

Mitteilung aus dem Allg. und Anorg. Chemischen Institut  
der Kgl. Ung. Franz-Joseph-Universität Szeged

## Spektrographische Untersuchungen in der Isochinolinreihe

Von M. Gerendás und Eva Varga

Mit 5 Figuren

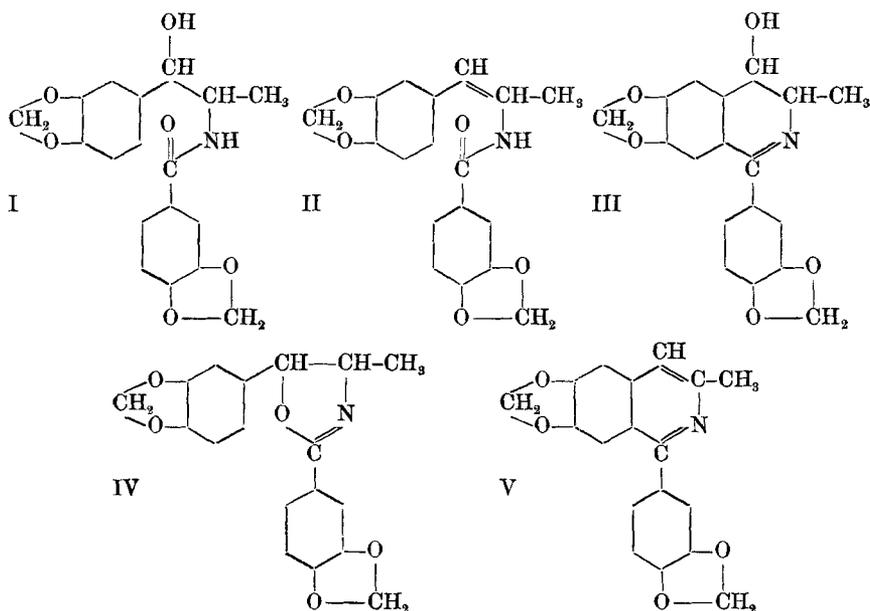
(Eingegangen am 28. Juli 1937)

### Problemstellung

V. Bruckner und A. Krámli<sup>1)</sup> haben einen einfachen Aufbau verschiedener 3-Methyl-isochinoline ermöglicht. Die letzte Stufe der Synthese besteht in der Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus den Verbindungen vom Typ des  $\alpha$ -Piperonyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -N-acylamino-propans, wobei diese in einem Schritt die entsprechenden Isochinolinbasen liefern. Beim Ringschlußversuch des  $\alpha$ -Piperonyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -N-piperonyl-amino-propans (I) zur entsprechenden Isochinolinbase [„Neupaverin“, d. h. 1-Piperonyl-3-methyl-6,7-methylenedioxy-isochinolin (V)] konnten V. Bruckner und A. Krámli auch ein zweites krystallisiertes Produkt fassen, das 1 Mol. Wasser weniger als das Ausgangsprodukt, und 1 Mol. Wasser mehr als die Isochinolinbase enthielt, das also als ein Zwischenprodukt des Ringschlußprozesses aufzufassen ist. Für diese Verbindung kamen folgende 3 Formeln in Betracht:

1.  $\beta$ -N-Piperonylamino-isosafrol (II), 2. 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-4-oxy-6,7-methylenedioxy-isochinolin (III) und 3. 2,4-bis-Piperonyl-5-methyl-oxazolin (IV).

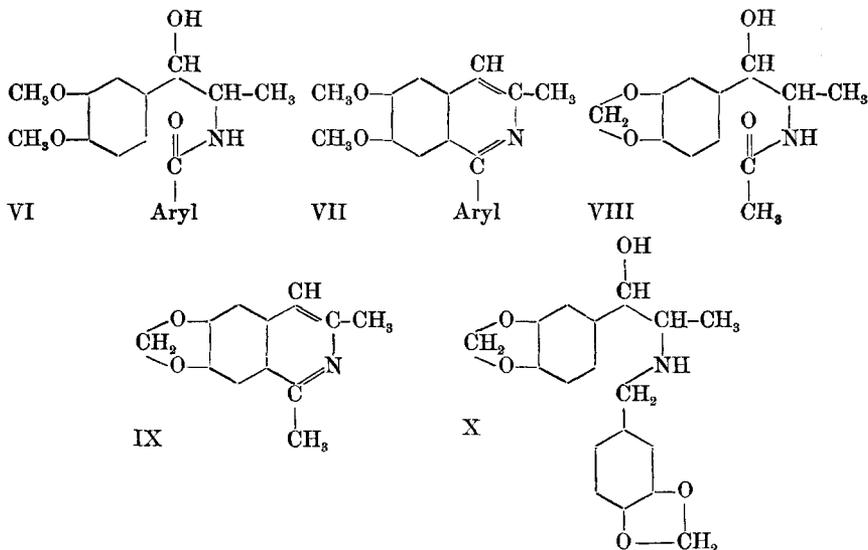
Da aber die isolierte Verbindung nach Angaben von V. Bruckner und A. Krámli<sup>2)</sup> einen neutralen Charakter zeigte, konnte für ihre Konstitution Formel II als geeignetste betrachtet werden.



Es schien uns interessant, die Frage auch auf spektrophotographischem Wege zu untersuchen. Wir haben daher die Extinktionskurven der Verbindung I, des Zwischenproduktes und der Isochinolinbase V im ultravioletten Gebiete des Spektrums aufgenommen. Um die charakteristische Absorption des Acylamins und der Isochinolinbase im Ultraviolett hervorzuheben, wurde die Extinktion anderer, den beiden Typen angehöriger Acylamine und Isochinolinbasen untersucht. Zum Vergleich dienten die von G. v. Fodor<sup>3)</sup> dargestellten Verbindungen:  $\alpha$ -Veratryl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -N-piperonylamino-propan (VI, Aryl: piperonyl),  $\alpha$ -Veratryl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -N-veratroylamino-propan (VI, Aryl: veratryl), ferner: 1-Piperonyl-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (VII, Aryl: piperonyl) und 1-Veratryl-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (VII, Aryl: veratryl).

Damit die einzelnen Banden gewisser Atome bzw. Atomgruppen zugeordnet werden können, wurden noch verschiedene Acylamin- und Isochinolinabkömmlinge untersucht, wobei die eine oder die andere chromophore Atomgruppe ersetzt wurde. So haben wir die Absorption des  $\alpha$ -Piperonyl- bzw. Anisyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -N-acetylamino-propan (Typ VIII) und die des 1,3-Di-

methyl-6,7-methylenedioxy- bzw. dimethoxy-isochinolins (Typ IX), ferner die Extinktionskurve des  $\alpha$ -Piperonyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -N-homopiperonylamino-propans untersucht (X).



Die Tabelle enthält die Wellenlänge der Maximums in  $m\mu$  und die  $\log \epsilon$ -Werte an der Stelle der Maximums. Die Mol-Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) wurden nach der Formel von Beer-Lambert  $\log I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot d$  berechnet. Die durch  $\log \epsilon$  und Wellenlänge definierten Extinktionskurven sind in den Fig. 1 bis 5 wiedergegeben.

Kurve	Verbindung	Maximum I		Maximum II		Maximum III	
		$\lambda_{\text{Max.}}$	$\log \epsilon_{\text{Max.}}$	$\lambda_{\text{Max.}}$	$\log \epsilon_{\text{Max.}}$	$\lambda_{\text{Max.}}$	$\log \epsilon_{\text{Max.}}$
1	I	—	—	291	4,02	261	4,00
2	VIa	—	—	287	4,00	261	4,03
3	VIb	—	—	281	4,04	258	4,17
4	VIIIa	—	—	286	3,52	234	3,60
5	VIIIb	—	—	275	3,25	225	4,00
6	V	336	4,06	289	4,04	240	4,56
7	VIIa	334	4,05	288	4,04	242	4,56
8	VIIb	334	4,00	287	3,93	240	4,47
9	IXa	329	3,54	280	3,60	238	4,55
10	IXb	325	3,40	278	3,46	237	4,52
11	Zwischenprod.	—	—	286	3,76	232	4,13
12	X	—	—	286	3,82	236	3,90

### Besprechung der Versuchsergebnisse.

Wie aus der Tabelle und den Figuren ersichtlich, weisen alle Acylamine zwei, alle Isochinoline drei Absorptionsmaxima auf. Die beiden Absorptionsmaxima der Acylamine, die, schwach gegen das Ultraviolette verschoben, auch bei den Isochinolinen erhalten bleiben, können den Aryl-Chromophoren zugeordnet werden. Nach Scheibe haben nämlich fast alle bisher untersuchten Benzol-Derivate zwei, für das aromatische Ringsystem

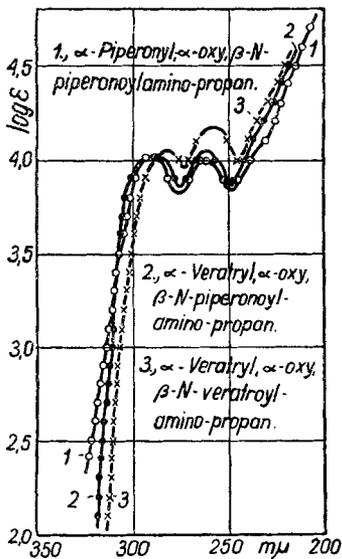


Fig. 1

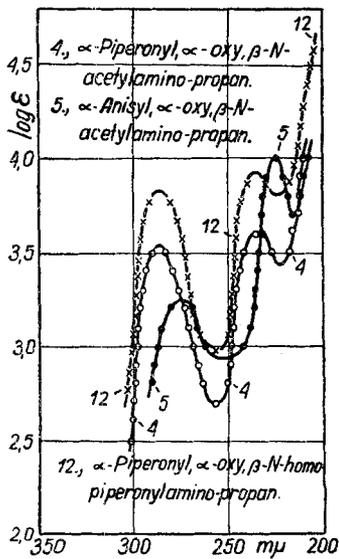


Fig. 2

charakteristische Banden bei 200 und 280  $m\mu$ , die auch bei den von uns untersuchten Verbindungen vorhanden sind.

Der systematische Austausch der Methylendioxy-Gruppen der Verbindung I gegen zwei benachbarte Methoxyl-Reste verursacht eine geringe Violettverschiebung des Maximums und eine zunehmende Extinktion (Fig. 1, Kurven 1, 2, 3). Beim Austausch des einen Arylchromophors gegen eine Methylgruppe (Typ VIII, Fig. 2, Kurven 4, 5) nimmt die Extinktion in der Gegend des Maximums II ab, und das Maximum III ist nach kurzen Wellen verschoben. Der Austausch der  $>C=O$ -Gruppe von Verbindung I gegen eine  $>CH_2$ -Gruppe (Fig. 2, Kurve 12)

hat die gleiche Wirkung wie der Ersatz des Piperonyl-Restes gegen  $\text{CH}_3$  (Fig. 2, Kurve 4).

Das Auftreten eines dritten Maximums bei den Isochinolinbasen kann auf die Ausbildung des neuen Ringsystems zurückgeführt werden, wobei das ganze System als ein neues Chromophor wirkt.

Z. Kitasato<sup>4)</sup> fand das charakteristische Maximum verschiedener Bensylisochinoline in der Nähe von  $350 \text{ m}\mu$ , wie das auch bei den von uns untersuchten Aryl-Isochinolinen der Fall ist.

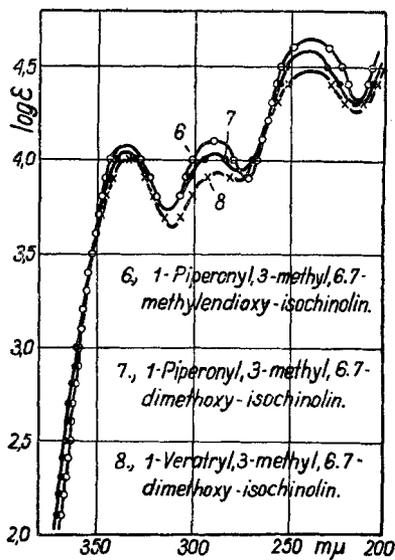


Fig. 3

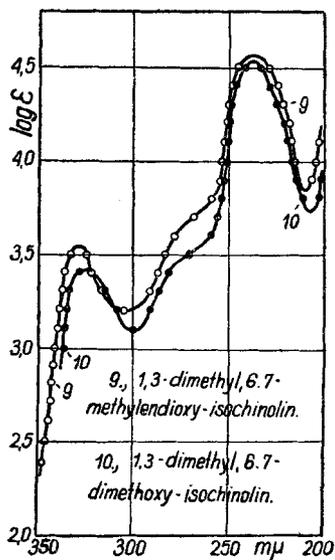


Fig. 4

Bei den Isochinolinen übt der sukzessive Austausch der beiden Methylenedioxy-Gruppen von Verbindung V gegen o-ständige Methoxyle, im Gegensatz zum Befunde von Z. Kitasato<sup>5)</sup> bei anderen Isochinolinen, gar keine hypsochrome Wirkung aus. Wir fanden bloß eine Verminderung der Extinktionswerte mit zunehmender Methoxylzahl (Fig. 3, Kurven 6, 7, 8).

Wird das Aryl an Stelle 1 der Isochinolinbase V und VII durch ein Methyl ersetzt (Verbindungen vom Typ IX, Fig. 4, Kurven 9, 10), so sinkt der Extinktionswert des Max. I und II.

Orndorff<sup>6)</sup> fand bei anderen polycyclischen Verbindungen, daß mit zunehmendem Molekulargewicht auch die Extinktions-

werte zunehmen. Diese Regelmäßigkeit zeigt sich auch in unserem Falle.

Die Extinktionskurve des Zwischenproduktes (Fig. 5, Kurve 11) weist dieselben zwei Maxima auf wie die des entsprechenden Acylamins (Fig. 5, Kurve 1), bloß sind sie im Vergleich zu der des Acylamins schwach nach dem Ultraviolett verschoben; das Maximum III zeigt dem des Acylamins gegenüber eine merkliche Extinktionserhöhung. Diese Tatsachen können durch Hinzutreten einer Doppelbindung erklärt werden.

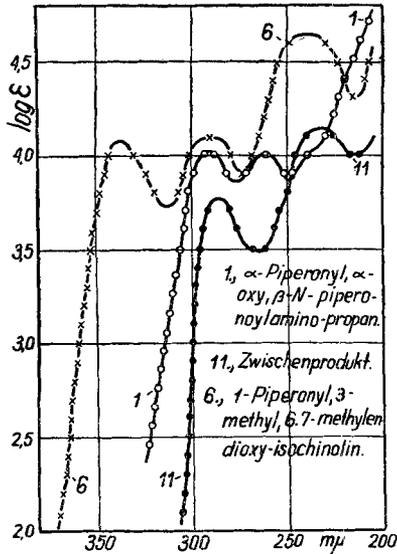


Fig. 5

Bei der Ausbildung eines neuen Ringsystems, wie das bei Formeln III und IV der Fall wäre, müßte das neue Ringsystem sich als neues Chromophor, durch das Auftreten einer oder mehrerer neuen Banden bemerklich machen.

Aus unseren Untersuchungen ist ersichtlich, daß das Zwischenprodukt auf Grund seiner Extinktionskurve dem Ausgangsstoff strukturell sehr nahe steht, vom Isochinolinderivat aber grundsätzlich verschieden ist.

Die spektrographische Untersuchung der einzelnen Stufen des Ringschlußprozesses führten also zu einem mit dem rein chemischen Befunde übereinstimmenden Ergebnis.

Wir möchten noch darauf hinweisen, daß bei allen untersuchten Verbindungen die einzelnen Substituenten bloß die verschiedenartige Verschiebung der beiden Benzolbanden bzw. der Isochinolinbande verursachen, selbst aber keine neue Absorptionsmaxima zustande bringen.

Bei der Extinktionskurve des Zwischenproduktes waren zwei Fälle möglich. Entweder eine geringe Verschiebung der Kurve, gemäß der geringen Konstitutionsänderung (Formel II), oder das Auftreten von neuen Banden, im Vergleich zum Ausgangsprodukt, wie das im Falle der Ausbildung eines neuen chromophoren Ringsystems der Fall wäre.

Die Umwandlung der  $>C=O$ -Gruppe des Acylamins in eine  $C=N$ -Bindung ist bei den Isochinolinen deswegen nicht zu fassen, da diese Bindung wahrscheinlich selbst in den Acylaminen vorhanden ist. Laut Untersuchungen von Hantzsch<sup>6</sup> sind nämlich die meisten primären und sekundären Säureamide in ihren Lösungen in der Imidohydrin-Form vorhanden.

### Methodisches

Die photographischen Aufnahmen des Absorptionsspektrums im Ultraviolett wurde mit Hilfe eines Zeisschen Gitterspektrographen durchgeführt. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke eines 12000 V-Transformators zwischen Wolfram-elektroden.

Bei der Aufnahme der Vergleichsspektren haben wir zur Lichtschwächung das Wintersche Silbergitter verwendet. Bezüglich der Apparatur und der Einzelheiten des Meßverfahrens weisen wir auf frühere Arbeiten<sup>7)</sup> hin.

Die Reinheit der Präparate wurde mikroanalytisch kontrolliert. Als Lösungsmittel wurde Äthanol verwendet, die Konzentration betrug in jedem Falle 0,0001 Mol. Als Vergleichslösung wandten wir Äthanol an.

Herrn Prof. Dr. Á. v. Kiss sei für die freundliche Überlassung der Mittel seines Institutes auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Herrn Privatdozent Dr. V. Bruckner und Herrn Dr. G. v. Fodor sprechen wir für die Überlassung der untersuchten Verbindungen unseren besten Dank aus.

### Literatur

1. V. Bruckner u. A. Krámlí, Dies. Journ. **145**, 291 (1936).
2. V. Bruckner u. A. Krámlí, Magy. Kém. Foly **43**, 26 (1937).
3. G. v. Fodor, Inaug.-Dissertation Szeged 1937.
4. Z. Kitasato, Acta phytochim. **3**, 175 (1929). Tokio, Universität.
5. W. R. Orndorff, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1541 (1927).
6. A. Hantzsch, B. **64**, 661 (1934).
7. Á. v. Kiss u. M. Gerendás, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **4**, 272 (1935); **5**, 153 (1937) und Á. v. Kiss, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **6**, 101 (1937).