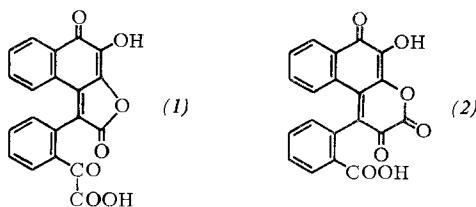


Die Konstitution des „klassischen“ 3-Hydroxy-1,2-naphthochinons

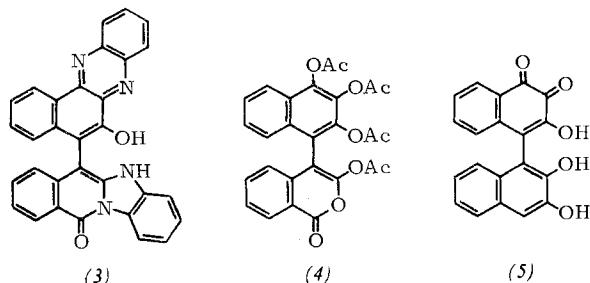
H.-J. Teuber, Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Berlin, am 8. Februar 1966

Eine von Zincke^[1] bei der Autoxidation von Naphthopyrogallol (1,2,3-Naphthalin-triol) sowie bei der Eisen(III)-chlorid-Oxidation von 1-Amino-2,3-naphthalin-diol^[2] isolierte, gut kristalline ocker- bis orangefarbene Verbindung wurde bislang für das 3-Hydroxy-1,2-naphthochinon gehalten^[1-3]. Diese Verbindung wird am besten aus 2,3-Naphthalin-diol mit Kalium-nitrosobissulfat gewonnen^[4], ist dimer und besitzt Konstitution (1) oder (2).



Da die Verbindung ähnlich leicht wie Phenylglyoxylsäure decarboxyliert wird, geben wir (1) den Vorzug. Mit der Formulierung (1) vereinbar sind außer den Spektren (das NMR-Spektrum zeigt z.B. kein aliphatisches H) die Bildung von Naphthalin bei der Zinkstaubdestillation, die Bildung von Phthälsäure (nicht Homophthälsäure!) beim Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxid und ferner die Aufnahme von nur 1 Mol Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung. o-Phenyldiamin wird zweimal ankondensiert, zu (3), während Essigsäureanhydrid, ebenfalls unter Verlust eines C-Atoms, ein Tetraacetat, das Isocumarin-Derivat (4), ergibt; außerdem entsteht 1,2,3-Triacetoxyphthalin^[5].



(1) (oder eventuell (2)), das als zweibasige Säure titrierbar ist (Farbumschlag nach Purpur), entsteht nicht mehr, wenn im 2,3-Naphthalin-diol die 4-Stellung alkyliert ist. Die Verknüpfung der beiden Naphthalin-Systeme bei (1) oder (2) in 4'- und 1-Stellung wird auch durch die Bildung von (1) (oder (2)) aus der violetten Vorstufe (5)^[5] mit Kalium-nitrosobissulfat sowie aus dem farblosen dimeren 3-Hydroxy-1,2-naphthochinon^[4] durch Disproportionierung bewiesen.

[VB 991]

[1] Th. Zincke u. H. Noack, Liebigs Ann. Chem. 295, 6 (1897); Th. Zincke u. A. Ossenbeck, ibid. 307, 1 (1899).

[2] P. Friedländer u. L. Silberstern, Mh. Chem. 23, 513 (1902).

[3] H. Erdtman, Liebigs Ann. Chem. 513, 240 (1934).

[4] H.-J. Teuber u. G. Steinmetz, Chem. Ber. 98, 666 (1965).

[5] J. Hohn, unveröffentlicht.

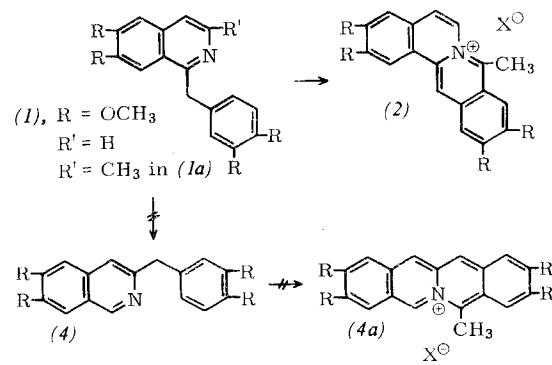
Acetylierungsreaktionen an Benzylisochinolinen

W. Wiegrefe, Braunschweig

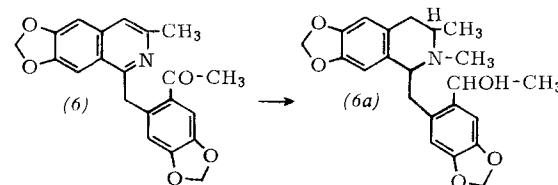
GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 24. Januar 1966

Die Umsetzung des 1-Benzylisochinolinalkaloids Papaverin (1) mit Acetanhydrid/Schwefelsäure zum Berbinderivat „Coralyn“ (2) dient nach Awe zum Nachweis dieses Alkaloids^[1]. 1-(3',4'-Methylendioxybenzyl)-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (3) läßt sich nicht zum Coralyn-derivat acylieren. Mehrere Thesen wurden aufgestellt, um das Mißlingen der Coralynbildung aus (3) zu erklären.

Nach der Paraberin-Hypothese besitzt Coralyn keine Berbin-, sondern Paraberin-Struktur. Die Paraberin-Hypothese bedingte, daß sich z.B. (1) zum 3-(3',4'-Dimethoxybenzyl)-6,7-dimethoxy-isochinolin (4) umlagerte, aus dem nach Acetylierung ein Paraberin (4a) entstünde. (4) wurde synthetisiert, gab aber bei der Acetylierung kein Coralyn; damit ist die Paraberin-Hypothese widerlegt.

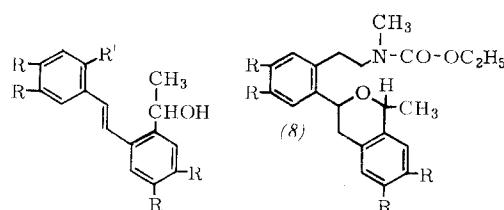


Aus (3) entstehen unter Acetylierungsbedingungen 1-(3',4'-Diacetoxybenzyl)-3 - methyl - 6,7 - methylendioxy-isochinolin (5) und 1-(3',4'-Methylendioxy-6'-acetylbenzyl)-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin (6); beide Strukturen wurden durch chemischen Abbau, IR-, NMR- und Massenspektrometrie^[*] bewiesen. Als Vergleich zu dem aus (6) entstandenen Tetrahydroisochinolin-carbinol (6a) wurde 1-(3',4'-Dimethoxy - 6' - α - hydroxyäthylbenzyl) - N - methyl - 6,7 - dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin hergestellt und dem Chlorkohlensäureester-Abbau^[2] unterworfen.

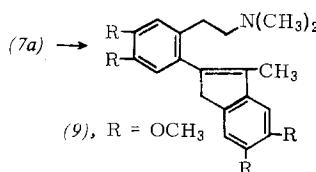


Dabei entstand neben 2-(α-Hydroxyäthyl)-4,5-dimethoxy-2'-[β-(N-methyl-N-äthoxycarbonyl)aminoäthyl]-4',5'-dimethoxy-trans-stilben (7) hauptsächlich 1-Methyl-3-[2'-β-(N-methyl-N-äthoxycarbonyl)aminoäthyl]-4',5'-dimethoxyphenyl]-6,7-dimethoxy-isochroman (8). (7) ist ein Nebenprodukt, kein Zwischenprodukt der Bildung von (8). Aus der (7) entsprechenden N,N-Dimethylaminobase (7a) entsteht mit Säure 2-[2'-β-Dimethylaminoäthyl]-4',5'-dimethoxyphenyl]-3-methyl-5,6-dimethoxy-inden (9).

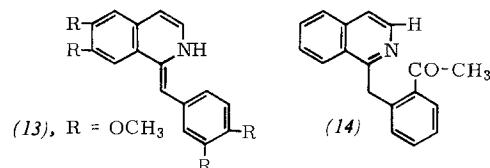
Zur Frage, weshalb (6) nicht zum Coralyn-Analogen umgesetzt ist, vertritt Halpaap^[1] die Auffassung, die C-3-Methylgruppe unterbinde den Ringschluß, während nach Hertel^[1] die Methylendioxy-Substitution des Benzylrestes den Ringschluß verhindern soll. Da es gelang, 1-(3'-Methylbenzyl)-6,7-dimethoxy-isochinolin (10) und 1-(3',4'-Methylendioxy-



(7), R' = $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$
(7a) R' = $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$



benzyl)-6,7-dimethoxy-isochinolin (11) u.a. zu Coralyn-Analogen umzusetzen, ist die Hertelsche Auffassung widerlegt. Andererseits konnte 3-Methylpapaverin (1a) zwar in sein 6'-Acetyl-Derivat (12) übergeführt werden, das aber nicht zum Coralyn-Abkömmling weiterreagierte. Dies bestätigt die Auffassung Halpaaps. Die Lage der Acetylgruppe in (12) wurde im wesentlichen durch NMR-Spektren^[3] festgelegt. Die NMR-Spektren der Basen und Kationen von (1) und (12) zeigen, daß in diesen Substanzen die als Zwischenprodukte der Coralynbildung diskutierten, theoretisch unwahrscheinlichen Benzalstrukturen (13) nicht vorliegen. Die Coralynbildung läuft über ein 6'-Acetylbenzyl-isochinolin (14), das entsprechend dem Übergang der Aldehydform des Berberins in das quartäre Salz zum Coralyn reagiert.



[VB 984]

[*] Den Herren Dr. Dolejš und Dr. Hanuš, Prag, danke ich verbindlich für die Massenspektren.

- [1] W. Awe, H. Halpaap u. O. Hertel, Arzneimittel-Forsch. 10, 936 (1960).
- [2] J. Knabe u. U. R. Shukla, Arch. Pharmaz. 295, 871 (1962).
- [3] L. Pohl u. W. Wiegerebe, Z. Naturforsch. 20b, 1033 (1964).

Silylverbindungen des Hydrazins und des Hydroxylamins

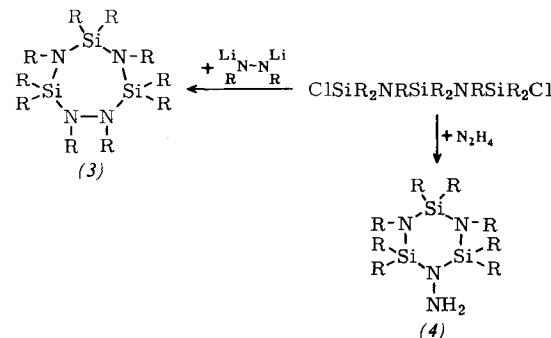
U. Wannagat, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Unterfranken (Würzburg), am 28. Januar 1966

Die Umsetzung des Hydrazins mit Trimethylchlorsilan führt nur unterhalb 20 °C und dann in mäßigen Ausbeuten (ca. 25 %) zum reinen 1,2-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (1), bei längerem Röhren und Kochen unter Rückfluß dagegen zu einem Gemisch des 1,2- und des 1,1-Isomeren (2). Beide konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt und durch IR- und Raman-Spektroskopie identifiziert werden: (2), ν_{as} -SiNSi = 1005, ν_s -SiNSi = 490, δ -NH₂ = 1575 cm⁻¹. In ihren physikalischen Eigenschaften sind sie sehr ähnlich, so im Schmelzpunkt: (1) -64 °C, (2) -61 °C, oder im Siedepunkt: (1) 149 °C, (2) 158 °C.

Die analoge Silylierung des 1,1- und des 1,2-Dimethylhydrazins ergibt die monosilylierten Derivate (R = CH₃) $\text{R}_2\text{NNHSiR}_3$, Kp = 100 °C/721 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 10,05 ppm,

und RHNNRSiR₃, Kp = 109 °C/762 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,96 ppm, deren weitere Silylierung nach vorangehender Metallierung die zweifach silylierten Derivate $\text{R}_2\text{NN}(\text{SiR}_3)_2$, Kp = 63 °C/13 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,99 ppm, und $\text{R}_3\text{SiRNNRSiR}_3$, Kp = 61 °C/13 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,87 ppm, liefert. Während bei der Umsetzung von 1,5-Dichlor-octamethyltrisilazan mit zweifach Li-metalliertem 1,2-Dimethylhydrazin ein SiN-Siebenring entsteht, das Decamethyl-1,2,4,6-tetraaza-3,5,7-trisilacycloheptan (3), Fp = 42–43 °C, Kp = 67 °C/0,1 Torr, $\tau(\text{SiCH}_3)$ = 9,95 und 9,92 ppm im Verhältnis 2:1, $\tau(\text{NCH}_3)$ = 7,56 und 7,42 ppm im Verhältnis 1:1, ergibt die analoge Umsetzung mit Hydrazin selbst nur den SiN-Sechsring, N-Amino-octamethyl-cyclotrisilazan (4), Fp = 45 °C, Kp = 57 °C/0,05 Torr, was vor allem aus den IR-Spektren zu erkennen ist.



Viele der bisher untersuchten silylsubstituierten Hydrazine zeigen gegenüber rauchender Salpetersäure hypergoles Verhalten (Zündzeiten ca. 10 msec), brennen mit F₂ sofort ab und explodieren beim Eintropfen in Lösungen von O₃ in flüssigem Sauerstoff.

Die folgenden neuen silylierten Hydroxylamine wurden dargestellt: aus (C₂H₅)₂NOH das (C₂H₅)₂NOSiR₃, Kp = 35 °C/15 Torr, aus RO-NHR das RO-NR-SiR₃, Kp = 98 °C/734 Torr, und aus H₂NOH das (R₃Si)₂[NHO], Kp = 80 °C/97 Torr, das im ¹H-NMR-Spektrum nur ein R₃Si-Signal zeigt (τ = 9,94 ppm) und somit vermutlich das N,N-Bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin ist. O-Silylierte Hydroxylamine werden von Phenylisocyanat an der SiO-Bindung nicht gespalten.

[VB 986]

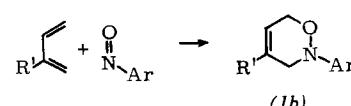
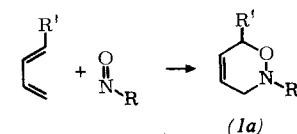
Dienensynthesen von Heterocyclen

G. Kresze, München

GDCh-Ortsverband Aachen, am 6. Mai 1966

Heterocyclen lassen sich durch (2 + 4)-Cycloadditionen dann besonders gut aufbauen, wenn das Dienophil Heteroatom enthält.

Am leichtesten reagieren Nitrosoverbindungen (Nitrosoaromatene und α -Halogennitrosoderivate). Die dabei mit unsymmetrischen Dienen entstehenden 3,6-Dihydro-1,2-oxazine



sind in spezifischer Weise substituiert; aus monosubstituierten Dienen entstehen so vorwiegend oder ausschließlich die 3,6-Dihydro-1,2-oxazine (1a) bzw. (1b).