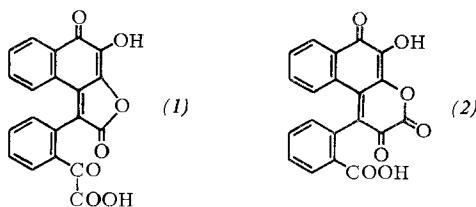


Die Konstitution des „klassischen“ 3-Hydroxy-1,2-naphthochinons

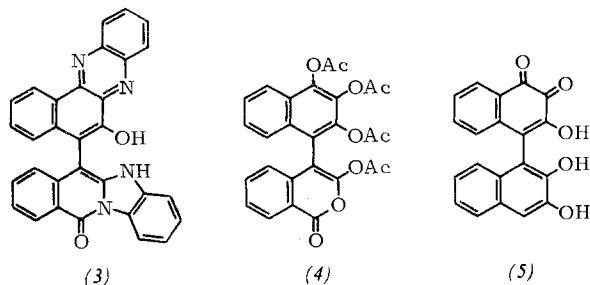
H.-J. Teuber, Frankfurt/Main

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.

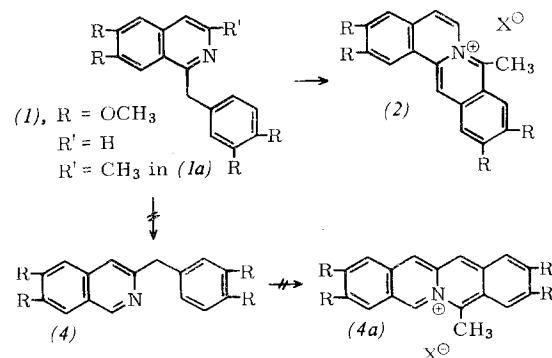
Acetylierungsreaktionen an Benzylisochinolinen

W. Wiegrefe, Braunschweig

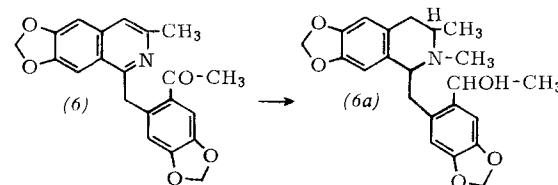
GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 24. Januar 1966

Die Umsetzung des 1-Benzylisoquinolinalkaloids 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-methylenedioxy-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-methylenedioxy-isochinolin (6); beide Strukturen wurden durch chemischen Abbau, IR-, NMR- und Massenspektrometrie^[*] bewiesen. Als Vergleich zu dem aus (6) entstandenen Tetrahydroisoquinolin-carbinol (6a) wurde 1-(3',4'-Dimethoxy - 6' - α - hydroxyäthylbenzyl) - N - methyl - 6,7 - dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin 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 Methylenedioxy-Substitution des Benzylrestes den Ringschluß verhindern soll. Da es gelang, 1-(3'-Methylbenzyl)-6,7-dimethoxy-isochinolin (10) und 1-(3',4'-Methylenedioxy-