

## Notiz über 4,5-Dihydro-imidazo-chinoliniumsalze

Ulrich Habermatz, Bärbel Reinshagen und Fritz Kröhnke\*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen.

D-6300 Gießen, Ludwigstraße 21

Eingegangen am 2. September 1974

Allgemein ist in den *N*-substituierten Isochinolinium- bzw. Chinoliniumsalzen die  $\alpha$ -Stellung zum positivierten Stickstoff noch stärker aktiviert als in den vergleichbaren Pyridiniumsalzen<sup>1)</sup>. So reagiert *N*-Phenacyl-isochinoliumbromid bzw. -chinoliniumbromid mit Ammoniumacetat/Eisessig oder Ammoniumacetat/Methanol zu Dihydro-imidazo-isochinolin bzw. -chinolin<sup>2)</sup>.

Auch primäre Amine verhalten sich wie Ammoniak und ergeben bei der Reaktion die entsprechenden quartären Salze aus der Imidazolreihe<sup>1,3)</sup>.

Unsere NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben nun gezeigt, daß es sich bei den bisher von uns als 2,3-Dihydro-imidazo-chinoline beschriebenen Verbindungen um 4,5-Dihydro-imidazo-chinoline handelt. Nach erfolgtem nucleophilen Angriff des Amins und anschließendem Ringschluß muß Wanderung eines Wasserstoffs an die Doppelbindung und Protonierung eingetreten sein.

Die für diese Untersuchung ausgewählten Verbindungen lassen eine genaue Zuordnung der Protonen nur im Sinne der vorgeschlagenen Struktur **1** zu.

|           | R <sup>1</sup>                                      | R <sup>2</sup>                       |  |  |
|-----------|---|--------------------------------------|--|--|
| <b>1a</b> | H   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-(4) |  |  |
| <b>b</b>  | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>       | CH <sub>3</sub>                      |  |  |
| <b>c</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        |  |  |
| <b>d</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        |  |  |
| <b>e</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        |  |  |
| <b>f</b>  | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        |  |  |
| <b>g</b>  | CH <sub>3</sub>                                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        |  |  |
|           |   |                                      |  |  |

Tab. NMR-Daten ( $\delta$ -Werte in ppm gegen internes TMS = 0 ppm, in TFE; Varian A 60)

|           | 4-, 5-H                         | 1-H  | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> OH | —CH <sub>2</sub> — | Aromat. H |
|-----------|---------------------------------|------|------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------|-----------|
| <b>1a</b> | 3.4/3.55<br>( <i>J</i> = 5 Hz)  | 8.15 | —                | —               | —                                  | —                  | 7.8–7.6   |
| <b>b</b>  | 3.15                            | 7.8  | —                | 2.35            | —                                  | 5.45               | 7.0–7.5   |
| <b>c</b>  | 3.4                             | 8.25 | —                | —               | —                                  | —                  | 7.4–7.9   |
| <b>d</b>  | 3.4                             | 8.25 | —                | —               | —                                  | —                  | 7.4–7.9   |
| <b>e</b>  | 3.4                             | 8.25 | 4.05             | —               | —                                  | —                  | 7.2–7.7   |
| <b>f</b>  | 3.4/3.55<br>( <i>J</i> = 5 Hz)  | 8.0  | —                | —               | 4.1/4.6<br>( <i>J</i> = 5 Hz)      | —                  | 7.6–7.8   |
| <b>g</b>  | 3.35/3.45<br>( <i>J</i> = 5 Hz) | 7.85 | —                | 3.9             | —                                  | —                  | 7.4–7.7   |

Die Signale für die Protonen an den C-Atomen 4 und 5 haben bei fast allen untersuchten Verbindungen **1a–g** die gleiche chemische Verschiebung; eine Aufspaltung des Signals tritt nur bei **1a**, **f** und **g** auf. Einen zusätzlichen Hinweis für die angenommene Struktur gibt die Kopplung der 2-Methylgruppe mit 1-H in **1b** ( $J = 1$  Hz).

Befindet sich in der 4-Stellung des Chinoliniumsalzes eine Methylgruppe, so verläuft die Reaktion mit Aminen nach dem nucleophilen Angriff nur unter Eliminierung des Wasserstoffs am C-Atom 2, und es erfolgt keine Umlagerung zur Dihydroverbindung. So entsteht z. B. aus 1-Acetyl-4-methylchinoliniumbromid und Methylamin die Verbindung **2**<sup>4)</sup>. Die geringe Ausbeute läßt allerdings auf eine Disproportionierung schließen. Ein direkter Beweis für einen ionischen Mechanismus steht noch aus.

*Anmerkung bei der Korrektur:* Herr Dr. R. F. Cookson, Slough, England, teilte uns unter dem 24. 9. 74 freundlicherweise mit, daß er hinsichtlich der tertiären Base aus **1** ( $R^1=H$ ;  $R^2=C_6H_5$ ) unabhängig zum gleichen Resultat gekommen ist (J. C. S. Chem. Commun. 1974, 911; received 29. 8. 1974).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

- 1) F. Kröhnke, Angew. Chem. **75**, 181 (1963), dort weitere Literaturangaben; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 236 (1963).
- 2) F. Kröhnke und W. Zecher, Chem. Ber. **95**, 1128 (1962).
- 3) K. Osterheld, Dissertation, Univ. Gießen 1963.
- 4) F. Kröhnke und U. Habermatz, unveröffentlicht.

[350/74]