

CSABA SZÁNTAY und LAJOS SZABÓ

Beiträge zur Chemie
der heterocyclischen, pseudobasischen Aminocarinole, XXIX¹⁾

Über die Konstitution der aus substituierten 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumsalzen gebildeten Basen

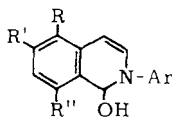
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest, Ungarn
(Eingegangen am 10. August 1964)

Die Konstitution einiger Basen wurde untersucht, die aus den Isochinoliniumsalzen Ib–j freigesetzt werden können. In der Mehrzahl der Fälle spielen sich bei Einwirkung von Basen Redoxprozesse ab; die erwartete Oxo-Cyclo-Tautomerie kann nur selten beobachtet werden.

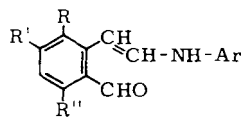
In einer früheren Arbeit²⁾ wurde festgestellt, daß die Base, die aus *N*-[2.4-Dinitrophenyl]-isochinoliniumchlorid (Ia) freigesetzt werden kann, in zwei tautomeren Formen, IIa und IIIa, existiert, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Wir haben eine entsprechende Untersuchung mit substituierten Isochinolinium-Salzen Ib–j ausgeführt.



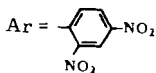
Ia–j



IIa–j



IIIa–g



a: R = R' = R'' = H

f: R = OCH₃, R' = R'' = H

b: R = Cl, R' = R'' = H

g: R = R'' = H, R' = OCH₃

c: R = Br, R' = R'' = H

h: R = R' = H, R'' = Cl

d: R = J, R' = R'' = H

i: R = R' = H, R'' = Br

e: R = NO₂, R' = R'' = Hj: R = R' = H, R'' = OCH₃

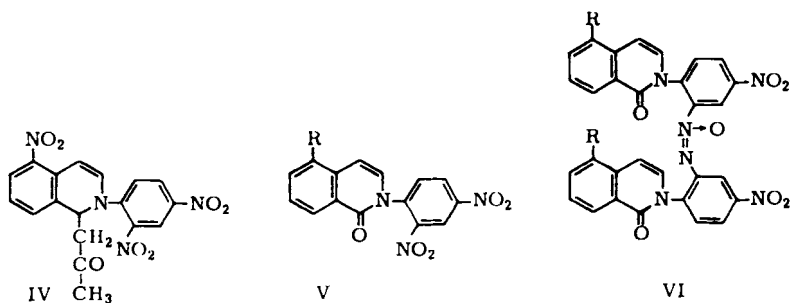
Die Salze I stellten wir aus den entsprechend substituierten Isochinolinen her, die mit Ausnahme des 8-Methoxy-isochinolins in der Literatur beschrieben sind. Die letztere Verbindung erhielten wir aus dem bekannten 8-Hydroxy-isochinolin mit Diazomethan. Die Quartärsalzbildung aus den Isochinolin-Basen mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol vollzog sich bei den methoxyhaltigen Verbindungen in Äther bei Raumtemperatur. Die halogensubstituierten Isochinoline wurden ohne Lösungsmittel bei ca. 80° zur Reaktion gebracht. Das 5-Nitro-isochinolin setzte sich beim Kochen mit 4-Fluor-1.3-dinitrobenzol in Aceton um, wobei wir die Acetonylverbindung IV isolierten. Aus IV wurde das Imoniumsalz Ie mit Salzsäure in Eisessig gewonnen.

¹⁾ XXVIII. Mitteil.: Cs. SZÁNTAY und L. SZABÓ, Chem. Ber. **98**, 1013 [1965], vorstehend.

²⁾ D. BEKE und Cs. SZÁNTAY, Liebigs Ann. Chem. **640**, 127 [1961]; Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **67**, 176 [1961].

Die Salze I liefern mit Cyanid-Ionen charakteristische Pseudocyanide und mit verdünnter NaHCO_3 -Lösung die Pseudobasen II. Aus den letzteren konnten mit verdünnten Säuren die Salze I zurückgewonnen werden; beim Kochen mit Alkoholen lieferten die Pseudobasen die entsprechenden Alkyläther (vgl. I. c.²⁾).

Die Aminocarbinole mit einem Substituenten am C-5 des Isochinolinringes (II b–f) zeigten die bei der Pseudobase IIa früher beobachtete tautomere Umlagerung²⁾ beim Erwärmen in wäßrigem Dioxan weder in Gegenwart katalytischer Mengen einer organischen Base noch in Gegenwart anorganischer Basen. Vielmehr traten bei Einwirkung von Basen bei sämtlichen Stoffen Redoxprozesse auf, die nahezu quantitativ Vb–f und VI b–f nebeneinander lieferten. Die aus den Pseudobasen II b und II c entstehenden Produkte wurden näher untersucht.



VII: NH_2 statt NO_2

a: R = H	d: R = J
b: R = Cl	e: R = NO_2
c: R = Br	f: R = OCH_3

Im IR-Spektrum der Produkte Vb und Vc findet man bei $1670/\text{cm}$ eine für Lactame charakteristische Bande. Die Produkte können sowohl katalytisch unter Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff als auch mit Zinn(II)-chlorid zu den entsprechenden Diaminen reduziert werden. Die Verbindungen II b und II c lassen sich mit Tetrabrom-*p*-chinon — als entscheidendster Beweis für die angegebene Konstitution — zu den Produkten Vb bzw. Vc oxydieren.

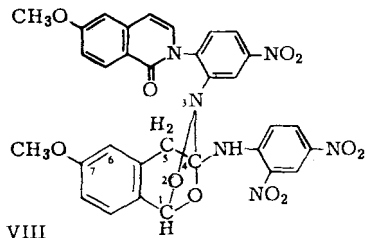
Das beim Redoxprozeß gebildete zweite Produkt (VI b, c) lieferte mit Zinn(II)-chlorid die aus Vb, c gleichfalls auf ähnliche Weise erhaltenen Diamine VII b, c. Die Reduktion mit Natriumborhydrid führte zu den Azoverbindungen. Es muß sich somit um Azoxyverbindungen handeln.

Unter der Einwirkung der Base oxydiert also die *o*-ständige Nitrogruppe des Dinitrophenyl-Substituenten der Pseudobase II die Carbinolgruppe, wobei sich das entsprechende 1-Oxo-2-[2-nitroso-4-nitro-phenyl]-1,2-dihydro-isochinolin bildet. Diese letztere Verbindung oxydiert ein weiteres Aminocarbinol-Molekül zu Va–f, wobei sie selbst zu einem Hydroxylamin-Derivat reduziert wird und als Ergebnis einer Kondensation mit unveränderter Nitroso-Verbindung das Azoxyderivat VI a–f liefert.

Abweichend von den in 5-Stellung substituierten Pseudobasen verhielt sich IIg. Aus Ig entstand bei der Behandlung mit 5-proz. Na_2CO_3 -Lösung in der Kälte ein Gemisch

des Aminocarinols IIg und des Aminoaldehyds IIIg, deren Verhältnis durch die Änderung der Reaktionsparameter nicht beeinflusst werden konnte.

Bei der Behandlung des Gemisches von IIg und IIIg mit katalytischen Mengen Natriumhydroxyd erhielten wir, der Erwartung¹⁾ entsprechend, die cyclische Verbindung VIII.



Die aus den in Stellung 8 substituierten Salzen Ih, i, j freigesetzten Basen erwiesen sich als reine Aminocarinole (IIh, i, j). Weder die zur Ringöffnung führende prototrope Umlagerung — und damit die Bildung eines VIII analogen Produktes — noch eine Redox-Umwandlung konnten festgestellt werden.

Die verminderte Reaktionsfähigkeit von IIh—j dürfte auf die zwischen der Carbinolgruppe und den 8-Substituenten mögliche und einen sechsgliedrigen Ring bildende Wasserstoffbindung zurückzuführen sein. Dafür spricht die OH-Frequenz im IR-Spektrum, die bei den in 8-Stellung substituierten Produkten niedriger ist als bei jenen Verbindungen, die in Stellung 5 substituiert sind (s. Versuchsteil).

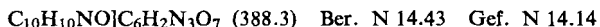
Zusammenfassend darf man sagen, daß das Zustandekommen eines prototropen Gleichgewichtes zwischen den cyclischen Aminocarinolen II und den offenen Aminoaldehyden III — in Übereinstimmung mit unseren früheren Feststellungen²⁾ — eines relativ seltenen Zusammenspieler besonderer Umstände bedarf.

Abschließend möchten wir Frau L. BALOGH, Frau J. VISZT und Frau Dr. P. SIMON für die Durchführung der Mikroanalysen und Herrn M. ILLÉS für seine technische Hilfe danken. Der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Die zur Herstellung der Isochinoliniumsalze Ib—j benötigten 5-Nitro-³⁾, 5-Chlor-⁴⁾, 5-Brom-⁵⁾, 5-Jod-⁶⁾, 5-Methoxy-⁷⁾, 6-Methoxy-⁵⁾, 8-Chlor-⁸⁾ und 8-Brom-isochinoline⁸⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Das bisher unbekannte 8-Methoxy-isochinolin, durch Methylierung von 8-Hydroxy-isochinolin⁹⁾ mittels Diazomethan analog l. c.⁷⁾ hergestellt, wurde in 35-proz. Ausb. als Pikrat isoliert (Schmp. 183—184°).



³⁾ C. G. LE FÈVRE und R. J. W. LE FÈVRE, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1470.

⁴⁾ R. MANSKE und M. KULKA, Canad. J. Res. **27 B**, 161 [1949].

⁵⁾ A. OSBORN und K. SCHOFIELD, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4191.

⁶⁾ A. EDINGER, J. prakt. Chem. **53**, 375 [1896].

⁷⁾ E. OCHIAI und T. NAKAGOME, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **78**, 1438 [1958].

⁸⁾ B. KEILIN und W. E. CASS, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2442 [1942].

⁹⁾ R. A. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1945 [1947].

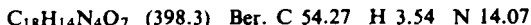
2. 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-isocholininiumsalze (Ib–j)

a) 5-Methoxy-2-[2.4-dinitro-phenyl]-isocholininiumchlorid (If): 1.39 g (10 mMol) 5-Methoxy-isocholinin und 2.02 g (10 mMol) 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol wurden in 50 ccm absol. Äther bei Raumtemperatur 1 Woche stehengelassen. Es schieden sich 3.0 g (85%) Imoniumsalz aus, das durch Umlösen aus absol. Methanol + Äther gereinigt wurde. Die charakteristischen Daten der Substanz finden sich in Tab. 1.

Mit gleicher Methode erhielten wir die Imoniumsalze Ig und Ij.

b) 5-Chlor-2-[2.4-dinitro-phenyl]-isocholininiumchlorid (Ib): 0.82 g (5 mMol) 5-Chlor-isocholinin und 1.01 g (5 mMol) 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol wurden gründlich vermischt und auf 80° erwärmt. Die ursprünglich klare Schmelze war nach ca. 3 Stdn. vollständig erstarrt. Nach dem Abkühlen wurde das Material mit Äther zerrieben, abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Das so gewonnene Salz (1.50 g, 82%) wurde durch Umlösen aus Methanol + Äther gereinigt.

c) 5-Nitro-2-[2.4-dinitro-phenyl]-isocholininiumchlorid (Ie): 6.72 g (38 mMol) 5-Nitro-isocholinin und 7.12 g (38 mMol) 4-Fluor-1.3-dinitro-benzol wurden in 60 ccm Aceton gelöst und 70 Stdn. gekocht. Das ausgeschiedene HF-Salz des 5-Nitro-isocholinins wurde abgesaugt und die Mutterlauge auf die Hälfte eingengt. Es schieden sich 6.60 g (42%) 5-Nitro-2-[2.4-dinitro-phenyl]-1-acetonyl-1.2-dihydro-isocholinin (IV) in roten Nadeln vom Schmp. 184–185° aus.



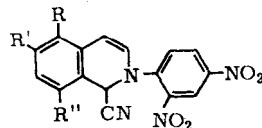
3.98 g (10 mMol) IV wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure 2 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die ursprünglich rote Lösung war dabei gelb geworden. Man goß in 200 ccm Eiswasser und alkalisierte die Lösung anfangs mit Na_2CO_3 , danach (über pH 5) mit NaHCO_3 . Das ausgeschiedene AminocarbinoI Iie wurde abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und im Vak.-Exsikkator getrocknet. Ausb. 2.50 g (70%). Charakteristische Daten s. Tab. 3.

In die Dioxan-Lösung der Pseudobase Iie leitete man unter Kühlung Chlorwasserstoff ein und kristallisierte das so abgeschiedene Ie aus absol. Methanol + Äther um.

Tab. 1. 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-isocholininiumsalze (Ib–j)

	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
				C	H	N	Hal	
Ib	171°	82	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClN}_3\text{O}_4\text{]Cl}$ (366.1)	Ber.	49.20	2.48	11.74	19.36
				Gef.	49.04	2.75	11.52	19.63
Ic	173°	78	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrN}_3\text{O}_4\text{]Cl}$ (410.6)	Ber.	43.87	2.21	10.29	28.11
				Gef.	43.96	2.44	10.27	27.95
Id	193–194°	82	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{JN}_3\text{O}_4\text{]Cl}$ (457.6)	Ber.	39.36	1.98	9.18	35.48
				Gef.	39.52	2.22	9.28	35.51
Ie	154°		$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_6\text{]Cl}$ (376.7)	Ber.	47.82	2.41	14.87	9.41
				Gef.	47.84	2.15	14.98	9.67
If	207°	85	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_5\text{]Cl}$ (361.7)	Ber.	53.12	3.34	11.62	9.80
				Gef.	53.02	3.71	11.60	9.88
Ig	133–134°	66	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_5\text{]Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (393.8)	Ber.	51.85	4.09	10.67	—
				Gef.	51.70	3.95	10.64	—
Ih	176–177°	75	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClN}_3\text{O}_4\text{]Cl}$ (366.1)	Ber.	49.20	2.48	11.74	19.36
				Gef.	49.22	3.15	11.78	19.46
Ii	170°	81	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrN}_3\text{O}_4\text{]Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (442.6)	Ber.	43.42	2.96	9.49	25.47
				Gef.	43.52	2.90	9.40	25.40
Ij	196°	46	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_5\text{]Cl}$ (361.7)	Ber.	53.12	3.34	11.62	—
				Gef.	53.19	3.49	11.49	—

3. 2-[2,4-Dinitro-phenyl]-1-cyan-1,2-dihydro-isochinoline: Zur Lösung von 1 mMol Imoniumsalz Ib-j in 15 ccm Wasser gab man eine Lösung von 0.07 g (1.07 mMol) KCN in 2 ccm Wasser. Die sogleich ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen. So erhielten wir die entsprechenden Pseudocyanide, die in den meisten Fällen gelb bis braun sind und aus Benzol/Petroläther unlösbar sind (Tab. 2).



Tab. 2. 2-[2,4-Dinitro-phenyl]-1-cyan-1,2-dihydro-isochinoline

	R	R'	R''	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
						C	H	N
b)	Cl	H	H	143–144°	C ₁₆ H ₉ ClN ₄ O ₄ (356.7)	Ber. 53.87 Gef. 53.76	2.54 2.75	15.71 15.49
c)	Br	H	H	141°	C ₁₆ H ₉ BrN ₄ O ₄ (401.2)	Ber. 48.02 Gef. 48.03	2.26 2.35	14.00 13.87
d)	J	H	H	143°	C ₁₆ H ₉ JN ₄ O ₄ (448.2)	Ber. — Gef. —	— —	12.50 12.25
f)	OCH ₃	H	H	159°	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₅ (352.3)	Ber. 57.95 Gef. 57.52	3.43 3.61	15.90 15.99
g)	H	OCH ₃	H	139°	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₅ (352.3)	Ber. 57.95 Gef. 58.13	3.43 3.27	15.90 16.17
h)	H	H	Cl	176–177°	C ₁₆ H ₉ ClN ₄ O ₄ (356.7)	Ber. 53.87 Gef. 54.03	2.54 2.53	15.71 15.54
i)	H	H	Br	183°	C ₁₆ H ₉ BrN ₄ O ₄ (401.2)	Ber. 48.02 Gef. 47.93	2.26 2.63	14.00 13.97
j)	H	H	OCH ₃	163°	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₅ (352.3)	Ber. — Gef. —	— —	15.90 15.58

4. 1-Hydroxy-2-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2-dihydro-isochinoline (Iib-j): 1.2 mMol des entsprechenden Imoniumsalzes Ib-j wurden in 10 ccm Wasser gelöst, filtriert und bei 0° 2.5 ccm 5-proz. NaHCO₃-Lösung, bzw. im Falle der Salze Ig, j Na₂CO₃-Lösung, zugegeben. Die roten

Tab. 3. 1-Hydroxy-2-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2-dihydro-isochinoline (IIb-j)

	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
			C	H	N
IIb	123°	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₃ O ₅ (347.7)	Ber. 51.81 Gef. 51.75	2.90 3.03	12.08 12.17
IIc	133–134°	C ₁₅ H ₁₀ BrN ₃ O ₅ (392.2)	Ber. 45.94 Gef. 46.09	2.57 2.70	10.71 10.68
II d	133–134°	C ₁₅ H ₁₀ JN ₃ O ₅ (438.3)	Ber. 41.02 Gef. 41.00	2.29 2.46	9.56 9.44
IIe	147°	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₇ (358.2)	Ber. 50.28 Gef. 50.62	2.81 3.08	15.64 15.56
II f	132°	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₆ (343.3)	Ber. 55.98 Gef. 55.97	3.82 3.75	12.24 12.06
II h	136°	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₃ O ₅ (347.7)	Ber. 51.81 Gef. 51.77	2.90 3.23	12.08 11.85
II i	136°	C ₁₅ H ₁₀ BrN ₃ O ₅ (392.2)	Ber. 45.94 Gef. 45.84	2.57 3.06	10.71 10.77
II j	132°	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₄ (343.3)	Ber. 55.98 Gef. 55.61	3.82 4.04	12.24 12.19

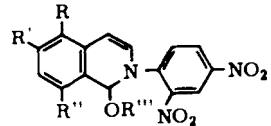
Pseudobasen schieden sich in einigen Sekunden fast quantitativ aus. Sie können nach Absaugen und Trocknen durch Lösen in eiskaltem Aceton und darauffolgendes Verdünnen mit Wasser umgelöst werden, ausgenommen die aus 1 g freigesetzte Base, die wir von dem mit ausgeschiedenen Aldehyd nicht trennen und so nur in Form von Derivaten identifizieren konnten (Tab. 3).

Tab. 4. UV-Daten und OH-Schwingungen der Aminocarinole II im IR

	λ_{\max} (log ϵ)	λ_{\min} (log ϵ)	OH-Schwingung (cm^{-1})
II b	239, 291, 392 (4.23, 4.08, 3.94)	278, 328 (4.05, 3.71)	3480
II c	240, 291, 380 (4.28, 4.10, 3.96)	288, 328 (4.09, 3.76)	3480
II f	240, 262, 398 (4.24, 4.27, 3.78)	250, 344 (4.22, 3.67)	3476
II h	241, 289, 383 (4.28, 4.12, 3.99)	279, 325 (4.09, 3.74)	3300
II i	241, 289, 388 (4.24, 4.08, 3.90)	280, 326 (4.07, 3.73)	3300
II j	254, 405 (4.32, 3.93)	335 (3.26)	3460

5. 1-Alkoxy-2-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2-dihydro-isochinoline: 0.86 mMol der Aminocarinole II b–j wurden in 2 ccm des jeweiligen Alkohols 10–15 Min. erhitzt. Nach Abkühlung wurden die entsprechenden fast quantitativ abgeschiedenen roten Alkyläther abgesaugt und aus dem jeweiligen Alkohol umgelöst (Tab. 5).

Tab. 5. 1-Alkoxy-2-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2-dihydro-isochinoline



	R	R'	R''	R'''	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
						C	H	N
b)	Cl	H	H	n-C ₄ H ₉	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ (403.8)	Ber. 56.51	4.49	10.41
						Gef. 56.47	4.50	10.45
c)	Br	H	H	n-C ₄ H ₉	C ₁₉ H ₁₈ BrN ₃ O ₅ (448.3)	Ber. 50.90	4.04	9.37
						Gef. 50.97	4.02	9.19
d)	J	H	H	n-C ₄ H ₉	C ₁₉ H ₁₈ JN ₃ O ₅ (495.3)	Ber. 46.08	3.66	8.48
						Gef. 46.07	3.77	8.36
e)	NO ₂	H	H	n-C ₄ H ₉	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₇ (414.4)	Ber. 55.07	4.38	13.52
						Gef. 55.11	4.44	13.75
f)	OCH ₃	H	H	n-C ₄ H ₉	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₆ (399.4)	Ber. 60.14	5.30	10.52
						Gef. 59.84	5.17	10.63
g)	H	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₆ N ₃ O ₆ (370.3)	Ber. 58.22	4.61	11.32
						Gef. 58.45	5.01	11.57
h)	H	H	Cl	n-C ₄ H ₉	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ (403.8)	Ber. 56.51	4.49	10.41
						Gef. 56.66	4.44	10.35
i)	H	H	Br	n-C ₄ H ₉	C ₁₉ H ₁₈ BrN ₃ O ₅ (448.3)	Ber. 50.90	4.04	9.37
						Gef. 51.26	4.01	9.38
j)	H	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₆ N ₃ O ₆ (370.3)	Ber. 58.22	4.61	11.32
						Gef. 58.01	4.63	11.33

6. 4-Methoxy-2- $[\beta$ -(2,4-dinitranilino)-vinyl]-benzaldehyd (IIIg): 0.37 g Imoniumsalz Ig wurden in 1 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit 5-proz. Na_2CO_3 -Lösung alkalisiert. Das ausgeschiedene Gemisch von IIg und IIIg (0.3 g) wurde in Dioxan gelöst und in 5-proz. Salzsäure gegossen. Die ausgeschiedenen roten Kristalle (0.175 g, 58%) ergaben aus Nitromethan IIIg vom Schmp. 156–157°. IR-Banden: 1678 (CHO), 3310 (NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$ (343.3) Ber. C 55.98 H 3.82 N 12.24 Gef. C 55.71 H 4.10 N 12.19

Phenylhydrazon: 0.25 g Aldehyd IIIg wurden in 5 ccm absol. Dioxan mit 0.5 ccm Phenylhydrazin 1 Stde. gekocht, wonach wir 0.17 g bei 195° schmelzende, dunkelrote Kristalle erhielten.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_5$ (433.4) Ber. N 16.16 Gef. N 15.93

Alkalisierte man die salzsaure Mutterlauge nochmals mit Na_2CO_3 -Lösung, so entstand wieder das Gemisch von IIg und IIIg, das mit absol. Äthanol gekocht wurde; die Pseudobase IIg wandelte sich in den Äthyläther um (s. Tab. 5) und ging in Lösung, während der Aldehyd unverändert zurückblieb.

7. 5,5'-Dinitro-2,2'-bis-[5-chlor-1-oxo-1,2-dihydro-isochinoly-(2)]-azoxybenzol (VIb): Die Lösung von 0.60 g (1.69 mMol) Aminocarbinol IIB in 18 ccm absol. Dioxan erwärmte man auf 80°, gab 1.5 ccm (0.15 mMol) 0.1 n NaOH, mit weiteren 2 ccm Wasser verdünnt, zu, hielt noch 5 Min. bei dieser Temperatur und saugte die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen, gelben Kristalle (0.36 g, 65%) ab. Die Substanz kann aus Dimethylformamid umkristallisiert werden.

Ähnlich wurden die Abkömmlinge VIc–f hergestellt (s. Tab. 6).

Tab. 6. 5,5'-Dinitro-2,2'-bis-[1-oxo-1,2-dihydro-isochinoly-(2)]-azoxybenzole (VIa–f)

	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
				C	H	N
VIa	31	305°	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_7$ (574.5)	Ber. 62.72 Gef. 62.44	3.15 3.47	14.63 14.60
VIb	65	315–316°	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_7$ (643.4)	Ber. 56.00 Gef. 56.12	2.50 2.66	13.07 12.89
VIc	64	340°	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_7$ (732.3)	Ber. 49.20 Gef. 49.35	2.20 2.46	11.48 11.57
VI d	64	325–328°	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{J}_2\text{N}_6\text{O}_7$ (826.3)	Ber. 43.60 Gef. 43.50	1.95 1.99	10.17 9.91
VIe	65	318°	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_{11}$ (664.5)	Ber. 54.22 Gef. 53.87	2.42 2.58	16.86 16.56
VI f	67	328°	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_9$ (634.5)	Ber. 60.57 Gef. 60.35	3.49 3.72	13.25 13.21

8. 5-Chlor-1-oxo-2-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2-dihydro-isochinolin (Vb)

a) Die bei der Herstellung der Azoxyverbindung VIb nach 7. erhaltene Dioxan-Mutterlauge gossen wir in überschüss. 5-proz. Salzsäure. Es kamen 0.18 g (30%) der aus Dioxan + Wasser umkristallisierbaren Verb. Vb.

b) 0.17 g (0.5 mMol) Aminocarbinol IIB wurden in 6 ccm Dioxan gelöst, sodann 0.21 g (0.5 mMol) Tetrabrom-o-chinon zugegeben und die Lösung 10 Min. auf dem Wasserbad gekocht. Die nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückgebliebene Substanz lieferte aus Nitromethan 0.08 g (47%) Vb, identisch mit dem nach a) gewonnenen Produkt.

Nach Methode a) wurden die Verb. Vc–e, nach b) die Verb. Vc hergestellt. Die charakteristischen Daten finden sich in Tab. 7.

Tab. 7. 1-Oxo-2-[2.4-dinitro-phenyl]-1.2-dihydro-isochinoline (Vb–f)

	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
				C	H	N
Vb	30	243–244°	C ₁₅ H ₈ ClN ₃ O ₅ (345.7)	Ber. 52.11 Gef. 51.95	2.33 2.51	12.15 11.86
Vc	28	241°	C ₁₅ H ₈ BrN ₃ O ₅ (390.1)	Ber. 46.18 Gef. 46.31	2.06 2.37	10.77 10.82
Vd	30	217–218°	C ₁₅ H ₈ JN ₃ O ₅ (437.1)	Ber. 41.21 Gef. 40.90	1.84 1.85	9.61 9.65
Ve	28	252°	C ₁₅ H ₈ N ₄ O ₇ (356.2)	Ber. 50.56 Gef. 50.52	2.26 2.39	15.73 15.53
Vf	28	220°	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₆ (341.3)	Ber. 56.31 Gef. 56.55	3.25 3.16	12.31 12.55

9. 5-Chlor- (VIIb) und 5-Brom-1-oxo-2-[2.4-diamino-phenyl]-1.2-dihydro-isochinolin (VIIc)

a) 0.50 g (0.77 mMol) VIIb wurden nach der früher beschriebenen Methode¹⁾ reduziert. Es resultierten 0.30 g (68%) VIIb, nach Umlösen aus Benzol Schmp. 180–182°.

C₁₅H₁₂ClN₃O (285.7) Ber. C 63.05 H 4.23 N 14.71 Gef. C 63.04 H 4.52 N 14.78

UV-Spektrum: λ_{max} (log ε) 284 (4.16), 214 (4.51); λ_{min} 264 (3.98); λ_{Schult.} 330 (3.78), 238 mμ (4.35).

Ebenfalls die Diaminoverbindung VIIb erhielten wir, wenn wir Vb katalytisch reduzierten.

b) VIIc oder die Dinitroverbindung Vc wurden analog der früher erwähnten Methode¹⁾ reduziert. Man erhielt VIIc, aus Benzol Schmp. 197°.

C₁₅H₁₂BrN₃O (330.2) Ber. C 54.56 H 4.36 N 12.73 Gef. C 54.62 H 3.97 N 12.75

UV-Spektrum: λ_{max} (log ε) 294 (4.15), 240 (4.34), 216 (4.55); λ_{min} 267 (3.87), 234 (4.33); λ_{Schult.} 336 mμ (3.74).

10. 5.5'-Dinitro-2.2'-bis-[5-chlor-1-oxo-1.2-dihydro-isochinoly-(2)]-azobenzol: 1.00 g (1.5 mMol) Azoxyverb. VIIb wurde mit NaBH₄ wie früher¹⁾ reduziert. Es resultierten 0.50 g (51%), Zers.-P. 380° (aus Dimethylformamid).

C₃₀H₁₆Cl₂N₆O₆ (627.4) Ber. C 57.43 H 2.57 N 13.39 Gef. C 57.08 H 2.70 N 13.01

Ebenso gewannen wir aus VIIc das 5.5'-Dinitro-2.2'-bis-[5-brom-1-oxo-1.2-dihydro-isochinoly-(2)]-azobenzol, das nach Umlösen aus Dimethylformamid orangegelbe, sich bei 390° zersetzende Nadeln bildete.

C₃₀H₁₆Br₂N₆O₆ (701.6) Ber. C 50.30 H 2.25 N 11.97 Gef. C 50.56 H 2.57 N 11.65

11. 4-[2.4-Dinitranilino]-7-methoxy-1.4-epoxy-3-[5-nitro-2-(6-methoxy-1-oxo-1.2-dihydro-isochinoly-(2))-phenyl]-4.5-dihydro-3H-2.3-benzoxazepin (VIII): 0.50 g des nach 6. gewonnenen Gemisches von IIg und IIIg wurden in 30 ccm absol. Dioxan gelöst; man gab 1.5 ccm 0.1 n NaOH zu, ließ bei Raumtemperatur 25 Min. stehen und goß in eiskalte 5-proz. Salzsäure. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt (0.48 g) wurde in 2 ccm Nitromethan gelöst; nach dem Abkühlen schied sich das nicht umgesetzte IIIg aus. Nach Absaugen der Kristalle wurde die Mutterlauge mit Methanol verdünnt. Das so gebildete ölige Produkt wurde nach Abgießen des Lösungsmittels aus Dioxan + Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.16 g bei 213° schmelzende, gelbe kristalline Substanz. Nach dem Einengen der Nitromethan/Methanol-Mutterlauge erhielten wir weitere 0.15 g (insgesamt 77%) VIII.

C₃₂H₂₄N₆O₁₁ (606.5) Ber. C 57.48 H 3.61 N 12.57 Gef. C 57.24 H 3.73 N 12.48

UV-Spektrum: λ_{max} (log ε) 335 (4.21), 253 (4.58), 205 (4.59), λ_{min} 303 (4.08), 224 mμ (4.47). IR-Spektrum: 1000–1100, 922 (C–O–C im Ring), 3310 (NH), 1660/cm (Säureamid-CO).