Die Assoziations-Verschiebungen sind wegen ihrer Temperaturabhängigkeit deshalb keine maximalen Assoziations-Verschiebungen. Tetramethylsilan und Chloroform waren für die speziellen Messungen geradezu ideal geeignet. Nicht zuletzt erfolgten die Messungen gerade an diesen Substanzen, weil es kaum andere so einfache Verbindungen mit einem einzelnen Protonenresonanz-Signal (äquivalenten Protonen) gibt, deren Resonanz völlig außerhalb der Eigenresonanz der verwendeten Lösungsmittel liegt. Die Konzentrationen waren so niedrig gehalten, daß die Resonanz intensitätsmäßig noch sicher beobachtet werden konnte. Dazu genügten ca. 0,5-proz. Lösungen.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. S. HÜNIG für die Überlassung des Kernresonanzspektrometers und vieler Lösungsmittel sowie Fräulein MARIANNE KEMMETER für ihre Hilfe bei den Messungen. Für Diskussionen danke ich den Herren Dr. R. ZAHRADNIK, Dr. W. LIPTAY und Dr. H. QUAST.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Benzylisochinolin-Derivaten

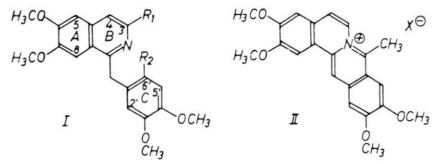
L. POHL und W. WIEGREBE

Institut für Organische Chemie, Abt. für Molekülspektroskopie, und Institut für Pharmazeutische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **20 b**, 1032—1038 [1965]; eingegangen am 23. Juli 1965)

NMR-spektroskopisch wurde festgelegt, daß aus 3-Methyl-papaverin unter den Bedingungen der Coralyn-Reaktion das 6′-Aceto-Derivat entsteht. Die Untersuchungen ergaben, daß weder in Benzylisochinolinen und 3.4-Dihydro-benzylisochinolinen noch in den Salzen dieser Verbindungen eine Benzyl-Benzal-Tautomerie vorliegt.

Erwärmt man Papaverin (I; $R_1 = R_2 = H$) mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure, so erhält man eine gelbgrüne fluoreszierende Verbindung, die als Coralynsulfoacetat bezeichnet wird und nach Untersuchungen von SCHNEIDER und SCHROETER [1] die Struktur II hat.



AWE [2] hat schon 1936 den analytischen Wert der bereits im Gamma-Bereich positiven „Coralyn-Reaktion" erkannt und die Aufnahme in das Arzneibuch vorgeschlagen. Das kürzlich erschienene DAB 7 * führt diese Farbreaktion zum Nachweis des Papaverins auf, die dadurch aktuelles Interesse erhalten hat. Die Literaturangaben über diese Umsetzung sind widersprüchlich. Daher war es notwendig, unsere Kenntnis dieser Reaktion durch neue Experimente zu erweitern.

Während das Papaverin schon bei Zimmertemperatur mit dem Gemisch Acetanhydrid/Schwefelsäure reagiert, konnte das 3-Methylpapaverin (I; $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$) [3] auch unter energischen Bedingungen nicht zu einem gelbgrün fluoreszierenden Stoff umgesetzt werden. Man erhielt eine tertiäre Base, deren IR-Spektrum eine Acetophenon-Gruppe auswies ($\tilde{\nu}_{C=O} = 1675\,cm^{-1}$, KBr). Die Verbrennung sprach für ein 3-Methyl-aceto-papaverin. Durch Quaternisierung des Stickstoffatoms und Reduktion mit Natriumboranat entstand aus dem Acetophenon-Derivat der entsprechende Tetrahydro-isochinolin-Abkömmling (die nachfolgenden Untersuchungen ergaben Struktur V) mit einer Hydroxylgruppe, die bei 3135 cm^{-1} (KBr) absorbiert. Die Lage dieser Bande weist auf besonders starke Wasserstoffbrükken hin. – Quaternisiert man erneut, so liegt die Absorption der OH-Gruppe bei 3310 cm^{-1} (KBr), was auf eine intermolekulare Wasserstoffbrücke im *N*-quartären Produkt hindeutet. Die zusätzliche langwellige Verschiebung in der *N*-tertiären Substanz gibt somit einen Hinweis auf eine außerdem vorhandene intramolekulare H-Brücke zum Stickstoff, deren eindeutiger Nachweis durch das Kernresonanzspektrum in einem späteren Teil dieser Arbeit erbracht wird. Nach Modellbetrachtungen kommen danach

* Akademie-Verlag, Berlin 1964.

[1] W. SCHNEIDER u. K. SCHROETER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1459 [1920].

[2] W. AWE, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **77**, 157 [1936].

[3] DRP 550 122, Klasse 12 p, Gruppe 1 (Inhaber: E. Merck, Darmstadt); ref. C. **1931** II, 1196.

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 8:35 PM

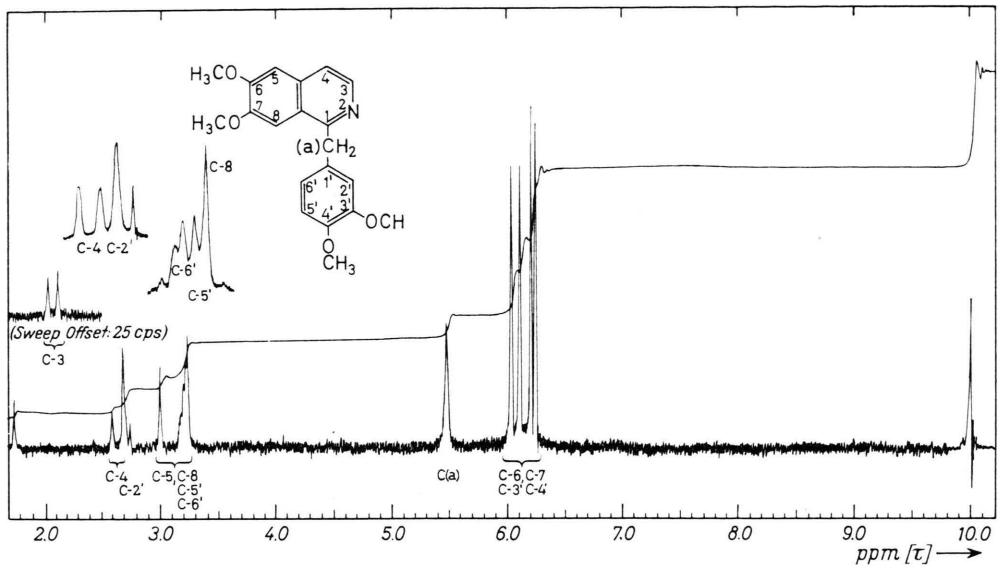
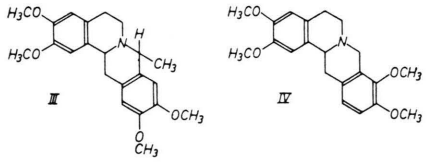


Abb. 1. 60-Mg-Hz-NMR-Spektrum und Ausschnitt im Bereich der Aromatenprotonen aus einem 100-Mg-Hz-Spektrum von Papaverin in $CDCl_3$ mit TMS als innerem Standard.

nur die Positionen 2′ oder 6′ in Formel I als Verknüpfungsstellen der ursprünglich vorliegenden Acetogruppe mit dem Benzylisochinolin in Frage.

Zur Klärung dieses Problems wurden die NMR-Spektren des Papaverins, des 3-Methyl-aceto-papaverins und dessen Reduktionsproduktes nach vorausgegangener *N*-Quaternisierung mit den Geräten der Firma VARIAN vom Typ A 60 und HR 100 bzw. HA 100 gemessen.

Das Spektrum des Papaverins (Abb. 1) ist klar und einfach interpretierbar. Bei τ = 6,26 ppm, 6,21 ppm, 6,12 ppm und 6,03 ppm liegen die Signale der Methoxylgruppen. Die die Ringe B und C verbindende Methylgruppe absorbiert bei τ = 5,48 ppm. Während die Protonen in 5-, 8- und 2′-Stellung keine Spinkopplung aufweisen und Singuletts bei τ = 3,23 ppm, 3,00 ppm und 2,68 ppm besitzen, zeigen die Protonen in 3-, 4- und 5′-, 6′-Stellung jeweils ein AB-Spektrum bei τ = 1,63 ppm und 2,62 ppm mit j = 5,5 Hz und τ = 3,22 ppm und 3,21 ppm mit j = 3,5 Hz.



Es zeigte sich bei einer Reihe weiterer Modellsubstanzen dieser Verbindungsgruppe [3-Methyl-papaverin (I; $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$)[3], 6′-Aceto-papaverin (I; $R_1 = H$; $R_2 = CO - CH_3$)[1], 3.4-Dihydro-papaverin-hydrochlorid, α-Coralydin (III)[1], Tetrahydropalmatin (IV)[4], 2.3-Dimethyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin[5]] ganz allgemein, daß eine Spinkopplung nur zwischen *ortho*-ständigen, nicht aber zwischen *meta*- und *para*-ständigen Protonen auftritt, sofern zwischen ihnen eine Methoxylgruppe steht. Auf diese Weise wurde eine einfache Entscheidung über die Stellung der Acetogruppe an der Benzylgruppe möglich; im Spektrum des 3-Methyl-aceto-papaverins (Abb. 2) sind im Bereich der aromatischen Protonen nur Einzelsignale bei τ = 3,18 ppm, 3,12 ppm, 2,47 ppm, 2,86 ppm und 2,78 ppm zu beobachten. Ein AB-System, das für *ortho*-ständige Protonen zu erwarten wäre, tritt nicht auf. Daraus ist zu folgern, daß die Acetogruppen nur in 6′-Stellung stehen kann. Die Einzelsignale müssen damit den Protonen in 5-, 8-, 4-, 2′- und 5′-Stellung zugeordnet werden. Der übrige Bereich des Spektrums zeigt bei τ = 7,37 ppm das Signal der CH_3-Gruppe in 3-Stellung und der Acetogruppe in 6′-Stellung, bei τ = 6,35 ppm, 6,15 ppm, 6,11 ppm und 6,09 ppm die Signale der Methoxylgruppen und bei τ = 5,06 ppm das Signal der Methylengruppe.

[4] K. Feist u. G. Sandstede, Arch. Pharmaz. **256**, 15 [1918].
[5] W. S. Ide u. J. S. Buck, J. Amer. chem. Soc. **62**, 425 [1940].
[6] W. Awe, H. Halpaap u. O. Hertel, Arzneimittel-Forsch. **10**, 936 [1960].

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 8:35 PM

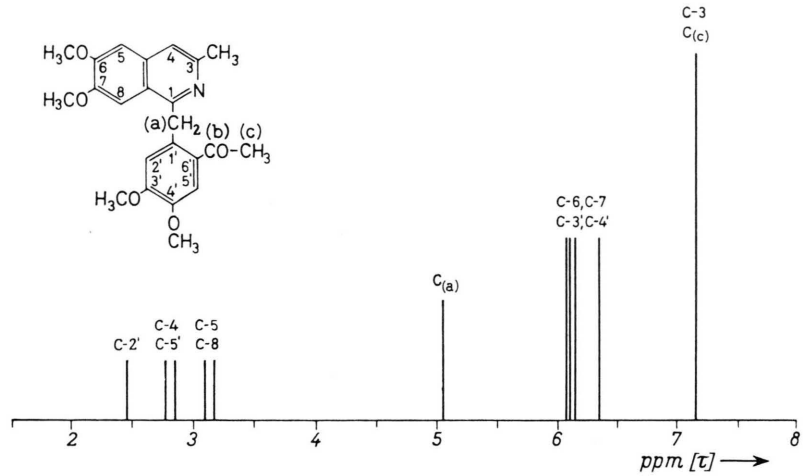


Abb. 2. 60-Mg-Hz-NMR-Spektrum des 3-Methyl-6′-acetopapaverins in $CDCl_3$.

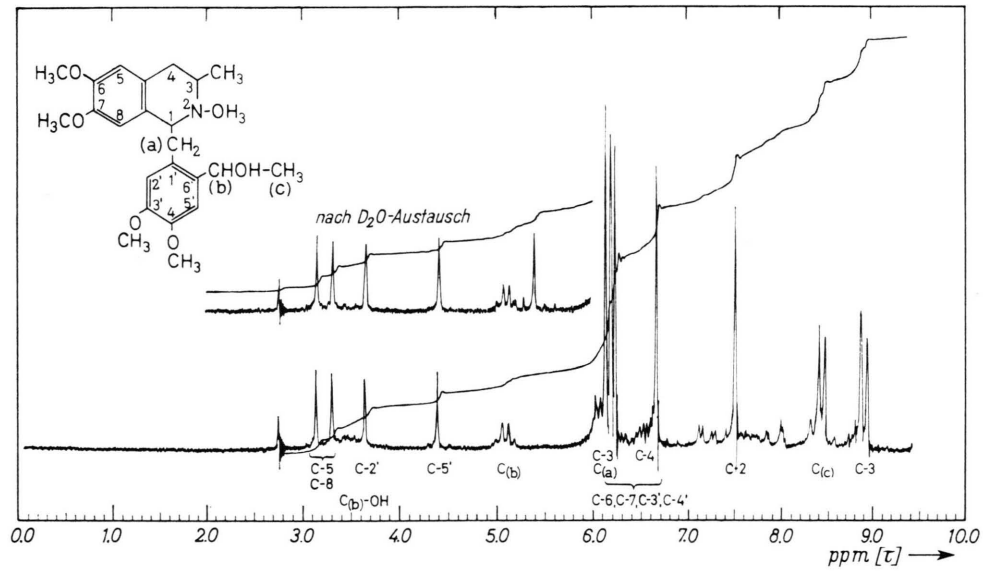
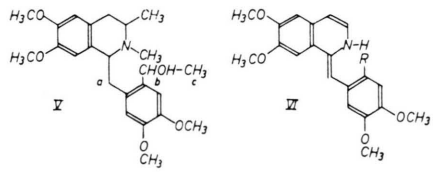


Abb. 3. 100-Mg-Hz-NMR-Spektrum des DL-3-Methyl-6′-α-hydroxy-äthyl-laudanosins in $CDCl_3$ und Ausschnitt aus diesem Spektrum nach D_2O-Zusatz.

Die aus 3-Methylpapaverin (I; $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$) entstandene tertiäre Base ist damit als das 3-Methyl-6′-aceto-papaverin (I; $R_1 = CH_3$; $R_2 = CO-CH_3$) anzusehen.

Das Spektrum des Reduktionsproduktes nach der Quaternisierung (V) gibt Abb. 3 wieder.



Zwischen $\tau = 3{,}15$ ppm und $\tau = 4{,}4$ ppm liegt die Absorption der aromatischen Protonen. Auch hier werden wieder nur Einzelsignale und keine AB-Systeme gefunden. Die stark verbreiterte Absorptionsbande bei $\tau = 3{,}5$ ppm – unterhalb der Aromatensignale – ist der OH-Gruppe am C_b zuzuordnen. Das konnte durch D_2O-Austausch nachgewiesen werden. Die starke Verbreiterung, besonders aber die Lage, läßt auf eine H-Brücke zum Stickstoff des Tetrahydroisochinolin-Ringes schließen. Das Proton am C_b zeigt ein Quartett bei $\tau = 5{,}09$ ppm mit $j =$

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 8:35 PM

6,5 Hz. Es folgen im Spektrum zu höheren Feldern hin die 4 Methoxyl-Signale bei $\tau = 6{,}14$ ppm, 6,19 ppm, 6,23 ppm und 6,67 ppm. Das Singulett bei $\tau =$ 7,52 ppm entspricht der Methylgruppe am Stickstoff, während die CH_3-Gruppe in 3-Stellung bei $\tau =$ 8,91 ppm absorbiert und zu einem Dublett mit $j =$ 6,5 Hz aufgespalten ist, ebenso wie das Signal der Protonen am C_c bei $\tau = 8{,}45$ ppm, das eine Spinkopplung von 7 Hz zeigt. Die die Ringe B und C verknüpfende Methylengruppe zeigt ein Dublett bei $\tau = 6{,}07$ ppm mit $j = 5$ Hz. Die Verschiebung der Absorption dieser Gruppe um fast 1 ppm zu höheren Feldern hin gegenüber der Absorption im entsprechenden 3-Methyl-6′-aceto-papaverin (I; $R_1 = CH_3$; $R_2 = CO - CH_3$) ist bedingt durch den Fortfall des π-Elektronen-Ringstroms im hydrierten Isochinolinring-System.

Awe, Halpaap und Hertel [6] erwägen wie Schneider und Schroeter [1] als Zwischenprodukte der Coralyn-Reaktion die Substanzen Isopapaverin und 6′-Aceto-isopapaverin (VI; R = H bzw. R = $CO - CH_3$), die aus entsprechenden Papaverinen durch Säureeinwirkung entstehen könnten. Isopapaverin ist nur in Form seiner *N*-Alkylderivate isolierbar [7], die sich aus *N*-quartären Papaveriniumsalzen unter Laugeneinwirkung bilden.

Der Vergleich der NMR-Spektren von Papaverinbase in $CDCl_3$ und $CDCl_3$/konz. H_2SO_4 im Verhältnis 2 : 1, wobei zur Erhöhung der Mischbarkeit einige Tropfen d_6-Aceton hinzugefügt wurden (Abb.

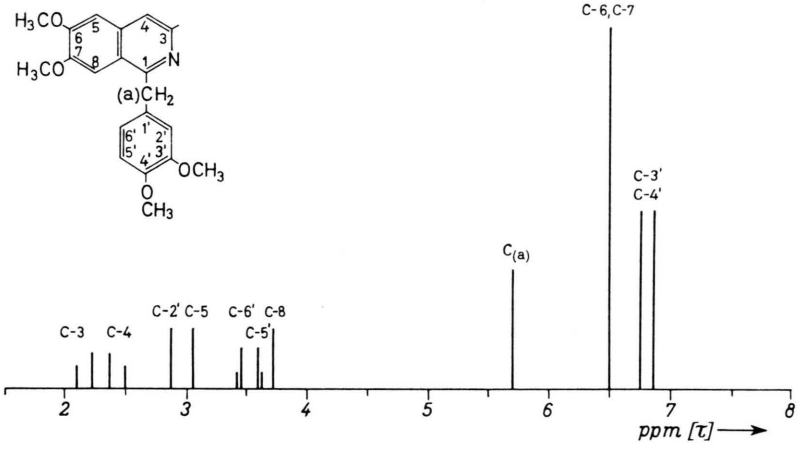


Abb. 4. 60-Mg-Hz-NMR-Spektrum des Papaverins in einer Lösung von $CDCl_3 + H_2SO_4$ mit dem Verhältnis 2 : 1 und Aceton.

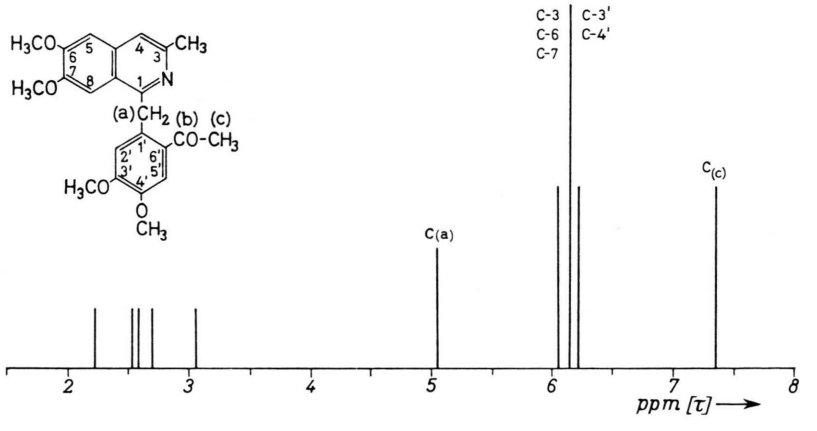


Abb. 5. 60-Mg-Hz-NMR-Spektrum des 3-Methyl-6′-aceto-papaverins in einer Lösung von $CDCl_3 + H_2SO_4$ mit dem Verhältnis 2 : 1 und Aceton.

[7] H. Decker u. O. Klauser, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 520 [1904].

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 8:35 PM

1 und 4), zeigt, daß auch noch in stark schwefelsaurer Lösung das Methylensignal im Bereich von τ = 5 ppm bis 6,0 ppm vorhanden ist. Das integrierte Spektrum beweist eindeutig, daß die Absorption nach wie vor durch 2 Protonen hervorgerufen wird. Damit ist die Möglichkeit eines Gleichgewichtes zwischen Papaverin und Isopapaverin, das merklich auf der Seite des Isopapaverins liegen könnte, ausgeschlossen. Eine Benzalstruktur im Sinne des Isopapaverins – eines zweifachen Enamins – kann daher in saurer Lösung nicht vorliegen.

Für das 3-Methyl-6′-aceto-papaverin (I; R_1 = CH_3; R_2 = $CO-CH_3$) gelangt man zum gleichen Schluß; denn auch das Kernresonanzspektrum dieser Verbindung zeigt in saurer Lösung keine strukturellen Veränderungen (Abb. 2 und 5).

Die Frage der Benzyl-Benzal-Struktur wird von DÁVID, HORVÁTH, MÉSZÁROS und SZENTMIKLÓSI [8] für das 3.4-Dihydro-perparin und dessen Hydrochlorid diskutiert (diese Substanzen unterscheiden sich vom 3.4-Dihydro-papaverin bzw. seinem Salz nur insofern, als die Methoxylgruppen durch Äthoxylgruppen ersetzt sind). Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß im Salz die Benzal-, in der Base die Benzyl-Struktur vorliegt. Sie stützen sich dabei vor allem auf die UV-Spektren der Base und des Kations. Da nach unseren Messungen die UV-Spektren des am C-1 nicht substituierten 3-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolins [5] im sauren und neutralen Milieu denen des 3.4-Dihydro-perparins sehr ähnlich sind (Abb. 6), ist diese Folgerung aus den UV-Spektren unzulässig. Da das 3.4-Dihydro-perparin gleichartig reagieren wird wie das 3.4-Dihydropapaverin, wurde von uns diese Substanz zur Klärung der Frage Benzyl-Benzal-Struktur auf NMR-spektroskopischem Wege verwandt.

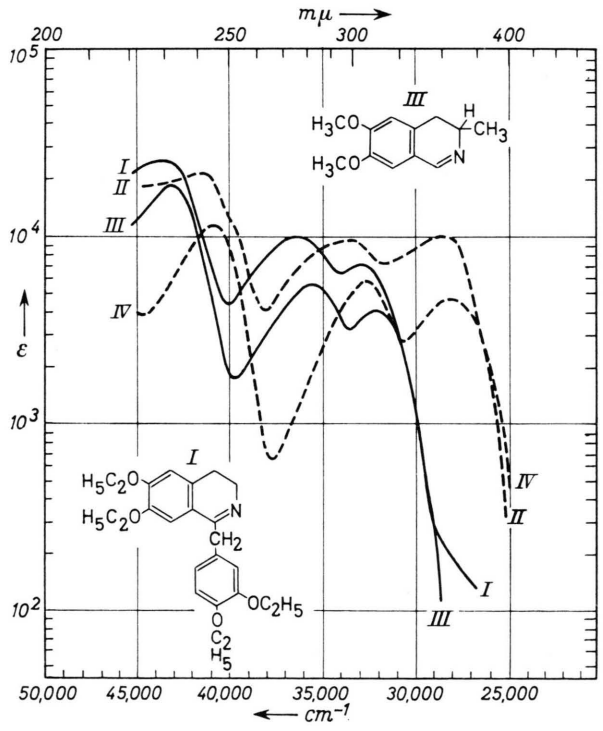


Abb. 6. UV-Spektren des 3.4-Dihydroperparins (I), 3.4-Dihydroperparin-hydrochlorids (II), 3-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolins (III) und 3-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin-hydrochlorids in Methanol.

Abb. 7 zeigt das Spektrum des 3.4-Dihydro-papaverin-hydrochlorids in D_2O + d_6-Aceton. Da bei τ = 5,30 ppm wieder das Signal der die beiden Ringsysteme verknüpfenden Methylengruppe vorhanden ist, in einem Bereich also, in dem bei allen in dieser Arbeit untersuchten Papaverinabkömmlingen diese Gruppe absorbiert, muß auch für das Salz des 3.4-Dihydro-papaverins ausschließlich eine Benzylstruktur angenommen werden. Die beiden Tripletts bei τ = 5,82 und 6,69 ppm mit einer Kopplungskonstanten von je 7,5 Hz sind den Protonen am C_3 und C_4 zuzuschreiben. Ein für Vinylprotonen charakteristisches Signal im Bereich von τ = 3 bis 4 ppm fehlt.

DÁVID und Mitarbb. beobachteten, daß eine grünlichgelbe Modifikation des 3.4-Dihydro-perparin-hydrochlorids beim Erhitzen auf 100 – 110° in eine weiße übergeht. Auf Grund der Veränderungen in den IR-Spektren nehmen sie an, daß die grünlichgelbe Modifikation Benzalstruktur, die weiße Modifikation Benzylstruktur besitzt (im vorausgehenden Abschnitt kommen die ungarischen Autoren jedoch zu dem Ergebnis, daß nur in der Base Benzylstruktur vorläge, die Salze aber Benzalstruktur hätten). Obwohl aus dem Kristallisationsverhalten des 3.4-Dihydro-papaverin-hydrochlorids nichts Endgültiges über das Verhalten der Kristalle des 3.4-Dihydro-perparin-hydrochlorids ausgesagt werden kann, haben wir die erstgenannte Verbindung auch in dieser Hinsicht untersucht. Für das 3.4-Dihydropapaverin-hydrochlorid wird angegeben, daß es in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 177° kristallisiert [9]. Durch langsame Kristallisation einer so beschaffenen

[8] A. DÁVID, G. HORVÁTH, Z. MÉSZÁROS u. P. SZENTMIKLÓSI, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **103**, 639 [1964].

[9] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. **XXI**, S. 212, Verlag J. Springer, Berlin 1935.

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 8:35 PM

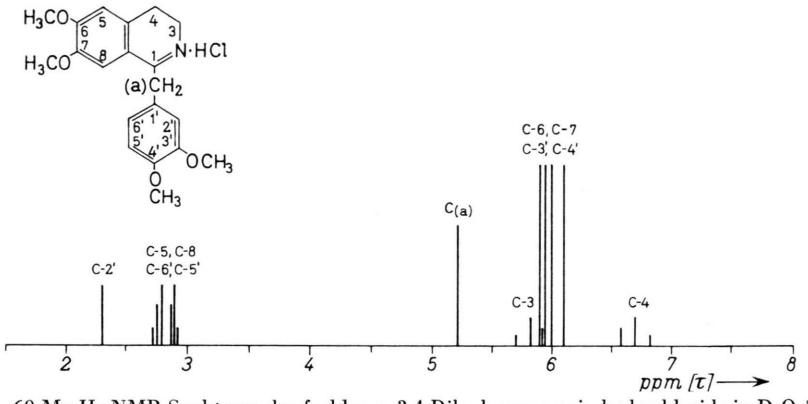


Abb. 7. 60-Mg-Hz-NMR-Spektrum des farblosen 3.4-Dihydropapaverin-hydrochlorids in $D_2O + d_6$-Aceton.

Probe aus Äthanol mit Zusatz von wenig Äther erhält man grüngelbe Prismen, die zwischen 125 und 135° beim Bestimmen des Schmp. fast weiß werden und bei 177° unter Zersetzung unscharf schmelzen. Beide Kristallmodifikationen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurden die Proben in einem Gemisch aus d_6-Aceton und D_2O gelöst. Die Probe der gelbgrünen Prismen zeigt neben dem Spektrum des 3.4-Dihydro-papaverin-hydrochlorids das des Äthylalkohols. Eine quantitative Auswertung ergibt ein 3.4-Dihydro-papaverin-hydrochlorid/Äthanol-Verhältnis von etwa 3 : 2. Für eine Benzalstruktur ergeben sich wiederum keine Hinweise. Das Spektrum der fast farblosen Kristalle Schmp. 177° dagegen ist das des reinen 3.4-Dihydro-papaverin-hydrochlorids ohne Kristallflüssigkeit (Abb. 7). Auf Grund dieser Meßergebnisse kann es sich daher bei den unterschiedlich gefärbten Kristallen des 3.4-Dihydro-papaverin-hydrochlorids nicht um Tautomere mit Benzal- und Benzyl-Struktur handeln, sondern lediglich um einen Solvatochromieeffekt. Dávid, Horváth, Mészáros und Szentmiklósi schreiben, daß „auf Grund des IR-Spektrums eine Veränderungen verursachende Rolle der Kristallflüssigkeit mit Sicherheit ausgeschlossen werden" kann. Diese Folgerung ist ebenfalls unzulässig, da über Solvatochromieeffekte das UV-Spektrum, nicht aber das IR-Spektrum Auskunft gibt. Unsere Untersuchungsergebnisse erwecken Zweifel an der von den ungarischen Autoren gegebenen Deutung.

Beschreibung der Versuche

3-Methyl-papaverin

Diese Verbindung wurde nach Lit.-Angaben hergestellt [3].

3-Methyl-6'-aceto-papaverin

1 g 3-Methyl-papaverin wurde mit der aus 4,0 ml Acetanhydrid und 0,8 ml konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbad bereiteten Sulfoessigsäure 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wird in ca. 100 ml Wasser gegossen, die Lösung mit Ammoniak versetzt und die Base mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird die Lösung über Aluminiumoxyd „Giulini, annähernd neutral, Aktivitätsstufe II" filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Methanol kristallisiert. Schmp. 173°, Ausbeute 73% d. Theorie.

$C_{23}H_{25}NO_5$ (395,4)
Ber. C 69,85 H 6,37,
Gef. C 69,61 H 6,53.

Bei einem Ansatz wurde eine polymorphe Kristallform (die IR-Spektren in KBr sind nahezu identisch) Schmp. 149,5° (Methanol) erhalten.

$C_{23}H_{25}NO_5$ (395,4)
Ber. C 69,85 H 6,37,
Gef. C 69,72 H 6,31.

3-Methyl-6'-aceto-papaverin-N-methyljodid

0,7 g 3-Methyl-6'-aceto-papaverin, Schmp. 173°, wurden 1 Stde. mit 5 ml Methyljodid im Rohr auf 100° erhitzt. Kristalle Schmp. 197° (Methanol/Aceton). Ausbeute 64% d. Theorie.

$C_{24}H_{28}NO_5J$ (537,4)
Ber. C 53,63 H 5,25,
Gef. C 53,53 H 5,20.

1-(3'.4'-Dimethoxy-6'-α-hydroxyäthyl-benzyl)-2.3-dimethyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (V) = DL-3-Methyl-6'-α-hydroxyäthyl-laudanosin

0,5 g des o. a. *N*-Methyljodids Schmp. 197° wurden in möglichst wenig 70-proz. Äthanol heiß gelöst und zu einer Suspension von 0,5 g Natriumboranat in 10 ml Äthanol getropft. Die übliche Aufarbeitung ergab Kristalle Schmp. 147–148° (Äther). Ausbeute 61% d. Theorie.

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 8:35 PM

$C_{24}H_{33}NO_5$ (415,5)
Ber. C 69,37 H 8,01,
Gef. C 69,50 H 8,08.

N-Methyljodid der Base Schmp. 147 – 148°

Diese Base Schmp. 147° wurde in Äther/Aceton (1 + 5) mit 3 Molen Methyljodid erwärmt. Das *N*-Methyljodid schmilzt bei 195° (Z) nach Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (4 + 1) am Durchlaufextraktor. Ausbeute 88% d. Theorie.

$C_{25}H_{36}NO_5J$ (557,5)
Ber. C 53,86 H 6,51,
Gef. C 53,70 H 6,50.

3-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin

1-(3′.4′-Dimethoxyphenyl)-2-nitro-propen-(1) [10] wurde mit Lithiumalanat zum 1-(3′.4′-Dimethoxyphenyl)-2-amino-propan reduziert [11], das zur *N*-Formylverbindung umgesetzt und zum entsprechenden 3.4-Dihydro-isochinolin zyklisiert wurde [5]. Sdp. 113 – 115°$_{1\,Torr}$ (Kugelrohr). UV-Spektren s. Abb. 6. Das Maximum des Fluoreszenzlichtes in 0,1-*n*. HCl liegt bei 475 mμ. Hydrastininiumchlorid (2-Methyl-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid): λ max = 473 mμ.

3-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin-Pikrat zersetzt sich ab 205° ohne zu schmelzen.

$C_{12}H_{15}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (434,4)
Ber. C 49,77 H 4,18,
Gef. C 49,59 H 4,03.

[10] E. R. Shepard, J. F. Noth, H. D. Porter u. C. K. Simmans, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4611 [1952].

2.3-Dimethyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin

Diese Substanz wurde aus der o. a. 3.4-Dihydrobase durch *N*-Quaternisierung mit Methyljodid (5 Mole) in Äther/Aceton (1 + 5) und nachfolgender Natriumboranat-Reduktion in Äthanol mit üblicher Aufarbeitung erhalten. Sdp. 115°$_{1\,Torr}$ (Kugelrohr); Schmp. 98° (Petroläther). Lit. Schmp. [5]: 100°. Ausbeute 76% d. Theorie über beide Stufen.

$C_{13}H_{19}NO_2$ (221,3)
Ber. C 70,55 H 8,66,
Gef. C 70,65 H 8,70.

Die Schmp. wurden im Kupferblock bestimmt; die IR-Spektren wurden im Beckman-Gerät IR 5, die UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem Fluoreszenzansatz ZFM 4 zum PMQ II, Aufstellung A, bestimmt; als Standard diente Fluorescein-Natrium.

Herrn Prof. Dr. H. H. Inhoffen danken wir vielmals dafür, daß wir in seinem Institut die NMR-Spektren an den o. a. Geräten aufnehmen durften und Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus für seine Hilfe bei der Interpretation der Spektren. – W. Wiegrebe ist der Firma E. Merck A.G., Darmstadt, für die Unterstützung auch dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet und dankt Herrn Direktor Dr. R. G. Jones, Eli Lilly & Co., Indianapolis, USA, für ein Vergleichsmuster 3-Methyl-papaverin.

[11] J. D. Bu'Lock u. J. Harley-Mason, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2248.

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 8:35 PM