären Stickstoff entsprechen würde, doch ist, wie früher ausgeführt wurde, Umlagerung und Bindung des Jodatoms am quaternären Stickstoff anzunehmen.

0·2229 g geben 0·4298 g CO_2 und 0·1187 g H_2O .

0·8058 g liefern 0·3338 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{25}H_{33}N_2O_5J$	Gefunden
H	5·81	5·87
J	22·35	22·68

Dimethylbrucinacetat $C_{27}H_{36}N_2O_7 + 5H_2O$.

Die Darstellung erfolgte in der gleichen Weise, wie dies bei Methylbrucinacetat beschrieben wurde. Der in den Löslichkeitsverhältnissen und der Krystallform mit Methylbrucinacetat völlig gleiche Körper enthält 5 Moleküle Krystallwasser und schmilzt vakuumtrocken unter Zersetzung und Aufsteigen bei 205 bis 206° .

- I. 3·6716 g verlieren bei 100° im Vakuum 0·5855 g.
 II. 5·4521 g verlieren bei 100° im Vakuum 0·8285 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 5 H ₂ O aus C ₂₇ H ₃₆ N ₂ O ₇ +5 H ₂ O	Gefunden	
		I	II
H ₂ O	15·25	15·94	15·19

Der kristallwasserfreie Körper besitzt die Zusammensetzung C₂₇H₃₆N₂O₇.

- I. 0·1991 g geben 0·4716 g CO₂ und 0·1243 g H₂O.
 II. 0·2236 g geben 0·5297 g CO₂ und 0·1378 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₂₇ H ₃₆ N ₂ O ₇	Gefunden	
		I	II
C	64·80	64·95	64·58
H	7·20	6·98	6·84

Nach dem Gehalt an Essigsäure, die nach der Methode Wenzel bestimmt wurde, liegt ein Acetat der Zusammensetzung C₂₅H₃₂N₂O₅·CH₃·COOH vor.

0·9454 g brauchen zur Neutralisation der flüchtigen Säure 19·4 cm³ n_{10} NaOH = 0·1164 g Essigsäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für CH ₃ COOH in C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₅ ·CH ₃ COOH	Gefunden
		12·31
CH ₃ COOH ...	12·00	12·31

Das spezifische Drehungsvermögen der wasserfreien Substanz in 4·2% wässriger Lösung beträgt $\alpha_{[D]} = -7·14^\circ$.

$$c = 4·2, \quad l = 2 \text{ dm}, \quad t = 20^\circ, \quad \alpha = -0·60^\circ.$$

Mit Salzsäure reagiert Dimethylbrucinacetat unter Annahme von 2 Chlorwasserstoffmolekülen und Abspaltung von Essigsäure, wobei das Salz C₂₅H₃₄N₂O₅Cl₂ entsteht. Bei diesem Brucinderivat ist trotz Aufspaltung des Betainringes durch Bildung des quaternären Ammoniumchlorids auch die Salz-

bildung mit dem anderen Stickstoffatom möglich, da die Anilidbildung durch Methylierung zu tertiärem Amin unmöglich gemacht ist. Das salzsaure Dimethylbrucinchlorid schmilzt unter Zersetzung bei 261° und enthält im lufttrockenen Zustand 3 Moleküle Krystallwasser.

1·1619 g verlieren bei 100° im Vakuum 0·1132 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $3\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H ₂ O	9·52	9·74

0·8223 g liefern 0·4390 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	Gefunden
Cl	13·83	13·19

Durch Zusatz von Jodkalilösung wird eine wässrige Lösung von Dimethylbrucinacetat ebenso gefällt, wie dies bei Methylbrucinacetat der Fall ist. Die Analyse der vakuumtrockenen Krystalle ergab das Vorliegen von Dimethylbrucinjodid, womit auch die Löslichkeitsverhältnisse, Beständigkeit gegen Alkali und Schmelzpunkt übereinstimmen.

0·3135 g geben 0·6059 g CO₂ und 0·1600 g H₂O,

0·7823 g liefern 0·3308 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_5\text{J}$	Gefunden
C	52·81	52·71
H	5·81	5·66
J	22·35	22·84

Desgleichen zeigt das durch Kochen von Dimethylbrucinacetat mit Jodmethyl entstandene Jodid den Gehalt von 52·63% C, 5·69% H und 22·05% J und stimmt auch bezüglich des anderen Verhaltens mit Dimethylbrucinjodid überein. Ein eventuell entstandenes Dimethylbrucinjodmethylat würde 53·60% C, 6·01% H und 21·82% J verlangen.