

Hans-J. Teuber und Dieter Laudien

Eine einfache Benzo[*a*]chinolizin-Synthese. Zugleich eine Modellreaktion für die Alkaloid-Biogenese?¹⁾

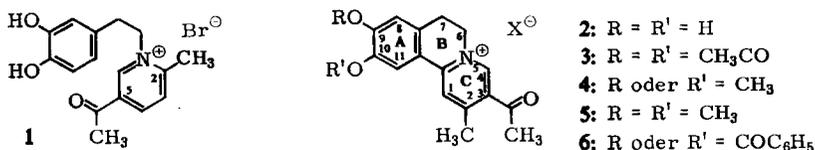
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 29. Juni 1966)

3,4-Dihydroxy-phenäthylamin reagiert im Gegensatz zu anderen primären aliphatischen Aminen mit Acetessigaldehyd nicht nur zum entsprechenden 2-Methyl-5-acetyl-pyridiniumsalz (**1**), sondern außerdem unter dehydrierender Verknüpfung von Benzol- und Pyridinring zu einem 6,7-Dihydro-benzo[*a*]chinoliziniumsalz (**2**), dessen Methyl- und Acetyl-Seitenkette sich in „natürlicher“ Stellung befinden. Der vollaromatische Ring C von **2** läßt sich mit Natriumborhydrid hydrieren (**8**, **11**), Ring B mit Tetrachlor-*o*-benzochinon dehydrieren (**13**, **14**), die Acetyl-Seitenkette in eine Äthylgruppe umwandeln (**9**, **10**); mit Allylbromid werden insgesamt vier Allylreste eingeführt. — Fragen des Reaktionsverlaufs, der Spektren sowie der Verwandtschaft zu Alkaloiden werden erörtert.

3,4-Dihydroxy-phenäthylamin (Dopamin) reagiert bekanntlich mit Carbonylverbindungen, insbesondere Aldehyden, zu 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin-Derivaten²⁾. Diese Reaktion, die z. B. mit Acetaldehyd zum Norsalsolin³⁾ führt, gilt als Modellreaktion der Alkaloid-Biogenese. Wir fragten uns, ob bei Verwendung von Acetessigaldehyd, einem gleichsam doppelten Acetaldehyd, ebenfalls Verbindungen entstehen, die zu Naturstoffen Beziehungen haben.

Setzt man Dopamin-hydrobromid mit zwei Mol Acetessigaldehyd in Form seines Dimethylacetals oder seines Enolmethyläthers, H₃C—CO—CH=CHOCH₃, in Eisessig oder Wasser um, so erhält man außer Triacetylbenzol, das mit Chloroform entfernbar ist, das Pyridiniumsalz **1** sowie das gelbe 6,7-Dihydro-benzo[*a*]chinoliziniumsalz **2**⁴⁾.



¹⁾ VIII. Mitteil. über Synthese von Heterocyclen mit Hydroxymethylen-Ketonen. Als VII. Mitteil. soll gelten: *H.-J. Teuber*, *Angew. Chem.* **77**, 224 (1965), *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 260 (1965); als VI. Mitteil.: *H.-J. Teuber* und *D. Laudien*, ebenda **76**, 534 (1964), als V. Mitteil.: *H.-J. Teuber* und *U. Hochmuth*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 325; IV. Mitteil.: *H.-J. Teuber*, *O. Glosauer* und *U. Hochmuth*, *Chem. Ber.* **97**, 557 (1964).

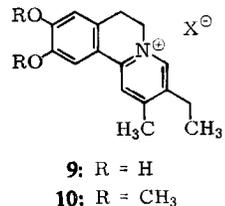
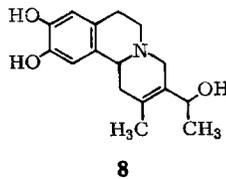
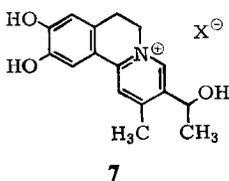
²⁾ Im Prinzip nach Art einer Pictet-Spengler-Reaktion. Vgl. *W. M. Whaley* und *T. R. Govindachari*, *Org. Reactions* (*R. Adams*), Bd. **6**, S. 151, John Wiley & Sons, New York 1951.

³⁾ *C. Schöpf* und *H. Bayerle*, *Liebigs Ann. Chem.* **513**, 190 (1934).

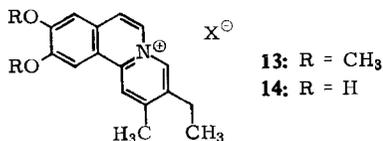
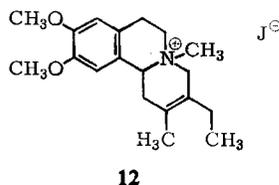
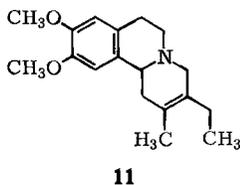
⁴⁾ *H.-J. Teuber* und *D. Laudien*, *Angew. Chem.* **76**, 534 (1964).

1 und **2**, die Mischkristalle bilden, lassen sich auf Grund der verschiedenen Wasserlöslichkeit ihrer mit Natriumacetat erhältlichen Betaine trennen: Die rote, **2** entsprechende Anhydrobase ist im Gegensatz zur gelben, **1** entsprechenden, nahezu unlöslich. Zweckmäßig führt man beide Verbindungen mit Bromwasserstoffsäure wieder in ihre schwerlöslichen Bromide über. Die Reaktion in siedendem Eisessig liefert mehr als 40% **2** neben 31% **1**, in Wasser bei 20° hingegen nur 13% **2** und 61% **1**. Die Konstitution von **1** wird durch die Synthese aus 3.4-Dihydroxy-phenäthylbromid und 2-Methyl-5-acetyl-pyridin bewiesen.

Verbindung **2**, die auch als Perchlorat, Nitrat, Pikrat sowie als Hexacyanoferrat charakterisiert wurde, bildet als Brenzcatechin-Abkömmling ein Diacetat sowie einen Mono- und Dimethyläther⁵⁾, ferner ein Monobenzoat (3–6). Die Carbonyl-Funktion von **2**, im IR-Spektrum an einer Bande bei 1678/cm (5.96 μ) erkennbar (Betain: 1669, Pyridiniumsalz **1**: 1692/cm), wird durch die Bildung eines Oxims, Semicarbazons, 4-Nitro- und 2.4-Dinitro-phenylhydrazons nachgewiesen. Bei der katalytischen Hydrierung an Platin wird **2** zum sek. Alkohol (**7**) reduziert, während Natriumborhydrid nur unter energischen Bedingungen, in siedendem Methanol, ein einheitliches Produkt, die Tetrahydro-4*H*-Base **8**, liefert.



Die Clemmensen-Reduktion ergibt glatter als beim **2** entsprechenden Indolochinoliniumsalz⁶⁾ das Äthyl-Derivat **9**, das auch als Dimethyläther (**10**) charakterisiert wurde. Die Vollständigkeit der Ätherbildung in natronalkalischer Lösung (Dimethylsulfat) wird am Verschwinden der purpurroten Farbe des stabilen Natriumphenolats erkannt. **10** geht mit Natriumborhydrid quantitativ in das als farbloses Chlorid oder Perchlorat isolierte Tetrahydro-4*H*-Derivat **11** über, das in Acetonitril mit Methyljodid das Methojodid **12** bildet.

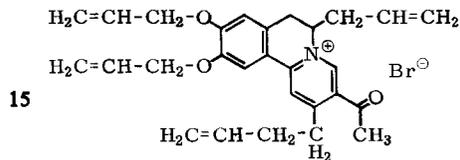


⁵⁾ Im Monomethyläther dürfte die Hydroxygruppe in 9-Stellung methyliert sein. Vgl. H. Bruderer und A. Bossi, *Helv. chim. Acta* **48**, 1945 (1965).

⁶⁾ Vgl. die V. Mitteil., I. c. ¹⁾, sowie eine spätere Mitteilung.

Der Versuch, **2** in Form seines Diacetyl-Derivats **3** mit Chloranil in Eisessig zu dehydrieren, lieferte nur Ausgangsmaterial; bei Verwendung von Tetrachlor-*o*-benzochinon wurden nur die Estergruppen verseift⁷⁾. Erst der Dimethyläther **10**, der leichter als der Äther **5** zugänglich ist, ließ sich mit Tetrachlor-*o*-benzochinon glatt zum vollaromatischen Benzo[*a*]chinoliziniumsalz **13** dehydrieren, das mit Bromwasserstoffsäure zu **14** entmethyliert werden konnte. **14** unmittelbar aus **9** zu gewinnen, gelingt nicht, da vermutlich die Brenzcatechin-Hydroxyle mitreagieren. Ein **9** oder **2** entsprechendes *o*-Chinon haben wir allerdings auch bei Anwendung verschiedener Dehydrierungsverfahren nicht gefaßt.

Überraschend verläuft die Reaktion von **2** mit Allylbromid in siedendem Aceton bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Statt eines **5** entsprechenden Diallyläthers erhält man eine Verbindung $C_{28}H_{32}NO_3]Br$, die insgesamt vier Allylreste aufgenommen hat. Wir nehmen Konstitution **15** an in Übereinstimmung mit der Unlöslichkeit



in $2n$ NaOH, insbesondere aber mit dem NMR-Spektrum, das eines der beiden Dreiprotonen-Singulets von **2** vermissen läßt (Signal nur bei 2.86 ppm statt bei 2.90 und 2.98 ppm wie bei **2**; Lösungsmittel: Trifluoressigsäure; TMS-Standard). Auf Grund von weiteren Vergleichsspektren kann geschlossen werden, daß die in 2-Stellung befindliche Methylgruppe, etwa über die Zwischenstufe eines Pyridonmethids, und nicht der 3-ständige Acetylrest substituiert ist. Daß der Benzol- und Pyridinkern noch die ursprünglichen Wasserstoffatome in 8-, 11- bzw. 1- und 4-Stellung tragen, hier also nicht reagiert haben können, folgt aus dem Vorhandensein entsprechender Einprotonen-Singulets bei 7.00, 7.54, 8.03 und 8.96 ppm (**2** zeigt die entsprechenden Signale bei 7.12, 7.75, 8.20 sowie 9.10 ppm). Die Position des vierten Allylrestes an C-6 statt an C-7 wird ebenfalls durch das NMR-Spektrum nahegelegt. Da die C-Methyl-Bestimmung auf die Anwesenheit nur einer entsprechend gebundenen Methylgruppe hindeutet, dürfte an den eingeführten Resten keine Allylumlagerung stattgefunden haben.

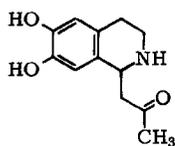
2 wird somit bei der Umwandlung in **15** an seinen beiden aktivsten Zentren C-alkyliert, eine Reaktion, die wir bei der Einwirkung von Methyljodid oder Dimethylsulfat nicht beobachtet haben. Die Verlängerung der in 2-Stellung befindlichen Seitenkette ist insofern bemerkenswert, als hiermit günstige Voraussetzungen für einen weiteren Ringschluß zur Acetylgruppe hin gegeben sind.

Die Konstitution der von uns in einem Schritt erhaltenen Verbindung **2** wird außer durch die vorstehend beschriebenen Reaktionen dadurch bewiesen, daß die beiden Derivate **10** und **11** nach Überführung in das Bromid bzw. Hydrochlorid mit den von

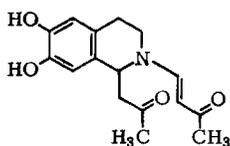
⁷⁾ Wahrscheinlich bedingt durch den in bekannter Nebenreaktion freigesetzten Chlorwasserstoff: Vgl. L. M. Jackman in *Advances in Organic Chemistry*, Bd. 2, S. 335, Interscience Publishers, New York 1960.

Gerecke und Bossi⁸⁾ anderweitig dargestellten Verbindungen **10** und **11** identisch sind. Insbesondere ist so auch die Stellung der Seitenketten von **2** bewiesen, die sich ja von derjenigen des Pyridiniumsalzes **1** unterscheidet. Auch die Position der Doppelbindung in Ring C von **11** bedarf so keiner weiteren Bestätigung. Sie ist bereits von den Autoren und nochmals von uns an Hand des NMR-Spektrums klargestellt worden.

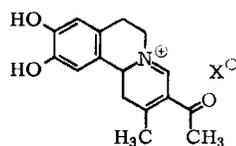
Hinsichtlich des *Reaktionsverlaufs* ist anzunehmen, daß das aus Dopamin und einem Mol. Acetessigaldehyd zunächst gebildete Enamin außer in bekannter Weise zum Pyridiniumsalz **1**⁹⁾ in einer Konkurrenzreaktion aus der Imoniumform heraus zu 1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (A) cyclisiert. Dessen sek. Aminogruppe reagiert dann mit einem zweiten Mol. Acetessigaldehyd zum entsprechenden tert. Amin (B), das in der Imoniumform unter Wasseraustritt einen Tetrahydrochinolizinring schließt (Verbindung C oder ein Doppelbindungsisomeres).



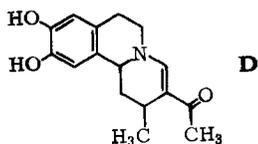
A



B



C



D

Wir erwarteten nun, daß der Dihydropyridinring der so gebildeten Base wie im Falle unserer Indolochinolizin-Synthese⁶⁾ durch Disproportionierung vollaromatisch werden würde, konnten jedoch ein dem erforderlichen Reduktionsschritt entsprechendes Hexahydrochinolizin-Derivat (D) nicht fassen. Wir nehmen daher an, daß der im Cyclisierungsschritt zunächst gebildete Dihydropyridinring unter Mitwirkung der Brenzcatechin-Struktur durch den Luftsauerstoff dehydriert wird.

Dihydropyridine sind bekanntlich autoxydabel. Da im Falle der Indolochinolizin-Bildung⁶⁾ die Dehydrierung der hypothetischen Tetrahydrochinolizin-Zwischenstufe durch Disproportionierung und nicht (oder nur zum geringen Teil) durch Autoxydation erfolgt, schließen wir im vorliegenden Fall auf eine durch den Luftsauerstoff bewirkte, vorübergehende Umwandlung der Brenzcatechin- in eine *o*-Chinon-Struktur, die das Tetrahydro- zum Dihydrochinolizin-System dehydriert.

Das Reaktionsprodukt **2** kommt nach Art des Ringsystems sowie nach Art und Stellung der Seitenketten einschlägigen *Naturstoffen*, z. B. dem Emetin (Benzochinolizidin-Anteil) oder Protoemetin bemerkenswert nahe¹⁰⁾. Beim Übergang vom

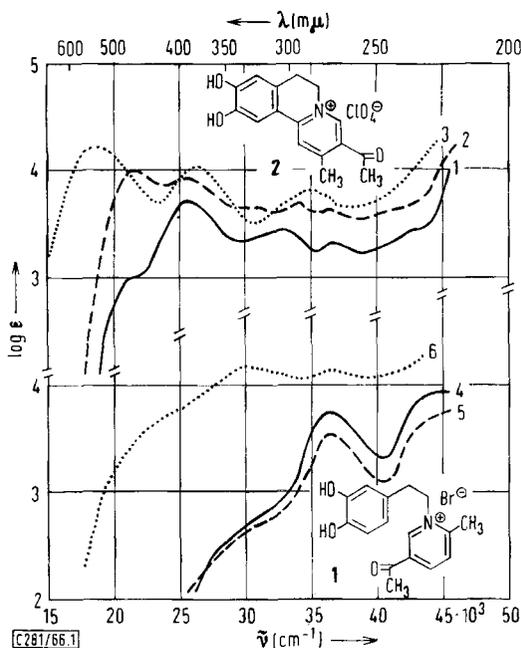
⁸⁾ M. Gerecke und A. Bossi, *Helv. chim. Acta* **47**, 1117 (1964). Das tricyclische Ringsystem wird von den Autoren nach gängigen Verfahren über mehrere Zwischenstufen, zuletzt durch Dieckmann-Ringschluß, aufgebaut. Wir sind der Firma *F. Hoffmann La Roche*, Basel, besonderen Dank schuldig für die Überlassung von Substanzproben der Verbindungen **10** und **11**.

⁹⁾ H.-J. Teuber, G. Wenzel und U. Hochmuth, *Chem. Ber.* **96**, 1119 (1963).

¹⁰⁾ Vgl. H.-G. Boit, *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960*, S. 372, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

Acetaldehyd³⁾ zu einem C₄-Baustein vom β -Dicarbonyl-Typ in unseren Versuchen bleibt somit eine Reaktionsweise gewahrt, die trotz des Vorliegens komplizierterer Strukturen zu alkaloidähnlichen Verbindungen führt. Da die Reaktion auch in wäßriger Lösung unter zellmöglichen Bedingungen stattfindet, liegt der Gedanke nahe, daß Naturstoffe analog gebildet werden könnten. Zwar ist für die Biosynthese z. B. des Berberins die Beteiligung von zwei Molekülen Tyrosin (oder 3.4-Dihydroxy-phen-äthylamin) nachgewiesen¹¹⁾, jedoch gilt dies nicht für Emetin¹²⁾. Da außerdem die Möglichkeit verschiedener Synthesewege in verschiedenen Organismen bekannt ist, wird man den vorliegenden Gesichtspunkt zu berücksichtigen haben.

Bemerkung zu den Spektren: Der Unterschied zwischen den UV-Spektren von Pyridiniumsalz **1** und Dihydrochinoliziniumsalz **2** geht aus Abbild. 1 hervor, die auch zeigt, daß das Spektrum der (roten) Anhydrobase **2** im Gegensatz zu dem der Anhydrobase **1** von dem Spektrum der mineralischen Salze verschieden ist. In natronalkalischer Lösung tritt regelmäßig nicht nur ein batho- sondern auch auxochromer Effekt ein¹³⁾.



Abbild. 1. Absorptionsspektren von 9.10-Dihydroxy-2-methyl-3-acetyl-6.7-dihydro-benzo[a]chinolizinium-perchlorat (**2**, X = ClO₄) in Methanol (Kurve 1), in methanol. *n*NaOH (Kurve 2), von **2** entsprechender Anhydrobase in Methanol (Kurve 3); von 2-Methyl-1-[3.4-dihydroxyphen-äthyl]-5-acetyl-pyridinium-bromid (**1**) in Methanol (Kurve 4), in methanol. *n*NaOH (Kurve 5), von **1** entsprechender Anhydrobase in Methanol (Kurve 6)

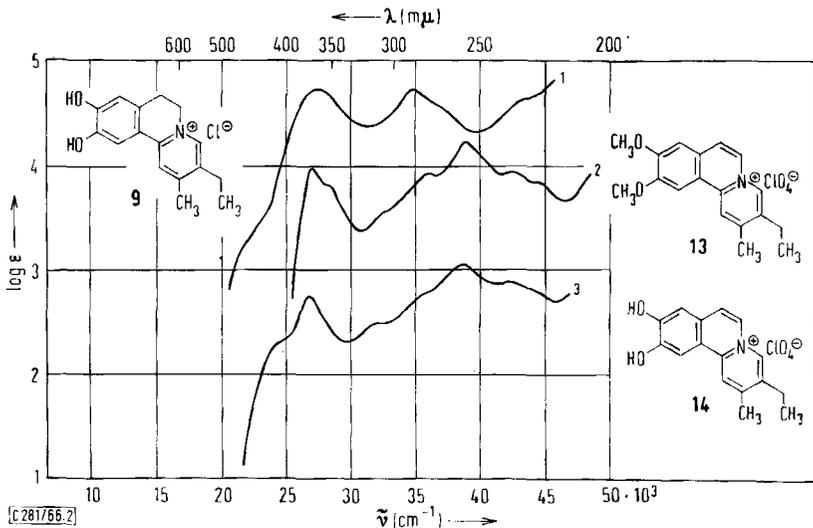
¹¹⁾ I. D. Spenser und J. R. Gear, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 228; I. Monkovič und I. D. Spenser, ebenda **1964**, 223; D. H. R. Barton, R. H. Hesse und G. W. Kirby, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6379.

¹²⁾ A. R. Battersby, R. Binks, W. Lawrie, G. V. Parry und B. R. Webster, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 369.

¹³⁾ Beim Pyridiniumsalz **1** ist die Unbeständigkeit in alkalischer Lösung zu berücksichtigen.

Acetylierung der phenolischen Hydroxyle bedingt nur bei **2** eine Blauverschiebung (**2** \rightarrow **3**: 385 \rightarrow 327 $m\mu$), nicht hingegen bei **1**, wo allein die Schulter der längstwelligsten Bande nach der Acetylierung deutlicher hervortritt (als selbständiges Maximum bei 325 $m\mu$; vgl. Versuchsteil). Beim Chinoliziniumsalz **2** verschwindet jene Schulter, wenn beide Hydroxyle veräthert sind; die längstwellige Bande fällt dann steil ab. Da dies nicht nur für den Dimethyläther **5**, sondern auch für die Äther **10**, **13** und **15** gilt, während die entsprechenden Brenzcatechine (**2**, **9**, **14**) eine deutliche Schulter aufweisen (die bei **9** und **14** somit auch ohne Anwesenheit der Acetyl-Seitenkette vorhanden ist: Keine reine Carbonylvorbande), können freie Hydroxyle in 9- und 10-Stellung bei Verbindungen der genannten Typen gut am UV-Spektrum erkannt werden. Bei nur einer OH-Gruppe (Monomethyläther **4**) ist die Schulter ebenfalls zu beobachten. Mit der Ätherbildung ist zugleich ein Extinktionsanstieg der gesamten Kurve verbunden.

Die Reduktion der Acetyl- zur Äthylseitenkette wirkt sich in einer Blauverschiebung aus (**2** \rightarrow **9**: 300, 385 $m\mu$ \rightarrow 286, 365 $m\mu$; **5** \rightarrow **10**: 297, 377 $m\mu$ \rightarrow 281, 357 $m\mu$) sowie im Fortfall des in Abbild. 1, Kurve 1, vorhandenen Maximums bei 272 $m\mu$, das durch ein ausgeprägtes Minimum bei 255 $m\mu$ ersetzt wird. Der Übergang zum vollaromatischen Benzochinolizin-System (**9** \rightarrow **14**, **10** \rightarrow **13**) kommt erwartungsgemäß in einem durch eine vermehrte Feinstruktur gekennzeichneten Kurvenverlauf zum Ausdruck (Abbild. 2).



Abbild. 2. Absorptionsspektren (in Methanol) von 9,10-Dihydroxy-2-methyl-3-äthyl-6,7-dihydro-benzo[a]chinolizinium-chlorid (**9**, $X = Cl$) (Kurve 1), von 9,10-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-benzo[a]chinolizinium-perchlorat (**13**, $X = ClO_4$) (Kurve 2) und von 9,10-Dihydroxy-2-methyl-3-äthyl-benzo[a]chinolizinium-perchlorat (**14**, $X = ClO_4$) (Kurve 3). Kurve 1 ist gegen Kurve 2 um $\log \epsilon = 1$ nach höheren, Kurve 3 gegen Kurve 2 um $\log \epsilon = 1$ nach tieferen Extinktionen hin versetzt

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für eine Beihilfe, den Chemischen Werken Hüls für die Überlassung von Acetessigaldehyd-dimethylacetal.

Beschreibung der Versuche ¹⁴⁾

9.10-Dihydroxy-2-methyl-3-acetyl-6.7-dihydro-benzo[a]chinolizinium-bromid (**2**, X = Br) und 2-Methyl-1-[3.4-dihydroxy-phenäthyl]-5-acetyl-pyridinium-bromid (**1**)

Umsetzung in Eisessig: 11.7 g (0.05 Mol) 3.4-Dihydroxy-phenäthylamin-hydrobromid¹⁵⁾, in 100 ccm Eisessig suspendiert und mit 11.0 g 1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) oder 14.5 g Acetessigaldehyd-dimethylacetal (0.1 Mol + 10% Überschuß) 5 Stdn. gekocht (Rückflußkühler), liefern nach Erkalten 12.5 g hellgelben Niederschlag, der aus **1**, **2** und 1.3.5-Triacetyl-benzol besteht. Das scharf getrocknete und gepulverte Rohprodukt wird mit der dreifachen Gewichtsmenge wasserfreiem Natriumacetat verrieben und mit etwa 30 ccm Wasser kurz aufgekocht. Dabei fällt die tiefrote, **2** entsprechende Anhydrobase aus, die man noch heiß absaugt, trocknet und nach Pulvern mit wenig halbkonz. Bromwasserstoffsäure digeriert: Nach Stehenlassen über Nacht 7.3 g (40%) hellgelbes 2-Bromid. Das Filtrat der **2** entsprechenden Anhydrobase, das sich beim Erkalten trübt, säuert man in der Wärme mit konz. Bromwasserstoffsäure an, worauf aus der wieder klaren Lösung beim Erkalten 5.5 g (31%) Pyridiniumsalz **1** kristallisieren.

Umsetzung in Wasser: Einen wie vorstehend beschickten, jedoch in 50 ccm Wasser statt in Eisessig homogen geführten Ansatz läßt man etwa 20 Stdn. stehen und zerlegt dann den ausgefallenen kristallinen Niederschlag in seine Komponenten, wie oben beschrieben. Man gewinnt so 2.4 g (13%) 2-Bromid und 10.7 g (61%) **1**.

2, X = Br: Gelbe Spieße aus Äthanol oder Wasser; Zers.-P. 285–286°; in Wasser oder Alkoholen intensiv gelb, in 2n NaOH purpurrot löslich. Die alkalische Lösung ist stabil. Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 4.9%, entsprechend 1 H₂O.

C₁₆H₁₆NO₃Br (350.2) Ber. C 54.87 H 4.61 N 4.00
Gef. C 54.88, 54.42 H 4.92, 4.66 N 4.00, 4.22

UV (Methanol): λ_{max} (log ε) 232 (3.47, Schulter), 273 (3.33), 300 (3.47), 385 (3.73), 460 mμ (3.02, Schulter). Vgl. Abbild. I.

2-Anhydrobase: Die im obigen Versuch mit Natriumacetat gefällte rote Base enthält wechselnde Mengen Wasser und ist mit Pyridiniumsalz **1** verunreinigt. Man geht daher von reinem 2-Bromid aus und kristallisiert die Base aus Methanol/Chloroform (1:1) mit Aktivkohle unter Einengen um: Dunkelrote Tafeln, die nach Bräunung gegen 100° ab 300° verkohlen. Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 9.4%; ber. für 1.5 H₂O 9.1%.

C₁₆H₁₅NO₃ (269.3) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20
Gef. C 70.77, 70.79 H 5.57, 5.59 N 5.24

Bromid 1: Man reinigt das rohe **1**, das noch geringe Mengen Chinoliziniumsalz **2** enthält, nochmals über die Anhydrobase. Das nachfolgend gewonnene **1**, blaßgelbe sechsseitige Blättchen (aus Methanol oder Äthanol) oder derbe, oberflächlich rötliche Polyeder (aus Wasser) vom Zers.-P. 256–259° ist in Wasser, Methanol oder Äthanol löslich. Kein Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak.

C₁₆H₁₈NO₃Br (352.2) Ber. C 54.56 H 5.15 N 3.99
Gef. C 54.34, 54.34 H 5.39, 5.12 N 4.08, 4.16

UV (Methanol): λ_{max} (log ε) 274 mμ (3.75). Vgl. Abbild. I.

¹⁴⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden oberhalb von 180° im Metallblock, sonst in Schwefelsäure bestimmt. Die UV-Spektren nahm man mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments, die IR-Spektren (KBr) mit dem Gerät von Perkin-Elmer, Modell 21, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A-60 auf.

¹⁵⁾ G. Barger und A. J. Ewins, J. chem. Soc. [London] 97, 2253 (1910).

Unabhängige Synthese von Pyridiniumsalz 1: 7.3 g (40 mMol) *Homoveratrylalkohol*¹⁶⁾, zum Schmelzen erhitzt, werden in 93 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* gegossen, innerhalb von 20 Min. von 70 auf 170° erhitzt und weitere 40 Min. bei dieser Temperatur belassen. Die klare Lösung trübt sich unter Abscheidung eines dunklen Öls, das nach Zugabe von 100 ccm Wasser durch Ausäthern (Trocknen mit Natriumsulfat) isoliert und, nach Verdünnen mit 20 ccm Xylol, mit 4 g (30 mMol) *2-Methyl-5-acetyl-pyridin* 20 Stdn. gekocht wird. Dann wird i. Vak. zur Trockene gebracht, der Rückstand in Äthanol aufgenommen (Aktivkohle) und die Lösung i. Vak. eingeengt. Beim Anreiben kristallisiert **1** vom Zers.-P. 250–253°. Ausb. gering. Nach UV- und IR-Spektrum identisch mit der zuvor gewonnenen Verbindung **1**. Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 1.2%. Gef. C 55.05 H 5.30.

Derivate von Dihydrobenzochinoliniumsalz 2

Perchlorat: Die **2** entsprechende *Anhydrobase* wird mit halbkonz. *Perchlorsäure* unter schwachem Erwärmen durchgearbeitet und 2 Stdn. stengelassen. Dann wird mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, der gelbe Niederschlag abgesaugt und seine Lösung in heißem Wasser mit Kohle aufgehellt. Beim Erkalten kristallisieren hellorangefarbene Spieße und Prismen vom Zers.-P. 226–227° nach Sintern ab 215°; löslich in Äthanol und Methanol. Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak. 4.0, 5.5%; ber. für 1 H₂O 4.9%.

C₁₆H₁₆NO₃]ClO₄ (369.8) Ber. C 51.97 H 4.36 N 3.79 Gef. C 52.23 H 4.53 N 3.96

Nitrat: Aus der *Anhydrobase* mit 2*n* HNO₃ lange, hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. 247° (aus Wasser). Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 1.5%.

C₁₆H₁₆NO₃]NO₃ (332.3) Ber. C 57.83 H 4.85 N 8.43 Gef. C 57.95 H 5.03 N 7.82

Pikrat: Aus der heiß gesätt. Lösung des *2-Bromids* nach Zusatz einer gesätt. äthanol. *Pikrinsäure*-Lösung, kurzem Aufkochen und Erkalten lange, dunkelgelbe Nadeln vom Zers.-P. 220° (aus Äthanol). Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 5.6, 5.8%; ber. für 2 H₂O 6.7%, für 1/2 C₂H₅OH 4.2%.

C₁₆H₁₆NO₃]C₆H₂N₃O₇ (498.4) Ber. C 53.01 H 3.64 N 11.24
Gef. C 52.62 H 3.61 N 11.38

Hexacyanoferrat(III): 720 mg (2 mMol) *2-Bromid*, in 10 ccm Methanol und 6 ccm Wasser gelöst und mit einer konz. wäbr. Lösung von 2.63 g (8 mMol) *Kalium-hexacyanoferrat(III)* versetzt, ergeben sofort einen voluminösen Niederschlag, den man durch Erwärmen wieder löst. Beim Erkalten kristallisiert das *2-Hexacyanoferrat*, gelbe Blättchen (aus Wasser/Methanol), die bis 320° ungeschmolzen sind. Gewichtsverlust bei 130°/Hochvak. 9.5%; ber. für 2 H₂O 9.5%.

C₁₆H₁₆NO₃]1/3 Fe(CN)₆ (340.9) Ber. C 63.41 H 4.73 N 12.32
Gef. C 62.94 H 4.71 N 12.27

Diacylderivat (3): 1.5 g *2-Bromid* ergeben nach Aufkochen mit 10 ccm *Acetanhydrid* und wenigen Tropfen 70-proz. *Perchlorsäure* (klare Lösung) beim Erkalten 0.90 g (55%) *3-Perchlorat*, farblose Nadeln vom Zers.-P. 237–239° (aus Wasser). Kein Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak.

C₂₀H₂₀NO₅]ClO₄ (453.8) Ber. C 52.93 H 4.44 N 3.09 Gef. C 52.95 H 4.47 N 3.18

UV (Methanol): λ_{max} (log ε) 265 (3.89), 327 (4.21), 400 mμ (2.65, Schulter). Zum Vergleich das UV-Spektrum des *O,O*-Diacyl-*1*-perchlorats, das keine Blauverschiebung gegenüber dem Spektrum von **1**, sondern nur eine deutlicher ausgebildete Carbonylvorbande zeigt: λ_{max} (log ε) 274 (3.77) und 325 mμ (2.75) (in Methanol).

¹⁶⁾ C. Schöpf, G. Göttmann, E.-M. Meisel und L. Neuroth, Liebigs Ann. Chem. 563, 86 (1949).

Monomethyläther (4): Die Suspension von 365 mg (1 mMol) **2-Bromid** in 10 ccm Methanol und 10 ccm H_2SO_4 -haltigem *Methyljodid* wird 8 Stdn. gekocht (Rückflußkühler), dann eingedampft und der Rückstand mit Äthanol angerieben: 306 mg **4-Hydrogensulfat**, hellgelbe Polyeder vom Zers.-P. 204—205° (5mal aus Methanol). Beilstein-Reaktion negativ. Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 4.2%; ber. für 1 H_2O 4.5%.

$C_{17}H_{18}NO_3HSO_4$ (381.4) Ber. C 53.54 H 5.02 N 3.67
Gef. C 53.67, 54.05 H 4.90, 5.32 N 3.77, 3.90

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 237 (3.38), 273 (3.27), 305 (3.38), 387 (3.38), 450 $m\mu$ (2.82, Schulter).

Dimethyläther (5): Man kocht die Suspension von 1.1 g **2-Bromid**, 10 ccm *Dimethylsulfat* und 20 g *Kaliumcarbonat* in 450 ccm trockenem Aceton 18 Stdn., dampft dann die filtrierte, grünlich fluoreszierende Lösung i. Vak. ein und arbeitet den Rückstand mit Wasser durch. Nach Aufhellen des wäbr. Auszugs mit Aktivkohle und Eindampfen erstarrt der so gewonnene harzige Rückstand allmählich: Nach Abpressen auf Ton 340 mg (28%) **5-Hydrogensulfat**, hellgelbe quadratische Täfelchen vom Zers.-P. 247—249° (aus Äthanol). Kein Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak.

$C_{18}H_{20}NO_3H_2SO_4$ (395.4) Ber. C 54.67 H 5.35 Gef. C 54.19, 54.13 H 5.40, 5.37

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 235 (4.00), 270 (3.82), 297 (3.95), 377 $m\mu$ (4.20).

Monobenzoylderivat (6): 850 mg (2.3 mMol) **2-Bromid**, in 25 ccm trockenem *Pyridin* und 3 ccm *Benzoylchlorid* $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht (Rückflußkühler), liefern nach Abdampfen des *Pyridins* und Auskochen des harzigen Rückstands mit viel Wasser sowie Reinigen mit Aktivkohle 550 mg (51%) orangefarbene, lattenförmige Kristalle, **6-Bromid**, vom Zers.-P. 127°. Gewichtsverlust bei 50°/Hochvak. 3.6%; ber. für 1 H_2O 3.7%.

$C_{23}H_{20}NO_4Br \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (463.3) Ber. C 59.62 H 4.35 N 3.02
Gef. C 59.10 H 4.48 N 2.94

Oxim: 1.5 g (4 mMol) **2-Bromid** und 560 mg (8 mMol) *Hydroxylamin-hydrochlorid*, in 60 ccm *Pyridin* 2 Stdn. gekocht, liefern nach Abfiltrieren von wenig Ungelöstem, Verdünnen mit Wasser und Reinigen durch Ausschütteln mit Chloroform aus der wäbr. Lösung 1.4 g (97%) **Oxim** (als *Bromid*), blaßgelbe Nadeln vom Zers.-P. 270—274° (aus Wasser). Verlust bei 100°/Hochvak. 4.2%; ber. für 1 H_2O 4.7%.

$C_{16}H_{17}N_2O_3Br$ (365.3) Ber. C 52.61 H 4.69 Gef. C 52.57 H 4.76

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 251 (3.60, Schulter), 295 (3.87), 373 $m\mu$ (3.95).

Semicarbazon: Äquivalente Mengen von **2-Anhydrobase**, *Semicarbazid-hydrochlorid* und *Natriumacetat* erhitzt man in wenig Wasser bis zur Lösung. Dann wird von wenig Schmierem abfiltriert und mit verd. *Bromwasserstoffsäure* eben angesäuert. Beim kräftigen Reiben kristallisiert das **Semicarbazon** (als *Bromid*) in orangefarbenen, langen Nadeln vom Zers.-P. 255—256° (aus Wasser). Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 7.7%; ber. für 2 H_2O 8.2%.

$C_{17}H_{19}N_4O_3Br$ (407.3) Ber. C 50.13 H 4.71 N 12.63 Gef. C 50.48 H 4.86 N 12.79

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 297 (3.43), 375 (3.53), 428 $m\mu$ (3.00, Schulter).

4-Nitro-phenylhydrazon: 1.0 g (2.64 mMol) **2-Bromid**, in 30 ccm Äthanol suspendiert und mit der Lösung von 1.0 g (6.5 mMol) **4-Nitro-phenylhydrazin** in 20 ccm 50-proz. Essigsäure + 10 ccm Äthanol 2 Stdn. gekocht, scheiden beim Erkalten des Gemischs 1.2 g (93%) **4-Nitro-phenylhydrazon** (als *Bromid*) ab: Dunkelorangefarbene Nadelchen (4mal aus viel Wasser) vom Zers.-P. 285—286°. Sehr schwer löslich in Methanol und Äthanol. Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 7.2%; ber. für 2 H_2O 6.9%.

$C_{22}H_{21}N_4O_4Br$ (485.6) Ber. C 54.44 H 4.36 Gef. C 54.12 H 4.46

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 262 (3.60, Schulter), 300 (3.70), 405 $m\mu$ (4.20).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Die methanol. Lösung von **2-Bromid** scheidet nach Zugabe einer Lösung von überschüss. **2.4-Dinitro-phenylhydrazin** in verd. Salzsäure nach 2 Tagen quantitativ das **2.4-Dinitro-phenylhydrazon** von **2** als *Chlorid* ab: Gelbe Nadeln vom Zers.-P. $> 300^\circ$ (aus viel Nitromethan), unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Gewichtsverlust bei $110^\circ/\text{Hochvak. } 2\%$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cl}$ (485.9) Ber. C 54.38 H 4.15 N 14.41 Gef. C 54.27 H 4.29 N 13.59

Katalytische Hydrierung von 2 zum sek. Alkohol 7: 175 mg (0.5 mMol) **2-Bromid**, in 13 ccm Wasser + 2 ccm Methanol suspendiert und an 48 mg Platindioxyd bis zum Ende der *Wasserstoff*-Aufnahme hydriert, ergeben nach Abfiltrieren vom Katalysator und Einengen der hellgelben Lösung i. Vak. etwa 100 mg (57%) **7** als *Bromid*: Lange, hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. $295-300^\circ$ (aus Äthanol). Gewichtsverlust bei $100^\circ/\text{Hochvak. } 6.2, 6.8\%$; ber. für 1 H_2O 4.9%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{Br}$ (352.2) Ber. C 54.56 H 5.15 Br 22.69 Gef. C 54.71 H 5.43 Br 21.97

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 215 (3.80), 230 (3.57, Schulter), 287 (3.69), 365 m μ (3.71); methanol. *n* NaOH: 228 (3.98), 287 (3.78), 347 (3.96), 475 m μ (3.92).

Natriumborhydrid-Reduktion von 2 zum sek. Alkohol 8: In die siedende Lösung (Rückflußkühler) von 1.5 g **2-Bromid** in 80 ccm Methanol und 5 ccm Wasser trägt man teilweise 3 g *Natriumborhydrid* ein. Das zunächst purpurrote Gemisch wird dabei dunkelgelb und schließlich hellgelb mit grüner Fluoreszenz. Man bringt nach 2 Stdn. i. Vak. zur Trockne, reibt den harzigen Rückstand mit halbkonz. *Bromwasserstoffsäure* an, wobei dieser erstarrt, kristallisiert aus Wasser fraktioniert um und isoliert zunächst 1.4 g schwerlösliches Produkt, das neben anorganischen Teilen **8** als *Hydrobromid* enthält: Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser 480 mg (32%) blaßgelbe Spindeln vom Zers.-P. $162-163^\circ$. Gewichtsverlust bei $80^\circ/\text{Hochvak. } 5.6\%$; ber. für 1 H_2O 4.8%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{Br}$ (356.3) Ber. C 53.94 H 6.22 N 3.93 Gef. C 53.78 H 6.21 N 3.82

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 225 (4.97, Schulter), 285 m μ (4.63).

Clemmensen-Reduktion zu 9.10-Dihydroxy-2-methyl-3-äthyl-6.7-dihydro-benzo[a]chinolizinium-chlorid (9, X = Cl): 26 g (70 mMol) **2-Bromid** suspendiert man in 250 ccm konz. *Salzsäure*, 50 ccm Wasser und 10 ccm Butylalkohol (als Entschäumungsmittel) und läßt in Gegenwart von 100 g *amalgamierten Zinkspänen* kochen (Rückflußkühler), wobei man stündlich 20 ccm konz. *Salzsäure* zufügt. Das Ausgangsmaterial geht allmählich in Lösung. Diese, nach 6 Stdn. nur noch blaßgelb, wird heiß dekantiert und liefert beim Erkalten 18 g hellgelbe Kristalle, die noch reichlich anorganische Bestandteile enthalten. Umkristallisieren aus Wasser ergibt knapp 10 g (48%) **9-Chlorid**, blaßgelbe, sechsseitige Blättchen vom Zers.-P. $292-293^\circ$ nach Sintern ab 280° (aus Wasser); löslich in Methanol und Äthanol. Gewichtsverlust bei $100^\circ/\text{Hochvak. } 5.3\%$; ber. für 1 H_2O 5.8%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Cl}$ (291.8) Ber. C 65.86 H 6.22 Gef. C 65.30 H 6.24

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 215 (3.83), 230 (3.67, Schulter), 286 (3.73), 365 m μ (3.75).

Das *Perchlorat* kristallisiert aus der wäßr. Lösung des *Chlorids* beim Zusatz von *Natriumperchlorat*: Fast farblose, rechteckige Blättchen vom Zers.-P. $237-238^\circ$ nach Sintern ab 232° . Gewichtsverlust bei $100^\circ/\text{Hochvak. } 5.0\%$; ber. für 1 H_2O 4.9%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{ClO}_4$ (355.8) Ber. C 54.02 H 5.10 Gef. C 54.09 H 5.16

9.10-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-6.7-dihydro-benzo[a]chinolizinium-perchlorat (10, X = ClO_4): 9.5 g (33 mMol) **9-Chlorid**, in 2 n NaOH gelöst, schüttelt man im verschlossenen Gefäß mit teilweise zugesetztem *Dimethylsulfat*. Unter schwacher Selbsterwärmung hellt

sich die zunächst rote Lösung nach Dunkelgelb auf. Falls erforderlich, wird Natronlauge nachgegeben. Die Reaktion ist beendet, wenn die alkalische Lösung gelb bleibt. Man extrahiert mehrfach mit Chloroform und anschließend die vereinigten Chloroformauszüge mit $2n$ H_2SO_4 . Die vereinigten sauren Auszüge lassen beim Zusatz von *Natriumperchlorat* 6.2 g (50%) **10-Perchlorat** kristallisieren: Hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Zers.-P. 232–234° (aus viel Wasser, Eisessig oder Methanol/Wasser). Kein Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak.

$C_{18}H_{22}NO_2]ClO_4$ (383.8) Ber. C 56.33 H 5.78 2 OCH₃ 16.17

Gef. C 56.52 H 5.92 OCH₃ 15.81

Das **10-Bromid** gewinnt man durch Lösen des *Perchlorats* in möglichst wenig 50-proz. wäbr. Aceton und Umsalzen an einem *Chlor-Ionen*-Austauscher (Dowex, Typ 2 × 8). Eindampfen der so erhaltenen Lösung liefert das *Chlorid*, welches, in wenig Wasser gelöst, beim Zusatz von *Bromwasserstoffsäure* fast quantitativ das **10-Bromid** abscheidet: Hellgelbe Polyeder vom Zers.-P. 234–235° (aus Wasser). Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak. 4.5%; ber. für 1 H₂O 4.7%.

$C_{18}H_{22}NO_2]Br$ (364.3) Ber. C 59.37 H 6.04 Br 21.92 Gef. C 58.93 H 5.83 Br 22.15

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 230 (4.17, Schulter), 267 (4.06, Schulter), 281 (4.17), 357 m μ (4.18). Das **10-Bromid** der Firma Hoffmann La Roche zeigte das gleiche UV- und IR-Spektrum.

*9.10-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1.6.7.11b-tetrahydro-4H-benzo[*a*]chinolizin-hydroperchlorat (11-Hydroperchlorat)*: In die siedende Lösung (Rückflußkühler) von 3.83 g **10-Perchlorat** in 250 ccm Methanol und 20 ccm Wasser trägt man nach und nach 6 g *Natriumborhydrid* ein (Farbumschlag von anfangs Grün nach Dunkelgelb und zunehmende Trübung). Nach Erkalten wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der mit Wasser angeteigte Rückstand mit Chloroform extrahiert. Der über Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterläßt, abgedampft, einen harzigen, nach Anreiben mit $2n$ $HClO_4$ kristallinen Rückstand, 3.8 g (98%) **11-Hydroperchlorat**, die aus Methanol/Wasser oder Eisessig in hellgelbe Polyeder vom Zers.-P. 238–239° übergehen. Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak. 0.9, 1.1%.

$C_{18}H_{26}NO_2]ClO_4$ (387.8) Ber. C 55.74 H 6.76 Gef. C 55.31 H 6.67

Das **11-Hydrochlorid** wird aus dem *Perchlorat* in 50-proz. Aceton mit Hilfe eines *Chlor-Ionen*-Austauschers bereitet: Farblose Kristalle aus Methanol/Äther oder Wasser vom Zers.-P. 228–230°. Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak. 1.0%.

$C_{18}H_{26}NO_2]Cl$ (323.8) Ber. C 66.75 H 8.09 Gef. C 66.36 H 8.13

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 232 (4.73), 284 m μ (4.40). Das **11-Hydrochlorid** der Firma Hoffmann La Roche zeigte das gleiche UV- und IR-Spektrum.

*9.10-Dimethoxy-2.5-dimethyl-3-äthyl-1.4.5.6.7.11b-hexahydro-benzo[*a*]chinolizinium-jodid (12)*: 3.83 g **10-Perchlorat** reduziert man, wie vorstehend beschrieben, mit *Natriumborhydrid*. Das aus dem Chloroform-Auszug durch Abdampfen gewonnene Öl wird in 3 ccm Acetonitril gelöst und mit 3 ccm *Methyljodid* 12 Stdn. stengelassen. Beim Anreiben kristallisieren 4.1 g (96%) farblose Blättchen des *Methojodids* **12** vom Zers.-P. 220–223° (aus Wasser). Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak. 0.6%.

$C_{19}H_{27}NO_2]J$ (428.3) Ber. C 53.28 H 6.35 N 3.27 Gef. C 53.28 H 6.62 N 3.69

*9.10-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-benzo[*a*]chinolizinium-perchlorat (13, X = ClO₄)*: 700 mg (1.9 mMol) **10-Perchlorat** erhitzt man in 50 ccm Eisessig mit 2.0 g (8 mMol) *Tetrachlor-o-benzochinon* 6½ Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach Erkalten kristallisieren 605 mg (87%) **13-Perchlorat**, die man aus Eisessig umlöst und mit Äther wäscht: Bläugelbe

Nadelbüschel, Zers.-P. 287–288° nach Verfärbung und Sintern ab 279°. Leicht löslich in wäbr. Äthanol oder mäßig in verd. Eisessig. Gewichtsverlust bei 110°/Hochvak. 0.1%.

$C_{18}H_{20}NO_2ClO_4$ (381.8) Ber. C 56.62 H 5.28 Gef. C 56.43 H 5.31

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 235 (3.95), 257 (4.23), 280 (3.95), 355 (3.84), 370 $m\mu$ (3.97).

9.10-Dihydroxy-2-methyl-3-äthyl-benzo[a]chinolizinium-perchlorat (**14**, X = ClO₄): 500 mg (1.3 mMol) **13-Perchlorat** kocht man 4 Stdn. in 20 ccm konz. Bromwasserstoffsäure. Der nach Erkalten ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, in 2n NaOH gelöst und die filtrierte Lösung tropfenweise mit verd. Perchlorsäure neutralisiert. Dabei fallen 280 mg (62%) **14-Perchlorat**, aus Äthanol/Wasser gelbe quadratische Blättchen vom Zers.-P. 275–278° nach Bräunung ab 210°; gelbrot löslich in 2n NaOH. Gewichtsverlust bei 120°/Hochvak. 6.3%; ber. für 1.5 H₂O 6.9%.

$C_{16}H_{16}NO_2ClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (362.8) Ber. C 52.97 H 4.45 Gef. C 52.63 H 4.77

Offenbar ist noch $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser gebunden.

Das UV-Spektrum zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das des Dimethyläthers **13**, jedoch ist noch eine ausgeprägte Schulter bei 410 $m\mu$ vorhanden.

Versuche zur Dehydrierung von 9.10-Diacetoxy-2-methyl-3-acetyl-6.7-dihydro-benzo[a]chinolizinium-perchlorat (**3**, X = ClO₄): Die Lösung von 850 mg **3-Perchlorat** und 1.0 g Chloranil in 25 ccm Äthanol liefert nach 5–6stdg. Sieden das Ausgangsmaterial zurück. Das gleiche negative Ergebnis wurde nach 5stdg. Kochen in Eisessig auch mit Tetrachlor-o-benzochinon erhalten.

Umsetzung von **2** mit Allylbromid. Tetraallylderivat **15** (?): Man suspendiert 1.75 g (4.75 mMol) **2-Bromid** zusammen mit 7.5 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat in 50 ccm trockenem Aceton und erhitzt in Gegenwart von 3 g (\approx 30 mMol) Allylbromid 10 Stdn. zum Sieden. Unter Verschwinden der anfänglichen Rotfärbung wird die Lösung dabei dunkelbraun und fluoresziert grün. Man trennt vom Kaliumcarbonat ab, dampft ein und kocht den zähen Rückstand wiederholt mit verd. Bromwasserstoffsäure aus (Aktivkohle). Beim Erkalten scheiden sich 380 mg **15-Bromid** ab, aus Wasser hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. 188–189°. Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. 0.1, 0.2%.

$C_{28}H_{32}NO_3Br$ (510.5) Ber. C 65.88 H 6.32 Br 15.71 N 2.74 I C—CH₃ 0.30
Gef. C 65.71 H 6.29 Br 15.11 N 2.75 C—CH₃ 0.36

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 295 (3.63), 375 $m\mu$ (3.78) ohne Schulter am absteigenden Ast dieser Bande (gemessen bis herab zu log ϵ = 2).

IR: Intensive Banden bei 1692, 1616 und 1595 (Doppelbande), 1520, 1406, 1253, 987 und 923/cm.