

DÉNES BEKE und EDE ECKHART

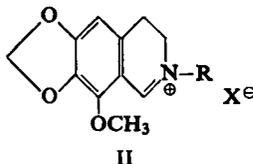
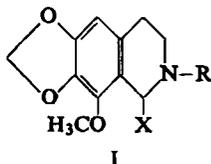
Beiträge zur Chemie
der heterocyclischen pseudobasischen Aminocarbinole, XXI¹⁾

Herstellung von 2-Aryl-3.4-dihydro-isochinoliniumsalzen aus 2-Aryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinen und *N*-Brom-succinimid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest
(Eingegangen am 14. September 1961)

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-3.4-dihydro-isochinoliniumsalzen durch Dehydrieren von 2-Aryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinen mittels *N*-Brom-succinimids wird angegeben. Die 2-*p*- und *o*-Nitro-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoline wurden durch Einwirkung von *p*- bzw. *o*-Nitro-fluorbenzol auf die entsprechenden 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinoline gewonnen.

Im Laufe unserer Untersuchungen über das Tautomerieproblem²⁻⁴⁾ der aus den heterocyclischen quartären Ammoniumsalzen freisetzbaren Basen wurden durch Kochen des Cotarnons (2-Methoxy-6-vinyl-piperonal) mit primären Aminen in alkalischem Alkohol⁵⁻⁷⁾ bzw. aus „Nor-cotarnin“ (6.7-Methylenedioxy-8-methoxy-



R = Alkyl, Aralkyl, Aryl
X = Alkoxy, NHAr, CN, NHCONH₂
(Cotarnin: R = Methyl, X = OH)

R = Äthyl (a), n-Propyl (b), Isopropyl (c),
prim.-n-Butyl (d), Benzyl (e), Phenyl (f),
p-Tolyl (g), *p*-Methoxyphenyl (h), *p*-Chlor-
phenyl (i), *p*-Bromphenyl (k), 2,4-Dinitro-
phenyl (l), *p*-Nitrophenyl (m), *o*-Nitro-
phenyl (n)
X = Cl, Br, J

¹⁾ XX. Mittell.: D. BEKE, M. BÁRCZAI-BEKE und L. FÖCZE, Chem. Ber. **95**, 1054 [1962], vorstehend; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **67**, 517 [1961].

²⁾ D. BEKE, Periodica Polytechnica Ch. 1, 51 [1957]; Acta chim. Acad. Sci. hung. **17**, 463 [1958].

³⁾ D. BEKE, Cs. SZÁNTAY und M. BÁRCZAI-BEKE, Acta chim. Acad. Sci. hung. **21**, 153 [1959]; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **65**, 403 [1959].

⁴⁾ D. BEKE, Cs. SZÁNTAY und L. TÖKE, Periodica Polytechnica Ch. 3, 177 [1959]; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **66**, 66 [1960].

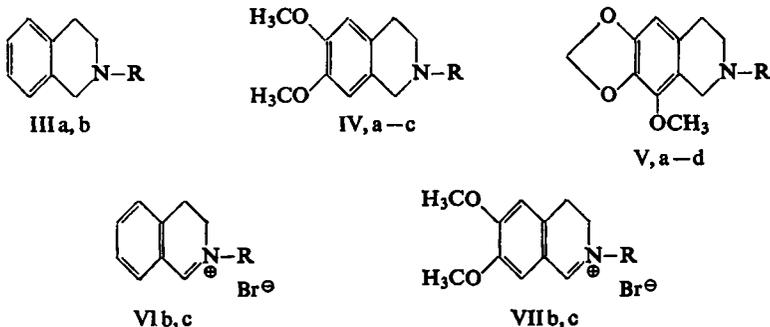
⁵⁾ D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORONITS, Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 377 [1958]; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **63**, 265 [1957].

⁶⁾ D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORONITS, Acta chim. Acad. Sci. hung. **19**, 259 [1959]; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **65**, 37 [1959].

⁷⁾ D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORONITS, Acta chim. Acad. Sci. hung. **19**, 267 [1959]; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **65**, 78 [1959].

3,4-dihydro-isochinolin) durch Einwirkung reaktionsfähiger Halogenderivate^{3,8)} zahlreiche, am Stickstoffatom an Stelle der Methylgruppe mit verschiedenen Alkyl-, Aralkyl- und Arylradikalen substituierte Cotarnin-Analoga in Form ihrer Derivate (I) bzw. Salze (II a–l) hergestellt. Die am Stickstoffatom durch Nitrophenyl substituierten Cotarnin-Analoga waren jedoch auf keinem dieser Wege zugänglich; die Nitraniline lieferten mit dem Cotarnon unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht einmal die Schiffschen Basen, und die Reaktion des „Norcotarnins“ mit *p*- bzw. *o*-Nitro-fluorbenzol führte zu Produkten mit ungeklärter Struktur.

Da primäre und sekundäre Amine mit *p*- und *o*-Nitro-fluorbenzol glatt aryliert werden können⁹⁾, versuchten wir das 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin (III a) und seine im Benzolring substituierten Derivate (IV a, Va) mit diesen Reagenzien in die entsprechenden tertiären Amine (III b, IV b,c, Vb,c) überzuführen und letztere mit *N*-Bromsuccinimid zu 3,4-Dihydro-isochinoliniumsalzen (VI b, VII b, c, II m, n) zu dehydrieren. Beim Kochen in wäßrigem Medium mit *p*-Nitro-fluorbenzol lieferten alle drei sekundären Amine, mit *o*-Nitro-fluorbenzol IV a in einer fast quantitativen Ausbeute das entsprechende tertiäre Amin, gleichviel ob der in Freiheit gesetzte Fluorwasserstoff mit einem Überschuß des sekundären Amins oder mit Natriumcarbonat gebunden wurde. Die Arylierung des Nor-hydrocotarnins (Va) mit *o*-Nitro-fluorbenzol geht



a: R = H; b: R = *p*-Nitrophenyl; c: R = *o*-Nitrophenyl; d: R = *p*-Chlorphenyl

unter solchen Bedingungen mit der Bildung größerer Mengen schwer abzutrennender Nebenprodukte einher; zur Bindung der Säure erwies sich in diesem Falle die basische Form des Ionenaustauschers Dowex-2 als am besten geeignet. Mit der *o*-Nitrophenylierung des unsubstituierten 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolinols beschäftigten wir uns nicht, da wir das entsprechende 3,4-Dihydro-isochinoliniumsalz (VI c) bereits auf einem anderen Wege hergestellt hatten¹⁾.

Die Reaktion von III b, IV b, V b, V c sowie von V d, das durch katalytische Hydrierung des 1-Äthoxy-2-[*p*-chlor-phenyl]-nor-hydrocotarnins zugänglich ist, mit *N*-Bromsuccinimid in Bromoform spielt sich im Laufe von einigen Minuten ab; die kristallinen quartären Salze können aus der Bromoformlösung durch Zusatz von

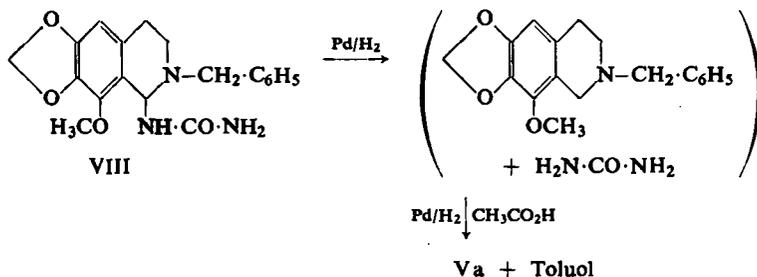
⁸⁾ D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORBONITS, Acta chim. Acad. Sci. hung. 16, 439 [1958]; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 64, 118 [1958].

⁹⁾ R. LANTZ und P. OBÉLIANNE, Bull. Soc. chim. France 1956, 311.

Äther ausgefällt werden. Die Salze lösen sich im Bromoform nicht wieder auf, lassen sich jedoch aus Äthanol umkristallisieren. Die Verbindung IVc setzt sich mit *N*-Brom-succinimid in Bromoform nicht zum gewünschten Produkt um; die Anwendung von Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel führt jedoch auch in diesem Falle zum Ziel. Die Struktur der Reaktionsprodukte wird durch die Analyseergebnisse, durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch ihr chemisches Verhalten sowie dadurch bewiesen, daß das so hergestellte VIb und das aus diesem durch Einwirkung von Alkalicyanid zugängliche „Pseudocyanid“ sich in jeder Hinsicht als identisch mit einem auf andere Weise¹⁾ hergestellten Präparat erwiesen; ähnlich zeigt auch das Pseudocyanid des durch Dehydrierung von Vd mit *N*-Brom-succinimid erhaltenen IIi (X = Br) keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem Pseudocyanid eines auf anderem Wege⁶⁾ bereits früher hergestellten IIi (X = Cl).

Zur Klärung der Struktur der Nebenprodukte sowie des Reaktionsmechanismus sollen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Aus der Reihe der Ausgangsstoffe arbeiten wir für die Darstellung des Nor-hydrocotarnins (Va) eine gegenüber den bereits früher beschriebenen⁹⁾ bequemer durchführbare Methode aus, die auf der katalytischen Hydrierung des 1-Ureido-2-benzyl-nor-hydrocotarnins (VIII)⁷⁾ beruht.



Für die Ausführung der Mikroanalysen sei Frl. I. BATTÁ, Frau K. ORMAI-SIMON, Frl. S. SIMON und Fr. J. GYÖRE, für wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche Herrn G. CSÁTH gedankt. Für die freundliche Überlassung des zur Darstellung der Ausgangsstoffe notwendigen Cotarnins danken wir der CHEMISCHEN FABRIK ALKALOIDA, Tiszavasvári (Ungarn), und für die Unterstützung dieser Arbeit der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung der Ausgangsstoffe

6.7-Methylenedioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Nor-hydrocotarnin, Va): Die Suspension von 40.0 g (0.11 Mol) *1-Ureido-2-benzyl-nor-hydrocotarnin* (VIII)⁷⁾ *) in 350 ccm Äthanol verbrauchte in Gegenwart von 50 g ungefähr 8-proz. Pd-Kohle-Katalysator bei Raumtemperatur nach 4½ Stdn. 3228 ccm *Wasserstoff* (1.28 Mol, auf Normalvolumen

*) Das Rohprodukt wird zuerst 2–3 mal mit auf 4° abgekühlter 10-proz. wäbr. Harnstofflösung und dann mit gleichfalls auf 4° abgekühltem Äthanol verrieben und abgesaugt; auf diese Weise kann ein vollkommen reines Produkt (Schmp. 161°) mit wesentlich geringeren Verlusten erhalten werden als durch Umkristallisieren aus Äthanol⁷⁾.

berechnet). Der Verbrauch begann sich dann stark zu verlangsamen. Nach Zusatz von 15 ccm Eisessig zum Reaktionsgemisch**) wurden im Laufe von weiteren 1 1/2 Stdn. — bis zur vollkommenen Beendigung der Wasserstoffaufnahme — noch 1816 ccm (0.72 Mol) Wasserstoff verbraucht. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde, gemeinsam mit den zum Spülen des Katalysators verwendeten warmen alkohol. Lösungen, i. Vak. bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, der Rückstand mit 170 ccm phosgenfreiem Chloroform und 150 ccm 10-proz. Natronlauge vermischt. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die untere wäbr. alkalische Phase wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit wenig Wasser gewaschen und sodann über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die filtrierte Lösung schieden sich farblose, schimmernde Kristalle aus; das Gemisch wurde mit dem gleichen Vol. absol. Äther verdünnt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Nach Absaugen der Kristalle betrug die Ausbeute an Hydrochlorid 26.5 g (96% d. Th.); Schmp. 244—245° (Zers.) (aus Äthanol). Zur Freisetzung der Base oder zwecks Herstellung der Nitrophenylderivate ist auch das Rohprodukt genügend rein.

$C_{11}H_{13}NO_3 \cdot HCl$ (243.7) Ber. N 5.75 Cl 14.55 Gef. N 5.81 Cl 14.35

Das salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der benzol. Lösung i. Vak. wurde die zurückgebliebene rohe Base in Benzin gelöst, und nach Abfiltrieren von einem geringen unlöslichen Rückstand (wahrscheinlich das Carbonat des Va) wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter Durchleiten von Stickstoff i. Vak. abdestilliert. Die in farblosen Kristallen zurückbleibende reine Base zeigte mit dem auf anderem Wege⁸⁾ hergestellten Va keine Schmp.-Erniedrigung.

2-[*p*-Chlor-phenyl]-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (2-[*p*-Chlor-phenyl]-*nor*-hydrocotarnin, Vd): 5.43 g (0.015 Mol) 1-Äthoxy-2-[*p*-chlor-phenyl]-*nor*-hydrocotarnin⁶⁾ wurden in 50 ccm wasserfreiem Dioxan unter Erwärmen gelöst und nach Vermischen mit 50 ccm Cyclohexanol in Gegenwart von Pd-Kohle hydriert. Nach 1/2 Stde., nach Aufnahme von 387 normal-ccm (0.018 Mol) Wasserstoff, hörte die Wasserstoffaufnahme auf. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Reiben der Gefäßwand schieden sich 4 g (84% d. Th.) einer in großen farblosen Platten kristallisierenden Substanz aus. Schmp. 103—104° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}ClNO_3$ (317.8) Ber. C 64.25 H 5.08 N 4.41 Gef. C 64.34 H 5.32 N 4.43

B. Arylierung der 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinoline mit *p*- und *o*-Nitro-fluorbenzol

2-[*p*-Nitro-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (IIIb): Ein Gemisch aus 1.4 g (0.01 Mol) *p*-Nitro-fluorbenzol¹⁰⁾, 3.4 g (0.025 Mol) 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin¹¹⁾ und 10 ccm Wasser wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; das im Laufe der Reaktion gebildete feste Produkt wurde von Zeit zu Zeit mit dem Spatel zerdrückt. Nach Beendigung des Siedens wurde das Reaktionsgemisch mit 10-proz. Salzsäure angesäuert, das Rohprodukt (2.5 g, 100% d. Th.) abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus 150 ccm Äthanol

**) Eisessig darf zum Reaktionsgemisch nur nach dem vollkommenen Ablauf der ersten Phase der Hydrierung — nach Aufnahme von 1.1—1.3 Mol Wasserstoff — zugegeben werden; sollte die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bereits früher stark abgenommen haben, so kann sie durch Zusatz von 60—70 ccm Methanol und 1 ccm 2-proz. Natronlauge wieder beschleunigt werden.

10) G. SCHIEMANN und R. PILLARSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 3040 [1929].

11) E. BAMBERGER und W. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1205 [1893].

schieden sich 2.3 g einer gelben krist. Substanz aus, Schmp. 152–153°. (F. G. HOLLIMAN und F. G. MANN¹²) geben für den Schmp. ihres aus *o*-[β -Brom-äthyl]-benzylbromid und *p*-Nitranilin hergestellten Produkts 152–154° an).

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ (254.3) Ber. C 70.85 H 5.55 N 11.02 Gef. C 70.57 H 5.96 N 10.90

2-[*p*-Nitro-phenyl]-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (IVb): Ein Gemisch aus 4.2 g (0.03 Mol) *p*-Nitro-fluorbenzol, 20.7 g (0.09 Mol) 6.7-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-hydrochlorid¹³, 3.6 g (0.09 Mol) Natriumhydroxyd und 70 ccm Wasser wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ausb. 9.4 g (100% d. Th.) eines gelben krist. Produkts; Schmp. 159–160° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_2O_4$ (314.3) Ber. C 64.95 H 5.77 N 8.91 Gef. C 64.94 H 5.59 N 8.83

2-[*p*-Nitro-phenyl]-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (2-[*p*-Nitro-phenyl]-*nor*-hydrocotarnin, Vb): 13.5 g (0.055 Mol) *Nor*-hydrocotarnin-hydrochlorid, 2.2 g (0.055 Mol) Natriumhydroxyd, 7 g (0.05 Mol) *p*-Nitro-fluorbenzol, 4 g wasserfreies Natriumcarbonat und 110 ccm Wasser wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ausb. 15.1 g (93% d. Th.) einer gelben krist. Substanz vom Schmp. 182° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}N_2O_5$ (328.3) Ber. C 62.19 H 4.91 N 8.53 Gef. C 61.94 H 5.06 N 8.70

Auf analoge Weise kann nach jeder der obigen Vorschriften auch das 2-[*o*-Nitro-phenyl]-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (IVc) aus 6.7-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin bzw. dessen Hydrochlorid und *o*-Nitro-fluorbenzol¹⁴*) hergestellt werden. Ausb. fast quantitativ. Dunkelorange gelbe Plättchen, Schmp. 141–142° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_2O_4$ (314.3) Ber. C 64.95 H 5.77 N 8.91 Gef. C 65.08 H 5.80 N 8.97

2-[*o*-Nitro-phenyl]-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (2-[*o*-Nitro-phenyl]-*nor*-hydrocotarnin, Vc): Ein Gemisch, bestehend aus 1.35 g (0.0055 Mol) *Nor*-hydrocotarnin-hydrochlorid, 1.1 g (0.0055 Mol) 70-proz. *o*-Nitro-fluorbenzol, 8 g Dowex-2 Ionenaustauscher (basische Form), 30 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser, wurde bei 35–38° 6 Stdn. gerührt und das Rühren dann nach Zugabe von weiteren 1.1 g *o*-Nitro-fluorbenzol bei der erwähnten Temperatur noch 6 Stdn. hindurch fortgesetzt. Nach Abfiltrieren des Harzes und Waschen mit Dioxan wurden die vereinigten Dioxan-Lösungen i. Vak. eingedampft; das zurückgebliebene ölige Produkt wurde in Äthanol aufgenommen und unter Schütteln tropfenweise mit Wasser versetzt. Der Wasserzusatz wurde sofort unterlassen, als sich mit der krist. Substanz auch ein Öl auszuschcheiden begann. Ausb. 1.26 g (70% d. Th.) an hellorange gelben rhombischen Kristallen. Schmp. 111–112° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}N_2O_5$ (328.3) Ber. C 62.19 H 4.91 N 8.53 Gef. C 62.34 H 5.00 N 8.32

C. Dehydrierung der 2-Aryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoline mit *N*-Brom-succinimid

Allgemeine Methode: 0.01 Mol des 2-Aryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins (IIIb, IVb, V b–d) wurden in 50–100 ccm frisch destilliertem Bromoform gelöst und unter Schütteln in kleinen

*) Das aus *o*-Nitro-chlorbenzol mit wasserfreiem Kaliumfluorid in Dimethylsulfoxyd hergestellte *o*-Nitro-fluorbenzol enthält 15–35% unverändertes *o*-Nitro-chlorbenzol; dieses geht unter den angewandten Versuchsbedingungen jedoch in keine Reaktion ein. Es wurde soviel von dem Gemisch eingewogen, daß die berechnete Menge *o*-Nitro-fluorbenzol enthalten war.

¹²) J. chem. Soc. [London] 1945, 34.

¹³) J. S. BUCK, J. Amer. chem. Soc. 56, 1771 [1934].

¹⁴) G. C. FINGER und C. W. KRUSE, J. Amer. chem. Soc. 78, 6034 [1956]; K. FUKUI, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 79, 889 [1958]; C. 1959, 8853,

Anteilen mit 0.012 Mol fein pulverisiertem, aus Eisessig umkrist. *N*-Brom-succinimid versetzt. Die entstandene klare Lösung wurde 3–4 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen – beim eventuellen Erscheinen von Kristallen oder Öl geschüttelt – und dann unter Rühren und Reiben der Gefäßwand mit 1.3–1.4-fachen Vol.-Tln. absol. Äther vermischt. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus absol. Äthanol unter Zugabe von 1–2 Tropfen Bromwasserstoffsäure umkristallisiert.

2-[*p*-Nitro-phenyl]-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid (VIb): Ausb. 72% d. Th.; gelbe Nadeln, die bei 203–204° (Zers.) schmelzen. Sie geben mit dem auf andere Weise¹⁾ hergestellten Salz keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{15}H_{13}BrN_2O_2$ (333.2) Ber. C 54.07 H 3.93 Br 23.99 N 8.41
Gef. C 53.99 H 3.84 Br 23.75 N 8.41

Pseudocyanid: Die Verbindung kommt in zwei kristallinen Modifikationen vor: blaßgelbe Plättchen, Schmp. 142–143°, und gelbe Prismen, Schmp. 151–152°. Die beiden Formen lassen sich durch Impfen der alkoholischen Lösung mit den Kristallen der entsprechenden Modifikation gegenseitig ineinander überführen. Keine Schmp.-Erniedrigung mit dem Pseudocyanid, das aus dem auf andere Weise¹⁾ hergestellten Salz erhalten wurde.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (279.3) Ber. C 68.80 H 4.69 N 15.05 Gef. C 68.85 H 4.80 N 14.98

2-[*p*-Nitro-phenyl]-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid (VIIb): Ausb. 79% d. Th.; orangegelbe Prismen, Schmp. 193–194° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{17}H_{17}BrN_2O_4$ (393.2) Ber. C 51.92 H 4.36 Br 20.32 N 7.12
Gef. C 52.00 H 4.34 Br 20.24 N 7.48

Pseudocyanid: Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 179–180° (aus Benzol).

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339.3) Ber. C 63.71 H 5.05 N 12.38 Gef. C 63.46 H 5.36 N 12.56

2-[*p*-Nitro-phenyl]-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid (2-[*p*-Nitro-phenyl]-*nor*-cotarniniumbromid, II_m): Ausb. 74% d. Th.; orangegelbe Plättchen, Schmp. 188–189° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{17}H_{15}BrN_2O_5$ (407.2) Ber. C 50.14 H 3.71 Br 19.62 N 6.88
Gef. C 50.19 H 3.81 Br 19.62 N 6.91

Pseudocyanid: Blaßgelbe Kristalle; Schmp. 200–202° (aus Benzol).

$C_{18}H_{15}N_3O_5$ (353.3) Ber. C 61.19 H 4.28 N 11.89 Gef. C 61.27 H 4.38 N 12.05

2-[*o*-Nitro-phenyl]-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid (2-[*o*-Nitro-phenyl]-*nor*-cotarniniumbromid, II_n): Ausb. 71% d. Th.; stark lichtempfindliche blaßgelbe Prismen, Zers.-P. 179–184° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{15}BrN_2O_5$ (407.2) Ber. C 50.14 H 3.71 Br 19.62 N 6.88
Gef. C 50.16 H 3.84 Br 20.02 N 6.83

Pseudocyanid: Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 153–154° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{18}H_{15}N_3O_5$ (353.3) Ber. C 61.19 H 4.28 N 11.89 Gef. C 61.17 H 4.57 N 11.88

2-[*p*-Chlor-phenyl]-6.7-methylenedioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid (2-[*p*-Chlor-phenyl]-*nor*-cotarniniumbromid, II_i): Ausb. 79% d. Th.; orangegelbe Nadeln, Zers.-P. 184–185° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{15}BrClNO_3$ (396.7) Ber. C 51.47 H 3.81 N 3.53 Gesamthalogen 29.09
Gef. C 51.62 H 3.73 N 3.53 Gesamthalogen 29.19

Pseudocyanid: Farblose Kristalle, Schmp. 163—165° (aus Benzol/Petroläther). Zeigt keine Schmp.-Erniedrigung mit dem Pseudocyanid, das aus dem auf andere Weise⁶⁾ hergestellten Chlorid erhalten wurde.

$C_{18}H_{15}ClN_2O_3$ (342.8) Ber. C 63.07 H 4.41 N 8.17
Gef. C 63.06 H 4.40 N 8.25 (aus Bromid)
Gef. C 63.11 H 4.45 N 8.10 (aus Chlorid)

2-[o-Nitro-phenyl]-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid (VIIc): Eine aus 6.28 g (0.02 Mol) *IVc* mit 140 ccm Dimethylsulfoxyd hergestellte Lösung wurde mit 3.9 g (0.022 Mol) *N-Brom-succinimid* rasch auf 60° erwärmt und 5 Min. bei dieser Temperatur belassen, sodann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 140 ccm absol. Dioxan und 460 ccm absol. Äther vermischt. Nach Reiben der Gefäßwand setzte die Kristallisation ein; das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur und für weitere 24 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Absaugen, Waschen mit absol. Äther und Trocknen i. Vak. betrug die Ausb. 4.4 g (56% d. Th.). Die gelbe krist. Substanz zersetzt sich bei 189—190° (nach fraktionierter Kristallisation aus absol. Äthanol/absol. Äther).

$C_{17}H_{17}BrN_2O_4$ (393.2) Ber. C 51.92 H 4.36 Br 20.32 N 7.12
Gef. C 51.92 H 4.31 Br 20.49 N 7.03

Pseudocyanid: Stark lichtempfindliche hellgelbe Substanz; Schmp. 151° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339.3) Ber. C 63.71 H 5.05 N 12.38 Gef. C 63.63 H 5.22 N 12.36