

VIZSGÁLATOK AZ IZOKINOLIN SORBAN

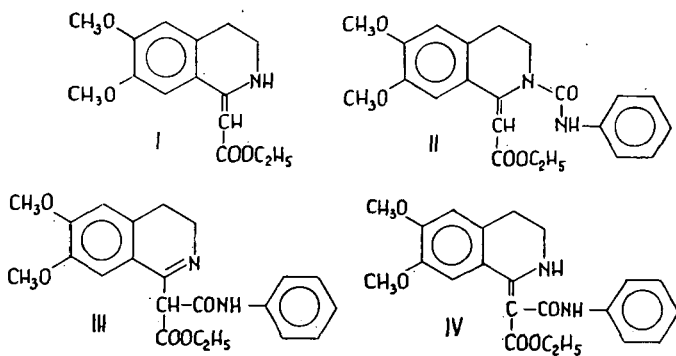
Az 1-(etoxi-karbonil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izokinolin fenil-izocianát adduktjának vizsgálata

Írta: KÓBOR JENŐ

Ismeretes az 1-metil-3,4-dihidroizokinolinok gyűrűs ketimin = szekunder enamín tautomeriája. Az 1-es helyzetű metilcsoporthoz elektronvonzó szubsztituenst kapcsolva az egyensúly az enamín forma felé tolódik el. Az 1-etoxi-karbonil- és az 1-cián-metilszármazékok az enamín forma tipikus képviselői. OPENSHAW és WHITAKER vizsgálataikkal ezek kizárólagos létezését bizonyították [1].

Előző dolgozatainkban [2] kimutattuk, hogy az 1-(etoxi-karbonil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (I) halogénezett szénhidrogénnel végzett alkilezése inkább az etoxi-karbonil-csoporttal szubsztituált metilén szénatomon megy végbe, mint a gyűrűbezárt nitrogéne. Jelen dolgozatunk I-nek fenil-izocianáttal — mint elektrofil reagenssel — való reakciójáról és a képződött addukt néhány kémiai átalakításáról ad számot.

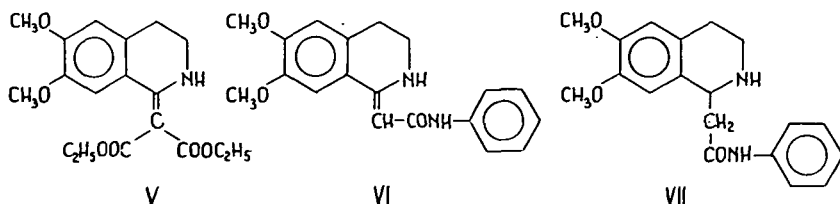
Az 1-(etoxi-karbonil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (I) fenil-izocianáttal különböző körülmények között kivitelezett reakciója egyazon adduktot adja. Attól függően, hogy az elektrofil fenil-izonianát addíciója a szekunder enamín nitrogéne, vagy a nukleofil metilén szénatomon megy végbe, a képződött termékre három szerkezet (II—IV) tételezhető fel. A kapott vegyület IR és NMR spekt-



1. ábra.

rumainak tanulmányozása kizárja a II és a III szerkezetek fennállását. Az infravörös-spektrumfelvételen nincs normál észterkarbonil sáv (1655, 1625 és 1590 cm^{-1} -nél vannak elnyelések), amely csak a IV esetén lehetséges kettős kelátszerkezettel indokolható. A protonrezonancia-spektrum felvételen (deuterokloroformban) két NH-jel van (10,5 és 11,7 ppm-nél), nincs olefinjel és az ArCH_2 és NCH_2 jelek is exokettőskötésre utalnak (2,75 és 3,3 ppm). A IV szerkezetet támasztja alá az egyik ArH -jel (6,95 ppm) paramágneses eltolódása is.

Az I metilén szénatomján bekövetkezett addíciót támasztja alá a termék szovolitikus átalakulásai is. Sósavas alkohollal forralva az oldatból a kiindulási anyag sósavas adduktja (IV.HCl) mellett V izolálható, melynek keletkezése IV-nek sav katalizálta alkoholizisével értelmezhető.



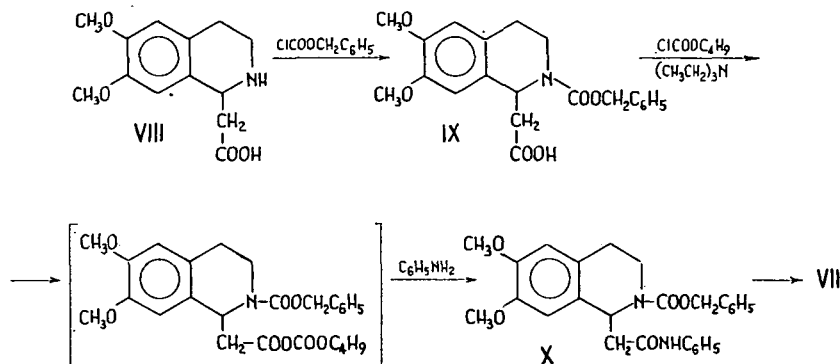
2. ábra.

A fenil-karbamoil-csoportnak a metilén szénatomon való kötődését látszik megerősíteni a termék hidrolitikus átalakulása is. Míg teljes hidrozilissel IV vázrendszere 1-metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihidroizokinolinná bomlik, addig részleges hidrolizise csak az etoxi-karbonil-csoport eliminálódását eredményezi. Az így kapott termék 1-(fenil-karbamoil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinilin (VI) szerkezetét spektroszkópiai és kémiai adatok bizonyítják.

A VI exo C=C kötést tartalmazó tautomer szerkezetét igazolja, hogy infravörös spektrumában nincs normál primer amid (amid-I) sáv (1635 és 1590 cm^{-1}), ami kelációra és konjugációra utal. Ennek megfelelően a NH sáv is diffúz (3400 – 2700 cm^{-1}). Az NMR felvételen két NH jel van (az egyik összeolvad az aromás multiplettel, a másik $9,7$ ppm-nél jelentkezik), az ArCH_2 és NCH_2 jelek helyzete ($2,80$, $3,35$ ppm) is az endo C=N kötés ellen szól (ugyanott vannak, mint a redukált termékénél), nincs metilén szingulett, viszont megjelenik $5,15$ -ppm-nél az olefinproton jele.

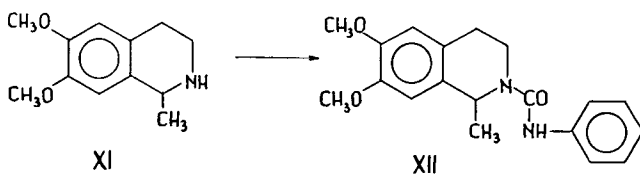
A VI és sósavas adduktjának (VI.HCl) katalitikus redukálása 1-(fenil-karbamoil-metil)-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolint (VII), ill. annak sósavas sóját (VII.HCl) eredményezi.

A VI vegyület szerkezetét megerősíti VII-nek a 6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidro-1-izokinolin-ecetsavból kiinduló szintézise is, mely átalakítási folyamatról a VIII \rightarrow VII reakció sor (3. ábra) ad áttekintést [4]. Az így szintetizált termék (VII) és a VI katalitikus redukálásával kapott VII vegyület minden tulajdonsága azonos.



3. ábra.

Megjegyezzük, hogy a VI és VII vegyületek az irodalomban ismertek. NAIR és MEHTA [3] az 1-(fenil-karbamoil-metilén)-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahydroizokinolint 143—144 °C-on olvadó anyagként írják le, a belőle katalitikus redukálással nyert 1-(fenil-karbamoil-metil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin olvadáspontját 120 °C-nak adják meg. Mivel a fent közölt átalakításokkal kapott VI és VII vegyületek olvadáspontjai (rendre: 185—186 °C és 138—139 °C) jelentős eltérést mutattak NAIR és MEHTA által közölt értékektől, vizsgáltuk az 1-metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihydroizokinolin és fenil-izocianát reakcióját. Azt tapasztaltuk, hogy az irodalomban közölt körülmények között végzett átalakítással (toluolos oldatban 1 órán át visszafolyatással) a reakcióelegyből a 185—186 °C-on olvadó addukt izolálható. Mindez, mind pedig ennek katalitikusan redukált terméke (op.: 138—139 °C) teljes egyezést mutat a IV részleges hidrolizisével kapott (VI) anyaggal, ill. ennek katalitikusan redukált termékével (VII). Enyhébb körülmények között végezve az 1-metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihydroizokinolin és fenil-izocianát reakcióját (absz. éterben, absz. benzolban szobahőmérsékleten, vagy a benzol forráspontján) bizonytalan, elhúzódó olvadáspont értéket mutató addukt képződik, mely mellett a difenil-karbamid melléktermék mindig izolálható. A 146—166 °C intervallumban olvadó terméket toluolos oldatban forralva 184—186 °C-on olvadó anyagot eredményezi. Az 1-metil-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahydroizokinolinból fenil-izocianáttal készített 1-metil-2-(fenil-karbamoil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin (XII) olvadáspontját (190—192 °C) is magasabbnak találtuk az irodalomban közölt (176—178 °C) értéknél.



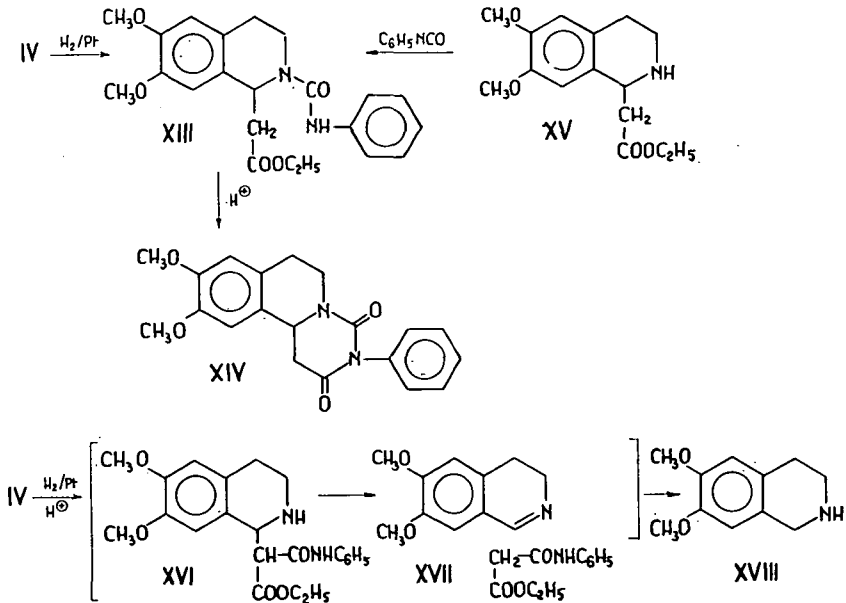
4. ábra.

A fentiekben közölt vizsgálatok adatai az I metilén szénatomon képződött addukt IV szerkezetét egyértelműen bizonyítják. Érdekesnek látszott IV vegyület redukciójának tanulmányozása. Nátrium-[tetrahydro-borát(III)]-mal megkísérelt redukálása — ellentétben a tautomer azometinkötésű 3,4-dihydroizokinolinokkal — nem vezetett eredményre, a reakcióelegyből csak a változatlan kiindulási anyag volt izolálható. Hidrogénezése Adams-féle platinakatalizátor jelenlétében is lassan megy végbe. Atmoszférikus nyomáson 50—60 °C-on 30 órán át tartó hidrogénezés után a reakcióelegyet feldolgozva abból mintegy 55%-os hozammal neutrális kristályos terméket kaptunk. Elemanalízise a kiindulási IV anyag redukált származékára volt megfelelő, neutrális jellege viszont azzal nem volt összhangban. Feltételeztük, hogy IV vegyület fenil-karbamoil-csoportja a katalitikus hidrogénezéssel párhuzamosan 1,3-átrendeződéssel a metilén szénatomról a nitrogénre vándorol és redukció eredményeként a XVI-tal izomer 1-(etoxi-karbonil-metil)-2-(fenil-karbamoil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin (XIII) képződik. E feltételezés helyességét mind a redukcióval kapott termék sósavas oldatban megkísérelt hidrolízis adatai, mind pedig annak a szintézise egyaránt alátámasztotta.

A XIII-as vegyület víz-alkoholos oldatát sav jelenlétében melegítve, a forró oldatból kristályos anyag vált ki. A termék elemanalízis adatai megfelelnek a feltétele-

zett XIII szerkezet 1,2-szubsztituensei között etanolkihasadásával előálló triciklusos XIV vegyületre.

A XIII és XIV termékek szerkezetét elemvizelések mellett spektroszkópiái adatok és szintetikus vizsgálatok kétségtelenné teszik. Az 1-(etoxi-karbonil-metil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin (XV) fenil-izocianáttal kapott adduktja a IV redukciós termékkel (XIII) mutat egyezést. A szintetizált anyag a redukcióval kapott vegyülettel megegyezően savas közegben készségesen ciklizált pirimido[6,1-a]izokinolin származékká (XIV).



5. ábra.

Vizsgáltuk a IV vegyület savas közegben lejátszódó katalitikus redukcióját. Először a neutrális közegben kivitelezett hidrogénezéssel mind a IV vegyület sósavas adduktjának alkoholos oldata, mind pedig a IV vegyület ecetsavas oldata szobahőmérsékleten a hidrogén gyors adszorpcióját mutatja. Valamivel több mint két mól hidrogénfelvétel után a redukció leáll és a reakcióelegy feldolgozásával abból közel 1 : 1 arányban a 6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolinnal azonosítható termék és éterben jól oldódó neutrális anyag volt izolálható. Az utóbbi termék sósavas hidrolízisével anilin-hidrokloridot tudtunk azonosítani. Feltehetően IV sósavas közegben történő hidrogénezés során első lépésben képződő 1-[(etoxi-karbonil)-(fenil-karbomil)-metil]-tetrahydroizokinolin (XVI) malonanilidsav-etilészterre (XVII) és 3,4-dihydroizokinolinra hasad és ez utóbbi második fokozatban redukálódik tetrahydroizokinolin-származékká (XVIII).

A IV vegyület katalitikus redukálása során észlelt átrendeződési folyamat kérdésével a későbbiekben tovább kívánunk foglalkozni.

Kísérleti rész

1-[(Etoxi-karbonil) -(fenil-karbamoil) -metilén] -6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (IV)

a. 1,35 g (0,005 mól) elporított 1-(etoxi-karbonil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolint (I) 1,1 g (0,01 mól) fenil-izocianátba szuszpendálunk. A kapott sárgás vízközös oldatot vízfürdőn egy órán át melegítjük. Szobahőmérsékleten éjjel át állni hagyjuk, majd a reakcióelegyet éterben oldjuk. Derítés után az oldatot betöményítjük. A kivált kristályokat szűrjük. 1,5 g op.: 134—136 °C. Éterből kristályosítva tisztítjuk. Op.: 136—138 °C.

<i>Analízis</i>	$C_{22}H_{24}N_2O_5$	(396,43)	
<i>Számított:</i>	C%: 66,65;	H%: 6,10;	N%: 7,07;
<i>Talált:</i>	C%: 66,74;	H%: 6,22;	N%: 7,59.

Sósavas adduktja etanolból kristályosítva 182—184 °C-on bomlással olvad. Citromsárga tük.

<i>Analízis</i>	$C_{22}H_{26}N_2ClO_5$	(432,89)	
<i>Számított:</i>	C%: 61,01;	H%: 5,84;	N%: 6,47; Cl%: 8,20;
<i>Talált:</i>	C%: 61,18;	H%: 5,64;	N%: 6,74; Cl%: 7,94.

b. 8,3 g (0,03 mól) 1-(etoxi-karbonil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (I) 50 ml száraz benzolos oldatához 4 g (0,0336 mól) fenil-izocianátot elegyítünk, majd vízfürdőn 3 órán át visszafolyatjuk. A benzolt vákuumban bepároljuk, a maradék anyagot 30 ml száraz éterben oldjuk. A kristályosan kivált terméket szűrjük, éterral mossuk (10 g). Az éteres anyalóg bepárlásával még 0,6 g 132—135 °C-on olvadó nyerstermék izolálható. A termelés három párhuzamos kísérlet alapján 84—90%. Éterből kristályosítva tisztítjuk. Op.: 137—139 °C. Világos sárga kristályok. A fenti a) körülmények között készített anyaggal teljesen megegyezők. A IV vegyület hasonló termeléssel képződik I és fenil-izocianát száraz éteres oldatában két napig szobahőmérsékleten tartva.

1-[Bisz(etoxi-karbonil) -metilén] -6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (V)

3 g [etoxi-karbonil/-/fenil-karbamoil/-metilén]-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolin (IV) 50 ml etanoszuszpenziójába 4 ml 20%-os sósavas alkoholt elegyítünk és két órán át visszafolyatjuk. Az oldat lehülése után a kristályosan kiváló IV.HCl-ot (1,1 g, op.: 184 °C) kiszűrjük. Az oldat vákuumban történő bepárlása során még 0,2 g IV-sósavas addukt nyerhető ki. Az anyalógot szárazra pároljuk és a maradékot kevés vízben oldva, hűtés mellett kálium-hidroxiddal lúgosítjuk. Az oldatból drappos szilárd anyag válik ki. Éterrel (3×30 ml) extraháljuk, szárítás után az étert bepárolva 0,7 g V vegyület izolálható. Etanolból ismételtén kristályosítva op.: 130—131 °C.

<i>Analízis</i>	$C_{18}H_{23}NO_6$	(349,37)	
<i>Számított:</i>	C%: 61,87;	H%: 6,63;	N%: 4,01;
<i>Talált:</i>	C%: 62,06;	H%: 6,86;	N%: 4,35.

1-[(Etoxi-karbonil) -(fenil-karbamoil) -metilén] -6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (IV) hidrolízise

a) *Savkatalízissel.* 3,5 g IV vegyület 40 ml 10%-os sósavas szuszpenziójához 15 ml etilalkoholt elegyítünk, majd a kapott oldatot egy órán át visszafolyatjuk. Az oldó-

szert vákuumban ledesztilláljuk, a kristályosan kiváló anyagot szűrjük és vízzel mosuk. Op.: 179—181 °C, a kiindulási anyag hidrokloridjával keverve depresszió nélkül olvad.

Az anyalúgot szárazra pároljuk, kevés vízben oldjuk, majd lúgosítás után az olajosan elkülönülő anyagot háromszor 50 ml éterrel extraháljuk. Az éteres oldatból szárítás és betöményítés után 0,5 g sárga kristályos anyag izolálható, amely benzolból kristályosítva 185—186, sósavas sója (etanolból) 216—218 °C-on olvad. A bázis (VI) és sósavas sójának (VI.HCl) olvadáspontja megegyezik az 1-metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihidroizokinolinból fenil-izocianáttal nyert 1-(fenil-karbamoil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinnal (VI) és annak sósavas sójával (VI.HCl), azokkal keverve olvadáspont depressziót nem adnak. A sósavas só katalitikus hidrogénezése a más útok készített 1-(fenil-karbamoil-metil)-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolin-hidrokloriddal (VII.HCl) mutat teljes megegyezést. (Az analízis adatokat lásd 161. oldalon.)

Az 1-(fenil-karbamoil-metilén)-6,7-dimetoxi-3,4-dihidroizokinolin elkülönítése után visszamaradt éteres anyalúgot teljesen bepároljuk és a bázikus olaj petroléteres oldatából álláskor 101—103° C-on olvadó kristályok válnak ki. Ismételt kristályosítás után 104—105 °C-on olvad, amely az 1-metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihidroizokinolin-nal mutat megegyezést. Utóbbival készített keveréke olvadáspont depressziót nem mutat.

b) Lúgos közegben. 1 g fenil-izocianát-adduktot (IV) 20 ml etanolban melegítve oldjuk és az oldatban 20 ml 3%-os nátrium-hidroxid vizes oldatát elegyítjük. Az oldatot egy óras forralás után vákuumban bepároljuk. Az oldatból kiváló kristályos anyagot (0,7 g) szárítás után benzolból kristályosítjuk. Halvány sárga por. Op.: 184—186 °C. Az 1-(fenil-karbamoil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinnal (VI) egyező anyag.

1-(Fenil-karbamoil-metil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (VII)

a) 1-Metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihidroizokinolinból:

α. 1-(Fenil-karbamoil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (VI)

6,16 g (0,03 mól) 1-metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihidroizokinolin és 4 g (0,0336 mól) fenil-izocianát 40 ml száraz toluolos oldatát 1 órán át visszafolyatjuk. A barnás színű oldatból állás közben 7,1 g (73%) kristályos anyag válik ki. (Op.: 176—184 °C). Benzolból ismételten kristályosítva 184—186 °C-on olvad, halványsárga kristályok.

<i>Analízis</i>	$C_{19}H_{20}N_2O_3$	(324,37)	
<i>Számított:</i>	C%: 70,35;	H%: 6,22;	N%: 8,64.
<i>Talált:</i>	C%: 70,21;	H%: 6,03;	N%: 8,81.

Hidrokloridja etanolból kristályosítva 215—217 °C-on bomlás közben olvad. Világossárga kristályok.

<i>Analízis</i>	$C_{19}H_{21}N_2O_3Cl$	(360,83)	
<i>Számított:</i>	C%: 63,24;	H%: 5,86;	N%: 7,76; Cl%: 9,89;
<i>Talált:</i>	C%: 63,58;	H%: 5,90;	N%: 7,48; Cl%: 9,59.

β. VI átalakítása VII tetrahidroizokinolin-származékká

Fenti módon készített VI.HCl alkoholos oldatban szobahőmérsékleten atmoszferikus nyomáson végrehajtott katalitikus hidrogénezésével, a reakcióelegy szokásos feldolgozásával VII.HCl-ot, és az abból felszabadított bázis a VIII-ből kiinduló szintézissel kapott VII-vegyülettel egyező terméket ad. (Az analízis adatokat lásd a *b*) pont végén).

1-Metil-2-fenil-karbamoil-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin (XII)

0,6 g 1-metil-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin és 0,5 g fenil-izocianát 10 ml száraz benzolos oldatát 2 órán át visszafolyatjuk. Az oldatból petroléter hozzáadására drappos kristályok válnak ki. Benzol-petroléterből ismételtén kristályosítva 190—192 °C-on olvad. Fehér kristályok.

<i>Analízis</i>	$C_{19}H_{23}N_2O_5$	(326,38)	
<i>Számított:</i>	C%: 69,91;	H%: 6,79;	
<i>Talált:</i>	C%: 69,75;	H%: 6,68.	

Az 1-[(etoxi-karbonil)-(fenil-karbamoil)-metilén]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin hidrogénezése

a) Semleges közegben; IV-ből XIII képződése. 2 g IV. addukt 70 ml etanolos oldatát 50 °C-on 0,1 g előhidrogénezett Adams-féle platinakatalizátor jelenlétében 24 órán át hidrogénezünk. A katalizátor kiszűrése után az alkoholos oldatot vákuumban bepároljuk és a maradékot éterrel elkeverjük. Az éteres oldatból állás után 1,1 g 147—150 °C-on olvadó neutrális jellemű anyag válik ki, amely etanolból kristályosítva 152—154 °C-on olvad. Hőfehér laza kistályok. Az 1-(etoxikarbonil-metil)-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahydroizokinolinból (XV) fenil-izocianáttal nyert 1-(etoxi-karbonil-metil)-2-(fenil-karbamoil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolinnal (XIII) keverve depresszió nélkül olvad.

<i>Analízis</i>	$C_{23}H_{26}N_2O_5$	(398,44)	
<i>Számított:</i>	C%: 66,31;	H%: 6,68;	N%: 7,28
<i>Talált:</i>	C%: 66,45;	H%: 6,57;	N%: 7,40.

Sósavas oldatban a 2,4-dioxo-3-fenil-9,10-dimetoxi-1,3,4,6,7,12-hexahidro-2H-pirimido[6,1-*a*]izokinolinnal egyező anyaggá alakul.

A fenti 152—154 °C-on olvadó termék (XIII) kinyerése után visszamaradó éteres anyalúgból 0,2 g 125—126 °C-on olvadó még nem azonosított termék és 0,3 g változatlan kiindulási anyag (op.: 135—137 °C) izolálható.

b) Savas közegben: IV-ből XVII és XVIII képződése. 3,96 g (0,01mól) 1-[(etoxi-karbonil)-(fenil-karbamoil)-metilén]-tetrahydroizokinolin (IV) 80 ml alkoholos szuszpenzióját fölös mennyiségű sósavas alkohollal megsavanyítjuk. A kapott homogén elegyet 0,2 g előhidrogénezett platinakatalizátor jelenlétében hidrogénezünk. Az egy telítetlen kötésre számított hidrogén felvétele után (kb. 10 perc) további hidrogén fogyasztás tapasztalható, 3 órai rázás után a hidrogén felvétel lelassul (fogyott mennyiség: a számítottnak két és félszerese.) A katalizátor kiszűrése után az oldatot vákuumban bepároljuk és a maradékot kb. 6 ml etanolban oldjuk. Lehülés után a kristályosan kivált terméket szűrjük (1,4 g, op.: 248—250 °C). Az anyalúgból éter hozzáadására további 0,4 g 246—250 °C-on olvadó termék izolálható. Etanolból ismételtén kristályosítva 250—252 °C-on olvadó fehér kristályok. 10%-os sósavban oldva és forralva nem változik. A sósavas sóból felszabadított bázis éterből kristályosítva 83—84 °C-on olvad. Az 1-metil-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahydroizoinolinnal mutat teljes egyezést.

Fenti termék (XVIII) izolálása után visszamaradt hidrogénezett anyag anyalúgját szárazra pároljuk. A maradék anyag éterben jól oldódik, vízzel nem elegyedik. Vizes alkoholban oldjuk és kevés sósav hozzáadása után 1 órát visszafolyatjuk. Az oldatot bepárolva a párlási maradék az anilin-hidrokloriddal azonosítható.

1-(Etoxi-karbonil-metil)-2-(fenil-karbamoil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahydroizokinolin (XV → XIII)

2,8 g (0,01 мól) elporított 1-(etoxi-karbonil-metil)-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolint (XV) 1,4 g (0,0117 мól) fenil-izocianáttal hozzuk össze. Erős melegedés közben az aminosavészter oldódik. A reakciókeveréket 10 percig vízfürdőn melegítjük, majd lehülés után a megszilárduló anyagot éterral mossuk és szűrjük. Termelés kvantitatív. Etanolból (35 ml) kristályosítva tisztítjuk. Hőfehér tűk, op.: 152—145 °C.

<i>Analízis</i>	$C_{22}H_{26}N_2O_5$	(398,44)	
<i>Számított:</i>	C%: 66,31;	H%: 6,57;	N%: 7,03;
<i>Talált:</i>	C%: 66,55;	H%: 6,70;	N%: 7,45.

2,4-Dioxo-3-fenil-9,10-dimetoxi-1,3,4,6,7,12,-hexahidro-2H-pirimido[6,1-a]izokinolin (XIV)

3,2 g (0,008 ól) 1-(etoxi-karbonil-metil)-2-(fenil-karbamoil)-6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolint 50 ml n sósavas alkohollal forralva oldjuk és a reakcióelegyet egy órán át visszafolyatjuk, majd szobahőmérsékleten tartjuk éjjelen át. A kristályosan kivált anyagot szűrjük (2,2 g). Az anyalúg bepárlásával még 0,6 g nyers termék izolálható, op.; 200°-ig elhúzódó. Kloroform-petroléterből ismételtelen kristályosítva op.: 224° C.

<i>Analízis</i>	$C_{20}H_{20}N_2O_4$	(352,38)	
<i>Számított:</i>	C%: 68,16;	H%: 5,72;	N%: 7,95;
<i>Talált:</i>	C%: 68,13;	H%: 5,80;	N%: 7,56.

Összefoglalás

Az 1-(etoxi-karbonil-metilén)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin metilén-csoortján bekövetkező fenil-izocianát addíciót spektroszkópai és kémiai adatok alátámasztják. A IV addukt sav katalizálta alkoholizise 1-bisz(etoxi-karbonil)-metilén-, részleges hidrolizise 1-(fenil-karbamoil-metilén)-tetrahidroizokinolin-származékok eredményez. Katalitikus hidrogénezésekor a fenil-karbamoil-csoport a metilén szénatomról a nitrogénre vándorolva a XIII vegyület, míg savas közegben végzett redukciója során az 1-es helyzetű szubsztituens lehasadásával a IV-ből XVIII képződik.

Köszönetet mondok *Dr. Sohár Pálnak* a spektrumfelvételekért és azok értékeléséért. *Dr. Lakosné Láng Kornéliának* és *dr. Bartókné Bozóki Gizellának* az analízisek elvégzéséért, *Szügyi Lászlónak* a nyújtott technikai segítségért mondok köszönetet.

IRODALOM

- [1] OPENSHAW, H. T., WHITTAKER, N.: J. Chem. Soc. 1961, 4939.
- [2] KÓBOR J.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl., 1970, 197.
- [3] NAIR, M. D., МЕНТА, S. R.: Indian J. Chem. 7, 684, 1969.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДДУКТА 1-(ЭТОКСИ-КАРБОНИЛ-МЕТИЛЕН)-6,7-ДИМЕТОКСИ 1, 2, 3, 4-ТЕТРАГИДРОИЗОКИНОЛИНА ФЕНИЛЯ-ИЗОЦИАНАТА

Е. Кобор

Аддицию фениля-изоцианата, происходящую в группе 1-(этокси-карбонил-метилен)-6, 7-диметокси- 1, 2, 3, 4-тетрагидроизокинолин- метилена, подтверждают спектроскопические и химические данные. Алкоголиз 1-бис(этокси-карбониль)-метилена катализируемый кислотой аддукта IV, частичный гидролиз дает в качестве результата дериват 1-(фениля-карбамойл-метилен)-тетрагидроизокинолина. Группа фениля-карбамойла при каталитическом гидрировании переходит с метиленного углеродного атома на азот, создается соединение XIII, а в ходе редукции, проведенной в кислотной среде с замещением положения I из положения IV создается положение XVIII.

UNTERSUCHUNG DER ADDUKTION
DES 1-(AETHOXY-KARBONYL-METHYLEN)-6,7-DIMETHOXY-1, 2, 3, 4-
-TETRAHYDROISOCHINOLIN-PHENYL-ISOCYANAT

J. Kóbor

Die an der Methylengruppe des 1-(Aethoxy-karbonyl-methylen)-6,7-dimethoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin eintretende Phenyl-isocyanat-Addition wird anhand spektroskopischer und chemischer Daten unterstützt. Säurekatalysierte Alkoholyse des Addukt IV zeitigt ein 1-Bis(Aethoxy-karbonyl)-methylen- und seine partielle Hydrolyse 1-(Phenyl-karbamoyl-methylen)-tetrahydroisochinolin-Derivat. Bei der katalytischen Hydrogenierung bildet sich indem die Phenyl-karbamoyl-Gruppe vom Methylen-C-Atom zum Stickstoff wandert- die Verbindung XIII, während bei der Reduktion im sauren Milieu durch Abspalten des Substituenten in Position 1 aus IV Verbindung XVIII entsteht.