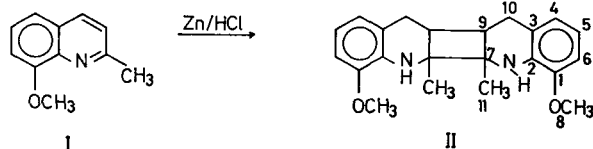
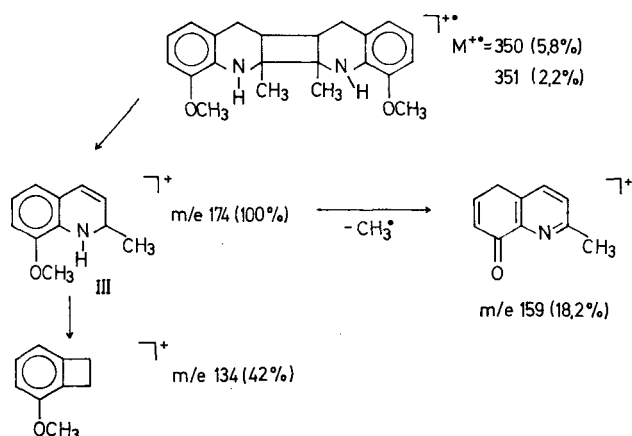


## Synthese alkaloid-analoger Verbindungen<sup>1)</sup>

Im Verlaufe unserer Untersuchungen zur Synthese alkaloid-analoger Verbindungen wurde die Darstellung von 2-Methyl-8-methoxychinolin sowie dessen Hydrierung nach dem von Heller [1] beschriebenen Verfahren im System Zn/HCl bearbeitet.



Aus dem Reaktionsgemisch konnte durch Kristallisation aus Ethanol/Wasser ein Hauptprodukt abgetrennt werden, dessen Struktur (II) durch Kombination verschiedener spektroskopischer Verfahren ermittelt wurde. Für die farblose, mikrokristalline Verbindung mit dem Schmp. 215–220°C erhält man im Massenspektrum einen Molekülpeak  $M^+ = 350$ . Die im Spektrum erscheinende Basisspitze  $m/e$  174 entspricht einem Bruchstück der Struktur III und ist zugleich das erste im Spektrum nachweisbare Fragment (Bild 1). Die nächsten im Spektrum auftretenden Schlüsselbruchstücke  $m/e$  159, 119, 134 sind charakteristisch für das 2-Methyl-8-methoxychinolin, so daß für II folgender Fragmentierungsmechanismus angenommen werden kann:



Im 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet man bei II Signale für aromatische Protonen ( $\delta = 6,2$ – $6,8$  ppm, Multiplett) sowie für NH ( $\delta = 4,17$  ppm, Sing.), OCH<sub>3</sub> ( $\delta = 3,76$  ppm, Sing.) und CH<sub>3</sub>-Gruppen ( $\delta = 1,2$  ppm, Sing.). Weitere fünf breite Singulets ( $\delta = 2,85, 2,05, 1,8, 1,12$  und  $0,09$  ppm) sind den in dem Strukturvorschlag erkennbaren Sechsspinn-Systemen zuzuschreiben. Das für diesen Molekülteil simulierte Spektrum zeigt 5 komplexe Multiplettstrukturen, die in ihren mittleren Signallagen eindeutig mit dem Originalspektrum übereinstimmen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist, wie für die vorgeschlagene symmetrische Struktur zu erwarten, fünf Signale

<sup>1)</sup> 138. Mitteilung über Alkaloide, 137. Mitteilung s. Döpke, W.; Trimiño, Z.: Z. Chem. 19 (1979) 377

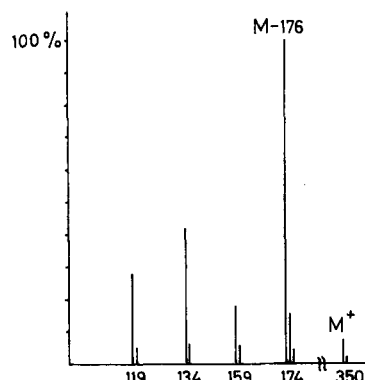


Bild 1 Massenspektrum

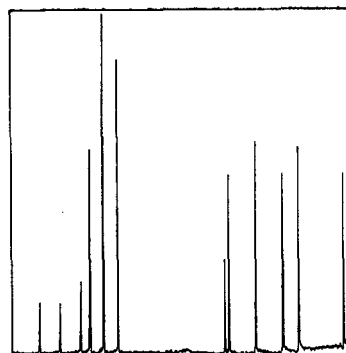


Bild 2 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum

für aliphatisch gebundene und weitere sechs für aromatisch gebundene C-Atome aus. Das <sup>13</sup>C-„off resonance“-Spektrum der Verbindung erlaubt die eindeutige Zuordnung der Signale. Aus dem <sup>13</sup>C-„gated decoupling“-Spektrum wurden die in der Tab. 1 ausgewiesenen <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten bestimmt<sup>2)</sup>.

Tabelle 1

C-Atom Nr.	$\delta$ in ppm	Multiplizität „off resonance“	$J$ (G. D.) in Hz
1	144,79	1	—
2	135,18	1	—
3	125,22	1	—
4	120,79	2	156,6; 7,2; 2,9
5	114,59	2	161,1
6	107,94	2	156,6; 8,2; 2
7	57,35	1	—
8	55,39	4	144,0
9	42,90	2	133,8
10	30,15	3	131,4
11	22,74	4	126,3

Die für C-9 ermittelte Kopplungskonstante liegt mit  $J = 133,8$  Hz oberhalb des für normale <sup>13</sup>C-(sp<sup>3</sup>)C-H-Kopplungen ermittelten Wertes von  $J = 123,5$  Hz [2] und entspricht damit dem beobachteten Wert der für Cyclobutanderivate experimentell ermittelten Kopplungskonstanten [2].

Modellbetrachtungen am Dreiding-Modell zeigen, daß die bis-äquatoriale Verknüpfung der beiden Chinolin-Teile bevorzugt sein sollte, da bei axial-äquatorialer Verknüpfung eine Überlappung der *van-der-Waals*-Radien der Methylgruppe mit dem axial angeordneten Proton am C-4 auftreten würde.

## Literatur

- [1] Heller, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. 44 (1911) 2106
- [2] Buske, I. J.; Lauterber, P. C.: J. Amer. chem. Soc. 80 (1964) 1870

<sup>2)</sup> Die Zahlen entsprechen nicht der üblichen Chinolin-Nomenklatur

Peter Fuchs und Werner Döpke, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

eingegangen am 4. Januar 1979

ZCM 6268

## Übergangszustand und Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung des Azobenzens<sup>1)</sup>

Der Mechanismus der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung des Azobenzens und seiner Substitutionsprodukte ist vielfach untersucht worden [1]–[5]. Dabei wurde sowohl die Existenz eines Über-

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung über quantenchemische Berechnungen zur Molekülstruktur konjugierter Verbindungen; 15. Mitteilung s. Hofmann, H.-J.; Kuthan, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. 44 (1979) 2633