

Salze bilden. Durch noch in der Schicht vorhandenes Ammoniak erscheint das ganze Chromatogramm gelb. Nun wird 10–15 Min. bei 110° getrocknet, wobei sich ungebundenes NH_3 verflüchtigt und am Ort der Chlorverbindungen rote Flecke auftreten, bewirkt durch die Hydrolyse der NH_4 -Salze. ClO_2^- -Ionen wurden ausserdem durch anschliessendes Besprühen mit einer 2-proz. wässrigen KJ-Lösung nachgewiesen. Jodid wird durch ClO_2^- zu J_2 oxydiert, das mit der in der Schicht als Bindemittel enthaltenen Stärke eine intensive Blaufärbung gibt.

Relative Steighöhen der Ionen: $\text{Cl}^- < \text{ClO}_2^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ (s. Figur).

B. *Radiometrische Messungen.* Da ^{32}P nur β -Strahler ist, konnte die radiometrische Messung mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr mit 1,12 mg/cm² Fensterbelegung direkt durch Messung der Strahlung der einzelnen Flecke auf dem Chromatogramm durchgeführt werden. Um Störungen durch benachbarte Flecke auszuschliessen, wurden diese mit einer Bleiplatte von 5 mm Dicke abgeschirmt.

Im Falle der Chlorverbindungen war diese Messanordnung nicht benutzbar, da ^{38}Cl sowohl β - als γ -Strahler ist. Es wurden deshalb die Flecke aus dem Chromatogramm sorgfältig ausgeschabt und in Mess-Schälchen bei konstanter Geometrie ihre β -Strahlung gemessen.

SUMMARY

The chemical fate of sodium pyrophosphate and sodium salts of chloro-acids in neutron irradiation, and the influence of the presence of metal-ions was investigated by using thinlayer chromatography for separations of reaction products, and radiometric measurements.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

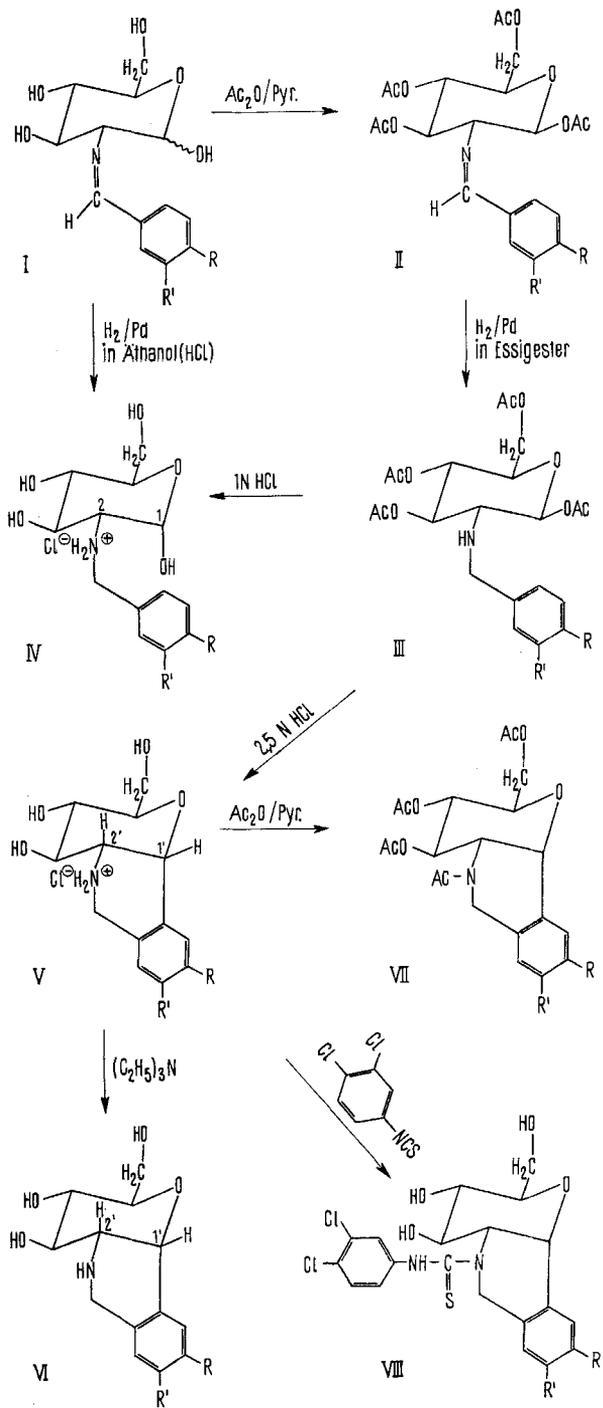
- [1] H. & M. SEILER, *Helv.* **48**, 117 (1965).
- [2] W. F. LIBBY, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1930 (1940); A. H. W. ATEN *et al.*, *Science* **115**, 267 (1952); J. G. A. FISKELL *et al.*, *Canad. J. Chemistry* **30**, 9 (1952); P. A. SELLERS, T. R. SATO & H. H. STRAIN, *J. inorg. nuclear Chemistry* **5**, 31 (1957).
- [3] R. F. C. CLARIDGE & A. G. MADELOCK, «Chemical Effects of Nuclear Transformations», Bd. 1, Proceedings of the Symposium Prag 1960, S. 475; L. LINDNER & G. HARBOTTE, *ibid.* S. 485; T. R. SATO & H. H. STRAIN, *ibid.* S. 501.
- [4] T. RÖSSEL, *Z. analyt. Chem.* **197**, 333 (1963).
- [5] H. SEILER, *Helv.* **44**, 1753 (1961).

259. Zur Synthese von D-Glucopyrano-(*cis*-2',1'-c)-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin

von O. Wacker und H. Fritz

(19. X. 67)

Das Verfahren von POMERANZ-FRITSCH [1] (Varianten s. [2] [3]) zur Darstellung von Isochinolin durch Dehydratisierung von Benzal- oder Benzyliminoacetalen [2] in Gegenwart von Säuren ist eine präparative Standardreaktion geworden. Kürzlich haben BOBBIT *et al.* [4] bei der Untersuchung der Reaktion von Benzylaminoacetalen mit verdünnter Säure einen neuen Weg zur Darstellung von 1,2,3,4-Tetrahydro-isochinolin gefunden.



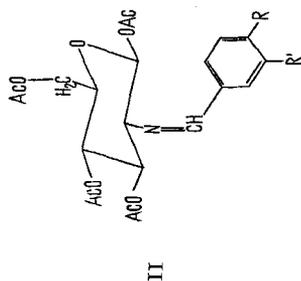


Tabelle I.

Nr.	R	R'	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Smp. (aus Äthanol)	$[\alpha]_D$ (in Chloroform) ¹⁾	Mikroanalysen (Werte in %)	CH ₃ CO	Mol.- Gew. ²⁾				
						C	H	O	N	Cl		
a)	OAc	OCH ₃	C ₂₄ H ₃₉ O ₁₂ N (523,5)	173-174°	+88,2° (c = 1,05; t = 23°)	Ber. 55,06 Gef. 55,03	5,58 5,67	36,68 36,72	2,68 2,71		41,11	519
b)	OCH ₃	OCH ₃	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₁ N (495,5)	170-172°	+100,5° (c = 1,14; t = 23°)	Ber. 55,75 Gef. 56,07	5,90 5,78	35,52 35,42	2,83 2,92		34,75	496
c)	H	OAc	C ₂₃ H ₂₇ O ₁₁ N (493,45)	113-115°	+81,0° (c = 1,05; t = 23°)	Ber. 55,98 Gef. 56,30	5,51 5,46	35,67 35,42	2,84 2,81		43,61	499
d)	H	OCH ₃	C ₂₂ H ₂₇ O ₁₀ N (465,4)	134-136°	+84,3° (c = 1,08; t = 23°)	Ber. 56,77 Gef. 56,96	5,85 5,92	34,38 34,68	3,01 3,04		36,99	468
e)	H	CH ₃	C ₂₂ H ₂₇ O ₉ N (449,4)	120-121°	+84,1° (c = 1,03; t = 23°)	Ber. 58,79 Gef. 58,83	6,05 5,93	32,04 31,82	3,12 3,28		38,31	451
f)	H	Cl	C ₂₁ H ₂₄ O ₉ NCl (469,9)	128-129°	+81,4° ³⁾ (c = 0,99; t = 23°)	Ber. 53,68 Gef. 53,51	5,15 5,11	30,65 30,57	2,98 3,02	7,54	36,64	468
g)	OC ₂ H ₅	OCH ₃	C ₂₄ H ₃₁ O ₁₁ N (509,5)	149-151°	+99,0° (c = 1,00; t = 23°)	Ber. 56,58 Gef. 56,74	6,13 6,04	34,54 34,24	2,75 2,82		33,79	512
h)	Cl	H	C ₂₁ H ₂₄ O ₉ NCl (469,9)	174-176°	+94,1° (c = 1,00; t = 23°)	Ber. 53,68 Gef. 53,41	5,15 5,16	36,65 -	2,98 3,03	7,54	36,64	-
i)	CH ₃	H	C ₂₂ H ₂₇ O ₉ N (449,4)	165-167°	+94,3° (c = 1,07; t = 23°)	Ber. 58,79 Gef. 58,76	6,05 5,98	32,04 -	3,12 3,15		38,31	451
k)	Cl	Cl	C ₂₁ H ₂₃ O ₉ NCl ₂ (504,3)	138-140°	+88,1° (c = 1,02; t = 23°)	Ber. 50,01 Gef. 50,08	4,60 4,42	28,55 -	2,78 2,85	14,06	34,14	-
l)	NHAc	H	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₀ N ₂ (492,5)	211-212°	+101,6° (c = 1,05; t = 24°)	Ber. 56,09 Gef. 55,56	5,73 5,74	32,49 32,77	5,69 5,61		43,70	500

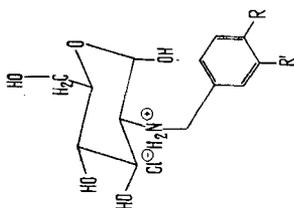
¹⁾ Gemessen sofort nach dem Auflösen der Substanz.

²⁾ Bestimmt durch Titration mit 0,1N HClO₄ in Essigsäureanhydrid.

³⁾ In Dimethylformamid.

Tabelle 2.

IV



Nr.	R	R'	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Zers.-P. (aus Lösungsmittel)	[α] _D ²³	Mikroanalysen (Werte in %)					Ausbeute (% d. Th.)	Beschaffenheit
						C	H	N	Cl			
a)	OH	OCH ₃	C ₁₄ H ₂₁ O ₇ N, HCl (351,8)	~200° (Methanol/Äther)	+58,5° ¹⁾ (c = 1,03; in Wasser)	Ber. 47,80 Gef. 48,02	6,30 6,36	3,98 4,06	10,08 10,34	77	kristallin	
b)	OCH ₃	OCH ₃	C ₁₃ H ₂₀ O ₇ N, HCl (365,8)	~195° (Äthanol)	+60,0° ²⁾ (c = 1,02; in DMF)	Ber. 49,25 Gef. 49,18	6,61 6,95	3,83 3,92	9,69 9,49	72	hygroskopische Kristalle	
c)	H	OH	C ₁₃ H ₁₉ O ₆ N, HCl (321,75)	165–166° (Äthanol/Äther)	+57,5° ¹⁾ (c = 0,96; in Wasser)	Ber. 48,52 Gef. 48,00	6,27 6,46	4,35 –	11,07 11,17	40	hygroskopische Kristalle (0,37% H ₂ O)	
d)	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₂₁ O ₆ N, HCl (235,8)	182–184° (Äthanol)	+57,6° ¹⁾ (c = 0,99; in Wasser)	Ber. 50,08 Gef. 50,01	6,60 6,62	4,17 –	10,56 10,71	51	hygroskopische Kristalle	
e)	H	CH ₃	C ₁₄ H ₂₁ O ₃ N, HCl (319,8)	200–202° (Äthanol)	+62,1° ¹⁾ (c = 1,04; in Wasser)	Ber. 52,58 Gef. 52,56	6,93 6,98	4,38 4,50	11,09 11,24	90	kristallin	
f)	H	Cl	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ NCl, HCl (340,2)	200–203° (Wasser)	+55,1° ¹⁾ (c = 1,00; in Wasser)	Ber. 45,89 Gef. 46,07	5,63 5,73	4,12 4,15	20,84 20,81	81	kristallin	
g)	Cl	H	C ₁₃ H ₁₈ O ₆ NCl, HCl (340,2)	199–201° (50% Äthanol)	+66,6° ²⁾ (c = 1,01; in Wasser)	Ber. 45,89 Gef. 46,16	5,63 5,57	4,12 4,18	10,42 ³⁾ 10,51	45 ⁴⁾	kristallin	
h)	CH ₃	H	C ₁₄ H ₂₁ O ₃ N, HCl (319,8)	192–194° (Äthanol)	+73,6° ²⁾ (c = 0,98; in Wasser)	Ber. 52,58 Gef. 52,30	6,93 6,96	4,38 4,49	11,09 11,42	70	kristallin	
i)	OCH ₃	H	C ₁₄ H ₂₁ O ₆ N, HCl (335,8)	181–182° (Äthanol/Äther)	+56,6° ¹⁾ (c = 1,02; in Wasser)	Ber. 50,08 Gef. 49,81	6,60 6,51	4,17 4,22	10,56 10,82	83	hygroskopische Kristalle	
k)	Cl	Cl	C ₁₃ H ₁₇ O ₃ NCl ₂ , HCl (374,65)	214–219° (Wasser)	+52,1° ²⁾ (c = 1,07; in Wasser)	Ber. 41,67 Gef. 41,93	4,84 4,74	3,74 3,76	28,39 28,41	75	kristallin	

1) Konstanter Endwert.

2) Gemessen sofort nach dem Auflösen der Substanz.

3) Cl ionogen.

4) Dargestellt durch katalytische Hydrierung von N-(4-Chlor-benzyliden)-D-glucosamin.

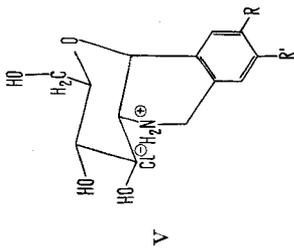


Tabelle 3.

Nr.	R	R'	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Zers.-P. (aus Lösungsmittel)	[α] _D (in Wasser)	Mikroanalysen (Werte in %)				Ausbeute (% d. Th.)	Beschaffenheit	
						C	H	O	N			
a)	OH	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₆ N, HCl (333,8)	250° (80% Äthanol)	+136,0° (c = 1,00; t = 24°)	Ber. 50,38 Gef. 50,37	6,04 6,03	28,76 28,59	4,20 4,23	10,62 10,60	69 ¹⁾	Nadeln
b)	OCH ₃	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₆ N, HCl (347,8)	~260° (Äthanol)	+151,9° (c = 1,00; t = 23°)	Ber. 51,80 Gef. 51,65	6,38 6,39	27,60 27,42	4,03 4,05	10,19 10,14	54 ²⁾	Kristalle
c)	H	OH	C ₁₃ H ₁₇ O ₅ N, HCl (303,7)	230–232° (Äthanol)	+135,6° (c = 1,02; t = 25°)	Ber. 51,41 Gef. 50,95	5,98 6,01	26,34 –	4,61 4,65	11,67 11,20	80 ³⁾	hygroskopische Kristalle
d)	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₅ N, HCl (317,8)	140–150° (Äthanol/Äther)	+103,1° (c = 1,05; t = 25°)	Ber. 52,91 Gef. 52,40	6,34 6,70	25,18 –	4,41 4,41	11,16 11,10	68 ⁴⁾	hygroskopische Kristalle

1) Dargestellt aus N-(3-Methoxy-4-acetoxy-benzyl)-1, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl- β -D-glucosamin, Reaktionszeit 7 Std. mit 2,5 N HCl.
 2) Dargestellt aus N-(3, 4-Dimethoxy-benzyl)-1, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl- β -D-glucosamin, Reaktionszeit 6 Std. mit 2,5 N HCl.
 3) Dargestellt aus N-(3-Hydroxy-benzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid (IV c), Reaktionszeit 2 Std. mit 2,5 N HCl.
 4) Dargestellt aus N-(3-Methoxy-benzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid (IV d), Reaktionszeit 6 Std. mit 2,5 N HCl.

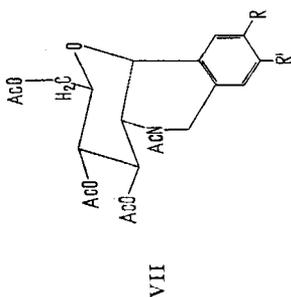


Tabelle 4.

Nr.	R	R'	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Smp. (aus Lösungsmittel)	[α] _D (in DMF)	Mikroanalysen (Werte in %)						Ausbeute (% d. Th.)	Beschaffenheit
						C	H	O	N	CH ₃ O			
a)	OAc	OCH ₃	C ₂₄ H ₂₉ O ₁₁ N (507,5)	90–92° (aus Cyclohexan)	+83,1° (c = 1,00; t = 25°)	Ber. 56,80 Gef. 57,03	5,76 5,80	34,68 –	2,76 2,73	42,41 41,93 ¹⁾	90 ²⁾	Kristalle	
b)	H	OAc	C ₂₃ H ₂₇ O ₁₀ N (477,45)	194–196° (aus Äthanol)	+95,2° (c = 1,04; t = 24°)	Ber. 57,86 Gef. 57,60	5,70 5,55	33,51 33,55	2,93 2,95	–	90 ³⁾	Kristalle	
c)	H	CH ₃	C ₂₃ H ₂₇ O ₈ N (433,4)	125–145° (aus 50% Äthanol)	+93,6° (c = 1,04; t = 25°)	Ber. 60,96 Gef. 60,25	6,28 6,27	29,53 29,78	3,23 3,16	–	30 ⁴⁾	hygroskopisch Kristalle	

1) Sauer verseift.

2) Dargestellt aus Va bzw. Vc.

3) Dargestellt aus Vc.

4) Dargestellt aus N-(3-Methyl-benzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid (IV e), Reaktionszeit 37 Std. mit 5 N HCl. Man erhält ein Gemisch aus Ausgangsprodukt: cyclischem Produkt im Verhältnis von ca. 1:1. Dieses Rohgemisch wird mit Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert. Produkt VIIc wird durch Säulenchromatographie an neutralem Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) erhalten.

Eine Anwendung derartiger Verfahren auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie ist uns nicht bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wird nun die Synthese von D-Glucopyrano-(*cis*-2',1'-c)-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (V) aus N-Benzyl-D-glucosaminen beschrieben (s. Formelschema).

Die SCHIFF'schen Basen I (aus D-Glucosamin und den entsprechenden Benzaldehyden in alkalischem Medium nach [5] erhalten), als Rohprodukte mit Essigsäureanhydrid in abs. Pyridin behandelt, ergaben in 80 bis 90-proz. Ausbeute die peracetylierten SCHIFF'schen Basen II als kristallisierende, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Verbindungen. Die NMR.-Spektren (in CDCl₃) stimmen völlig mit Struktur II überein; speziell folgt z. B. für N-(3-Methoxy-4-acetoxy-benzyliden)-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucosamin (IIa) aus den Kopplungskonstanten der Ringprotonen ($J_{1,2} = 8,4$ Hz, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9,5$ Hz) Sesselkonformation des Glucopyranoseringes und β-Konfiguration an C-1¹). Auch die Parameter der hier nicht angegebenen Signale und die NMR.-Spektren aller anderen Verbindungen der Tabelle 1 beweisen die Richtigkeit der Struktur II.

Durch katalytische Hydrierung der Derivate II mit 5-proz. Palladiumkohle in Essigester erhielten wir quantitativ die entsprechenden acetylierten N-Benzyl-D-glucosamine III als gelbstichige Öle, die direkt weiter verarbeitet wurden. Die Hydrierung verläuft bei dieser Art der Durchführung ohne Spaltung von III in Aminozucker und substituiertes Toluol, wie sie KUHN *et al.* [5] bei der Hydrierung von SCHIFF'schen Basen des Typs I mit Pd(OH)₂/BaSO₄ in äthanolischer oder wässriger Suspension beobachtet haben.

Durch Kochen von III mit verdünnter Salzsäure erhielten wir je nach Stärke der Säure und Reaktionszeit entweder die Hydrochloride der entsprechenden N-Benzyl-D-glucosamine IV oder, bei geeignet substituierten Derivaten, D-Glucopyrano-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline V.

So lieferte z. B. N-(3-Methoxy-4-acetoxy-benzyl)-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucosamin (III) durch 1 Std. Kochen mit 1N Salzsäure in 77% Ausbeute N-(3-Methoxy-4-hydroxy-benzyl)-α-D-glucosamin-hydrochlorid (IVa), durch 7 Std. Kochen mit 2,5N Salzsäure in 69% Ausbeute D-Glucopyrano-(*cis*-2',1'-c)-6-hydroxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-hydrochlorid (Va).

Die Reaktion III → V ist offenbar eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution wie die POMERANZ-FRITSCH-Reaktion [1]. *m*-Alkoxy- und *m*-Hydroxy-Derivate (s. Tabellen 3 und 4), die für den elektrophilen Angriff am Benzolkern den für sie *para*-ständigen Kohlenstoff aktivieren, reagieren deshalb unter relativ milden Bedingungen. Beim *m*-Methyl-Derivat (Tabelle 4) war der Ringschluss dementsprechend gerade noch möglich, aber nicht mehr bei den *m*-Chlor-Verbindungen.

Dabei ist es gleichgültig, ob mit einem acetylierten oder entacetylierten N-Benzyl-D-glucosamin (III oder IV, s. Tabellen 3 und 4) gearbeitet wird; letzteres wird lediglich schneller cyclisiert.

Die meist gut kristallisierenden N-Benzyl-α-D-glucosamin-hydrochloride (IV, s. Tabelle 2) können ausser auf dem beschriebenen Weg auch «direkt» aus I durch Hydrierung mit 5-proz. Palladiumkohle in äthanolischer Suspension dargestellt

¹) Aus der KARPLUS-Gleichung [6] für die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Diederwinkel zwischen den vicinalen C-H-Bindungen.

werden. Die «direkte» Hydrierung hat jedoch den Nachteil einer wesentlich längeren Dauer (ca. 15 Std. gegenüber 1–2 Std.) und schlechteren Ausbeute; N-(4-Chlorbenzyliden)-D-glucosamin (I; R = –Cl, R' = H) z. B. ergab durch «direkte» Hydrierung N-(4-Chlorbenzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid (IVg) nur in 45% Ausbeute. Ausserdem gewinnt man durch den Acetylierungsschritt I \rightarrow II sehr reine Produkte bei geringem Substanzverlust, während die für die «direkte» Hydrierung nötige Reinigung der SCHIFF'schen Basen I meist sehr verlustreich ist.

Die α -Konfiguration an C-1 der N-Benzyl- α -D-glucosamin-hydrochloride (IV) folgt aus dem NMR.-Spektrum (in DMSO- d_6 mit Spur D_2O), das z. B. bei N-(3-Methoxy-4-hydroxy-benzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid (IVa) für H-(C-1) ein Dublett bei $\tau = 4,69$ ($J_{1,2} = 3,4$ Hz), für H-(C-2) ein Doppeldublett bei $\tau = 7,14$ ($J_{1,2} = 3,4$ Hz; $J_{2,3} = 10,0$ Hz) zeigt¹). In DMSO- d_6 liegt nur die α -Form vor, das Spektrum ändert sich nicht beim Stehen. In wässriger Lösung (Mutarotation) ist nach 24 Std. (längeres Stehen ändert nichts mehr) bei allen Verbindungen IV ca. 20–30% β -Form vorhanden (im NMR.-Spektrum tritt ein Signal bei $\tau = 4,92$ mit $J_{1,2} = 8,5$ Hz auf). In festem Zustand liegen die Derivate IV also in reiner α -Form vor, wie es schon CARSON [7] für auf anderem Weg dargestelltes N-Benzyl- α -D-glucosamin-hydrochlorid fand.

Die Struktur der D-Glucopyrano-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline (V) ergab sich z. B. aus dem NMR.-Spektrum (in DMSO- d_6) der Base VI mit R = –OH, R' = –OCH₃, das zwei Singulette bei $\tau = 3,12$ und 3,44 für zwei paraständige aromatische Protonen zeigt, neben einem Dublett bei $\tau = 5,16$ ($J_{1',2'} = 5,7$ Hz) für H-(C-1') und einem Doppeldublett bei $\tau = 7,08$ ($J_{1',2'} = 5,7$ Hz; $J_{2',3'} = 9,5$ Hz) für H-(C-2'). Die Kopplung zwischen den beiden Protonen wurde durch Doppelresonanz bestätigt. Aus den Kopplungskonstanten $J_{1',2'}$ und $J_{2',3'}$ folgt *cis*-Verknüpfung von Glucopyranose- und Tetrahydro-isochinolinring, wobei das H-(C-1') äquatorial, das H-(C-2') axial steht¹). Die NMR.-Spektren der anderen Glucopyrano-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline sind analog.

D-Glucopyrano-(*cis*-2',1'-c)-6-hydroxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-hydrochlorid (Va) wurde ferner durch Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin) zu VIIa (Tabelle 4) und Umsetzung mit 3,4-Dichlorphenylisothiocyanat zum Thioharnstoff VIII (R = –OH, R' = –OCH₃) charakterisiert.

Herrn Dr. CH. J. MOREL danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. WAGNER für die analytischen Daten, Herrn R. BADER für die Hydrierungen und Herrn R. FRANKE für technische Mitarbeit.

Experimentelles. – Die Smp. wurden im offenen Röhrchen im Apparat nach TOTTOLI bestimmt und sind korrigiert. Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN HA-100 Spektrographen bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Zur Analyse wurden die Proben 15 Std. im Hochvakuum bei 80–140° über P₂O₅ getrocknet.

N-(3-Methoxy-4-acetoxy-benzyliden)-1,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucosamin (IIa). Eine Lösung von 150,0 g rohem N-(3-Methoxy-4-hydroxy-benzyliden)-D-glucosamin [5] in 900 ml abs. Pyridin wurde mit 450 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24 Std. Stehen bei Raumtemperatur wurde die gelbe Lösung auf Eiswasser gegossen, die bald kristallisierende Substanz abgesaugt und mit eiskaltem Wasser und Äther gewaschen. Aus Äthanol 200,5 g (80%) schneeeweisse Kristalle vom Smp. 173–174°. $[\alpha]_D^{25}$: +88,2° (*c* = 1,05; in Chloroform). Mol.-Gew. 519 (Titration mit 0,1N HClO₄ in Essigsäureanhydrid).

$C_{24}H_{20}O_{12}N$	Ber. C 55,06	H 5,58	O 36,68	N 2,68%
(523,5)	Gef. „ 55,03	„ 5,67	„ 36,72	„ 2,71%

N-(3-Methoxy-4-acetoxy-benzyl)-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucosamin (III). Eine Lösung von 48 g IIa in 1,5 l Essigester wurde in Gegenwart von 5 g 5-proz. Palladium-Aktivkohle hydriert (Dauer 1½ Std.). Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen i. V. bei 40° wurden 48,1 g (100%) III als schwach gelbes Öl erhalten, die direkt weiter verarbeitet wurden.

N-(3-Methoxy-4-hydroxy-benzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid (IVa). Eine Lösung von 50,4 g III in 500 ml 1 N Salzsäure wurde ½ Std. gekocht, dann noch heiss mit Aktivkohle entfärbt und i. V. eingedampft. Der feste Rückstand wurde einige Male mit Äthanol und Äther abgedampft und zweimal aus Methanol/Äther (1:5) umkristallisiert: 26,1 g (77%) weisse Kristalle vom Zers.-P. 200°. $[\alpha]_D^{25}$: +58,5° ($c = 1,03$; in Wasser; konstanter Endwert, gemessen nach 24 Std.).

$C_{14}H_{21}O_7N$, HCl	Ber. C 47,80	H 6,30	N 3,98	Cl 10,08%
(351,8)	Gef. „ 48,02	„ 6,36	„ 4,06	„ 10,34%

D-Glucopyrano-(cis-2',1'-c)-6-hydroxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochoinolin-hydrochlorid (Va). Eine Lösung von 108 g III in 1,2 l 2,5 N Salzsäure wurde nach 7 Std. Kochen mit Aktivkohle entfärbt und i. V. bei 50° eingedampft. Der feste Rückstand wurde in heissem Äthanol aufgeschlemmt und abgenutscht. Aus ca. 80-proz. Äthanol 47,6 g (69%) weisse Nadeln vom Zers.-P. 250°. $[\alpha]_D^{24}$: +136,0° ($c = 1,00$; in Wasser; keine Mutarotation).

$C_{14}H_{19}O_6N$, HCl	Ber. C 50,38	H 6,04	O 28,76	N 4,20	Cl 10,62%
(333,8)	Gef. „ 50,37	„ 6,03	„ 28,59	„ 4,23	„ 10,60%

Va ist auch aus IVa darstellbar (Reaktionszeit 6 Std.).

D-Glucopyrano-(cis-2',1'-c)-6-hydroxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochoinolin (VI). Eine Lösung von 3,34 g Va in 40 ml Wasser wurde unter Rühren bei 0° mit 1,4 ml Triäthylamin versetzt. Die sofort ausgefallene Base VI wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 2,7 g (90%). Eine kleine Probe aus Wasser umkristallisiert ergab schwach gelbstichige hygroskopische Kristalle; Smp. 218–220° (Zers.), Sintern ab 200°. $[\alpha]_D^{25}$: +159,8° ($c = 1,04$; in Dimethylformamid).

$C_{14}H_{19}O_6N$ (297,3)	Ber. C 56,56	H 6,44	N 4,71%	Gef. C 56,21	H 6,64	N 4,63%
----------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-D-glucopyrano-[cis-2',1'-c]-2-*N*-acetyl-6-acetoxy-7-methoxy)-1,2,3,4-tetrahydro-isochoinolin (VIIa). Eine Lösung von 1,35 g Va in 15 ml abs. Pyridin wurde unter Rühren mit 0,6 ml Triäthylamin, dann mit 15 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 15 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wurde ½ Std. gekocht, dann auf Eis gegossen und das ausgefallene Öl mit Chloroform extrahiert. Die mit Wasser gewaschene Chloroformphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und i. V. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte aus Cyclohexan: 1,85 g (90%) weisse Kristalle vom Smp. 90–92° (Sintern ab 84°). $[\alpha]_D^{25}$: +83,1° ($c = 1,00$; in Dimethylformamid).

$C_{24}H_{29}O_{11}N$	Ber. C 56,80	H 5,76	N 2,76	CH ₃ CO 42,41%
(507,5)	Gef. „ 57,03	„ 5,80	„ 2,73	„ 41,93%

D-Glucopyrano-(cis-2',1'-c)-2-(3'',4''-dichlorphenyl-thiocarbonyl)-6-hydroxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochoinolin (VIII). Eine eiskalte Lösung von 3,34 g Va in 10 ml 1 N Natronlauge wurde unter Rühren mit einer Lösung von 2,1 g 3,4-Dichlorphenylisothiocyanat in 50 ml abs. Äthanol versetzt und ½ Std. gekocht. Nach Entfärbung mit Aktivkohle wurde filtriert und i. V. bei 40° eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte aus wässrigem Äthanol; eine zweite Kristallisation aus Acetonitril ergab 3,15 g (63%) reine Substanz: schwach gelbe Kristalle vom Smp. 208 bis 210° (Zers.). $[\alpha]_D^{23}$: +154,2° ($c = 0,96$; in Dimethylformamid).

$C_{21}H_{22}O_6N_2Cl_2S$	Ber. C 50,34	H 4,43	N 5,59	Cl 14,15	S 6,40%
(501,4)	Gef. „ 50,63	„ 4,55	„ 5,80	„ 14,03	„ 6,36%

N-(4-Chlor-benzyliden)-D-glucosamin (I). Eine Lösung von 10 g D-Glucosamin-hydrochlorid in 45 ml 1 N Natronlauge wurde mit 6,6 g *p*-Chlorbenzaldehyd auf ca. 50° erwärmt (bis zum Schmelzen des Aldehyds) und geschüttelt, wobei sie nach einigen Minuten zu einem Brei erstarrte. Nach kurzem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt und mit eiskaltem Wasser, dann mit Äthanol/Äther (1:3) gewaschen: 10,5 g (75%) vom Smp. 164°, die direkt weiter verarbeitet wurden.

$C_{13}H_{16}O_5NCl$	Ber. C 51,75	H 5,35	N 4,65	Cl 11,75%
(301,7)	Gef. „ 51,69	„ 5,33	„ 4,64	„ 11,67%

N-(4-Chlor-benzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid (IVg). Eine Suspension von 10 g I in 300 ml Äthanol wurde mit 2 g 5-proz. Palladium-Aktivkohle hydriert (Dauer bei Raumtemperatur und Normaldruck 14 Std.). Dann wurden 35 ml 1 N Salzsäure zugegeben, die nun klare Lösung vom

Katalysator abfiltriert und i. V. bei 40° eingedampft. Der feste Rückstand ergab aus 50-proz. Äthanol 5,1 g (45%) IVg. Smp. 199–201° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: +66,6° ($c = 1,01$; in H₂O).

C ₁₃ H ₁₈ O ₅ NCl, HCl	Ber. C 45,89	H 5,63	N 4,12	Cl- 10,42%
(340,2)	Gef. „ 46,16	„ 5,57	„ 4,18	„ 10,51%

SUMMARY

By a modified POMERANZ-FRITSCH-reaction substituted D-glucopyrano-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolines have been obtained in high yields from substituted N-benzyl-D-glucosamines. The structure of the products has been confirmed by N.M.R. spectroscopy.

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY A.G., Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. POMERANZ, *Mh. Chem.* 74, 116 (1893); 75, 299 (1894); 78, 1 (1897); P. FRITSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 419 (1893); *Liebigs Ann. Chem.* 286, 1 (1895).
 [2] E. SCHLITTLER & J. MÜLLER, *Helv.* 37, 914, 1119 (1948).
 [3] C. K. BRADSHAW, *Chem. Reviews* 33, 447 (1946); W. HERZ & L. TAI, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5122 (1953); W. J. GENSLER, *Org. Reactions* 6, 191 (1951); W. J. GENSLER in R. C. ELDERFIELD, «Heterocyclic Compounds» 4, 368 (1952).
 [4] J. M. BOBBIT, J. McNEW KIELY, K. L. KHANNA & R. EBERMANN, *J. org. Chemistry* 30, 2247 (1965).
 [5] R. KUHN, H. J. HAAS & A. SEELIGER, *Liebigs Ann. Chem.* 94, 1261 (1961); siehe auch dortige Literaturzitate.
 [6] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* 30, 11 (1959).
 [7] J. F. CARSON, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3728 (1956).

260. Photochemische Umwandlungen. XV [1]
Photochemische Isomerisierung
des exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Systems

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von **W. Eberbach** und **H. Prinzbach**

(9. XI. 67)

Die energiereichen, tetracyclischen Bishomodiene **2** addieren reaktionsfähige Acetylderivate je nach Art der Brücke X in den Stellungen 6, 7 zu **1a, b** (X = CR₂, C=CR₂) [2] oder in den Stellungen 2, 4 zu **3a, b** (X = O, NR) [1] [3]. Wir haben das Verhalten dieser damit leicht zugänglichen Addukte **1** und **3** mit ihrer fixierten 1,5-Dien-Anordnung bei direkter und indirekter Lichtanregung studiert (neueste Literatur bezüglich Photochemie flexibler 1,5-Diene siehe [4]). Erste Ergebnisse mit zwei Derivaten von **1a** seien hier mitgeteilt.

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf dem 2. Internationalen IUPAC-Photochemie-Symposium in Enschede (Niederlande), Juni 1967. – Eine ausführliche Mitteilung, die in dieser Zeitschrift erscheinen soll, ist in Vorbereitung.