

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 279194 —

KLASSE 12 p. GRUPPE II. 1/30

AUSGEBEN DEN 15. OKTOBER 1914.

FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

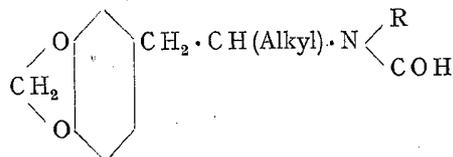
Verfahren zur Darstellung von Hydrastininderivaten.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 24. Dezember 1912 ab.

Es wurde gefunden, daß die N-Formyl-
derivate der nach dem Verfahren des Patents
274350, Kl. 12 q, sehr leicht und vorteilhaft

darstellbaren C-Alkyl-N-alkyl- oder aralkyl-
homopiperonylamine der allgemeinen Formel:

5



40

10

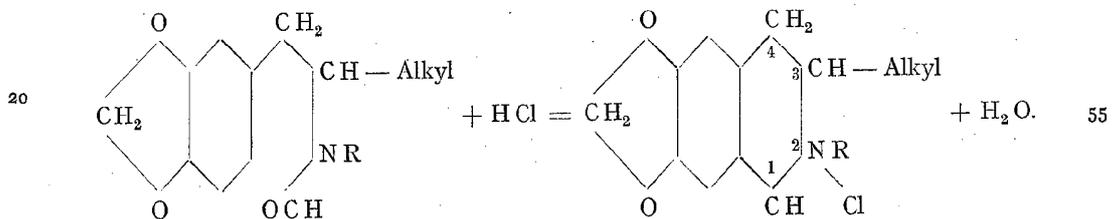
(R = Alkyl oder Aralkyl)

45

beim Behandeln mit sauren Kondensations-
mitteln, wie Phosphorpentoxyd, Phosphorpenta-
chlorid, Aluminiumchlorid oder Chlorzink, in

3·4-Dihydroisochinolinderivate, die am Koh-
lenstoffatom 3 (Formelbild untenstehend) Alkyl-
reste enthalten, übergeführt werden können:

15

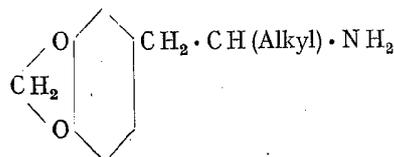


20

Ferner können an Stelle der obenerwähnten,
am Stickstoff bereits alkylierten oder aralkyl-

lierten Ausgangsstoffe die N-Formyl-
der primären Basen der Formel:

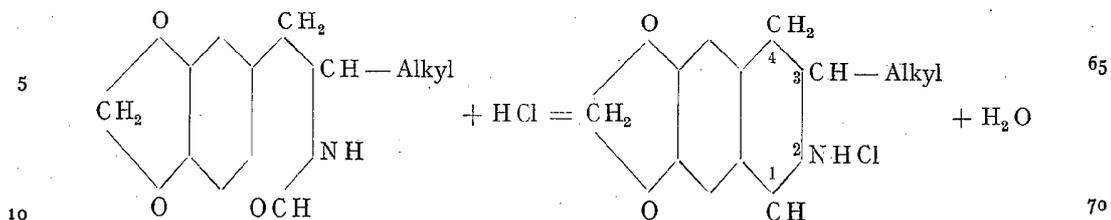
25



30

L

(ebenfalls nach dem Verfahren des Patents 274350, Kl. 12q, darstellbar) nach der Gleichung:



zuerst in 3-alkylierte 3·4-Dihydroisochinolin-
derivate übergeführt und dann am Stickstoff-
atom alkyliert oder aralkyliert werden.

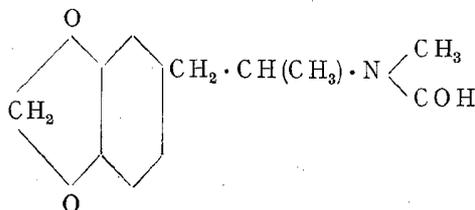
Die Kondensation der am Stickstoff bereits
alkylierten oder aralkylierten Formylderivate
zu Dihydroisochinolinderivaten war nicht vor-
auszusehen.

Außerdem bedeutet das Verfahren infolge
der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe

im Gegensatz zur Herstellung der am Kohlen-
stoff nicht substituierten Derivate des Homo-
piperonylamins einen wesentlichen technischen
Fortschritt.

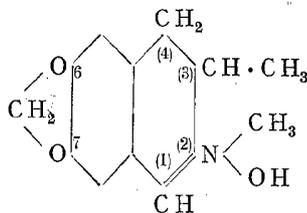
Beispiel 1.

1 Teil 3·4-Methylenedioxy-N-methylformyl-
isopropylamin



(derbe, weiße Kristalle aus Petroläther vom
Schmelzpunkt 53 bis 54°) wird in 5 Teilen
Xylol gelöst und in der Siedehitze 3 Teile
Phosphorpenoxyd in 3 Anteilen innerhalb
1 Stunde zugegeben. Nach beendeter Reak-

tion ist eine gelbrote Masse entstanden. Das
Xylol wird davon abgegossen und der Rück-
stand in Eiswasser gelöst. In dieser Lösung
befindet sich die Isochinolinbase

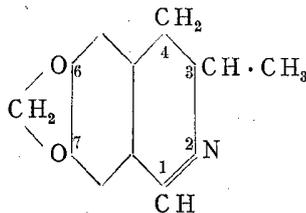


als Metaphosphat. Sie wird aus der Lösung
mit Alkalilauge gefällt und mit Äther aufge-
nommen. Nach dem Verdampfen der Lösung
bleibt die Base als Öl zurück, das nach der
Reinigung in eine weiße kristallinische Masse
übergeht.

Die Kristalle schmelzen bei 105 bis 106°.
Das überchlorsaure Salz kristallisiert aus Wasser
oder Alkohol in langen, ganz schwach gelb-
grün gefärbten Nadeln, die bei 215 bis 216°
schmelzen.

Beispiel 2.

1 Teil 3·4-Methylenedioxyphenyl-N-formyl-
isopropylamin (lange, weiße Nadeln aus Alko-
hol vom Schmelzpunkt 94 bis 95°) wird in
7 Teilen Toluol gelöst und bei Siedehitze mit
3 Teilen Phosphorpenoxyd in 3 Anteilen inner-
halb 1/2 Stunde versetzt. Das in Toluol un-
lösliche rohe Reaktionsprodukt wird mit Eis
versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die
rote fluoreszierende Lösung des Metaphosphats
der Isochinolinbase



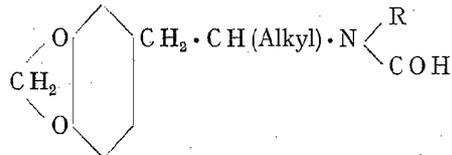
wird stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Die Base geht unter 4,5 mm Druck bei 140 bis 142° als farbloses Öl über, das in
 5 der Vorlage in weißen Nadeln erstarrt, die nach dem Kristallisieren aus Petroläther bei 60 bis 61° schmelzen. Bei einstündigem Erhitzen auf 100° mit der molekularen Menge Jodäthyl in ätherischer Lösung erhält man das

Jodäthylat, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212° kristallisiert.

25

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Hydrastin-
 ninderivaten, darin bestehend, daß man
 Homopiperonylaminderivate der allgemei-
 30 nen Formel:



35

(R = Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl)

20 mit sauren Kondensationsmitteln, wie Phosphor-
 pentoxyd, Phosphorpentachlorid, Alu-
 miniumchlorid oder Chlorzink, behandelt
 und gegebenenfalls die aus den Formyl-

40 derivaten der primären Basen entstan-
 denen 6·7-Methylenedioxyd-3·4-dihydro-3-
 alkylsochinoline nachträglich am Stickstoff-
 atom alkyliert oder aralkyliert.

40