

Horst Böhme und Klaus-Peter Stöcker

Alkylierungs-, Acylierungs- und Reduktions-Versuche an 1-Cyan-1.2-dihydro- und -1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-Derivaten

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 15. Dezember 1971)

2-Benzoyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (**1**) kann über das mit Natriumhydrid in Dimethylformamid entstehende Carbanion **2** durch Einwirkung von Alkyl- oder Acylhalogeniden in 1-Stellung alkyliert (**3a–d**) oder acyliert (**3e–h**), durch Umsetzung mit Phenylsenföhl thioacyliert (**4**) oder mit Acrylnitril cyanäthylt (**5**) werden. 2-Methyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (**7a**) kann gleichfalls über das Carbanion **10a** in 1-Stellung zu **11a** methyliert werden und liefert mit Lithiumalanat die Aminomethylverbindung **8a**. — 2-Alkyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinoline (**16**) werden durch Lithiumalanat unter Eliminierung von Cyanwasserstoff zu 2-Alkyl-1.2-dihydro-isochinolin **19** reduziert. Aus 2 Mol **16a** entsteht mit Natriumhydrid in Dimethylformamid unter Abspaltung von 1 Mol Cyanwasserstoff ein Dimerisierungsprodukt, für das auf Grund des NMR-Spektrums die Konstitutionsformel **22** vorgeschlagen wird.

Alkylation, Acylation, and Reduction Reactions

in the 1-Cyano-1.2-dihydro- and -1.2.3.4-tetrahydroisoquinoline Series

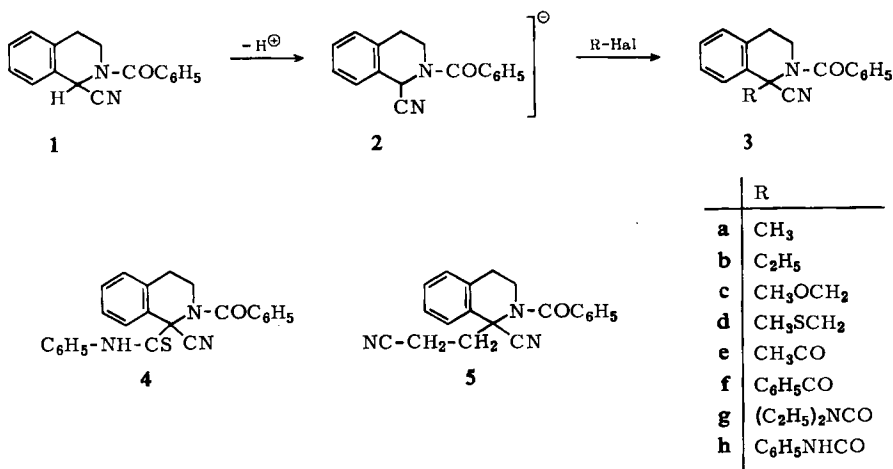
The anion **2**, generated from 2-benzoyl-1-cyano-1.2.3.4-tetrahydroisoquinoline (**1**) by treatment with sodium hydride in dimethylformamide, reacts with alkyl or acyl halides to form the corresponding 1-alkyl or 1-acyl derivatives (**3a–h**). Thioacylation and cyanethylation (\rightarrow **4**, **5**) also take place in the 1-position with phenyl isothiocyanate and acrylonitrile, respectively. By the same procedure the carbanion **10a** of 1-cyano-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisoquinoline (**7a**) can be methylated in the 1-position to yield **11a**. With lithium aluminium hydride **7a** forms the aminomethyl compound **8a**. — 2-Alkyl-1-cyano-1.2-dihydroisoquinolines (**16**) are reduced with lithium aluminium hydride to the 2-alkyl-1.2-dihydroisoquinolines **19** with elimination of hydrogen cyanide. Treatment of 2 moles of **16a** with sodium hydride in dimethylformamide results in the elimination of 1 mole of hydrogen cyanide and the formation of a dimerisation product, for which the constitution formula **22** is proposed on the basis of the n.m.r. spectra.

Die „Dihydro-Reissert-Verbindung“ 2-Benzoyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (**1**)¹⁾ reagierte ähnlich wie das entsprechende 2-Acetylderivat²⁾ mit Natriumhydrid in Dimethylformamid unter Bildung des Carbanions **2**, aus dem mit Methyl- oder Äthyljodid sowie mit α -halogenierten Äthern oder Thioäthern die Substitutionsprodukte **3a–d** entstanden. Analog bildete **2** mit Acyl- oder Carbamoylchloriden die

¹⁾ I. W. Elliott und J. O. Leflore, J. org. Chemistry **28**, 3181 (1963).

²⁾ H. Böhme und R. Schweitzer, Arch. Pharmaz. **303**, 225 (1970). Analog wurde in der Zwischenzeit auch 6.7-Dimethoxy-2-benzoyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Benzylhalogeniden alkyliert: M. Shamma und C. D. Jones, J. org. Chemistry **35**, 3119 (1970).

1-Acyl- bzw. 1-Carbamoyl-2-benzoyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoline **3e** – h und mit Phenylsenföl das Thiocarbamoylderivat **4**. Aus **1** und Acrylnitril entstand schließlich in Gegenwart von Triton B die 1-Cyanäthylverbindung **5**.



Die den *Reissert*-Verbindungen analogen *N*-Alkyl-Derivate der 1.2-Dihydro- und 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinoline **16** bzw. **7** sind durch Umsetzung der aus Isochinolin bzw. 3.4-Dihydro-isochinolin und Alkylhalogenid zugänglichen Quartärsalze **15** bzw. **6** mit Alkalicyanid in wäbr. Lösung zu gewinnen³⁾; auf diese Weise waren über die Quartärsalze **9** auch α, ω -Bis-[1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly(2)]-alkane (**12**) darzustellen.

In allen Fällen ließ sich die Struktur der Reaktionsprodukte NMR-spektroskopisch sichern. 2-Methyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin (**16a**) zeigt beispielsweise neben dem Multiplett der Phenylprotonen zwischen τ 2.7 und 3.1 und dem Singulett der Methylprotonen bei τ 7.10 für die Protonen in 3- und 4-Stellung ein AB-System mit Schwerpunkt bei τ 4.16; charakteristisch ist ferner, daß die Protonen in 3-Stellung mit dem in 1-Stellung (τ 4.79) eine long-range-Kopplung ($J = 1.0$ Hz) aufweisen^{4,5)}. Für die Struktur des 1.3-Bis-[1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly(2)]-propans (**12b**) kennzeichnend ist das Singulett der beiden äquivalenten C-1'-Protonen bei τ 5.13 und das Quadruplett bei 8.1 für die Protonen der mittleren Methylengruppe der Propanbrücke.

2-Methyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (**7a**) ließ sich mit Lithiumalanat zu dem auf anderem Wege⁶⁾ bereits dargestellten 2-Methyl-1-aminomethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (**8a**) reduzieren. Beim Versuch, aus 2-Methyl- oder 2-Äthyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin (**16a** bzw. **b**) mit Lithiumalanat die entsprechenden Aminomethylverbindungen des 1.2-Dihydro-isochinolins zu erhalten, entstanden hingegen unter Verlust des Nitrilrestes 2-Methyl- bzw. 2-Äthyl-1.2-dihydro-iso-

³⁾ Die Gewinnung von **7a** auf diesem Wege ist bekannt: *F. L. Pyman*, *J. chem. Soc.* [London] **95**, 1738 (1909).

⁴⁾ *S. R. Chhabra, J. R. Kershaw und B. C. Uff*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3199.

⁵⁾ *H. Böhme und R. Schweitzer*, *Chem. Ber.* **102**, 3606 (1969).

⁶⁾ *H. Rupe und W. Frey*, *Helv. chim. Acta* **22**, 673 (1939).

chinolin (**19a** bzw. **b**). Die Bindung der Nitrilgruppe am C-1 ist bei den 1,2-Dihydroisochinolinderivaten durch die Aromatisierungstendenz des Ringgerüsts stärker polarisiert, das Hydrid-Ion greift deshalb an der polaren Form **17** an, und man beobachtet keine Addition an der $C\equiv N$ -Bindung.

Die Methylverbindung **19a**, die bereits durch Reduktion von 2-Methylisochinoliniumjodid (**15a**) mit Lithiumalanat erhalten wurde⁷⁾, zeigt im NMR-Spektrum neben dem Multipllett der vier Phenylprotonen zwischen τ 3.2 und 3.7 und den zwei Singulett für die beiden 1-Protonen und die Methylprotonen bei τ 6.47 bzw. 8.08 ein AB-System um τ 4.87 für die beiden Protonen in 3- und 4-Stellung. Reduziert man **16a** mit Lithiumaluminiumdeuterid, so ist das Spektrum unverändert, abgesehen davon, daß die Intensität des Singulett bei τ 6.47 nur auf 1 Proton hinweist.

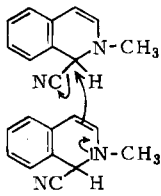
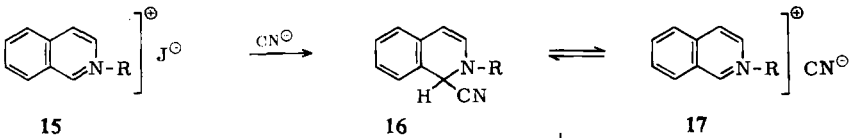
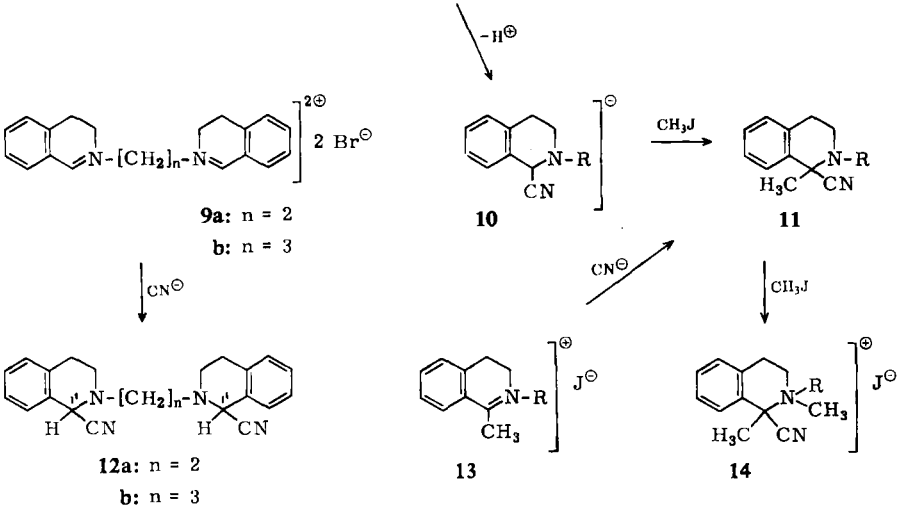
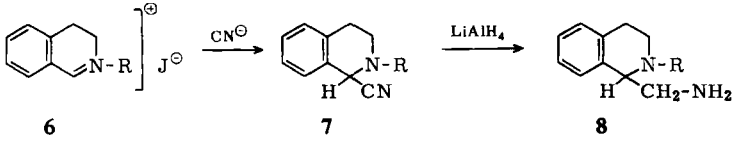
Um 2-Methyl-1-cyan-1,2-dihydroisochinolin (**16a**) in 1-Stellung zu alkylieren, versetzten wir die in Dimethylformamid gelöste Substanz mit Natriumhydrid. Dabei färbte sich das Gemisch unter schwacher Gasentwicklung gelb, was auf Carbanionenbildung hindeuten konnte. Fügte man anschließend Methyljodid hinzu, so wurden nach dem Aufarbeiten farblose, unter Zersetzung und Rotfärbung schmelzende Kristalle erhalten, die im IR die Nitrilbande bei 2225/cm erkennen ließen, deren NMR-Spektrum aber nicht das für 1,2-Dihydroisochinoline charakteristische AB-System der 3- und 4-Protonen aufwies. Die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes deutete auf die Bruttoformel $C_{21}H_{19}N_3$ hin, mit der auch der Molekülpeak im Massenspektrum sowie eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Einklang standen. Die gleiche Substanz erhielt man auch, wenn Äthyljodid anstelle von Methyljodid bei der Reaktion eingesetzt wurde oder wenn man nach Einwirkung des Natriumhydrids ohne Zugabe eines Alkylhalogenids aufarbeitete.

Im NMR-Spektrum der demnach aus 2 Mol **16a** unter Abspaltung von 1 Mol Cyanwasserstoff entstandenen Substanz erkennt man ein Multipllett für die acht Protonen der zwei jeweils zweifach substituierten Benzolkern zwischen τ 2.4 und 2.8 sowie Singulett für 2 Methylgruppen am Stickstoff bei τ 8.30 und 8.44. Im Bereich τ 6.2–7.2 finden sich drei Signalgruppen für fünf Protonen im Intensitätsverhältnis 2 : 1 : 2. Das mittlere davon ist nach dem 100-MHz-Spektrum ein Dublett; es dürfte sich um das Signal eines Methinprotons, das nur einem weiteren Proton benachbart ist, handeln.

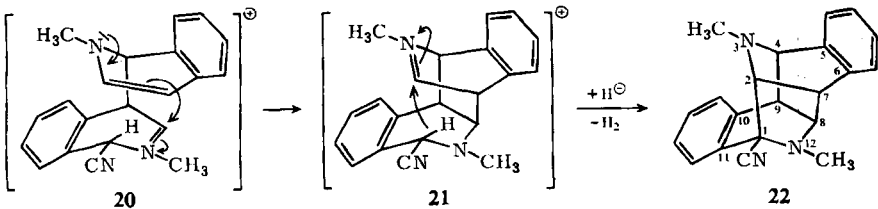
In Analogie zur Reaktion von **16a** mit Lithiumalanat sollte auch bei der unerwarteten Entstehung dieser Substanz in erster Phase ein Cyanid-Ion abgespalten werden. Das gebildete Isochinolinium-Ion **17a** und eine zweite Molekel **16a** könnten sich dann zu **20** verknüpfen, aus dem über **21** und dessen Deprotonierung mit Natriumhydrid **22** entstehen würde⁸⁾. Das NMR-Spektrum eines solchen Dibenzo-tetracyclo-[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,9}]dodecadiens sollte dem gefundenen entsprechen. Es liegen zwei nicht äquivalente *N*-Methylgruppen vor sowie acht arom. Protonen. Von den fünf Protonen an den Brückenkohlenstoffatomen sollten jeweils zwei (7- und 9-H sowie 2- und 8-H) eine annähernd gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Das Proton 4-H hingegen unterscheidet sich in seiner Lage zwischen Benzolkern und Aminstickstoff von allen anderen, so daß ihm — bedingt durch die Nachbarschaft des Protons 9-H — das im Spektrum gefundene Dublett um τ 6.5 zuzuschreiben wäre.

⁷⁾ H. Schmid und P. Karrer, Helv. chim. Acta **32**, 960 (1949).

⁸⁾ In ähnlicher Weise reagiert *N*-Methylisochinoliniumjodid mit Nitroalkanen in alkalischer Lösung: W. R. Schleigh, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 1405.



	R
a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	C ₆ H ₅ CH ₂



2-Methyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (**7a**) sollte, falls der für die Umsetzung von **16a** diskutierte Mechanismus zutrifft, in Übereinstimmung mit seinem Verhalten Lithiumalanat gegenüber auch mit Natriumhydrid anders reagieren, weil hier die Nitrilgruppe in 1-Stellung weniger polarisiert ist. Gab man Natriumhydrid zur Lösung von **7a** in Dimethylformamid, so war ebenfalls Gasentwicklung und Gelbfärbung zu beobachten. Die Tatsache, daß bei anschließender Zersetzung mit Deuteriumoxid NMR-spektroskopisch teilweise Deuterierung am C-1 nachzuweisen war, deutete auf die Bildung des Carbanions **10a** hin. Mit Butyllithium als Base in absol. Äther erhielt man so dagegen vollständig deuteriertes **7a**; sein NMR-Spektrum unterschied sich von dem der Ausgangssubstanz lediglich durch das Fehlen des Singulett für das 1-Proton bei τ 5.3. Auch mit Methyljodid ließ sich das Carbanion **10a** umsetzen; man erhielt **11a** als gelbes, wenig beständiges Öl, das destillativ nicht zu reinigen war, aber mit einer zweiten Molekel Methyljodid das kristalline Quartärsalz **14a** lieferte. **11a** war andererseits auch durch Umsetzung von 1.2-Dimethyl-3.4-dihydro-isochinoliniumjodid (**13a**) mit Kaliumcyanid in wäßriger Lösung zugänglich.

Das NMR-Spektrum (D₂O) von **14a** wies neben dem Multipllett der arom. Protonen (τ 2.0–2.5) ein Singulett für die 1-Methylgruppe (τ 7.63) und zwei weitere für die beiden *N*-Methylgruppen (τ 6.42 bzw. 6.47) auf. Von den Signalen des A₂B₂-Systems der 3- und 4-Protonen ist nur der Teil zwischen τ 5.75 und 5.90 zu erkennen, die übrigen sind durch die Singulett der *N*-CH₃-Protonen überdeckt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst AG* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, den *Farbenfabriken Bayer AG* für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

1-Methyl-2-benzoyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (3a): Zu 5.2 g *1-Cyan-2-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (1)*¹⁾ in 80 ccm absol. Dimethylformamid (DMF) gab man unter Rühren und Eiskühlung 1.0 g einer 50proz. Suspension von *Natriumhydrid* in Paraffin, wobei sich das Gemisch unter lebhafter Gasentwicklung tiefrot färbte⁹⁾. Nach etwa 30 Min. war die Umsetzung beendet, und man versetzte unter Rühren mit 4.2 g *Methyljodid* in wenig DMF, wobei Entfärbung eintrat. Man rührte noch einige Zeit bei Raumtemp., gab dann in Eiswasser und saugte die ausgeschiedenen Kristalle ab. Schmp. 162–163° (aus Äthanol), Ausb. 4.2 g (77%).

C₁₈H₁₆N₂O (276.3) Ber. C 78.23 H 5.84 N 10.14 Gef. C 78.13 H 5.74 N 10.05

Analog wurden die in der Tab. aufgeführten Verbindungen **3b–h** und **4** gewonnen. Schieden sich beim Verdünnen der Reaktionsgemische mit Eiswasser keine festen Verbindungen ab, so wurde mit Äther extrahiert, der Auszug getrocknet und der beim Einengen hinterbleibende Rückstand zur Kristallisation gebracht.

1-[2-Cyan-äthyl]-2-benzoyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (5): Zu 5.2 g **1** in 50 ccm absol. Benzol gab man 2 ccm *Triton-B*-Lösung und tropfte anschließend unter Rühren 2.1 g *Acrylnitril* hinzu. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rühren und Rückfluß wurde abgekühlt, mit

⁹⁾ Zur Überführung von *Reissert*-Verbindungen in die Anionen wurde diese Methode von *F. D. Popp* und *J. M. Wefer*, *Chem. Commun.* 1966, 207, vorgeschlagen.

Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der analog 3a bzw. 16a dargestellten Dihydro- und Tetrahydroisochinoline

	Schmp.	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysc C H N S
3b	137—139° (Äthanol)	98	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O (290.4)	Ber. 78.59 6.25 9.65 Gef. 78.27 6.43 9.78
3c	110—112° (Äthanol)	41	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ (306.4)	Ber. 74.49 5.92 9.15 Gef. 74.48 6.07 9.24
3d	90—91° (Äthanol/Äther)	41	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ OS (322.4)	Ber. 70.79 5.63 8.69 9.95 Gef. 70.91 5.80 8.43 10.12
3e	204—206° (Äthanol)	50	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ (304.3)	Ber. 74.98 5.30 9.21 Gef. 74.83 5.24 9.10
3f	218° (Dioxan)	48	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (366.4)	Ber. 78.67 4.95 7.65 Gef. 78.65 4.88 7.53
3g	209° (Äthanol)	35	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₂ (361.4)	Ber. 73.10 6.41 11.63 Gef. 73.01 6.21 11.39
3h	186° (Äthanol)	26	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ (381.4)	Ber. 75.57 5.02 11.02 Gef. 75.49 4.97 10.98
4	153—155° (Dimethylsulfoxid/Äthanol)	73	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ OS (397.4)	Ber. 72.53 4.82 10.57 8.07 Gef. 72.65 4.65 10.49 8.15
16b	53° (Äthanol)	58	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ (184.2)	Ber. 78.23 6.57 15.21 Gef. 78.41 6.16 14.87
6b	158—159° (Äthanol)	60	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ J (287.1)	Ber. 46.01 4.92 4.88 Gef. 46.05 4.85 4.71
7b	51—52° (Äthanol)	50	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ (186.3)	Ber. 77.38 7.58 15.04 Gef. 77.08 7.48 15.12
7c	82° (Äthanol)	35	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ (248.3)	Ber. 82.22 6.50 11.28 Gef. 82.25 6.23 11.46
9a	236—237° (Äthanol)	70	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ Br ₂ (450.2)	Ber. 53.35 4.93 6.22 Gef. 53.05 4.72 6.35
12a	200° (Äthanol/Chloroform)	60	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ (342.4)	Ber. 77.16 6.48 16.36 Gef. 77.04 6.56 16.88
9b	145° (Äthanol/Äther)	75	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ Br ₂ (464.3)	Ber. 54.32 5.21 6.03 Gef. 54.56 5.23 5.89
12b	172° (Äthanol)	58	C ₂₃ H ₂₄ N ₄ (356.5)	Ber. 77.49 6.79 15.72 Gef. 77.66 7.13 15.78

Eiswasser versetzt, mit 2*n* HCl neutralisiert und getrennt. Die organ. Phase wurde getrocknet und i. Vak. eingengt. Schmp. 136° (aus Äthanol/Äther), Ausb. 0.5 g (6%).

C₂₀H₁₇N₃O (315.4) Ber. C 76.17 H 5.43 N 13.33 Gef. C 75.93 H 5.50 N 13.65

2-Methyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin (16a): Zu 12.9 g *Isochinolin* in 100 ccm Benzol tropfte man unter Rühren 21.3 g *Methyljodid* und erhitze anschließend noch 30 Min. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde das ausgeschiedene *Quartärsalz 15a* abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet, in 150 ccm Wasser gelöst und unter Rühren und Eiskühlung mit 13 g *Kaliumcyanid* in 20 ccm Wasser versetzt, wobei sich bald Kristalle abzuscheiden begannen. Nach 2–3 Stdn. wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Schmp. 92° (aus Äthanol), Ausb. 5.6 g (33%).

C₁₁H₁₀N₂ (170.2) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46 Gef. C 77.79 H 6.09 N 16.48

Analog wurden die in der Tab. aufgeführten Verbindungen **16b**, **6b**, **7b**, **c**, **9a**, **b** und **12a**, **b** gewonnen.

2-Methyl-1-aminomethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (8a): Zur Suspension von 1.3 g *Lithiumalanat* in 100 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren 3.4 g **2-Methyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (7a)**³⁾ so langsam, daß der Äther höchstens schwach siedete. Anschließend wurde noch 1–2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann vorsichtig unter Eiskühlung hydrolysiert, getrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Sdp.₁₃ 141°, Ausb. 2.3 g (66%) *Dihydrochlorid*, Zers.-P. 248–250° (aus Äthanol)⁶⁾.

C₁₁H₁₈N₂]Cl₂ (249.2) Ber. C 53.02 H 7.29 N 11.24 Gef. C 52.85 H 7.26 N 11.11

Analog wurde ausgehend von **16a** bzw. **16b** *2-Methyl-* bzw. *2-Äthyl-1.2-dihydro-isochinolin (19a)*, Sdp.₁₄ 128–129°, Ausb. 87% bzw. **19b**, Sdp.₁₂ 134°, Ausb. 82%) gewonnen.

***N,N'*-Dimethyl-1-cyan-3.12-diaza-dibenzo[e,j]tetracyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,9}]dodecadien-(5.10) (22):** Zur Lösung von 4.4 g **16a** in 150 ccm DMF gab man unter Rühren und Eiskühlung 1.4 g einer 50proz. Suspension von *Natriumhydrid* in Paraffin und ließ etwa 30 Min. reagieren. Beim anschließenden Erwärmen auf 50° färbte sich das zunächst gelbe Reaktionsgemisch dunkel. Man gab in Eiswasser, extrahierte mit Äther, trocknete und engte i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben. Farblose Nadeln vom Zers.-P. 164° (aus Äthanol), Ausb. 1.4 g (35%).

C₂₁H₁₉N₃ (313.4) Ber. C 80.48 H 6.11 N 13.41

Gef. C 80.21 H 6.14 N 13.56

Mol.-Gew. 313 (Massenspektrum), 348 (osmometr. in Dioxan bei 60°)

1.2.2-Trimethyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumjodid (14a)

a) Zu 1.7 g **7a**³⁾ in 150 ccm absol. Äther gab man unter Rühren bei –30° die äquiv. Menge *Butyllithium* in Hexan, wobei sich das Gemisch gelb färbte und ein Niederschlag entstand. Unter Rühren ließ man auf Raumtemp. kommen und versetzte mit 1.5 g *Methyljodid*. Nach 3 Stdn. wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand bestand nach dem NMR-Spektrum aus 1/3 Ausgangsprodukt **7a** und 2/3 **1.2-Dimethyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (11a)**, er war wenig beständig und nicht unzersetzt destillierbar.

b) Aus 43.5 g **1-Methyl-3.4-dihydro-isochinolin**¹⁰⁾ und 45 g *Methyljodid* in 30 ccm Äthanol wurde zunächst das *Quartärsalz 13a* dargestellt. Schmp. 195–196° (aus Äthanol), Ausb. 57 g (65%).

C₁₁H₁₄N₂J (287.1) Ber. C 46.02 H 4.92 N 4.88 Gef. C 46.05 H 4.83 N 4.67

¹⁰⁾ A. Bischler und B. Napieralski, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1903 (1893).

Zu 43 g **13a** in 60 ccm Wasser wurden unter Rühren 13.0 g *Kaliumcyanid* in 40 ccm Wasser getropft. Nach Verdünnen mit 250 ccm Wasser wurde ausgeäthert, der Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der gelbe Rückstand, 18.2 g (65%) **11a**, ließ sich nicht unzersetzt destillieren und färbte sich an der Luft rot; seine Reinheit war NMR-spektroskopisch kontrollierbar.

2.0 g **11a** in 10 ccm Äthanol wurden nach Zugabe von 1.7 g *Methyljodid* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Im Kühlschrank schieden sich 1.5 g (42%) **14a** als farblose Kristalle vom Zers.-P. 159° (aus Äthanol) ab.

$C_{13}H_{17}N_2$]J (328.2) Ber. C 47.58 H 5.22 N 8.54 Gef. C 47.85 H 5.30 N 8.54

[483/71]