

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN IN DER ISOCHINOLINREIHE I

Von

L. LÁNG und B. M. BÁRCZAI

Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Lehrstuhl für Organische Chemie, Technische
Universität, Budapest

(Eingegangen am 11. April 1964)

Vorgelegt von Prof. Dr. G. SCHAY

Das Isochinolin, und seine hydrierten Derivate bilden eine wichtige Gruppe von heilkräftigen organischen Verbindungen. Bei ihrer Strukturuntersuchung kann ihr Elektronenspektrum große Hilfe leisten [1]. Für den präparativ arbeitenden Chemiker ist es am vorteilhaftesten, diejenigen Zusammenhänge bei der spektroskopischen Strukturuntersuchung zu benützen, welche durch Vergleich der Spektren und der Struktur vieler authentisch bekannter Verbindungen gewonnen wurden.

Man kann dafür sehr viele Beispiele auf dem Gebiete der vergleichenden Spektroskopie finden, so z. B. die Regel von R. B. WOODWARD für Diene [2], die Zusammenstellung von L. F. FIESER und M. FIESER [3] in bezug auf Diene und Poliene steroidalen Typs, sowie auf mehrere Arbeiten auf dem Gebiet der Chemie der Carotinoide [4]. Die Methode von H. CONRAD-BILLROTH [5] für die Berechnung der Spektren von disubstituierten Benzolderivaten beruht auf der Kenntnis der $\Delta\lambda$ -Werte, welche aus den Spektren der monosubstituierten Derivate stammen. Mit der Berechnung der Spektren von di- und polysubstituierten Benzolderivaten haben sich sehr viele Forscher, z. B. C. N. R. RAO [6], L. DOUB, J. M. VANDENBELT [7] und auch andere befaßt. Die Arbeiten dieser Autoren vor Augen haltend haben wir versucht, die empirischen Zusammenhänge zwischen den Strukturen und Spektren von komplizierteren Verbindungen zu untersuchen.

In der ersten Untersuchung betreffs der Isochinolinreihe befassen wir uns mit den Tetrahydroverbindungen. Da das Endziel dieser Studie die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Struktur und dem Spektrum des Hydrokotarnins ist, bzw. die Ableitung des Spektrums und der Struktur aus dem des Benzols, so wünschen wir die Veränderung der Lage und der Intensität der 1L_b Bande klarzulegen (Abbildung 1).

Bei der Ausbildung des Tetrahydroisochinolin-Gerüsts zeigt sich der wohlbekannte Effekt der Bathochromie. Auf die Ordinate wurden die $\log \epsilon$ Werte der 1L_b Bande, auf die Abszisse die Lage der untersuchten Bande aufgetragen.

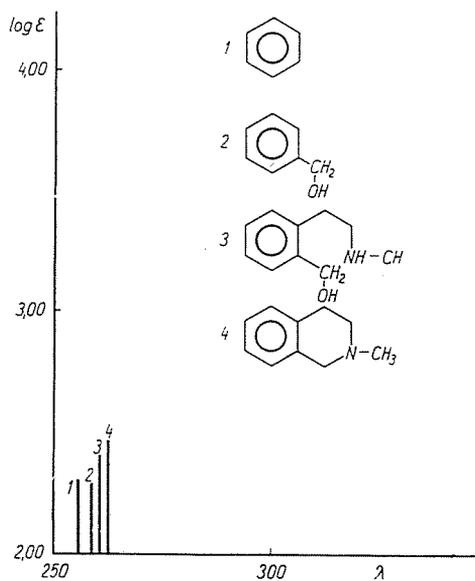


Abb. 1

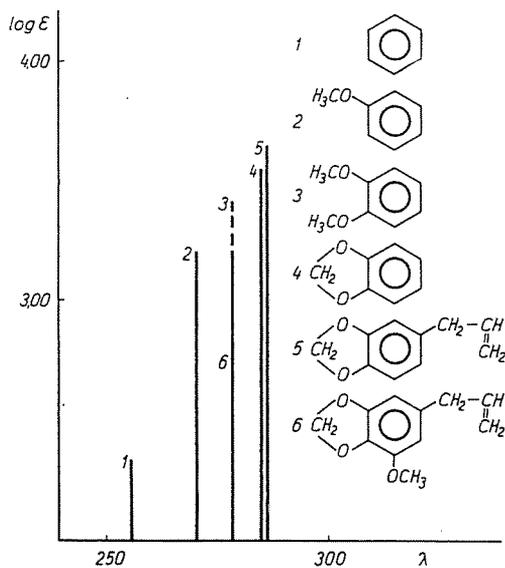


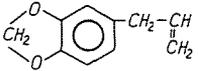
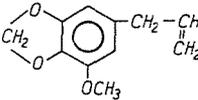
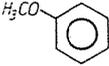
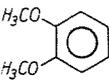
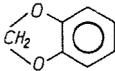
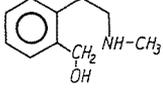
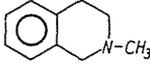
Abb. 2

Mit der zweiten Abbildung wünschen wir die Ausbildung des den Methylenedioxyring enthaltenden Molekülteils klarzulegen (Abbildung 2). Es zeigt sich der übliche bathochrome und hyperchrome Effekt, ausgehend vom Spektrum des Benzols, über das Anisol, Veratrol, Pyrokatechinmethylenäther bis zum Safrol vorschreitend.

Wenn wir in das Safrolmolekül in die unmittelbare Nähe der Methylenedioxygruppe eine $-OCH_3$ Gruppe substituieren, so erhalten wir das Myristicin. Die Methoxygruppe kann ihre übliche bathochrome Wirkung nicht zur Geltung bringen, es zeigt sich der sog. »Butressing-Effekt«, welcher als hypochrome und hypsochrome Verschiebung erscheint.

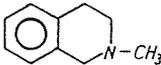
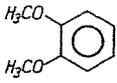
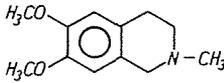
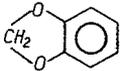
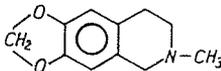
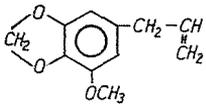
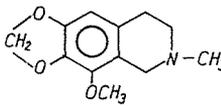
In der Tabelle I sind die Daten der ersten zwei Abbildungen zusammengefaßt:

Tabelle I

	λ	$\Delta\lambda$		λ	$\Delta\lambda$
	255	-		285	-
	258	3		278	-7
	270	15			
	278	23			
	284	29			
	260	5			
	262	7			

Es ist interessant, die Ausbildung des Methylenedioxyringes und den Eintritt der Methoxygruppe beim Benzol bzw. beim Tetrahydroisochinolin zu verfolgen:

Tabelle II

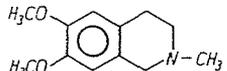
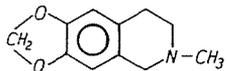
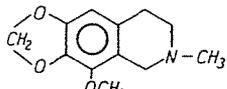
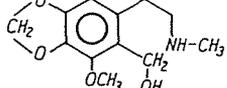
	λ	$\Delta\lambda$		λ	$\Delta\lambda$
	255	—		262	—
	278	23		285	23
	284	29		294	32
	278	23		284	22

Aus diesen Zahlenwerten können wichtige Folgerungen gezogen werden:

1. Bei der Beurteilung des Bathochromieeffektes von Substituenten muß man nicht, und in diesem Falle darf man auch nicht an der allgemeinen Vorstellung festhalten, daß nur einzelne Substituenten in Rechnung zu ziehen sind.

2. Man kann deshalb den Zuwachs (increment) von λ auch für ganze Molekülanteile berechnen, z. B. beim Bilden der Methylendioxygruppe oder eines ein N-Atom enthaltenden geschlossenen Ringes.

Tabelle III

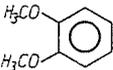
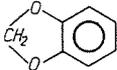
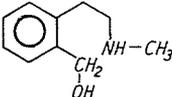
		λ_{gem}	λ_{ber}
1		285	$255 + 23 + 7 = 285$
2		294	$255 + 29 + 7 = 291$
3		284	$255 + 29 + 7 - 7 = 284$
4		284	$255 + 29 + 5 - 7 = 282$

3. Die bathochrome Wirkung der Methoxygruppe, falls sie zur Geltung kommt, erscheint mit einem $\Delta\lambda$ -Wert von $15\text{ m}\mu$, wenn sie aber wegen sterischer Gründe nicht zur Geltung kommen kann, so vermindert sie die bathochrome Wirkung der unmittelbar neben ihr liegenden Gruppe, und zwar mit einem Wert von $\Delta\lambda = 7$. Dieser Wert muß mit negativem Vorzeichen in Betracht gezogen werden.

Diese Werte können zur Berechnung der 1L_b -Banden von vier Verbindungen angewendet werden (Siehe: Tabelle III.).

Die hyperchrome Wirkung der oben besprochenen bathochromen Gruppen kann auch rechnerisch berücksichtigt werden. Unser Verfahren besteht im folgenden. Aus den Intensitätswerten der 1L_b -Bande ermittelt man, eine wievielfache Zunahme der Extinktion die einzelnen Gruppen an sich verursachen. Diese Werte wurden in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle IV

	ϵ	Faktor
	204	1
	2450	12
	3310	16,2
Ringschluß	270	1,32
	250	1,23

Man kann auch den »Butressing-Effekt« der Methoxygruppe berücksichtigen, indem man ausrechnet, eine wievielfache Extinktionsabnahme durch das Substituieren der Methoxygruppe im spektroskopischen System Safrol-Myristicin verursacht wurde.

	ϵ	Faktor
Safrol	4470	1
Myristicin	1550	2,88

Man hat mithin bei den obigen vier Verbindungen:

	ε		$\log \varepsilon$	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
1.	3230	3470	3,51	3,54
2.	4360	4680	3,64	3,67
3.	1520	1660	3,18	3,22
4.	1410	1510	3,15	3,18

Aus den berechneten bzw. gemessenen Werten kann ersehen werden, daß die Intensität der 1L_b -Bande der untersuchten Verbindungen ungefähr mit einem Fehler von max. 10% abgeschätzt werden kann.

Experimenteller Teil

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Unicam SP 500 Spektrophotometer ausgemessen oder aus der Literatur [8] entnommen. Die untersuchten Substanzen wurden nach Literaturangaben [9] hergestellt.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Berechnung der Lage und der Intensitätswerte der 1L_b -Banden bei einigen polysubstituierten Benzolderivaten bearbeitet. Aus den berechneten und gemessenen Werten bei diesen Substanzen ist es wohl ersichtlich, daß die Ableitung der Struktur bzw. des Spektrums aus jenen des Bensols auch rechnerisch berücksichtigt werden kann.

Die Untersuchungen sollen bei den Dihydroderivaten fortgesetzt werden.

Literatur

1. Siehe die Zusammenstellung von KRAČMAR, J.: Die Pharmazie **16**, 341 (1961).
2. WOODWARD, R. B.: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1123 (1941), **64**, 72 (1942).
3. FIESER, L. F., FIESER, M., RAJAGOPALAN, S.: J. Org. Chem. **13**, 800 (1948).
4. Siehe die Zusammenstellung von SZŐKE, J.: Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei **16**, 275 (1961).
5. CONRAD-BILLROTH, H.: Z. phys. Chem. B. **19**, 76 (1933), **20**, 222, 227 (1933).
6. RAO, C. N. R.: Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Butterworths, London, 1961.
7. DOUB, L., VANDENBELT, J. M.: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2714 (1947), **71**, 2414 (1949).
8. HERZOG, R. O., HILLMER, A.: Ber. **64**, 1288 (1931) (Pyrokatechinmethylenether, Safrol, Myristicin).
9. SZÁNTAY, Cs., SZEGHY, L., BEKE, D.: Periodica Polytechnica Ch. **6**, 113 (1962), Magyar Kém. Folyóirat **68**, 240 (1962) (2- β -Methylaminoäthyl) benzylalkohol, 6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -methylaminoäthyl) benzylalkohol)
CLAYSON, D. B.: Soc. **1949**, 2018 (Hydrocotarnin, Hydrohydrastinin).
BUCK, J. S.: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1769 (1934) (6,7-Dimethoxy-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin).
SCHWARTZMANN, L. H.: J. Org. Chem. **15**, 523 (1950) (N-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin).

László LÁNG Budapest, XI. Budafoki út 8, Ungarn
B. M. BÁRCZAI Budapest, XI. Gellért tér 4, Ungarn