

Ekkehard Winterfeldt und Wolfgang Franzischka

Reaktionen an Indolderivaten, V¹⁾

Eine neue Umlagerung in der Tetrahydroharman-Reihe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

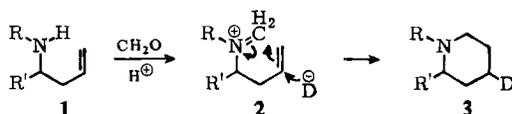
(Eingegangen am 9. Juni 1967)



1-Allyl- und 1-Propargyl-tetrahydronorharmane (**4** und **5**) erleiden im sauren Medium in Gegenwart von Formaldehyd unter milden Bedingungen eine glatt und quantitativ erfolgende Homologisierung unter Umlagerung zu den um ein C-Atom reicheren, 2-substituierten Dihydronorharmanen (**6** und **7**).



Da ungesättigte Amine vom Typ **1** in vielen Fällen mit Formaldehyd über Imoniumsalze vom Typ **2** glatt zu den entsprechenden Piperidinderivaten **3** cyclisieren²⁻⁴⁾ haben wir analoge Derivate in der Indolreihe synthetisiert, um derartige Möglichkeiten auch hier zu prüfen⁵⁾.



Die Darstellung von **4a** gelingt über Grignard-Reaktion mit dem Salz des Dihydronorharmanes (s. Versuchsteil).

Rührt man das Hydrochlorid dieser Base in Eisessig mit wäßriger Formaldehydlösung bei Raumtemperatur, so wird im UV-Spektrum des Reaktionsgemisches ein rasches Verschwinden der Indol-Absorption zugunsten der langwelligen Bande der

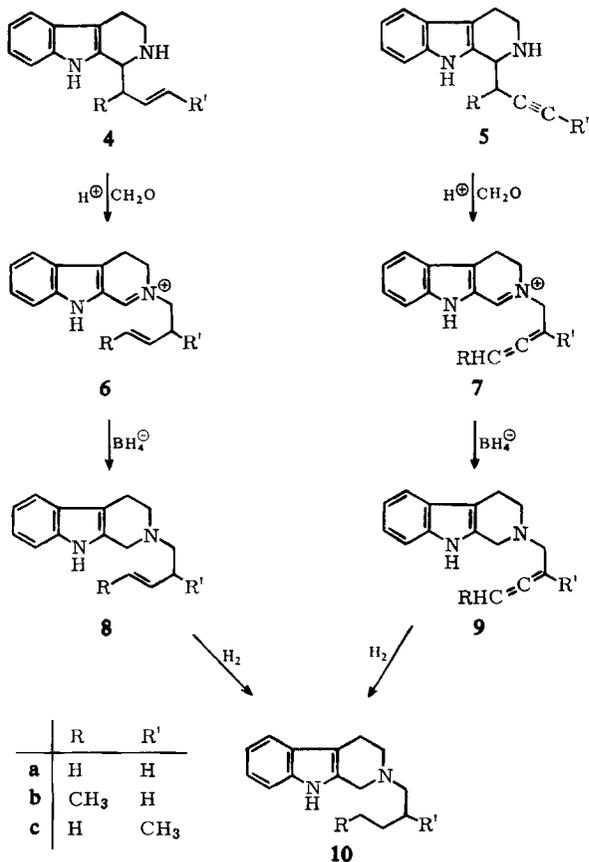
1) IV. Mitteil.: *E. Winterfeldt und H. Radunz*, Chem. Ber. **100**, 1680 (1967).

2) *H. Hennecke*, Liebigs. Ann. Chem. **583**, 110 (1953).

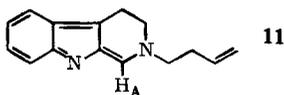
3) *F. Bohlmann und E. Winterfeldt*, Chem. Ber. **93**, 1956 (1960).

4) Zum Mechanismus s. a) *C. A. Grob und R. A. Wohlh*, Helv. chim. Acta **49**, 2175 (1966);
b) *A. C. Cope und W. D. Burrows*, J. org. Chemistry **31**, 3099 (1966).

5) Die Synthesen von **4a** und erste Versuche waren bereits von *H. Overwien* (Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1965) durchgeführt worden.



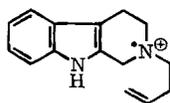
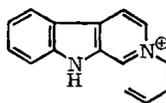
Ammoniumstruktur **6** beobachtet ($\sim 360 \text{ m}\mu$). Die Stammverbindung **6a** wurde als kristallisierte freie Base isoliert, deren spektrale Daten die Struktur **11** nahelegen.



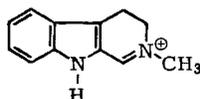
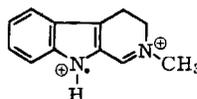
Das charakteristische UV-Spektrum sowie das Fehlen der Indol-N—H-Bande im IR-Spektrum stehen gut mit dieser Struktur im Einklang. Neben 4 aromatischen Protonen ($2.1 - 2.9 \tau$) zeigt das NMR-Spektrum⁶⁾ die typischen Signale der Vinylgruppe ($4.2 - 5.2 \tau$ [3]) sowie des Protons H_A bei 4.1τ [1].

⁶⁾ Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 bzw. HA 100 in Deuteriochloroform als Lösungsmittel gemessen. Tetramethylsilan diente als innerer Standard. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben, in Klammern die elektronisch integrierten Protonenzahlen.

Im Massenspektrum von **11** fehlt das Molekül-Ion bei 224 ME, statt dessen treten zwei fast gleich hohe Spitzen bei 226 ME (**12**) und 222 ME (**13**) auf⁷⁾.

**12****13**

Es tritt also offenbar Disproportionierung zu den entsprechenden aromatischen Systemen auf. Die intensivste Spitze erscheint bei 185 ME (**14**). Dieses Ion geht aus **12** unter Verlust der Allylgruppe hervor, und auch das entsprechende doppelt geladene Ion **15** tritt bei 92.5 ME auf.

**14****15**

Zur Klärung des Umlagerungsmechanismus wurden anschließend die Verbindungen **4b** und **4c** sowie die Substanzen vom Typ **5** mit einer C≡C-Dreifachbindung dargestellt. Im letzten Falle bediente man sich der von Eiter an Ketonen beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden aluminiumorganischen Verbindungen⁸⁾, die sich nach einigen geringfügigen Abwandlungen gut auf die Alkylierung des Imoniumsalszes anwenden ließ.

Bei den Reaktionen von **4b**, **4c**, **5a**, **5b** und **5c** wurde auf die Isolierung der Zwischenstufe **6** bzw. **7** verzichtet und das Rohprodukt der Umlagerung jeweils sofort mit Boranat zu den Indolverbindungen **8** bzw. **9** reduziert. Die NMR- und IR-Spektren dieser Substanzen belegen die Strukturen (s. exper. Teil). Die Umlagerungsprodukte aus den Acetylenverbindungen sind alle durch eine intensive Allenbande bei 1960/cm ausgezeichnet, womit die Allenstruktur gesichert ist. Die Protonen an der Allengruppe in **9a** zeigen eine Kopplungskonstante von 6.5 Hz. Die Konstitutionen **9b** und **9c** können aufgrund der NMR-Spektren zugewiesen werden.

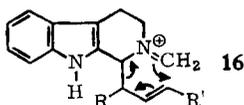
In **9b** koppelt die Methylgruppe R (8.3 τ [3]) mit dem geminalen Proton und dem Allenproton R' mit verschiedenen großen Kopplungskonstanten (4.5 und 5.5 Hz), wodurch das Signal als Doppeldublett erscheint. In **9c** dagegen koppelt die Methylgruppe R' (8.2 τ [3]) mit den beiden magnetisch identischen endständigen Protonen mit 3 Hz, so daß ein klares Triplet resultiert.

Die Allenverbindungen wie auch die Olefine lassen sich durch katalytische Hydrierung glatt in die gesättigten Verbindungen überführen. Zum Beweis der Struktur wurde Dihydronorharman mit n-Butylbromid quartärisiert und anschließend mit Boranat zur Verbindung **10a** reduziert, die sich im IR-Spektrum sowie im dünn-schichtchromatographischen Verhalten als identisch erwies mit dem Hydrierungsprodukt aus **8a**.

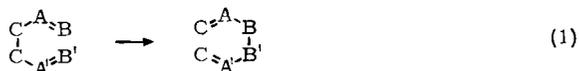
7) Das Massenspektrum wurde mit dem Atlas CH4-Gerät der Firma Schering AG aufgenommen. Ofeneinlaß 180°, Elektronenenergie 70 eV, Spalt 0.06/0.15, Emission 20 μA. Herrn Dr. G. Schulz danken wir für bereitwillige Hilfe.

8) K. Eiter und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **682**, 62 (1956).

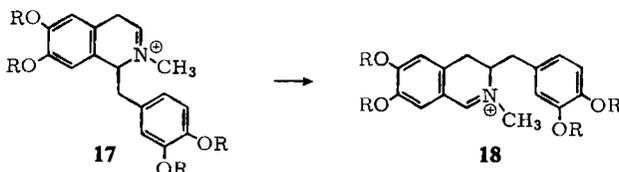
Für den Mechanismus dieser Umlagerungsreaktion ist die Beobachtung wichtig, daß alle substituierten Verbindungen einsinnig unter Kopf-Schwanz-Umlagerung reagieren, wodurch uns ein wichtiger Hinweis auf eine innermolekulare cyclische Elektronenverschiebung im Sinne von **16** gegeben zu sein scheint.



Dem Typ nach ist diese Reaktion als ein ionischer Fall der Cope-Umlagerung einzuordnen⁹⁾. Wenn auch für die thermische Cope-Umlagerung ein konzertierter Reaktionsablauf von *v. E. Doering* und *Roth*¹⁰⁾ bewiesen wurde und ein solcher Mechanismus unter den gegebenen Verhältnissen höchst unwahrscheinlich ist (Protonenkatalyse!), möchten wir doch dem Beispiel von *Hammond* und *De Boer*¹¹⁾ folgen, die unabhängig vom Mechanismus alle Reaktionen, die nach der Bruttogleichung (1) ablaufen, als Cope-Umlagerung bezeichnen.



Als treibende Kraft wird in unserem Falle die Konjugationstendenz der semicyclischen Imoniumsals-Doppelbindung in **16** angesehen, und unter diesem Aspekt zeigt sich eine nahe Beziehung zu der von *Knabe*¹²⁾ aufgefundenen Umlagerung der Benzyl-dihydroisochinoline **17** zu den ebenfalls konjugierten Systemen **18**.



Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für finanzielle Unterstützung und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für zur Verfügung gestellte Chemikalien gedankt. Der *Dr. Karl Merck Stiftung* ist der eine von uns (W. F.) für ein freundlich gewährtes Stipendium dankbar. Herrn Prof. Dr. *F. Bohlmann* danken wir für die großzügige Förderung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Chloroform bzw. als KBr-Preßling mit dem Beckman IR 5 und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DK 1 gemessen. Für die Chromatographien verwendete man neutrales Aluminiumoxid der Akt.-St. II, bei der Dünnschicht-

⁹⁾ *A. C. Cope* und *E. M. Harby*, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 441 (1940).

¹⁰⁾ *W. v. E. Doering* und *W. R. Roth*, *Tetrahedron* [London] **18**, 67 (1962).

¹¹⁾ *G. S. Hammond* und *C. D. De Boer*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 899 (1964).

¹²⁾ ^{12a)} *J. Knabe*, *J. Kubitz* und *R. Rupenthal*, *Angew. Chem.* **75**, 981 (1963); ^{12b)} *J. Knabe* und *R. Rupenthal*, *Naturwissenschaften* **51**, 482 (1964); ^{12c)} *S. F. Dyke* und *M. Sainsbury*, *Tetrahedron* [London] **21**, 1907 (1965); ^{12d)} *J. Knabe* und *K. Detering*, *Chem. Ber.* **99**, 2873 (1966).

chromatographie diente das System Methylenchlorid/5% Methanol als Laufmittel. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Leitz-Heiztischmikroskop ermittelt. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin.

Allgemeine Darstellung der Allyltetrahydronorharmane vom Typ 4: Zu einer bei 0° bereiteten Grignard-Lösung aus 0.5 Mol des *Allylhalogenids* in 50 ccm absol. Äther gab man 50 ccm absol. Tetrahydrofuran und versetzte sodann portionsweise mit 15 g fein pulverisiertem *3,4-Dihydro-norharmanperchlorat*. Es wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, sodann auf Eis gegossen und alkalisch extrahiert. Den nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand filtrierte man durch Aluminiumoxid, wobei man *1-Allyl-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (4a)* kristallin erhielt. Schmp. 130°.

UV: λ_{\max} 289, 278, 223 m μ (qualitativ). IR: NH 3470, Doppelbindung 1640, 915, 990/cm. NMR: Indol-NH 1.95 τ [1], olefin. Protonen 4.0–5.0 [3], >CH-NH- 5.91 [1], NH 8.28 [1].

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (212.3) Ber. C 79.20 H 7.60 N 13.20 Gef. C 79.19 H 7.57 N 13.23

Die Verbindungen **4b** und **4c** wurden aus **5b** und **5c** durch katalytische Hydrierung mit Lindlar-Katalysator dargestellt. Nach Aufnahme von einem Mol *Wasserstoff* filtrierte man vom Katalysator ab, dampfte ein und überführte die zurückbleibenden Basen in ihre kristallinen *Hydrochloride*.

1-[1-Methyl-allyl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman-hydrochlorid (4b·HCl): Zers. ab 200°. UV: λ_{\max} 288, 280, 222 m μ (qualitativ). IR: NH 3480, Doppelbindung 910, 990/cm. NMR: Indol-NH 2.0 τ [1], olefin. Protonen 3.8–5.1 [3], >CH-NH- 6.05 [1], >CH-CH_3 8.95 [3] ($J = 7$ Hz), NH 8.18 [1].

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ (262.8) Ber. C 68.56 H 7.29 Cl 13.49 N 10.66
Gef. C 68.68 H 7.68 Cl 13.48 N 10.68

1-[Buten-(2)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman-hydrochlorid (4c·HCl): Zers. ab 240°. UV: λ_{\max} 290, 280, 223 m μ (qualitativ). IR: NH 3470, Doppelbindung 910/cm. NMR: Indol-NH 1.9 τ [1], olefin. Protonen 4.5 [2], >CH-NH- 5.95 [1], NH 7.95 [1], $=\text{CH-CH}_3$ 8.4 [3] ($J = 6$ Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ (262.8) Ber. C 68.56 H 7.29 N 10.66 Gef. C 68.65 H 7.37 N 10.63

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Propargyltetrahydronorharmane vom Typ 5: Zu einer Suspension von 3.0 g amalgamierten *Aluminiumspänen* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren in Stickstoffatmosphäre bei etwa 60° eine Lösung von 26.5 g (0.22 Mol) *Propargylbromid* in ebenfalls 100 ccm absol. Tetrahydrofuran. Man rührte noch 1 Stde. nach und versetzte dann portionsweise unter Eiskühlung mit 15 g (0.055 Mol) fein pulverisiertem *3,4-Dihydro-norharmanperchlorat*. Anschließend wurde noch 3 Stdn. bei 0° gerührt, auf Eiswasser gegossen, mit Na_2CO_3 -Lösung alkalisiert und mehrfach mit Äther extrahiert. Den nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand filtrierte man durch Aluminiumoxid und eluierte die Base mit Äther/50% Petroläther. Die reinen Verbindungen kristallisierte man schließlich als Hydrochloride (Ausbeuten bei 50%).

1-[Propin-(2)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman-hydrochlorid (5a·HCl): Zers. ab 230°. UV: λ_{\max} 289, 280, 224 m μ (qualitativ). IR: NH 3460, $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ 3310/cm. NMR: Indol-NH 1.73 τ [1], arom. Protonen 2.4–3.1 [4], >CH-NH- 5.80 [1], $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ 7.83 [1] (t, $J = 2.5$ Hz), NH 8.10 [1].

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ (246.7) Ber. C 68.15 H 6.13 Cl 14.37 N 11.35
Gef. C 68.31 H 6.28 Cl 14.42 N 11.24

1-[1-Methyl-propin-(2)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman-hydrochlorid (5b·HCl): Zers. ab 225°. UV: λ_{\max} 289, 280, 222 m μ (qualitativ). IR: NH 3460, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 3310/cm. NMR: Indol-NH 1.5 τ [1], arom. Protonen 2.4–3.0 [4], $\text{>CH}-\text{NH}-$ 6.00 [1] (d, $J = 8$ Hz), $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 7.70 [1] (d, $J = 2.5$ Hz), NH 8.57 [1], $\text{>CH}-\text{CH}_3$ 8.71 [3] (d, $J = 7$ Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ (260.8) Ber. C 69.08 H 6.57 Cl 13.60 N 10.74
Gef. C 68.97 H 6.58 Cl 13.53 N 10.55

1-[Butin-(2)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman-hydrochlorid (5c·HCl): Zers. ab 215°. UV: λ_{\max} 290, 280, 222 m μ (qualitativ). IR: NH 3460/cm. NMR: Indol-NH 1.68 τ [1], arom. Protonen 2.4–3.1 [4], $\text{>CH}-\text{NH}-$ 5.83 [1] (t, $J = 7$ Hz), $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 8.15 [3] (t, $J = 2.5$ Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ (260.8) Ber. C 69.08 H 6.57 N 10.74 Gef. C 69.41 H 6.82 N 10.64

Allgemeine Vorschrift für die Umlagerung: 1.0 g der Hydrochloride von **4** bzw. **5** löste man in 20 ccm Eisessig und 5 ccm wäbr. Formalin-Lösung, rührte bei Raumtemp. bis das Indol-UV-Spektrum verschwunden war und statt dessen Maxima bei 360 und 250 m μ auftraten, dampfte dann i. Vak. ein, nahm den Rückstand in 20 ccm Methanol auf und versetzte unter Eiskühlung unter Rühren mit 300 mg Natriumborant. Nach 10 Min. bei Raumtemp. goß man in gesätt. Natriumcarbonatlösung ein und extrahierte die Base mit Methylenchlorid. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisieren aus Aceton/Äther erhielt man in praktisch quantitativen Ausbeuten die Umlagerungsprodukte vom Typ **8** und **9**.

2-[Buten-(3)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (8a): Schmp. 103° (Äther). UV: λ_{\max} 290, 280, 223 m μ (qualitativ). IR: Doppelbindung 900, 990/cm. NMR: Indol-NH 2.0 τ [1], arom. Protonen 2.4–3.1 [4], olefin. Protonen 3.8–5.2 [3], $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.52 [2].

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (226.3) Ber. C 79.61 H 8.02 N 12.38 Gef. C 80.31 H 8.04 N 12.32

2-[Penten-(3)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (8b): Schmp. 80°. UV: λ_{\max} 288, 280, 222 m μ (qualitativ). IR: NH 3470, Doppelbindung 910, 990/cm. NMR: Indol-NH 2.05 τ [1], arom. Protonen 2.5–3.1 [4], olefin. Protonen 4.4–4.7 [2], $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.5 [2], $=\text{CH}-\text{CH}_3$ 8.35 [3] (d, $J = 5.5$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (240.4) Ber. C 80.05 H 8.39 N 11.65 Gef. C 79.99 H 8.40 N 11.52

2-[2-Methyl-buten-(3)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (8c): Schmp. 86°. UV: λ_{\max} 289, 279, 223 m μ (qualitativ). IR: NH 3470, Doppelbindung 910, 990/cm. NMR: Indol-NH 2.3 τ [1], arom. Protonen 2.5–3.1 [4], olefin. Protonen 3.9–5.2 [3], $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.5 [2], $-\text{CH}-\text{CH}_3$ 8.96 [3] (d, $J = 6.5$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (240.16264) Gef. 240.16284 (Massenspektrum, Hochauflösung)

2-[Butadien-(2.3)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (9a): Schmp. 126°. UV: λ_{\max} 289, 290, 223 m μ (qualitativ). IR: Allen 1950/cm. NMR: Indol-NH 1.88 τ [1], arom. Protonen 2.5–3.1 [4], $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}=\text{C}-$ 4.6 [1], $-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 5.2–5.3 [2] (d, $J = 6.5$ Hz), $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.59 [2].

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (224.3) Ber. C 80.31 H 7.19 N 12.49 Gef. C 80.37 H 7.14 N 12.66

2-[Pentadien-(2.3)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (9b): Schmp. 92°. UV: λ_{\max} 288, 278, 222 m μ (qualitativ). IR: NH 3480, Allen 1960/cm. NMR: Indol-NH 2.05 τ [1], arom. Protonen 2.4–3.1 [4], Allenprotonen 4.6–5.1 [2], $-\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.83 [2] (dd, $J = 4$ u. 5 Hz), $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}-$ 8.30 [3] (dd, $J = 4.5$ u. 5.5 Hz), $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.5 [2].

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (238.3) Ber. C 80.62 H 7.61 N 11.75 Gef. C 80.14 H 7.78 N 11.17

2-[2-Methyl-butadien-(2.3)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (**9c**): Schmp. 147°. UV: λ_{\max} 289, 279, 224 m μ (qualitativ). IR: NH 3480, Allen 1960/cm. NMR: Indol-NH 2.15 τ [1], arom. Protonen 2.4–3.1 [4], Allenprotonen 5.30 [2] (q, $J = 3$ Hz), $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.45 [2], $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.90 [2], $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 8.20 [3] (t, $J = 3$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (238.3) Ber. C 80.62 H 7.61 N 11.75 Gef. C 80.31 H 7.49 N 11.89

Durch Hydrierung in Eisessig mit Platinkatalysator gewann man aus **8** und **9** die hydrierten Basen vom Typ **10**.

2-Butyl-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (**10a**): Schmp. 112°. UV: λ_{\max} 288, 278, 222 m μ (qualitativ). NMR: Indol-NH 1.72 τ [1], arom. Protonen 2.3–2.8 [4], $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.42 [2], $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$ 9.05 [3].

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (228.3) Ber. C 78.90 H 8.83 N 12.27 Gef. C 79.17 H 8.57 N 11.94

2-Pentyl-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (**10b**): Schmp. 118°. UV: λ_{\max} 290, 280, 222 m μ (qualitativ). NMR: Indol-NH 1.95 τ [1], arom. Protonen 2.5–3.0 [4], $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.57 [2], $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$ 9.08 [3].

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (242.4) Ber. C 79.28 H 9.15 N 11.56 Gef. C 79.56 H 9.15 N 11.47

2-[2-Methyl-butyl]-1.2.3.4-tetrahydro-norharman (**10c**): Schmp. 81°. UV: λ_{\max} 288, 279, 224 m μ (qualitativ). NMR: Indol-NH 2.3 τ [1], arom. Protonen 2.5–3.1 [4], $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 6.54 [2], CH_3- 9.1 [6].

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (242.17829) Gef. 242.17751

Darstellung von 10a auf unabhängigem Weg: Zu einer Lösung von 100 mg 3,4-Dihydro-norharman in 5 ccm Methanol gab man 0.3 ccm *n*-Butylbromid und erhitze 6 Stdn. auf dem Wasserbad, reduzierte sodann in 5 ccm Methanol mit 100 mg Natriumborant auf dem Wasserbad, goß nach 15 Min. in Natriumcarbonatlösung und extrahierte mehrfach mit Methylencchlorid. Den nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand kristallisierte man aus Aceton/Äther. Das auf diese Weise erhaltene Produkt erwies sich im IR-Spektrum und im dünn-schichtchromatographischen Verhalten als völlig identisch mit dem oben beschriebenen **10a**.

[258/67]