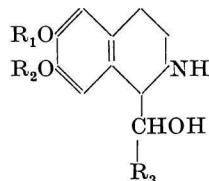


## SYNTÉZA NIEKTORÝCH DERIVÁTOV ALKALOIDOV (XV)

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie Chemického ústavu  
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

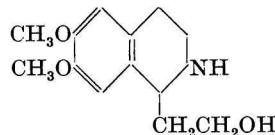
Po uskutočnení syntézy ( $\pm$ )-kalykotomínu [1] sme pripravili niekoľko jeho modelových derivátov všeobecného zloženia:



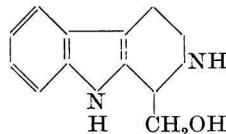
kde

- |   |                                  |  |
|---|----------------------------------|--|
| <i>a)</i> R <sub>1</sub> = H                                  | R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> | R <sub>3</sub> = H                               |
| <i>b)</i> R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>                    | R <sub>2</sub> = H               | R <sub>3</sub> = H                               |
| <i>c)</i> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> = |                                  | R <sub>3</sub> = H                               |
| <i>d)</i> R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>                    | R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> | R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>                 |
| <i>e)</i> R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>                    | R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> | R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> |
| <i>f)</i> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> = |                                  | R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>                 |

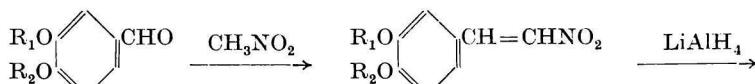
Okrem týchto látok sme pripravili ešte ďalšie dve látky, a to kalykotomínu štrukturálne čiastočne podobný ( $\pm$ )-homokalykotomín:



a 2-hydroxymethyltetrahydro- $\beta$ -karbolín:

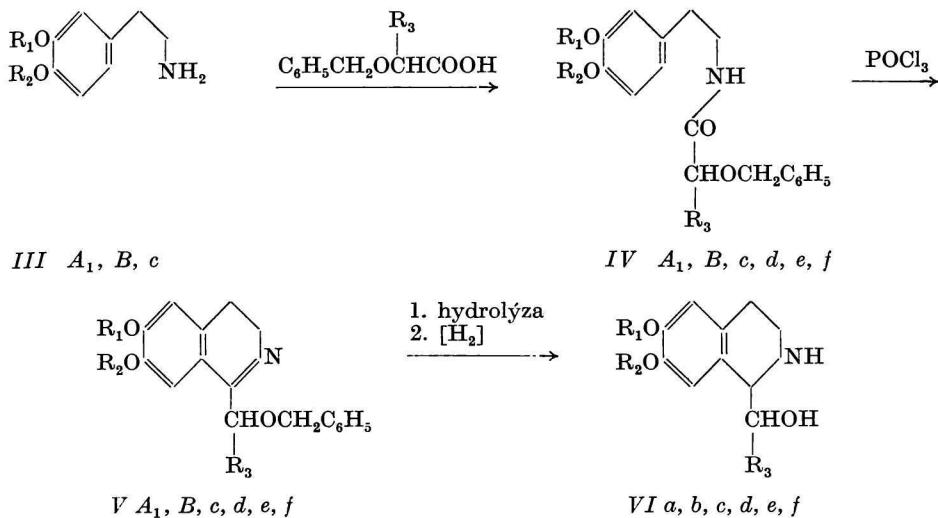


Látky uvedené ad *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* sme pripravili totožným spôsobom, a to kondenzáciou substituovaného  $\beta$ -fenyletylamínu s kyselinou benzyloxyoctovou alebo so substituovanou kyselinou benzyloxyoctovou, cyklizáciou vzniknutého substituovaného acetamidu podľa Bischler—Napieralského, debenzyláciou substituovaného 3,4-dihydroizochinolínového derivátu a napokon katalytickou hydrogenizáciou tohto na požadované deriváty:



*I* A, A<sub>1</sub>, B

*II* A<sub>1</sub>, B

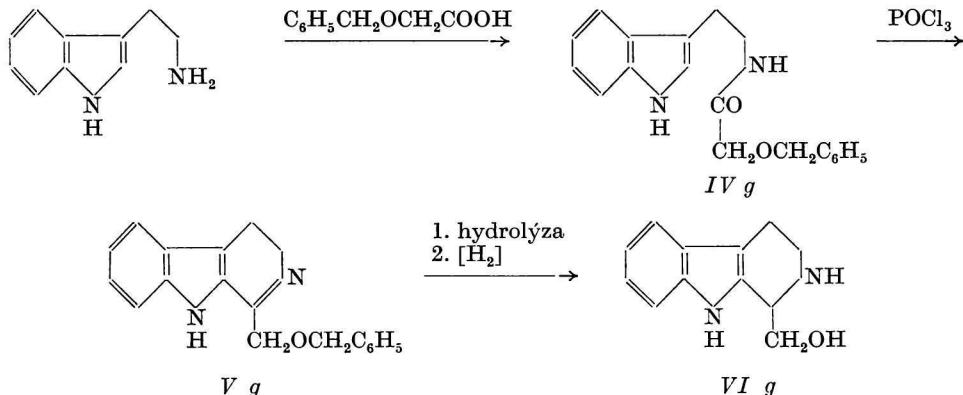


kde

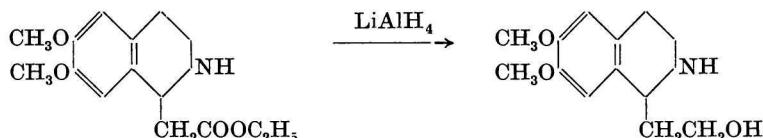
<i>A</i>	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = H
<i>A<sub>1</sub></i>	R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = H
<i>B</i>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> = H
<i>a)</i>	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = H
<i>b)</i>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H	R <sub>3</sub> = H
<i>c)</i>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> =		R <sub>3</sub> = H
<i>d)</i>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<i>e)</i>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>
<i>f)</i>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> =		R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>

Na syntézu látky *VIa* bolo potrebné použiť izovanilín ako východiskový produkt. I keď je táto zlúčenina a jej príprava už dávno známa, znova opisujeme jej prípravu, pretože náš navrhovaný postup dáva vyššie výtažky než postupy doteraz opisované.

Analogickým reakčným postupom sme z východiskového tryptamínu pripravili aj 2-hydroxymetyltetrahydro-β-karbolín (*VIg*), čiže:



Napokon ( $\pm$ )-homokalykotomín sme pripravili z ( $\pm$ )-1-karbetoxyethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu redukciou za použitia  $\text{LiAlH}_4$ :



### Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

#### Kyselina O-benzylmliečna

Túto látku sme pripravili podľa [1] v 74 % výtažkoch s b. v.<sub>0,3—0,5</sub> = 130—135 °C; b. t. = 45—46 °C. Literatúra [2] udáva b. v.<sub>0,2</sub> = 123—128 °C; b. t. = 41—42 °C.

#### Kyselina 1-benzylloxymaslová

Táto kyselina sa pripravila podľa [1] v 68 % výtažkoch s b. v.<sub>0,3—0,5</sub> = 140—142 °C;  $n_{\text{D}}^{23} = 1,5077$ .

Pre C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> ( $M = 194,22$ )

teoreticky	C = 68,02 %	H = 7,26 %
zistené	C = 68,17 %	H = 7,30 %

#### Izovanilín (I A)

200 g (1,2 mól) veratrového aldehydu sa preleje 780 ml 48 % kyseliny bromovodíkovej a reakčná zmes sa 30 minút varí pod spätným chladičom. Po skončení reakcie sa získaný roztok zriedi 800 ml vody a vyextrahuje sa éterom. Éterový extrakt sa dôkladne vytrepe 10 % roztokom KOH, vodná vrstva sa za tepla okysli koncentrovanou kyselinou solnou a odstaví sa na kryštalizáciu. Získaný produkt sa odsaje a prekryštaluje z vody, čím sa získa 54 g, t. j. 40,9 % izovanilínu s b. t. = 115 °C (počítané na zreagovaný veratrový aldehyd).

Z éterového extraktu sa po vytrepaní roztokom KOH získa späť 56 g veratrového aldehydu. Literatúra [3, 4] udáva b. t. = 115—117 °C.

#### Izovanilínbenzyléter (I A<sub>1</sub>)

Túto látku sme pripravili podľa [5] v 86 % výtažkoch s b. v.<sub>1</sub> = 188—190 °C; b. t. = 62 °C (éter + petrólier). Literatúra [6] udáva b. v.<sub>0,02</sub> = 140—150 °C; b. t. = 62 až 63 °C.

Analogicky sa pripravil vanilínbenzyléter (I B) v 92 % výtažkoch s b. v.<sub>1</sub> = 209 až 212 °C; b. t. = 64 °C (éter). Literatúra [7] udáva b. v.<sub>5</sub> = 213—214 °C; b. t. = 63—64 °C.

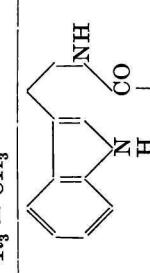
#### 3-Benzylxy-4-methoxy- $\omega$ -nitrostyrén (II A<sub>1</sub>)

Pripravil sa podľa [8] v 90 % výtažkoch s b. t. = 127,5—128 °C (etanol). Literatúra [5] udáva b. t. = 127—128 °C; literatúra [6] udáva b. t. = 129—130 °C.

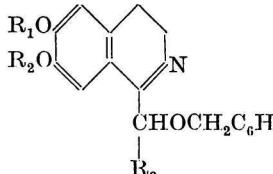
Analogicky sa pripravil:

i) 3-methoxy-4-benzylxy- $\omega$ -nitrostyrén (II B) v 95 % výtažkoch s b. t. 122—123 °C (50 % etanol). Literatúra [7, 9, 10] udáva b. t. = 122—124 °C;

Tabuľka 1

	B. t. °C	Výtažok v %	Analýza		Kryštalované z
			N <sub>t</sub>	N <sub>z</sub>	
<i>A</i> <sub>1</sub> $R_1 = C_nH_6CH_2$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = H$	85—86	67	$C_{25}H_{27}O_4N$ ( $M = 405,47$ ) 3,45	$C_{25}H_{27}O_4N$ ( $M = 405,47$ ) 3,32	etanolu
<i>B</i> $R_1 = CH_3$ $R_2 = C_nH_6CH_2$ $R_3 = H$	93—94	79	$C_{25}H_{27}O_4N$ ( $M = 405,47$ ) 3,45	$C_{25}H_{27}O_4N$ ( $M = 405,47$ ) 3,39	50 % etanolu
<i>c</i> $R_1 = R_2 = CH_2 =$ $R_3 = H$	43—44	80	$C_{13}H_{13}O_4N$ ( $M = 313,34$ ) 4,47	$C_{13}H_{13}O_4N$ ( $M = 313,34$ ) 4,53	metanolu
<i>d</i> $R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = CH_3$	82—83	96	$C_{20}H_{25}O_4N$ ( $M = 343,41$ ) 4,08	$C_{20}H_{25}O_4N$ ( $M = 343,41$ ) 4,14	etanolu
<i>e</i> $R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = CH_3CH_2$	65—67	73	$C_{21}H_{27}O_4N$ ( $M = 357,43$ ) 3,92	$C_{21}H_{27}O_4N$ ( $M = 357,43$ ) 4,03	éteru
<i>f</i> $R_1 = R_2 = CH_2 =$ $R_3 = CH_3$	41—42	77	$C_{19}H_{21}O_4N$ ( $M = 327,36$ ) 4,27	$C_{19}H_{21}O_4N$ ( $M = 327,36$ ) 4,31	éteru
<i>g</i>  $CH_2OCH_2C_6H_6$	120—121	67	$C_{19}H_{20}O_2N_2$ ( $M = 308,36$ ) 9,08	$C_{19}H_{20}O_2N_2$ ( $M = 308,36$ ) 9,21	50 % etanolu

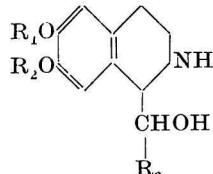
T a b u l k a 2

 <i>A</i> <sub>1</sub> R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> = H	B. t. °C	Výtažok v %	Analýza chloroplatičitanov		B. t. solí °C
			N <sub>t</sub> Pt <sub>t</sub>	N <sub>z</sub> Pt <sub>z</sub>	
			zloženie		
<i>A</i> <sub>1</sub> R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> = H	71—72(r) (éter + petrol- éter)	62	2,36 16,47 C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> N · ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (M = 592,46)	2,41 16,50	pikrát = 156—157 (r) (metanol) ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> = 179—181 (r) (etanol)
<i>B</i> R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> R <sub>3</sub> = H	99—100 (r) (éter)	69	2,36 16,47 C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> N · ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (M = 592,46)	2,27 16,53	pikrát = 149—150 (metanol) ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> = 192—193 (r) (etanol)
<i>c</i> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H	—	75	2,80 19,51 C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N · ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (M = 500,32)	2,83 19,59	HCl = 154—155 (metanol + éter) pikrát = 129—130 (r) (metanol) ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> = 169—170 (r) (metanol)

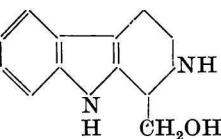
Pokračovanie tab.

<i>d</i> $R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = CH_3$	—	65	2,64 18,40 $C_{20}H_{23}O_3N$ $\frac{1}{2} H_2PtCl_6$ ( $M = 530,38$ )	pikrát = 139—140 (etanol) $\frac{1}{2} H_2PtCl_6 = 183—184$ (r) (etanol)
<i>e</i> $R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = CH_3CH_2$	—	62	2,57 17,93 $C_{21}H_{25}O_3N$ $\frac{1}{2} H_2PtCl_6$ ( $M = 544,41$ )	pikrát = 124—125 (etanol) $\frac{1}{2} H_2PtCl_6 = 187—188$ (r) (etanol)
<i>f</i> $R_1 = R_2 = CH_2 =$ $R_3 = CH_3$	—	71	2,72 18,98 $C_{19}H_{19}O_3N$ $\frac{1}{2} H_2PtCl_6$ ( $M = 514,35$ )	pikrát = 114—115 (r) (etanol) $\frac{1}{2} H_2PtCl_6 = 140—142$ (r) (etanol)
<i>g</i> 	165—167 (octan etylna- tý)	63	9,65 — $C_{19}H_{19}ON_2$ ( $M = 290,35$ )	HCl = 205—206 (r) (metanol) $\frac{1}{2} H_2PtCl_6 > 300$ (r) (etanol)

Tabuľka 3

 <i>a</i> R <sub>1</sub> = H R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> = H	B. t. °C	Výtažok v %	Analýza chloroplatičitanov		B. t. solí °C
			N <sub>t</sub> Pt <sub>t</sub>	N <sub>z</sub> Pt <sub>z</sub>	
			zloženie		
<i>a</i> R <sub>1</sub> = H R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> = H	172—173 (r) (ben- zén)	66	3,30 23,57 C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N (M = 414,25)	3,35 23,41 ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	HCl = 245—247 (r) (metanol) ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> = 261—263 (r) (metanol)
<i>b</i> R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> = H R <sub>3</sub> = H	157—159 (r) (éter + petrol- éter)	60	3,30 23,57 C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N (M = 414,25)	3,17 23,43 ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	HCl = 215—216 (r) (metanol) ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> = 220—222 (r) (metanol)
<i>c</i> R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H	109—110 (éter)	72	3,39 23,68 C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N (M = 412,22)	3,24 23,58 ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	HCl = 225—227 (r) (metanol) pikrát = 137—139 (r) (metanol) ½ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> = 194—195 (r) (etanol)

Pokračovanie tab. 3

<p><i>d</i></p> <p><math>R_1 = CH_3</math>  <math>R_2 = CH_3</math>  <math>R_3 = CH_3</math></p>	<p>146—148          (éter)</p>	<p>65</p>	<p>3,16          22,07  <math>C_{13}H_{19}O_3N \frac{1}{2} H_2PtCl_6</math>  <math>(M = 442,29)</math></p> <p>3,22          22,10</p>	<p>HCl = 234—235 (r)          (etanol)          pikrát = 187—188          (r) (etanol)  <math>\frac{1}{2} H_2PtCl_6 = 192—193</math>          (r) (voda)</p>
<p><i>e</i></p> <p><math>R_1 = CH_3</math>  <math>R_2 = CH_3</math>  <math>R_3 = CH_3CH_2</math></p>	<p>118—119          (etanol)</p>	<p>62</p>	<p>3,07          21,40  <math>C_{11}H_{21}O_3N \frac{1}{2} H_2PtCl_6</math>  <math>(M = 456,31)</math></p> <p>3,14          21,57</p>	<p>HCl = 191—193 (r)          (etanol)          pikrát = 189—191          (r) (etanol)  <math>\frac{1}{2} H_2PtCl_6 = 190—191</math>          (r) (voda)</p>
<p><i>f</i></p> <p><math>R_1 = R_2 = CH_2 =</math>  <math>R_3 = CH_3</math></p>	<p>115—116          (éter)</p>	<p>68</p>	<p>3,28          22,90.  <math>C_{12}H_{15}O_3N \frac{1}{2} H_2PtCl_6</math>  <math>(M = 426,25)</math></p> <p>3,31          22,97</p>	<p>HCl = 186 (etanol)          pikrát = 168 (r)          (etanol)  <math>\frac{1}{2} H_2PtCl_6 = 195</math> (r)          (etanol)</p>
<p><i>g</i></p> 	<p>213—215          (etanol)</p>	<p>45</p>	<p>6,87          23,97  <math>C_{12}H_{14}ON_2 \cdot \frac{1}{2} H_2PtCl_6</math>  <math>(M = 407,25)</math></p> <p>6,98          23,78</p>	<p>HCl = 216—218 (r)          (etanol)  <math>\frac{1}{2} H_2PtCl_6 = 278—279</math>          (r) (etanol)</p>

*ii) 3,4-metyléndioxy- $\omega$ -nitrostyrén (II c) v 81 % výtažkoch s b. t. = 158—159 °C (etanol). Literatúra [9] udáva b. t. = 161,5 °C (kor.).*

*$\beta$ -(3-Benzylxyloxy-4-methoxyfenyl)-ethylamín (III A<sub>1</sub>)*

Pôvodný pracovný postup J. Finkelssteina [11] sme modifikovali takto:

K suspenzii 24 g LiAlH<sub>4</sub> v 500 ml absolútneho éteru sa za miešania príkvapká roztok 0,2 mólmu východiskového  $\omega$ -nitrostyrénu II A<sub>1</sub> v 500 ml absolútneho benzénu. Po skončení pridávania sa reakčná zmes 2 hodiny zahrieva na vodnom kúpeli. Po skončení reakcie sa najprv reakčná zmes rozloží vodou a potom po pridaní roztoku Seignettovej soli sa uvoľnený amín vyextrahuje benzénom. Extrakt po vysušení tuhou potašou sa podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 30,8 g, t. j. 60 % produktu s b. v.<sub>0,1</sub> = 153—156 °C. Literatúra [6] udáva b. v.<sub>0,02</sub> = 145—150 °C.

Analogicky sme pripravili:

*i)  $\beta$ -(3-methoxy-4-benzylxyloxyfenyl)-ethylamín (III B) v 70 % výtažkoch s b. v.<sub>1</sub> = 190 až 192 °C. Literatúra [7] udáva b. v.<sub>4</sub> = 201—202 °C, literatúra [11] udáva b. v.<sub>2</sub> = 188 až 196 °C;*

*ii)  $\beta$ -(3,4-metyléndioxyfenyl)-ethylamín (III c) v 68 % výtažkoch s b. v.<sub>2</sub> = 109 °C.*

*Substituované acetamidy (IV A<sub>1</sub>, B, c, d, e, f, g)*

Do roztoku 0,1 mólmu kyseliny benzylxylooctovej, resp. kyseliny O-benzylmliečnej alebo 1-benzylloxymaslovej v 50 ml dekalínu sa pridá roztok 0,1 mólmu substituovaného  $\beta$ -fenyletylamínu, resp. tryptamínu a po dôkladnom premiešaní sa nechá reakčná zmes kratší čas stáť. Potom sa začne pozvolna zahrievať tak, aby najprv azeotropicky oddestilovala reakciou vzniknutá voda a dosiahla sa teplota 190 °C. Po dosiahnutí potrebej teplotej sa zahrievanie preruší, roztok sa nechá ochladiť a vzniknutý produkt sa vyzráža pridaním petroléteru. Vylúčený produkt sa odsaje a prekryštaluje (tab. 1).

*Substituované 1-benzylxymetyl-3,4-dihydroizochinolíny (V A<sub>1</sub>, B, c, d, e, f, g)*

K 0,03 mólmu IV v 100 ml toluénu sa pridá 15 g POCl<sub>3</sub>, a reakčná zmes sa 30 minút varí pod spätným chladičom. Po skončení reakcie sa roztok vákuove odparí do sucha, odparok sa rozpustí v malom množstve absolútneho metanolu, odfarbí sa aktívnym uhlím a z filtrátu sa získaný hydrochlorid vyzráža pridaním éteru. Z vylúčeného produktu sa tekutý podiel oddekanuje, tuhý podiel sa rozpustí vo vode a báza sa uvoľní roztokom NaOH. Vylúčená báza sa vyextrahuje éterom, extrakt sa vysuší tuhou potašou, prefiltruje a potom sa rozpúšťadlo oddestiluje (tab. 2).

Katalyticou hydrogenizáciou hydrochloridu 1-benzylxylo-6,7-metylénedioxy-3,4-dihydroizochinolínu (V c) vo vodnom roztoku a za použitia Adamsovho katalyzátora sa pripravil príslušný 1-benzylxymetyl-6,7-metylénedioxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolín v kvantitatívnych výtažkoch s b. t. HCl = 190—191 °C (metanol + éter); b. t. pikrát = 167 až 168 °C (r) (metanol); b. t. 1/2 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> = 181—182 °C (r) (metanol).

Pre C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N 1/2 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (M = 502,33)

teoreticky N = 2,79 %	Pt = 19,43 %
zistené N = 2,72 %	Pt = 19,32 %

*Substituované 1-hydroxymetyl-1,2,3,4-tetrahydroizochinolíny (VI a, b, c, d, e, f, g)*

Roztok 0,02 mólmu V v 300 ml 20 % kyseliny soľnej sa 2 hodiny varí pod spätným chladičom. Po odfarbení aktívnym uhlím sa získaný roztok vákuove odparí do sucha. Odparok sa rozpustí v 250 ml vody a po pridaní Adamsovho katalyzátora sa hydroge-

nizuje pri laboratórnej teplote a atmosferickom tlaku. Po skončení hydrogenizácie sa katalyzátor odfiltruje a filtrát sa vakuovo odparí do sucha. Odparok sa rozpustí v malom množstve vody, za horúca sa odfarbí aktívnym uhlím, prefiltruje a získaný filtrát sa zal-kalizuje. Vylúčená báza sa vyextrahuje éterom, extrakt sa vysuší tuhou potašou a roz-púšťadlo sa oddestiluje (tab. 3).

*(±)-Homokalykotomin*

K suspenzii 2 g LiAlH<sub>4</sub> v 250 ml absolútneho éteru sa za miešania príkvapká roztok 11,08 g (0,04 mól) 1-karbetoxyethyl-6,7-dimetoxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu [13] v 200 ml absolútneho éteru. Po skončení pridávania sa reakčná zmes 2 hodiny varí pod spätným chladičom, potom sa rozloží pridaním zriedeného NaOH, organická vrstva sa oddelí, vysuší tuhou potašou a rozpúšťadlo sa oddestiluje.

Výtažok je 5,7 g, t. j. 60 % produktu s b. t. = 105—106 °C (éter); b. t.<sub>HCl</sub> = 196 až 198 °C (r) (metanol + éter); b. t.<sub>pikrát</sub> = 153—155 °C (etanol); b. t.<sub>1/2 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></sub> = 166 až 168 °C (r) (etanol + acetón).

Pre C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N 1/2 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ( $M = 442,28$ )

teoreticky N = 3,16 % Pt = 22,07 %  
zistené N = 3,24 % Pt = 22,15 %

Ďakujeme inž. J. Beichtovi, K. Linekovi a inž. C. Peciarovi za analýzy skúmaných látok.

### Súhrn

Opísali sme syntézu niektorých kalykotomínu štrukturálne príbuzných zlícenín, a to 1-hydroxymetyl-6-hydroxy-7-metoxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu, 1-hydroxymetyl-6-metoxy-7-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu, 1-hydroxymetyl-6,7-metyléndioxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu, 1-( $\alpha$ -hydroxyethyl)-6,7-dimetoxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu, 1-( $\alpha$ -hydroxypropyl)-6,7-dimetoxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu, 1-( $\alpha$ -hydroxyethyl)-6,7-metyléndioxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu, 2-hydroxymetyltetrahydro- $\beta$ -karbolínu a 1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-6,7-dimetoxy-1,2,3,4-tetrahydroizochinolínu (homokalykotomínu).

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ (XV)

Л. ДУБРАВКОВА, И. ЕЖО, И. ШЕФЧОВИЧ, З. ВОТИЦКИЙ

Отдел фармацевтической химии и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

### Выводы

Описан синтез некоторых, каликотомину по строению подобных соединений а именно 1-гидроксиметил-6-гидрокси-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, 1-гидроксиметил-6-метокси-7-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, 1-гидроксиметил-6,7-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, 1-( $\alpha$ -гидроксипропил)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, 1-( $\alpha$ -гидроксипропил)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, 1-( $\alpha$ -гидроксизтил)-6,7-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, 2-гидроксиметилтетрагидро- $\beta$ -карболовина и 1-( $\beta$ -гидроксизтил)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (гомокаликотомина).

Поступило в редакцию 26. 3. 1958 г.

## SYNTHÈSE EINIGER ALKALOIDDERIVATE (XV)

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Die Autoren beschrieben die Synthese einiger, dem Calycotomin strukturell verwandter Verbindungen, u. zw. des 1-Hydroxymethyl-6-hydroxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins, 1-Hydroxymethyl-6-methoxy-7-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins 1-Hydroxymethyl-6,7-methylendioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins, 1-( $\alpha$ -Hydroxyäthyl)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins, 1-( $\alpha$ -Hydroxypropyl)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins, 1-( $\alpha$ -Hydroxyäthyl)-6,7-methylendioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins, 2-Hydroxymethyltetrahydro- $\beta$ -carbolins und 1-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins (Homocalycotomin).

In die Redaktion eingelangt den 26. 3. 1958

## LITERATÚRA

1. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z., Chem. zvesti 8, 459 (1958). —
2. Fischer O. L., Arch. Biochem. 14, 117 (1947). — 3. Shinoda J., Kawagoye M., J. Pharm. Soc. Japan 48, 119 (1928); Zbl. 1929, I, 244. — 4. Lovecy A., Robinson R., Sugasawa S., J. Chem. Soc. 1930, 817. — 5. Robinson R., Sugasawa S., J. Chem. Soc. 1931, 3163. — 6. Späth E., Orechoff A., Kuffner F., Ber. 67, 1216 (1934). — 7. Kobayashi S., Scient Papers Int. Physical Chem. Res. 6, 149 (1927); Zbl. 1928, I, 1026. — 8. Gairaud C. B., Lappin G. R., J. Org. Chem. 18, 3 (1953). — 9. Lange N. A., Hambourger W. E., J. Am. Chem. Soc. 53, 3866 (1931). — 10. Tomita M., Wanatabe H., J. Pharm. Soc. Japan 58, 223 (1938). —
11. Finkelstein J., J. Am. Chem. Soc. 73, 550 (1951). — 12. Robinson J. C., Snyder H. R., *Organic Syntheses* 23, 71 (1947). — 13. Battersby A. L., Openshaw H. T., Wood H. C. S., J. Chem. Soc. 1953, 2463.

Došlo do redakcie 26. 3. 1958

## Adresa autorov:

Inž. Libuša Dúbravková, dr. inž. Ivan Ježo, dr. inž. Pavel Šefčovič, dr. inž. Zdeno Votický, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied.