

Überführung von 1-Benzylisochinolinen in Berbinium-Salze

**7. Mitt.: Synthesen spektroskopisch interessanter Dibenzo-  
chinolizinium-Salze**

Synthesis of Spectroscopic Interesting Dibenzoquinolizinium-Salts

W. WIEGREBE, D. SASSE, H. REINHART und L. FABER

## Überführung von 1-Benzylisochinolin in Berbinium-Salze

## 7. Mitt.: Synthesen spektroskopisch interessanter Dibenzochinolinizinium-Salze \*

## Synthesis of Spectroscopic Interesting Dibenzoquinolizinium-Salts

W. WIEGREBE, D. SASSE, H. REINHART und L. FABER

Institut für Pharmazeutische Technologie der Technischen Universität Braunschweig

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. HARTMANN, Braunschweig, zum 75. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 25 b, 1408—1412 [1970]; eingegangen am 14. Juli 1970)

The syntheses of the dibenzoquinolizinium-salts **3**, **13**, **16**, **20** and **25** which are of spectroscopic interest are described. Their electronic excitation spectra will be published later by PERKAMPUS and coworkers in this journal.

Das spasmolytisch wirksame Benzylisochinolin-Alkaloid Papaverin (**1**) läßt sich in einer analytisch wichtigen Reaktion<sup>1</sup> mit Sulfoessigsäure zum 2.3.10.11-Tetramethoxy-8-methyl-dibenzo[a, g]-chinolinizinium-Ion, dem sog. „Coralyn“ (**2**) umsetzen<sup>2</sup>.

PERKAMPUS und Mitarb. haben die Elektronenanregung von uns hergestellter Dibenzochinolinizinium-Salze untersucht und werden zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Zeitschrift darüber berichten. In der vorliegenden Veröffentlichung werden u. a. die Synthesen dieser Dibenzochinolinizinium-Salze beschrieben, sofern es sich um vorher nicht bekannte Verbindungen handelt. PERKAMPUS et al. waren an Dibenzo[a, g]-chinolinizinium-Salzen interessiert, die möglichst wenig Methoxylgruppen trugen; außerdem sollte die Methylsubstitution des Ringsystems variiert werden.

*A. 11-Methoxy- bzw. 3.11-Dimethoxy-8-methyl-dibenzo[a, g]-chinolinizinium-Perchlorat (3 bzw. 13)*

11-Methoxy-8-methyl-dibenzo[a, g]-chinolinizinium-Perchlorat (**3**) wird, ausgehend von 3-Methoxyphenyllessigsäurechlorid (**4**) und  $\beta$ -Phenyläthylamin (**5**) über die Zwischenprodukte *N*-( $\beta$ -Phenyläthyl)-3-methoxyphenylacetamid (**6**), 1-(3-Methoxy-

benzyl)-3.4-dihydroisochinolin (**7**) und 1-(3-Methoxybenzyl)-isochinolin (**8**) hergestellt.

Durch Umsetzung von **4** mit  $\beta$ -(3-Methoxyphenyl)-äthylamin (**9**) zum *N*-( $\beta$ -3-Methoxyphenyl-äthyl)-3-methoxyphenylacetamid (**10**), Cyclisierung zu 1-(3-Methoxybenzyl)-6-methoxy-3.4-dihydroisochinolin (**11**), Dehydrierung zu 1-(3-Methoxybenzyl)-6-methoxyisochinolin (**12**) und dessen Reaktion mit Sulfoessigsäure entsteht 3.11-Dimethoxy-8-methyl-dibenzo[a, g]-chinolinizinium-Perchlorat (**13**).

Die Synthese eines nicht-methoxylierten Dibenzochinolinizinium-Salzes gelang uns auf diese Weise bisher nicht, da offenbar die Elektronendichte in Position 6' des zugehörigen 1-Benzylisochinolins (s. Abb. 1) für die Acylierung zu gering ist.

**3** wurde mit Zink/Säure zu **14** reduziert und als *N*-Methyljodid **15** kristallisiert (Abb. 2).

*B. 6-Methyl- bzw. 13-Methyl-2.3.10.11-tetramethoxy-dibenzo[a, g]-chinolinizinium-Perchlorat (16 bzw. 20).*

Papaverin (**1**) läßt sich ohne Schwierigkeiten zum „Coralyn“ (**2**) umsetzen<sup>2</sup>. HALPAAP<sup>3</sup> konnte dagegen aus dem papaverinähnlichen 1-(3.4-Methylenedioxybenzyl)-3-methyl-6.7-methylenedioxyisochinolin kein Dibenzochinolinizinium-Salz gewinnen. Er führt das auf sterische Hinderung zurück, bedingt

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. WOLFGANG WIEGREBE, D-6000 Frankfurt/Main, Pharmazeutisches Institut, Georg-Voigt-Str. 14.

\* Teil eines Vortrages W. WIEGREBE, Würzburg, Oktober 1967; vgl. Dtsch. Apotheker-Ztg. **107**, 1409 [1967]. — 6. Mitt.: W. WIEGREBE, U. KRÜGER u. L. FABER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **301**, 50 [1968].

<sup>1</sup> W. AWE, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **77**, 157 [1936].

<sup>2</sup> W. SCHNEIDER u. K. SCHROETER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1459 [1920].

<sup>3</sup> H. HALPAAP, Dissertation, Braunschweig 1950, S. 20.

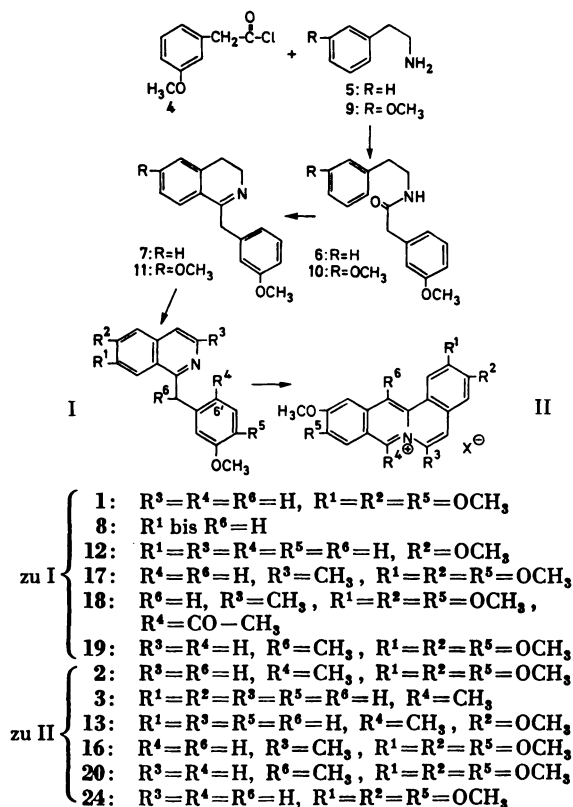


Abb. 1.

durch die Methylgruppe an C-3. Daß tatsächlich diese Methylgruppe den Ringschluß verhindert, konnten POHL und WIEGREBE<sup>4</sup> durch Umsetzung des 3-Methylpapaverins (17)<sup>5</sup> zu 6'-Acetyl-3-methylpapaverin (18) nachweisen, aus dem ebenfalls kein Dibenzo[a, g]-chinolizinium-Salz entsteht. Es blieb zu prüfen, ob die von HALPAAP<sup>3</sup> angegebene Begründung „sterische Hinderung“ zutrifft. Sterische Hinderung kann präzisiert werden als zu starke Gruppenshäufung im Übergangszustand, die sich bei Ersatz der Acetyl- durch die Formyl-Gruppe reduzieren lassen sollte. Es gelang uns, 17 nach VILSMEIER zum 6-Methyl-2.3.10.11-Tetramethoxy-dibenzo[a, g]-chinolizinium-Ion (16) umzusetzen (Abb. 1). Dieses Experiment spricht dafür, daß

<sup>4</sup> L. POHL u. W. WIEGREBE, Z. Naturforsch. **20b**, 1032 [1965].

<sup>5</sup> DRP 550 122, Klasse 12 p. Gruppe 1 (Inhaber: E. Merck, Darmstadt); ref.: C. 1931, II, 1196.

<sup>6</sup> E. SPÄTH u. N. POLGAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2787 [1926].

<sup>7</sup> P. MATHIEU u. J. GARDENT, C. R. heb. Séances Acad. Sci., Ser. C **270**, 835 [1970].

<sup>8</sup> H. HALPAAP, Dissertation S. 46.

auch dieser Teil der HALPAAPschen These richtig ist.

Der Ringschluß durch Formylierung nach VILSMEIER führt vom 9-Methylpapaverin (19)<sup>6</sup> zum 13-Methyl-2.3.10.11-tetramethoxy-dibenzo[a, g]-chinolizinium-Ion (20), das in der Zwischenzeit auch von MATHIEU und GARDENT<sup>7</sup> beschrieben wurde.

### C. Dehydrierung eines 5.6-Dihydro-dibenzo[a, g]-chinolizinium-Salzes

HALPAAP<sup>8</sup> und HERTEL<sup>9</sup> erhielten bei ihren Versuchen, Berbine — z. B. Coralydin (21) (s. Abb. 2) — mit damals gebräuchlichen Dehydrierungsmitteln (u. a. S, J, Hg(II)-acetat, Pd) umzusetzen, im wesentlichen tetra-dehydrierte Produkte,

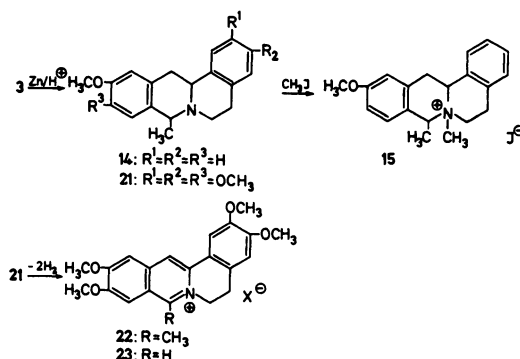


Abb. 2.

z. B. das 5.6-Dihydro-2.3.10.11-tetramethoxy-8-methyl-dibenzo[a, g]-chinolizinium-Ion (22).

Die Autoren beobachteten gelegentlich eine coralyntartige Fluoreszenz in den Dehydrierungsansätzen und schlossen daraus auf Spuren des hexa-dehydrierten 2. Setzen die genannten Autoren Berberin ein, so wurde es nicht dehydriert.

Legt man die von JACKMAN und THOMPSON<sup>10</sup> entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus der Dehydrierung mit 1.2.3.4-Tetrachlor-o-benzoquinon<sup>11</sup> zugrunde, so sollte 5.6-Dihydro-2.3.10.11-tetramethoxy-dibenzo[a, g]-chinolizinium<sup>12</sup>-Perchlorat (23) ein gutes Edukt für eine derartige Dehy-

<sup>9</sup> O. HERTEL, Dissertation, Braunschweig 1953, S. 5 ff.

<sup>10</sup> L. M. JACKMAN u. D. T. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4794.

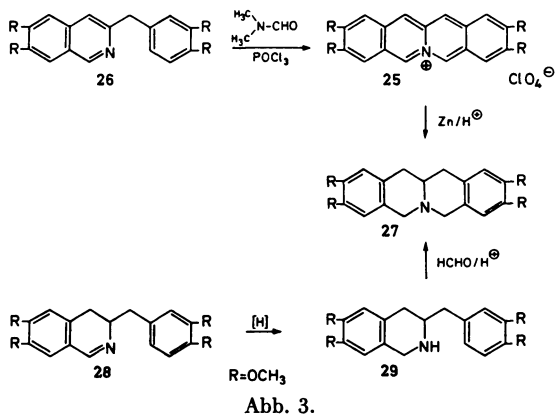
<sup>11</sup> C. L. JACKSON u. R. D. MAC LAURIN, Amer. chem. J. **37**, 7 [1907].

<sup>12</sup> A. PICTET u. T. Q. CHOU, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 372 [1916].

drierung sein. Tatsächlich entstand aus dieser Substanz bei der Dehydrierung das gesuchte Nor-„Coralyn“ (24), das im UV- und IR-Spektrum mit authentischem Material<sup>13</sup> identisch war.

#### D. Synthese des 2.3.9.10-Tetramethoxy-dibenzo[b,g]-chinolizinium-Ions

In der 5. Mitt. dieser Reihe<sup>14</sup> berichteten wir über die Synthese des 3-Veratryl-6.7-dimethoxy-isochinolins (26), eines Papaverin-Isomeren, und dessen Umsetzung mit Sulfoessigsäure zum 2.3.9.10-Tetramethoxy-5-methyl-dibenzo[b, g]-chinolizinium-Ion. Bei der Reaktion von 26 mit Dimethylformamid/Phosphoroxidtrichlorid entsteht ein 2.3.9.10-Tetramethoxy-dibenzo[b, g]-chinolizinium-Salz, das als Perchlorat 25 isoliert wurde. 25 ließ sich zu 27 reduzieren, dessen Konstitution durch unabhängige Synthese aus 3-Veratryl-3.4-dihydro-6.7-dimethoxy-isochinolin (28)<sup>15</sup> auf dem in Abb. 3 gezeigten Weg gesichert wurde.



### Beschreibung der Versuche

#### A<sub>1</sub>. 11-Methoxy-8-methyl-dibenzo[a, g]-chinolizinium-Perchlorat (3)

##### 3-Methoxy-phenylessigsäurechlorid (4)

11 g 3-Methoxy-phenylessigsäure<sup>16</sup> wurden unter Umschwenken mit 9 g Thionylchlorid versetzt. Die Lösung wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 20 ml abs. Benzol versetzt und dieses wiederum i. Vak. abdestilliert. 4 siedet bei 136°, 17 Torr. Ausbeute 11 g, entspr. 90% d. Theorie.

#### (N-β-Phenyläthyl)-3-methoxyphenylacetamid (6)

11 g 4 wurden in 40 ml abs. Äther aufgenommen und zu einer Mischung von 6,5 g β-Phenyläthylamin (5) und 150 ml 10-proz. KOH unter Rühren getropft. Danach wurde 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Der Ansatz wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit N HCl (zur Entfernung nicht umgesetzten Amins), mit 5-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und zum Schluß mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther i. Vak. abdestilliert. Als Rückstand blieb ein helles Öl, das in der Kälte kristallisierte. 6 wurde aus Essigsäureäthylester umkristallisiert. Ausbeute 10,3 g, entspr. 71% d. Th., Schmp. 71°.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (269,4)

Ber. C 75,81 H 7,11,  
Gef. C 75,82 H 7,06.

#### 1-(3-Methoxybenzyl)-isochinolin (8)

3,5 g 6 wurden in 25 ml abs. Benzol gelöst, mit 10,5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzt, 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde unter Außeneiskühlung mit Eis versetzt und der wäßrige Teil vom Benzol getrennt. Aus der wäßrigen Phase wurde unter Einleiten von N<sub>2</sub> die 3.4-Dihydroisochinolin-Base 7 mit 10-proz. Ammoniak gefällt und in Äther aufgenommen. Der Äther wurde getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das sofort in 15 ml Tetralin aufgenommen, mit 0,3 g Palladiummohr versetzt und 5 Stdn. im Metallbad von 210–215° (Badtemperatur) erhitzt wurde.

Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt, vom Pd abfiltriert und mit N HCl extrahiert. Die saure Lösung wurde mit 10-proz. Ammoniak alkalisiert und die Base mit Äther ausgeschüttelt. Laut Dünnschichtchromatogramm (Fließmittel: Benzol/Aceton/Methanol 6/2/2; Detektion: Dragendorffs Reagenz, Schichtmaterial: Kieselgel GF<sub>254</sub>) waren einige nicht basische Substanzen neben der Base 8 entstanden. Aus diesem Grund wurde die ätherische Lösung zur Reinigung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (standardisiert nach Brockmann) gegeben. Der Äther wurde i. Vak. abgezogen, zurück blieb ein helles Öl, das in wenigen ml Äther aufgenommen und in der Wärme zu einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung getropft wurde. Die entstehende Trübung wurde durch Methanol beseitigt. 8-Oxalat kristallisierte in der Kälte. Ausbeute 2,2 g, entspr. 41% d. Theorie.

(C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NO)<sup>⊕</sup> · (C<sub>2</sub>HO<sub>4</sub>)<sup>⊖</sup> · 2 CH<sub>3</sub>OH (403,4)

Ber. C 62,53 H 6,25,  
Gef. C 62,53 H 6,18.

<sup>13</sup> C. K. BRADSHAW u. N. L. DUTTA, J. org. Chemistry 26, 2231 [1961].

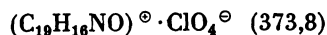
<sup>14</sup> W. WIEGREBE, D. SASSE u. E. ROESEL, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 301, 33 [1968].

<sup>15</sup> S. SUGASAWA, K. KAKEMI u. H. KAZUMI, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 782 [1940].

<sup>16</sup> R. PSCHORR, Liebigs Ann. Chem. 391, 43 [1912].

*Umsetzung von 8 zu 11-Methoxy-8-methyl-dibenzo[a,g]-chinolizinium-Perchlorat (3)*

0,8 ml konz. Schwefelsäure und 4 ml Acetanhydrid wurden auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis Sulfationen nicht mehr nachzuweisen waren. Mit dieser Sulfoessigsäure wurde 1 g 8-Oxalat 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Überschüssige Säure wurde in der rotbraunen Lösung durch Methanol verestert. Die Reaktionslösung wurde in der Wärme zu einer methanolischen Natriumperchlorat-Lösung getropft. Es bildeten sich gelbe Nadeln, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Ausbeute 0,8 g, entspr. 86% d. Th., Schmp. 309–312°.



Ber. C 61,05 H 4,32,  
Gef. C 61,20 H 5,14.

Wegen der Abweichung im Wasserstoff-Wert wurde 3 in seiner Konstitution anhand des Reduktionsproduktes 14 bzw. 15 gesichert.

*Reduktion von 3 zu 14*

0,2 g 3-Perchlorat wurden in einer Mischung aus 12 ml 5-proz. Schwefelsäure, 1 ml Ameisensäure und 6 ml Eisessig mit Zinkstab versetzt und 13 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die entfärbte Lösung wurde heiß vom Zink abfiltriert, das Zink mehrmals mit verdünnter Essigsäure ausgekocht. Die vereinigten sauren Lösungen wurden mit 10-proz. Ammoniak alkalisiert, die Base mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielten wir ein helles Öl. Versuche, die Base als solche oder als Salze zu kristallisieren, mißlangen.

*Umsetzung von 14 zu 15*

14 wurde in 3 ml Äther/Aceton 1 : 1 aufgenommen und mit 0,2 ml Methyljodid versetzt. Die Lösung wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte 15, es wurde aus Äther/Aceton 1 : 1 umkristallisiert. 15 sintert ab 214° und ist bei 246° geschmolzen.



Ber. C 57,02 H 5,74,  
Gef. C 57,01 H 5,80.

*A<sub>2</sub>. 3.11-Dimethoxy-8-methyl-dibenzo[a,g]-chinolizinium-Perchlorat (13)**(β-3-Methoxyphenyl)-äthylamin (9)*

9 wurde abweichend von der in der Literatur<sup>17</sup> angegebenen Vorschrift folgendermaßen hergestellt: 3,1 g 3-Methoxybenzylcyanid<sup>16</sup> wurden in 25 ml abs. Äther aufgenommen und zu einer Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 90 ml abs. Äther unter Rühren getropft. Anschließend wurde 3 Stdn. auf dem Wasser-

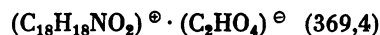
bad unter Rühren erhitzt. Unter Eiskühlung wurde überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zerstört, die ätherische Lösung wurde abgegossen und der Rückstand 2-mal mit 20 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit N HCl ausgeschüttelt, die saure Lösung wurde mit N NaOH alkalisiert und das Amin in Äther aufgenommen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abgezogen. Der Rückstand, ein gelbes Öl, wurde in wenig abs. Äther aufgenommen und mit HCl-Gas gesättigt. Der Niederschlag wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 2,8 g, entspr. 70% d. Theorie. Schmp. 145°, Lit.-Schmp.<sup>17</sup>: 145–146°.

*N-(β-3-Methoxyphenyl-äthyl)-3-methoxyphenylacetamid (10)<sup>18</sup>*

2,5 g 9 wurden in 40 ml abs. Benzol gelöst und mit 5 g getrocknetem Natriumcarbonat versetzt. Zu diesem Ansatz wurde die Lösung von 2 g 4 in 10 ml abs. Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. bei Zimmertemperatur und 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Nach dem Abkühlen wurde vom anorganischen Niederschlag abfiltriert, dieser mehrmals mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzollösungen wurden mit 5-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, mit 2 N HCl und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Benzol abgezogen und der Rückstand – ein dunkelbraunes Öl – im Kugelrohr destilliert. Sdp.<sub>2 Torr</sub> 70–80° (Luftbadtemperatur); Ausbeute 3,5 g, entspr. 70% d. Theorie.

*1-(3-Methoxybenzyl)-6-methoxy-isochinolin (12)*

2,5 g 10 wurden in 15 ml abs. Benzol gelöst, mit 4 g POCl<sub>3</sub> versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges POCl<sub>3</sub> wurde mit Benzol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in heißem Wasser aufgenommen und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde, wie bei der Herstellung von 7 bzw. 8 beschrieben, auf 11 hin aufgearbeitet. Das nach der Pd-Dehydrierung von 11 anfallende 1-(3-Methoxybenzyl)-6-methoxy-isochinolin (12) wurde in abs. Äther aufgenommen und als Oxalat kristallisiert, das aus Äther/Methanol 9 : 1 umkristallisiert wurde. Die Substanz sintert bei 125° und ist bei 136° geschmolzen. Ausbeute 2 g, entspr. 69% d. Theorie.



Ber. C 65,03 H 5,18,  
Gef. C 65,00 H 5,20.

*Umsetzung von 12 zu 13*

0,5 g 12-Oxalat wurden mit 2,4 ml Sulfoessigsäure (s. o.) wie bei 3 beschrieben umgesetzt. 13-Perchlorat kristallisiert aus Methanol in kleinen, gelben Nadeln. Schmp. 305–306°; Ausbeute 0,42 g, entspr. 78% d. Theorie.

<sup>17</sup> L. HELFER, *Helv. chim. Acta* 7, 948 [1924].

<sup>18</sup> Vgl. S. N. CHAKRAVARTI, R. D. HAWORTH u. W. H. PERKIN, JR., *J. chem. Soc.* [London] 1927, 2270.

$(C_{20}H_{18}NO_2)^{\oplus} \cdot ClO_4^{\ominus}$  (403,8)  
 Ber. C 59,49 H 4,49,  
 Gef. C 59,38 H 4,46.

B<sub>1</sub>. 6-Methyl-2.3.10.11-tetramethoxy-  
 dibenzo[a, g]-chinolizinium-Perchlorat  
 (16)

150 mg 3-Methylpapaverin (17) wurden in 2 ml abs. Benzol gelöst und mit 10 Tropfen Formylierungskomplex, der 1 Stde. zuvor aus 3,0 g POCl<sub>3</sub> und 1,5 g Dimethylformamid unter Eiskühlung bereitet wurde, versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, es schied sich ein gelber Niederschlag ab. Überschüssiger Komplex wurde mit einigen Tropfen Wasser zerstört, das Benzol i. Vak. abgesaugt, der Rückstand in wenig Methanol suspendiert, ebenfalls abgesaugt und mit eiskaltem Methanol nachgewaschen. Zur Reinigung wurde in das Perchlorat überführt und aus wäßrigem Methanol umkristallisiert. Die Substanz schmilzt nicht unter 300°.

$(C_{22}H_{22}NO_4)^{\oplus} \cdot ClO_4^{\ominus} \cdot H_2O$  (481,9)  
 Ber. C 54,96 H 5,02,  
 Gef. C 54,83 H 4,90.

B<sub>2</sub>. 13-Methyl-2.3.10.11-tetramethoxy-  
 dibenzo[a, g]-chinolizinium-Perchlorat  
 (20)

500 mg 9-Methylpapaverin (19) wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Mischung aus 200 mg Dimethylformamid und 3 ml Benzol gelöst und unter Kühlung mit 0,4 g Formylierungskomplex (s. o.) tropfenweise versetzt. Anschließend wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurden gelbe Kristalle (70 mg) abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Aus den Mutterlaugen kristallisierte das gleiche Produkt, das aber lt. Dünnschichtchromatogramm Ausgangsmaterial enthielt. Das dünnschichtchromatographisch reine Produkt wurde in 20 ml heißem Methanol gelöst und durch Zugabe von 30 ml heiß gesättigter methanolischer Natriumperchloratlösung gefällt. Das dreimal aus Methanol umkristallisierte Perchlorat 20 verkohlte ab 320°, ohne zu schmelzen.

$(C_{22}H_{22}NO_4)^{\oplus} \cdot ClO_4^{\ominus}$  (463,9)  
 Ber. C 56,95 H 4,78,  
 Gef. C 56,77 H 4,90.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. H. INHOFFEN danken wir verbindlich für die Förderung dieser Arbeit, der Fa. E. Merck A.G., Darmstadt, sind wir für Chemika-

C. Dehydrierung des 5.6-Dihydro-  
 2.3.10.11-tetramethoxy-dibenzo[a, g]-  
 chinolizinium-Perchlorates 23 zu 24

0,1 g 23 wurde in 15 ml Eisessig und 1 ml Wasser gelöst, mit 0,250 g sublimiertem Tetrachlor-*o*-benzochinon<sup>11</sup> versetzt und 5 Stdn. auf dem Drahtnetz gekocht. Beim Erkalten kristallisierte 24<sup>13</sup> in feinen gelben Nadeln, die mehrmals aus Methanol umkristallisiert wurden.

D. 2.3.9.10-Tetramethoxy-dibenzo[b, g]-  
 chinolizinium-Perchlorat (25)

Zu 0,5 g 26 in 0,35 g Dimethylformamid wurden 0,26 g POCl<sub>3</sub> unter Kühlung zugetropft. Es wurde 1 Stde. bei Zimmertemperatur geschüttelt, anschließend 90 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Schon in der Kälte schieden sich braunrote Nadelchen ab, die nach dem Erkalten abgesaugt, in Methanol gelöst und wie beschrieben als Perchlorat gefällt wurden. Bei der Schmelzpunktbestimmung verfärbt sich die Substanz von rotbraun über braun nach schwarz, ohne bis 350° geschmolzen zu sein.

$(C_{21}H_{20}NO_4)^{\oplus} \cdot ClO_4^{\ominus} \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (458,8)  
 Ber. C 54,98 H 4,61,  
 Gef. C 55,04 H 4,87.

#### Reduktion von 25 zu 27

0,4 g 25 wurden in einer Mischung aus 24 ml 5-proz. Schwefelsäure, 12 ml Eisessig und 2 ml 90-proz. Ameisensäure 3 Stdn. mit Zinkstaub gekocht. 27 wurde in Analogie zu 14 gewonnen, mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Methylenchlorid-Phase über Aluminiumoxid nach Brockmann chromatographiert und eingeeengt. 27 kristallisierte in weißen Rhomben. Schmp. 265–267° (Z.). Schmp. 27-HCl (aus 2 N HCl): 271–272° (Z.).

$C_{21}H_{25}NO_4$  (355,4)  
 Ber. C 70,96 H 7,09,  
 Gef. C 70,95 H 7,28.

Authentisches 27 wurde aus 28<sup>15</sup> über 29<sup>15</sup> ohne wesentliche Abweichungen nach der von SUGASAWA et al. gegebenen Vorschrift<sup>15</sup> hergestellt. Es stimmte mit dem durch Reduktion von 25 gewonnenen Produkt überein.

lienspenden dankbar. Diese Arbeit wurde ermöglicht, durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen, für die wir auch an dieser Stelle danken.