

Mitteilung aus dem Allgem. und Anorg.-Chem. Institut und aus dem Organ.-Pharmaz.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged

Spektrographische Untersuchungen in der Isochinolinreihe

II. Mitteilung¹⁾

Von **Eva Varga** und **G. v. Fodor**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Dezember 1937)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde der Ringschlußprozeß von α -arylierten β -Acylaminopropanolen zu den entsprechenden 3-Methyl-isochinolinabkömmlingen auf Grund des Absorptionsspektrums dieser beiden Verbindungstypen und eines isolierten Zwischenproduktes diskutiert. Für die Struktur des aus α -Piperonyl- α -oxy- β -piperonylaminopropan (I) gebildeten Zwischenproduktes ergaben sich folgende drei Formelmöglichkeiten:

1. β -Piperonylaminoisosaftrol (II),
2. 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-4-oxy-6,7-methylen-dioxy-isochinolin (III) und
3. 2,5-Dipiperonyl-4-methyl-oxazolin (IV).

Von diesen wurde die Formel II als zutreffendste erkannt und diese Annahme durch die spektrographischen Daten weitgehend bestätigt¹⁾.

Um jedoch die Wahrscheinlichkeit der anderen beiden Formeln völlig auszuschließen, haben wir diesen analog gebaute Verbindungen untersucht und ihre Extinktionskurven mit der des Zwischenproduktes verglichen. Auf diese Weise wurde zuerst das 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-6,7-methylenedioxy-isochino-

¹⁾ I. Mitteilung: M. Gerendás u. Eva Varga, J. prakt. Chem. **149**, 175 (1937).

lin (VII), das von Formel II nur durch den Ersatz einer OH-Gruppe gegen Wasserstoff verschieden ist, herangezogen (Abb. 1, Kurve 3). Die Extinktionskurve dieser Verbindung weist drei Absorptionsmaxima auf; das langwellige Maximum des entsprechenden Isochinolinderivates (VI) (Abb. 1, Kurve 4), bleibt also auch bei partieller Hydrierung des Ringsystems erhalten, wobei es nur etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben und dadurch mit der zweiten Bande teilweise verschmolzen wird. Das Auftreten der Isochinolinbande kann also keineswegs nur auf das System mit konjugierten Doppelbindungen zurückgeführt werden. Bei völliger Hydrierung des Isochinolinringes — wie es bereits Kitasato¹⁾

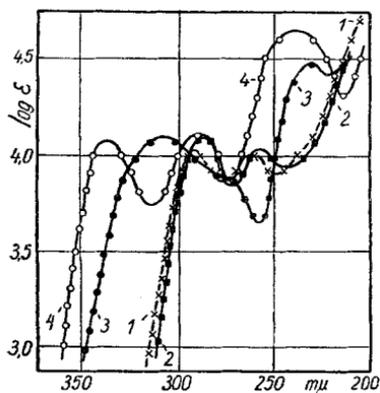


Abb. 1

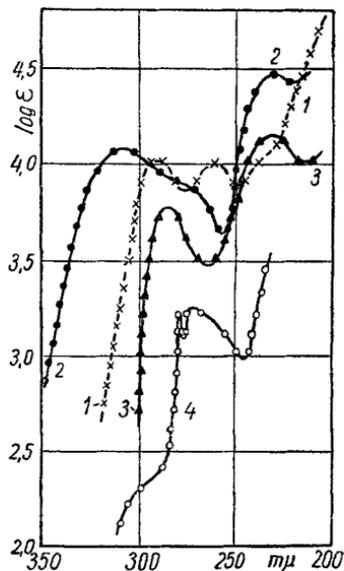


Abb. 2

Zu Abb. 1

- 1 x-x-x α -Piperonyl- α -oxy- β -piperonylaminopropan [isochinolin]
 2 ■-■-■ α -Piperonyl- β -piperonylaminopropan [isochinolin]
 3 ●-●-● 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-6,7-methylenedioxy-
 4 ○-○-○ 1-Piperonyl-3-methyl-6,7-methylenedioxy-isochinolin

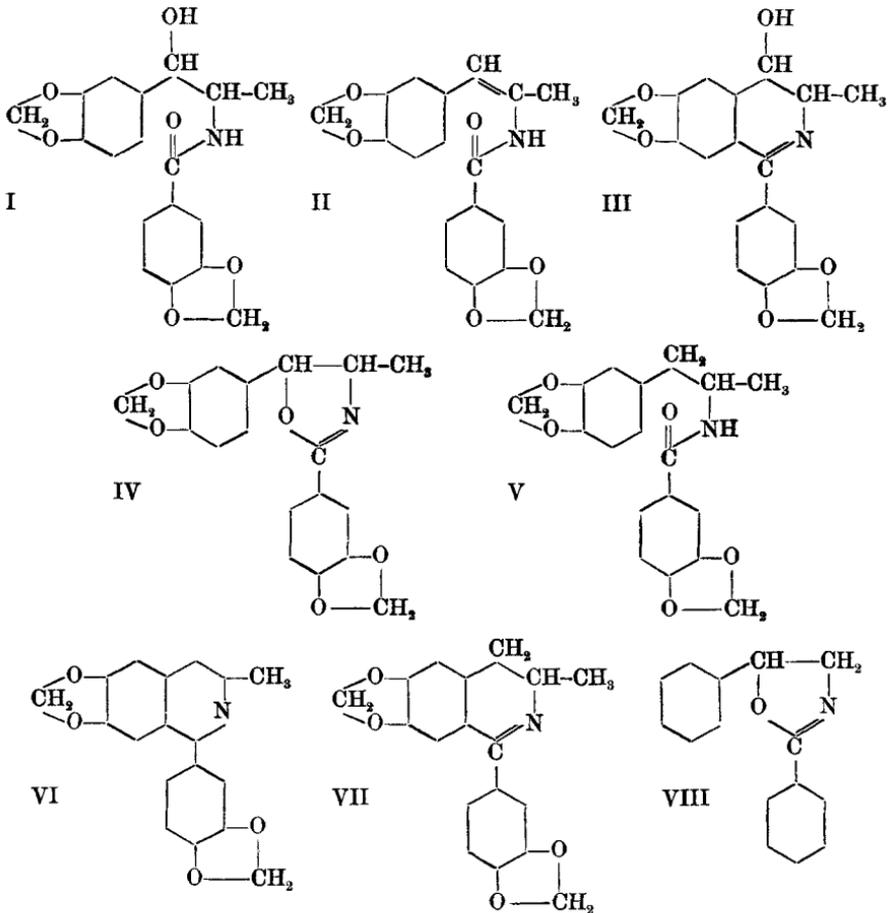
Zu Abb. 2

- 1 x-x-x α -Piperonyl- α -oxy- β -piperonylaminopropan [isochinolin]
 2 ●-●-● 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-6,7-methylenedioxy-
 3 ▲-▲-▲ Zwischenprodukt
 4 ○-○-○ 2,5-Diphenyloxazolin

¹⁾ Zenjiro Kitasato, Acta phytochim. 3, 175—258 (1927), Universität Tokio.

bei Tetrahydro-papaverin und dessen Analoga feststellte — verschwindet diese Bande fast vollständig.

Da beim Zwischenprodukt (Abb. 2, Kurve 3) nur zwei Absorptionsbanden auftreten, kann es kein Dihydroisochinolin-derivat sein. Um zu beweisen, daß eine Hydroxylgruppe bei den untersuchten Verbindungstypen keine merklichen Absorptionsunterschiede bewirkt, haben wir das α -Piperonyl- β -piperonyl-aminopropan (V) mit dem α -Piperonyl- α -oxy- β -piperonyl-aminopropan (I) verglichen (Abb. 1, Kurven 1 und 2). Wie aus den Kurven und aus folgender Tabelle ersichtlich, ist fast gar kein Unterschied zu bemerken.



Da bisher kein der Formel III entsprechendes Oxazolinderivat synthetisiert wurde, haben wir das von Wolfheim beschriebene 2,5-Diphenyl-oxazolin¹⁾ (VIII) dargestellt, das um zwei Methylendioxy- und eine Methylgruppe ärmer als die Substanz nach Formel IV ist, und daher in seiner Absorption mit dem Zwischenprodukt verglichen werden konnte (Abb. 2, Kurve 4).

Das Oxazolinderivat weist drei Absorptionsmaxima auf, von denen die langwellige erste Bande eventuell dem Oxazolinsystem, die zwei anderen dem Phenylchromophor zugeordnet werden können. Es ist aber möglich, daß auch das erste Maximum den Phenylkernen zuzuschreiben ist, da nach Scheibe²⁾ die fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen im allgemeinen keine charakteristische Absorption zustande bringen. Jedenfalls ist die Kurve des Oxazolinderivates von der des Zwischenproduktes völlig verschieden. Ein eingehenderes Studium der Absorption von Oxazolinen scheiterte an ihrer schweren Zugänglichkeit.

All diese Beiträge zur früheren Arbeit³⁾ beweisen die große Verschiedenheit der Absorption — und damit der Struktur — des Zwischenproduktes von den des Dihydroisochinolin- und des Oxazolinderivates (Abb. 2, Kurven 2, 3, 4). Abb. 2 gibt die Extinktionskurven der drei in Frage kommenden Verbindungstypen im Vergleich zu der des Zwischenproduktes an, woraus mit Recht auf die Gültigkeit der Formel II geschlossen werden kann.

Verbindung	Abb.	Kurve	I. Max.	log ϵ	II. Max.	log ϵ	III. Max.	log ϵ
I	{	1	—	—	291 $m\mu$	4,02	261 $m\mu$	4,00
		2	1	—	—	—	—	—
V	{	1	—	—	287	4,10	258	4,04
VII	{	1	308 $m\mu$	4,10	(272)	3,88	231	4,48
		2	308	—	(272)	—	231	4,48
Zwischenprod.	{	2	—	—	285	3,76	232	4,14
VI	{	1	336	4,06	289	4,04	240	4,56
		2	(295)	2,35	279	3,24	270	3,26

¹⁾ Wolfheim, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1448 (1914).

²⁾ G. Scheibe u. W. Frömel, Lösungsspektren von Lösungen und Flüssigkeiten. Leipzig 1936. S. 159.

³⁾ Vgl. Anm. 1 auf S. 94.

Die vorstehende Tabelle gibt die Lage der Absorptionsmaxima und die $\log \epsilon$ -Werte an der Stelle der Maxima an.

Bezüglich Methodisches weisen wir auf die frühere Arbeit¹⁾ hin. Verbindungen V und VII wurden seitens Herrn Dr. O. Wolfes (Forschungslaboratorium der Firma E. Merck) in freundlichster Weise überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle wärmsten Dank aussprechen möchten. Sämtliche Präparate wurden mehrfach umkrystallisiert bzw. bei 2 mm Druck destilliert und durch die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte bzw. Siedepunkte auf Reinheit geprüft.

Bei Abschluß unserer Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. Á. v. Kiss für zahlreiche Anregungen zum Dank verpflichtet.

¹⁾ Vgl. Anm. 1 auf S. 94.