

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN STRUKTUR UND R_f -WERT ORGANISCHER SUBSTANZEN II*

Papierchromatographische Untersuchung der Homologen
N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-
1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodid in den Systemen C_4 - C_8 -*n*-Alkohole: Wasser

Von J. KÓBOR, G. BERNÁTH und K. KOCZKA
Institut für Organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15 September, 1961)

Die Verfasser berichten über die Ergebnisse ihrer papierchromatographischen Untersuchungen der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen in *n*-Butanol-1-, *n*-Pentanol-1-, *n*-Hexanol-1-, *n*-Heptanol-1 und *n*-Oktanol-1-Wasser-Systemen mit der absteigenden papierchromatographische Methode. Sie fanden, daß – wenn Alkyl = $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$ oder $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ist – die auf Grund der Formel $R_M = \log\left(1 - \frac{1}{R_f}\right)$ berechneten R_M -Werte innerhalb eines Systems für beide homologen Reihen eine Gerade ergeben. Die R_M -Werte der am N-Atom keine Alkylgruppe enthaltenden Verbindungen (Alkyl = H) liegen außerhalb dieser Geraden. In analogen Systemen ist der R_f -Wert der Tetrahydro-Derivate stets ein höherer als der der entsprechenden Dihydro-Verbindungen.

In unserer vorhergehenden Mitteilung [1] hatten wir die Änderung der R_f -Werte der N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-Dihydro-isochinolinium-jodid- und N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen in C_4 – C_8 normal-primären Alkohol-Wasser-Systemen verfolgt. Da wir zu unseren stereochemischen Untersuchungen auch die in 1-Stellung eine Methylgruppe nicht enthaltenden Homologen der obigen Verbindungen hergestellt hatten, haben wir auch diese Derivate papierchromatographisch untersucht, um einen weiteren Beitrag zur klärung des Zusammenhanges zwischen den R_f -Werten und der chemischen Strukturen der Stoffe, einer zentralen Frage der heutigen papierchromatographischen Forschung [2], zu liefern. Da wir der Lösung des Problems durch Untersuchung der R_f -Werte der Glieder der Homologenreihen näher kommen können, lag die Durchführung derartiger Untersuchungen auf der Hand.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid Derivate, wo Alkyl = H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ bzw. $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ ist, untersucht. Es wurde die absteigende papierchromatographische Methode benutzt. Als mobile Phase dienten wassergesättigte C_4 – C_8 normale primäre Alkohole. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie in der Mitteilung I angegeben.

* I. Mitteilung: G. BERNÁTH und K. KOCZKA: Hung. Chim. Acta (im Erscheinen).

Diskussion der Ergebnisse

Werden die R_f -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid- (I.) und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodid (II.) Homologen unter Änderung der Zahl der Kohlenstoffatome der als mobile Phase benutzten primären n -alkohol untersucht, so zeigt sich, daß die R_f -Werte mit zunehmender C-Atomzahl der verwendeten Alkohole geringer werden.

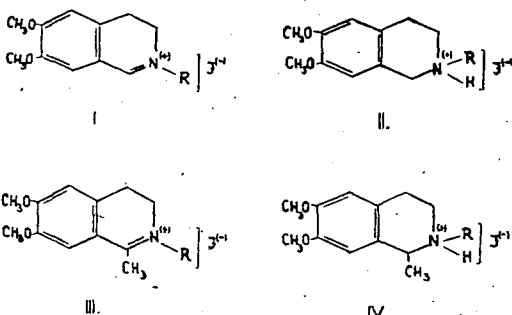


Tabelle I

R_f -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid-Homologen (I) im System n -primärer Alkohol: Wasser

| Alkyl | Zahl der C-Atom des Alkohols | | | | |
|--|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ |
| H | 0,35 | 0,18 | 0,13 | 0,05 | 0,03 |
| CH ₃ - | 0,28 | 0,15 | 0,10 | 0,04 | 0,02 |
| CH ₃ -CH ₂ - | 0,34 | 0,21 | 0,16 | 0,08 | 0,04 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - | 0,43 | 0,27 | 0,22 | 0,12 | 0,06 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 0,52 | 0,38 | 0,32 | 0,22 | 0,12 |

Diese Befunde stehen im Einklang mit der bei der Untersuchung der homologen Reihen früher festgestellten Gesetzmäßigkeit [3]. Ein Vergleich der R_f -Werte der Dihydro-Derivate (Tabelle I) mit dem der Tetrahydroverbindungen (Tabelle II) läßt feststellen, daß — im Falle gleicher Lösungsmittel — die R_f -Werte der entsprechenden Tetrahydro-Derivate stets höher sind.

Tabelle II

R_f -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen (II.) im System n -primärer Alkohol: Wasser

| Alkyl | Zahl der C-Atome des Alkohols | | | | |
|--|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ |
| H | 0,32 | 0,25 | 0,12 | 0,07 | 0,04 |
| CH ₃ - | 0,31 | 0,22 | 0,15 | 0,05 | 0,03 |
| CH ₃ CH ₂ - | 0,42 | 0,28 | 0,20 | 0,11 | 0,05 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ - | 0,55 | 0,40 | 0,29 | 0,19 | 0,08 |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 0,66 | 0,50 | 0,39 | 0,28 | 0,13 |

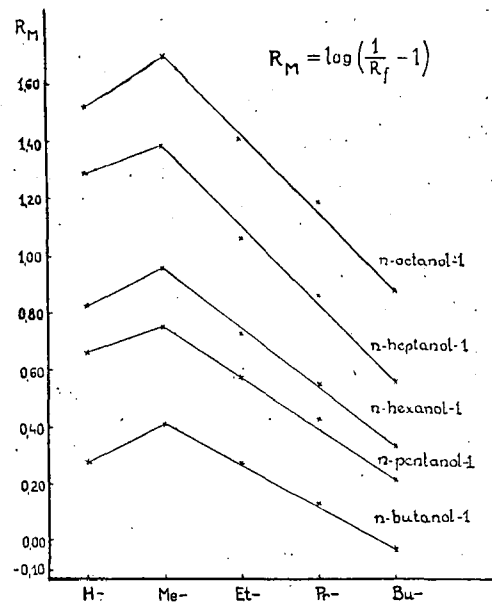


Fig. 1. R_M -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid-Homologen im System *n*-primärer Alkohol: Wasser

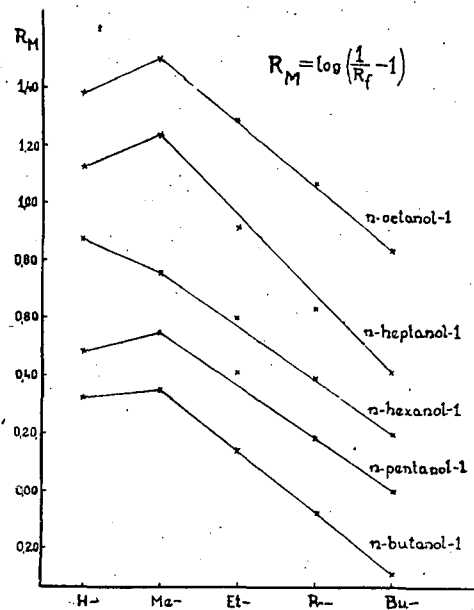


Fig. 2. R_M -Werte der N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen im System *n*-primärer Alkohol: Wasser

Diese experimentelle Tatsache stimmt mit den Ergebnissen von PROCHÁZKA und Mitarbeitern [4] überein, die wiesen nach, daß die Doppelbindung die R_f -Werte herabsetzt, was sie mit einer stärkeren Adsorption des $\sigma\pi$ Bindungssystems erklären.

Innerhalb der homologen Reihen nimmt mit der Verlängerung der Alkylkette der R_f -Wert — entsprechend der allgemein bekannten Gesetzmäßigkeit [5] — zu. Die R_f -Werte der am Stickstoffatom eine Alkylgruppe nicht besitzenden Verbindungen (Alkyl = H) sind höher als die der N-Methylderivate (Alkyl = CH_3). Offenbar kommt hier die Basizität des N-Atoms bzw. die sich hieraus ergebende Dissoziation des Salzes in Betracht [6,7].

Es ist nicht uninteressant, einen Vergleich zwischen den R_f -Werten der früher untersuchten (I) N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid-(III) und der gegenwärtig untersuchten N-Alkyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolinium-jodid-Derivate (I) anzustellen. Die in 1-Stellung eine Methylgruppe enthaltenden Homologen verfügen — wie zu erwarten — über höhere R_f -Werte. Ähnlich liegen die Dinge auch im Verhältnis des N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodids (IV.) und N-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodids. (II.)

Die Dihydroverbindungen gaben diskretere Flecke als die Tetrahydroderivate und auch im Farbton der Flecke bestanden Unterschiede. Die Dihydroderivate liefern mit dem Dragendorff'schen Reagens lebhafter rote Farbreaktionen.

Die graphische Darstellung der auf Grund der Formel: $R_M = \log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right)$ berechneten R_M -Werte gibt bei beiden homologen Reihen, wo Alkyl = CH_3 , $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, — gemäß der für die homologen Reihen gültigen Gesetzmäßigkeiten [8] — eine Gerade (Fig. 1 und 2). Die R_M -Werte der am N-Atom ein Alkylradikal nicht enthaltenden Verbindungen (Alkyl = H) kommen verständlicherweise nicht auf diese Gerade zu liegen.

Der Verlauf der R_M -Graphikone erinnert an den beim N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid (III.) und N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodid (IV) erhaltenen [1].

Die vorliegende Arbeit — zusammen mit den bei der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Untersuchung der N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolinium-jodid- (III.) und N-Alkyl-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinium-jodid-Homologen (IV.) erhaltenen Ergebnisse [1], sowie den anderweitigen in unserem Institut laufenden papierchromatographischen Untersuchungen [9] — dienen als Berechnungsbasis bei der Feststellung der Gruppenkonstanten von Verbindungen mit Isochinolinstruktur.

Literatur

- [1] *Bernáth, G. und K. Koczka*: Hung Chim. Acta (im Erscheinen).
- [2] *Macek, K.*: Magyar Kém. Foly. (im Erscheinen).
- [3] *Lederer, M.*: Anal. Chim. Acta, 5, 185 (1951)
- [4] *Procházka, Z., V. Sándra Le Moal*: Chem. Listy, 1955.
- [5] *Hais, I. M., K. Macek*: Handbuch der Papierchromatographie (VEB Gustav Fischer, Verl. Jena 1958) S. 237.
- [6] *Waldron-Edward, D. M.*: Chem. and Ind., 1954, 104.
- [7] *Hais, I. M., K. Macek*: zitiertes Werk, S. 394.
- [8] *Lederer, E., M. Lederer*: Chromatography, 2nd ed. (Elsevier, 1957) S. 119.
- [9] *Kovács, Ö., Gy. Schneider*: Später zu veröffentlichende Ergebnisse.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ВЕЛИЧИНОЙ R_f ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, II.

Исследование при помощи хроматографии на бумаге гомологов нодистого N-алкил-6,7-диметокси-3,4-дигидро-изохинолина и нодистого N-алкил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-изохинолина в системах, состоящих из нормальных спиртов C_4-C_8 и воды

Е. Кобор, Г. Бернат и К. Коцка

Авторы провели исследование нисходящей хроматографией на бумаге гомологов нодистого N-алкил-6,7-диметокси-3,4-дигидро-изохинолина и нодистого N-алкил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-изохинолина в системах, состоящих из нормальных первичных спиртов C_4-C_8 и воды. В случае алкилов $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$ и $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ величины R_M , вычисленные по формуле $\log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right)$ внутри одной системы у обоих гомологических рядов дают прямую. Соединения, не содержащие алкиловый радикал на азоте (алкил = H), не падают на прямую. В тождественных системах величина R_f тетрагидро-производных в каждом случае выше чем у соответствующих дигидро-производных.