

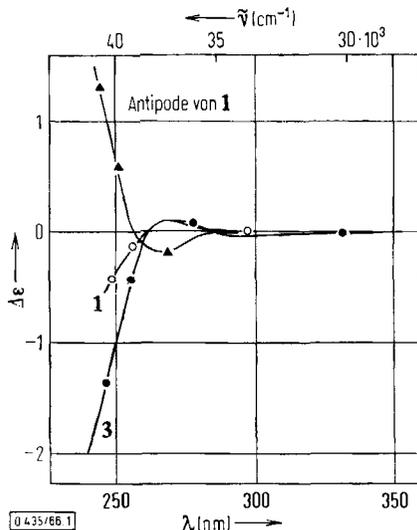
Helmut Ripperger und Klaus Schreiber

Notiz zur absoluten Konfiguration von 1.2.3.6.7.11b-Hexahydro-4H-pyrazino[2.1-a]isochinolin¹⁾

Aus dem Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 13. Oktober 1966)

Bei unseren Untersuchungen zur optischen Rotationsdispersion (ORD) und zum Zirkulardichroismus (ZD) von Verbindungen mit stickstoffhaltigem Chromophor standen uns die enantiomeren 1.2.3.6.7.11b-Hexahydro-4H-pyrazino[2.1-a]isochinoline (**1** und Antipode)²⁾ als Modellsubstanzen zur Verfügung, deren absolute Konfiguration aus ihrem Zirkulardichroismus abgeleitet werden kann. S-1-Alkyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoline (**2**) besitzen positiven Cotton-Effekt bei 270 nm³⁾. Ebenso läßt die ORD-Kurve von S-(–)-Benzo[a]-



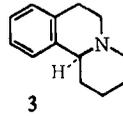
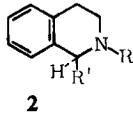
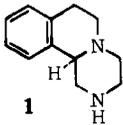
Zirkulardichroismus der enantiomeren 1.2.3.6.7.11b-Hexahydro-4H-pyrazino[2.1-a]isochinoline (**1** und Antipode) sowie von S-(–)-Benzo[a]chinolizidin (**3**)

1) Untersuchungen zur optischen Rotationsdispersion und zum Zirkulardichroismus, VIII. Mittel. – VII. Mittel.: H. Ripperger und K. Schreiber, Tetrahedron [London], im Druck.

2) Zum Patent angemeldet (E. Merck AG, Darmstadt).

3) M. Ohta, H. Tani, S. Morozumi und S. Kodaira, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] 12, 1080 (1964); M. Ohta, H. Tani, S. Morozumi, S. Kodaira und K. Kuriyama, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1857; 1964, 693; A. R. Battersby, R. B. Herbert und F. Šantavý, Chemical Communications 1965, 415; A. R. Battersby, I. R. C. Bick, W. Klyne, J. P. Jennings, P. M. Scopes und M. J. Vernengo, J. chem. Soc. [London] 1965, 2239; J. Cymerman Craig, M. Martin-Smith, S. K. Roy und J. B. Stenlake, Tetrahedron [London] 22, 1335 (1966).

chinolizidin (3) einen positiven Cotton-Effekt ($a = +9$) erkennen, welcher einer steilen negativen Grundkurve überlagert ist⁴). Eindeutiger als die ORD ist der ZD dieser Verbindung zu interpretieren. Dieser weist ein positives Maximum bei 270 nm sowie ein kürzerwelliges negatives Maximum auf (vgl. Abbild.) und entspricht der ZD-Kurve von (-)-1.2.3.6.7.11b-Hexahydro-4*H*-pyrazino[2.1-*a*]isochinolin ($[\alpha]_D^{25}$: -140.3° (Pyridin, $c = 0.56$)). Letzterem muß daher die *R*-Konfiguration **1** zukommen⁵). Die *S*-Verbindung besitzt eine spiegelbildliche Kurve (vgl. Abbild.).



Die ZD-Kurven wurden mit dem Roussel-Jouan-Dichrographen in Dioxan gemessen. Für die Erlaubnis zur Benutzung des Gerätes danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Snatzke, Bonn, für die Überlassung der Enantiomeren des Hexahydro-pyrazino-isochinolins der Firma E. Merck AG, Darmstadt, sowie für eine Probe *S*-Benzo[*a*]chinolizidin-hydrochlorid Herrn Prof. Z. Horii, Osaka, recht herzlich.

⁴) Tatsächlich wurde der Antipode vermessen: Z. Horii, M. Ikeda, Y. Yamawaki, Y. Tamura, S. Saito und K. Koderu, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **11**, 817 (1963); Tetrahedron [London] **19**, 2101 (1963); **20**, 1106 (1964).

⁵) *S*-(-)-Benzo[*a*]chinolizidin und *R*-(-)-1.2.3.6.7.11b-Hexahydro-4*H*-pyrazino[2.1-*a*]isochinolin besitzen gleiche Absolutkonfiguration. Die unterschiedliche Kennzeichnung ergibt sich aus der Sequenzregel; vgl. R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Experientia [Basel] **12**, 81 (1956); Angew. Chem. **78**, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 385 (1966).