

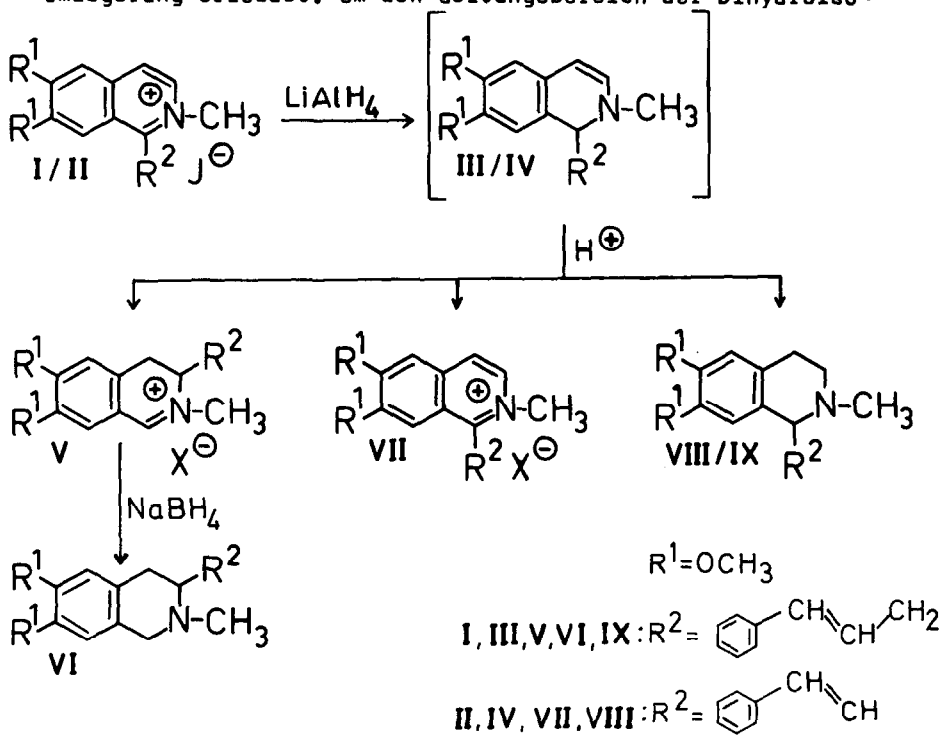
DIHYDROISOCHINOLIN-UMLAGERUNG

9. Mitt.: DAS VYNOLOGIEPRINZIP BEI DER UMLAGERUNG
TERTIÄRER 1,2-DIHYDROISOCHINOLINE (1,2).

Joachim Knabe und Hans-Dieter Höltje
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
des Saarlandes, Deutschland

(Received in Germany 3 April 1969; received in UK for publication 29 April 1969)

Während 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-benzyl-1,2-dihydroisochinolin bei der Behandlung mit verdünnter Säure Umlagerung erleidet, tritt bei der entsprechenden 1-Phenyl-Verbindung Disproportionierung ein (3). Vor kurzem haben wir über die Umlagerung von 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-allyl-1,2-dihydroisochinolin berichtet (4); unabhängig von uns haben Sainsbury und Mitarb. (5) gefunden, daß die methoxylgruppenfreie 1-Allyl-Verbindung ebenfalls Umlagerung erleidet. Um den Geltungsbereich der Dihydroiso-



chinolin-Umlagerung weiter abzugrenzen, wurden die dem 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-benzyl-1,2-dihydroisochinolin vinyloge 1-Cinnamyl-Verbindung III und die dem 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-phenyl-1,2-dihydroisochinolin vinyloge 1-Styryl-Verbindung IV synthetisiert und mit 1n HCl behandelt. Dabei ergab sich, daß III zu V umgelagert wird, während IV Disproportionierung zu VII und VIII erfährt.

Die 1,2-Dihydroisochinoline III und IV wurden durch LiAlH_4 -Reduktion (6) aus I, Schmp. 198-199 $^\circ$, und II, Schmp. 185-186 $^\circ$, hergestellt. V wurde als Perchlorat, Schmp. 129-130 $^\circ$, isoliert und mit NaBH_4 zu VI reduziert, das als Perchlorat bei 88-90 $^\circ$ schmilzt. Es ist mit aus I gewonnenem IX-Perchlorat, Schmp. 99-100 $^\circ$, isomer, aber nicht identisch. VII fiel als Gemisch zweier Isochinoliniumsalze an (VIIa-Perchlorat, Schmp. 174 $^\circ$; VIIb-Perchlorat, Schmp. 204-205 $^\circ$), die auf spektroskopischem Wege, sowie durch Hydrierung zu 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-(2'-phenyläthyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, Schmp. 74,5 $^\circ$, als cis-trans-Isomere identifiziert wurden. VIII, Schmp. 143,5 $^\circ$, ist mit aus II durch NaBH_4 -Reduktion hergestelltem 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-styryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin identisch. Alle neuen Verbindungen ergaben zutreffende Elementaranalysen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie dem Fonds der Chemie für die Förderung unserer Untersuchungen, der Deutschen Hoffmann-La Roche A.G., Grenzach, für die Überlassung von Homoveratrylamin.

Literatur

- (1) B. Mitt.: J. Knabe u. H. Powilleit, Arch.Pharmaz., im Druck.
- (2) Teilergebnis der Dissertation H.-D. Höltje, Saarbrücken, in Vorbereitung
- (3) J. Knabe u. N. Ruppenthal, Naturwissenschaften 51, 482 (1964); Arch.Pharmaz. 299, 159 (1966).
- (4) J. Knabe u. H.-D. Höltje, Tetrahedron Letters (London) 1969, 433.
- (5) M. Sainsbury, D.W. Brown, S.F. Dyke, R.G. Kinsman u. B.J. Moon, Tetrahedron (London) 24, 6695 (1968).
- (6) H. Schmid u. P. Karrer, Helv.chim.Acta 32, 960 (1949).