

1,4-Dihydroisochinoline und 1*H*-Benzo[*de*]isochinoline aus 2-Azaallenium-Salzen

Reinhold Weidner^a, Gerhard Maas^b und Ernst-Ulrich Würthwein^{*a}

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern^b,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 13. März 1989

Key Words: 1,4-Dihydroisoquinolines / 1*H*-Benzo[*de*]isoquinolines / 2-Azaallenium salts

α,α -Dimethylbenzyl-substituierte 2-Azaallenium-Salze **1** reagieren thermisch rasch und in guten Ausbeuten zu den bislang unbekanntenen 4,4-Dimethyl-substituierten 1,4-Dihydroisochinolinium-Salzen **2**, die durch schwache Basen zu den entsprechenden 1,4-Dihydroisochinolinen **3** deprotoniert werden können. Eine Kristallstrukturanalyse von **3c** zeigt, daß die 1,4-Dihydropyridin-Untereinheit als stark ausgeprägte Boot-Form vorliegt. 1-Naphthyl-substituierte 2-Azaallenium-Salze **1** sind im allgemeinen nicht isolierbar, sondern cyclisieren spontan zu den neuartigen 1*H*-Benzo[*de*]isochinolinium-Salzen **8**. Deren Deprotonierung zu den 1*H*-Benzo[*de*]isochinolinen **9** gelingt nur unter strengem O₂-Ausschluß; bei Luftanwesenheit werden Gemische von Benzo[*de*]isochinolinen **10–13** gebildet.

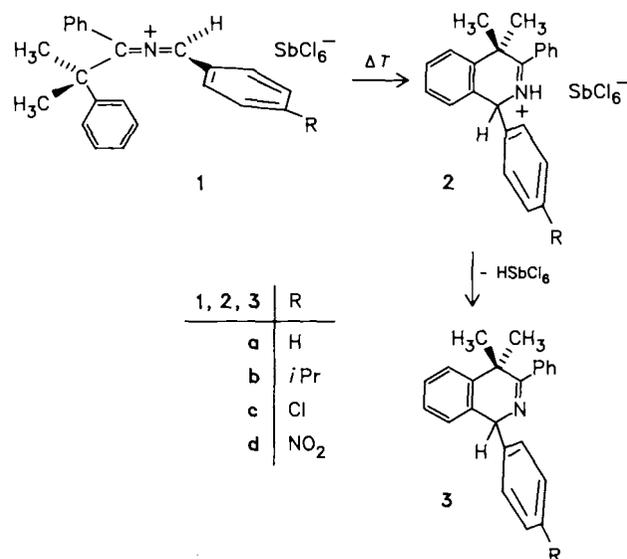
In einer vorausgehenden Mitteilung¹⁾ berichteten wir über ein neues Verfahren zur Darstellung von aliphatisch und aromatisch substituierten 2-Azaallenium-Salzen **1** mit neuartigem Substitutionsmuster. Dabei wurden die leicht zugänglichen *N*-Benzyliden- α -methoxybenzylamine durch Reaktion mit Acylium-Salzen in die neuen 2-Azaallenium-Salze **1** und Carbonsäureester gespalten. In den meisten Fällen gelang die Darstellung der Salze **1** in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit; bei gewissen Substitutionsmustern jedoch wurden anstelle der erwarteten linearen Kumulenium-Salze heterocyclische Verbindungen isoliert. In diesem Bericht wollen wir auf diese Reaktionen näher eingehen.

Die schon bei Raumtemperatur ablaufenden Ringschlußreaktionen beobachteten wir erstmals bei der Darstellung der α,α -Dimethylbenzyl-substituierten 2-Azaallenium-Salze **1a–d**^{1,2)}, insbesondere beim Umkristallisieren von **1d** aus Dichlormethan/Diethylether. Für die präparative Umwandlung der 2-Azaallenium-Salze **1** in die Heterocyclus erwies es sich als günstig, die bei Rückflußtemperatur ablaufende Cyclisierung IR-spektroskopisch zu verfolgen. Die Reaktion wurde jeweils dann abgebrochen, wenn die intensive Kumulen-Bande bei ca. 1900 cm⁻¹ vollständig verschwunden war. Auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten sind den neugebildeten Produkten Dihydroisochinolinium-Strukturen zuzuordnen (s. Exp. Teil); da die Lage der Doppelbindung im Heterocyclus unsicher blieb, konnte erst durch eine Kristallstrukturbestimmung des depro-

1,4-Dihydroisoquinolines and 1*H*-Benzo[*de*]isoquinolines from 2-Azaallenium Salts

α,α -Dimethylbenzyl-substituted 2-azaallenium salts **1** easily cyclize upon heating to form the hitherto unknown 4,4-dimethyl-substituted 1,4-dihydroisoquinolinium salts **2** in good yields. Deprotonation of **2** by weak bases provides the corresponding 1,4-dihydroisoquinolines **3**. An X-ray analysis of **3c** indicates a pronounced boat-shape conformation of the 1,4-dihydropyridine subunit. 1-Naphthyl-substituted 2-azaallenium salts **1** are not isolable under experimental conditions but cyclize spontaneously to form the novel 1*H*-benzo[*de*]isoquinolinium salts **8**. Deprotonation to 1*H*-benzo[*de*]isoquinolines **9** is successful only in the absence of oxygen; in the presence of air, a mixture of benzoisoquinolinones **10–13** is formed.

tierten Derivates **3c** gezeigt werden, daß es sich hier um die ersten Beispiele von 1,4-Dihydroisochinolinen **3** und deren Salze **2** handelt.

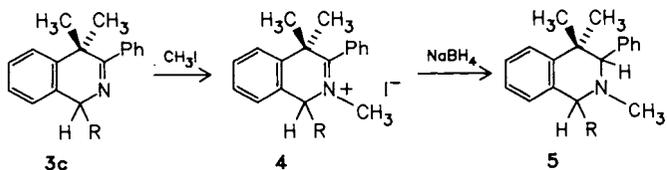


Die Geschwindigkeit dieser Ringschlußreaktion hängt sehr stark von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels ab, weniger von der Reaktionstemperatur: In 1,2-Dichloräthan (Sdp. 84 °C) dauerte z. B. die Reaktion des Derivates

1a zur Verbindung **2a** ca. 122 h, in Acetonitril (Sdp. 82°C) war sie schon nach 70 min beendet. In empfindlicher Weise ist die Ringschlußreaktion auch vom Hammettschen σ -Wert des *para*-Substituenten der Arylgruppe an C-3 abhängig. Das *p*-Nitro-Derivat **1d** ist besonders reaktiv und ergibt schon während des Umkristallisierens aus Dichlormethan/Diethylether vollständige Produktbildung (ca. 5 min bei 36°C).

Entscheidend für den Erfolg der Cyclisierung ist neben der hohen Elektrophilie der Kumulenium-Kohlenstoffatome die Möglichkeit der im Grundzustand linearen 2-Azaallenium-Salze **1**, ohne großen Energieaufwand in mehr oder weniger abgewinkelte Zwischenstufen vom 2-Azaallyl-Kation-Typ überzugehen³⁾. Somit können die sterischen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Bildung des Sechsring-Heterocyclus leicht erfüllt werden; Entropieeffekte erleichtern diese intramolekulare, an die Mannich-Reaktion erinnernde elektrophile aromatische Substitutionsreaktion zusätzlich, denn auch nicht aktivierte Aromaten werden rasch angegriffen. All diese Ringschlußreaktionen zu Sechsringheterocyclen verlaufen wesentlich leichter als die von Rühlmann et al. beschriebenen Cyclisierungen Aryl-substituierter 2-Azaallenium-Salze zu Fünfringheterocyclen (Isoindolen)⁴⁾, bei denen sich elektronische und sterische Effekte und die vergleichsweise geringere Stabilität der Produkte nachteilig auswirken.

Aus den 1,4-Dihydroisochinolinium-Salzen **2** können durch Deprotonierung mit wäßriger Kaliumhydrogencarbonatlösung die entsprechenden 1,4-Dihydro-4,4-dimethylisochinoline **3** in guten Ausbeuten hergestellt werden. Durch Umsetzung mit Methyljodid lassen sie sich in *N*-Methyl-1,4-dihydroisochinolinium-Salze überführen (Beispiel **4**), die ihrerseits mit NaBH₄ zu Tetrahydroisochinolinen **5** reduziert werden können. Die Stereochemie dieser Reduktion, die nur zu einem Diastereomer führt (wahrscheinlich zum *cis*-Isomer bezüglich der Protonen in 1- und 3-Position) ist Gegenstand weiterer Untersuchungen⁵⁾.

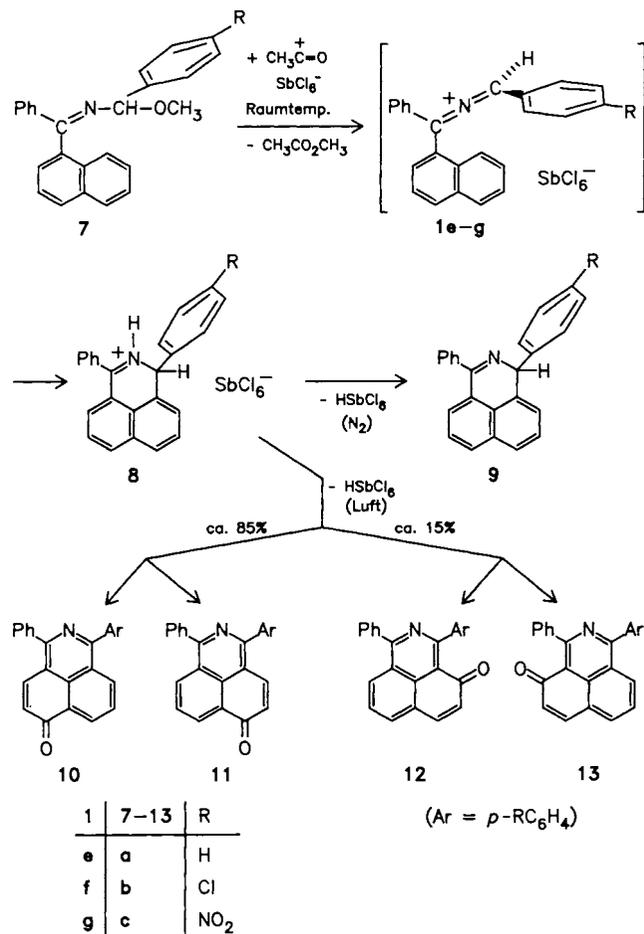


R = 4-Chlorphenyl

Mit Ausnahme eines tricyclischen Derivats⁶⁾ sind unseres Wissens 1,4-Dihydroisochinoline bisher noch nicht isoliert worden⁷⁾. Sie wurden gelegentlich als Zwischenstufen bei der Oxidation von Tetrahydroisochinolinen postuliert⁸⁾, häufiger bei der Umlagerung von 1,2-Dihydroisochinolinen⁹⁾. Ein stabiles 1,4-Dihydroisochinolinium-Salz konnte durch Protonierung an C4 von 1,2-Dihydro-2-methylisochinolin erhalten werden¹⁰⁾.

Auch 1-Naphthyl-substituierte 2-Azaallenium-Salze **1e** bis **g** sollten durch *peri*-Angriff gute Möglichkeiten zur Bildung von tricyclischen Systemen mit sechsgliedriger heterocyclischer Einheit bieten. In der Tat sind diese Salze so

reaktiv, daß es nicht möglich war, sie bei ihrer Darstellung aus den α -Methoxy-*N*-(1-naphthylphenylmethyl)benzylaminen **7** durch Acylspaltung zu isolieren oder auch nur nachzuweisen. Vielmehr konnten aus den Reaktionsansätzen unmittelbar als Ringschlußprodukte die neuartigen 1*H*-Benzo[*de*]isochinolinium-Salze **8** in 79–82proz. Ausbeute isoliert werden.



Anders als die entsprechenden Isochinolinium-Salze **2** lassen sich die Salze **8** nur unter strengem Sauerstoff-Ausschluß zu den ebenfalls bisher unbekanntenen 1*H*-Benzo[*de*]isochinolinen **9** („2-Azaphenalenen“) deprotonieren, wobei bei der Reinigung durch Umkristallisation hohe Verluste auftraten. Bei der Deprotonierung von **8** in Anwesenheit von Luftsauerstoff werden die neutralen Verbindungen **9** rasch zu einem Gemisch der jeweils vier Benzo[*de*]isochinolinone (2-Azaphenalene) **10**–**13** oxidiert. Aus den ¹H-NMR-Spektren kann man abschätzen, daß ca. 85% **10/11** und ca. 15% **12/13** entstanden sind (Gesamtausbeuten 50–75%); im Falle von **10a** (= **11a**) gelang die weitgehende Abtrennung von **12a** (= **13a**) durch Säulenchromatographie; bei den anderen beiden Verbindungen konnten immerhin die im Verhältnis 1:1 auftretenden Isomeren **10b/11b** bzw. **10c/11c** von den in geringerer Menge, ebenfalls im Verhältnis 1:1 anfallenden Isomeren **12b/13b** bzw. **12c/13c** durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Die große Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen **9** überrascht nicht; auch der Koh-

lenwasserstoff Phenalen wird an der Luft rasch zu Phenalenon¹¹⁾ oxidiert.

Als intramolekulare elektrophile aromatische Substitutionsreaktion reiht sich diese neuartige Ringbildung in die Reihe der lange bekannten Isochinolin-Synthesen ein: Nach der Methode von Pictet und Spengler¹²⁾ nutzt man die Elektrophilie eines Iminium-Salzes zum Angriff auf die *ortho*-Position eines aktivierten Aromaten und erhält zunächst Tetrahydroisochinoline. Die Bischler-Napieralski-Reaktion¹³⁾ verwendet als höher oxidiertes Elektrophil ein Nitrilium-Salz, das *in situ* entsteht; man erhält zunächst 3,4-Dihydroisochinoline. Unsere neue Methode verwendet die zu den Nitrilium-Salzen isomeren 2-Azaallenium-Einheiten **1** als hochreaktive elektrophile Zwischenstufen; dabei entstehen in wenigen Reaktionsschritten, ausgehend von Iminen und α -Chlothern¹⁾, über die Salze **1** die neuartigen 4,4-disubstituierten 1,4-Dihydroisochinoline bzw. deren Benzo-Derivate; im Unterschied zu den anderen Methoden besitzen die Salze **1** sowohl an Kohlenstoffatom C1 wie auch C3 die Oxidationsstufe einer Carbonylgruppe. Die Methoden von Pictet und Gams¹³⁾ bzw. Pomeranz-Fritsch¹⁴⁾ runden schließlich das Spektrum dieser Ringschlußreaktionen insofern ab, als hier hochoxidierte reaktive Zwischenstufen den direkten Zugang zu den aromatischen Isochinolinen vermitteln.

Direkt zu den *N*-protonierten 2-Azaphenalen-3-onen cyclisieren 4-(1-Naphthyl)-substituierte 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salze oberhalb von 5°C nach Untersuchungen von Jochims et al.¹⁵⁾ Diese Butatrienium-Salze sind auch geeignete Ausgangsstoffe für entsprechende 2-Azaallenium-Salze¹⁵⁾.

Kristallstrukturuntersuchung von **3c**¹⁶⁾

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **2** und **3** stehen zwar im Einklang mit einer Dihydroisochinolin-Struktur, doch blieb die Lage der Doppelbindung im Dihydropyridinteil des Moleküls zunächst unsicher (1,4- oder 3,4-Dihydroisochinolin). Aus *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle der deprotonierten Verbindung **3c** für eine Röntgenstrukturbestimmung erhalten werden. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3c**, in Tab. 1 sind Bindungslängen, -winkel und ausgewählte Torsionswinkel angegeben. Die Atomlagen sind Tab. 2 zu entnehmen.

Abb. 1 zeigt eindeutig ein Proton an C1. Zusammen mit den Bindungslängen C9–C1, C1–N, N–C2, C2–C3 und C3–C4 (1.516, 1.466, 1.271, 1.540 und 1.528 Å) ergibt sich klar die 1,4-Dihydroisochinolin-Struktur für **3c**. Die Bindungswinkel um C1 (C9–C1–N 111.0° und C10–C1–N: 109.7°) und C3 (C2–C3–C4 106.1° und C23–C3–C22

Tab. 1. Atomabstände, Bindungswinkel und einige Torsionswinkel für **3c**

Atomabstände (in Å)			
C1 – C13	1.744(1)	C3 – C4	1.528(3)
N – C1	1.466(2)	C3 – C22	1.529(3)
N – C2	1.271(2)	C3 – C23	1.550(2)
C1 – C9	1.516(3)	C4 – C5	1.396(3)
C1 – C10	1.511(2)	C4 – C9	1.393(2)
C2 – C3	1.540(2)	C5 – C6	1.381(3)
C2 – C16	1.495(2)	C6 – C7	1.362(2)
C7 – C8	1.380(3)	C10 – C11	1.377(2)
C8 – C9	1.391(3)	C10 – C12	1.375(2)
C11 – C15	1.375(2)	C11 – C12	1.377(2)
C12 – C13	1.365(2)	C11 – C15	1.375(2)
C13 – C14	1.366(2)	C12 – C13	1.365(2)
C14 – C15	1.377(2)	C12 – C13	1.365(2)
C16 – C17	1.385(3)	C13 – C14	1.366(2)
C16 – C21	1.387(2)	C19 – C20	1.363(4)
C17 – C18	1.395(3)	C20 – C21	1.377(3)
C18 – C19	1.364(3)		
C19 – C20	1.363(4)		
C20 – C21	1.377(3)		
Bindungswinkel (°)			
C1 – N – C2	118.6(1)	C22 – C3 – C23	108.7(1)
N – C1 – C9	111.0(1)	C3 – C4 – C5	123.0(1)
N – C1 – C10	109.7(1)	C3 – C4 – C9	118.5(2)
C9 – C1 – C10	114.1(1)	C5 – C4 – C9	118.5(2)
N – C2 – C3	123.8(2)	C4 – C5 – C6	120.7(2)
N – C2 – C16	114.7(1)	C5 – C6 – C7	120.3(2)
C3 – C2 – C16	121.5(1)	C6 – C7 – C8	120.3(2)
C2 – C3 – C4	106.1(1)	C7 – C8 – C9	120.2(2)
C2 – C3 – C22	111.7(1)	C1 – C9 – C4	117.7(2)
C2 – C3 – C23	109.1(2)	C1 – C9 – C8	122.3(1)
C4 – C9 – C8	120.0(2)	C10 – C11 – C12	121.4(1)
C1 – C10 – C11	120.1(1)	C11 – C12 – C13	119.4(2)
C10 – C11 – C12	121.4(1)	C1 – C13 – C12	119.6(1)
C11 – C12 – C13	119.4(2)	C12 – C13 – C14	120.3(1)
C1 – C13 – C12	119.6(1)	C2 – C16 – C17	122.7(1)
C12 – C13 – C14	120.3(1)	C16 – C17 – C18	119.9(2)
C2 – C16 – C17	122.7(1)	C17 – C18 – C19	120.1(2)
C16 – C17 – C18	119.9(2)	C18 – C19 – C20	120.6(2)
C17 – C18 – C19	120.1(2)		
C18 – C19 – C20	120.6(2)		
Einige Torsionswinkel (°)			
C2 – N – C1 – C9	39.3	C9 – C1 – C10 – C11	-93.4
C2 – N – C1 – C10	166.2	C9 – C1 – C10 – C15	85.6
C1 – N – C2 – C3	-0.5	N – C2 – C3 – C4	-37.6
C1 – N – C2 – C16	-179.1	N – C2 – C3 – C22	-160.3
N – C1 – C9 – C4	-37.6	N – C2 – C3 – C23	79.5
N – C1 – C9 – C8	140.7	C16 – C2 – C3 – C4	140.9
C10 – C1 – C9 – C4	-162.1	C16 – C2 – C3 – C22	18.2
C10 – C1 – C9 – C8	16.2	C16 – C2 – C3 – C23	-102.1
N – C1 – C10 – C11	141.4	N – C2 – C16 – C17	-117.3
N – C1 – C10 – C15	-39.6	N – C2 – C16 – C21	58.3
		C3 – C2 – C16 – C17	64.1
		C3 – C2 – C16 – C21	-120.2
		C2 – C3 – C4 – C5	-143.6
		C2 – C3 – C4 – C9	36.5
		C22 – C3 – C4 – C5	-21.3
		C22 – C3 – C4 – C9	158.8
		C23 – C3 – C4 – C5	99.1
		C23 – C3 – C4 – C9	-80.8

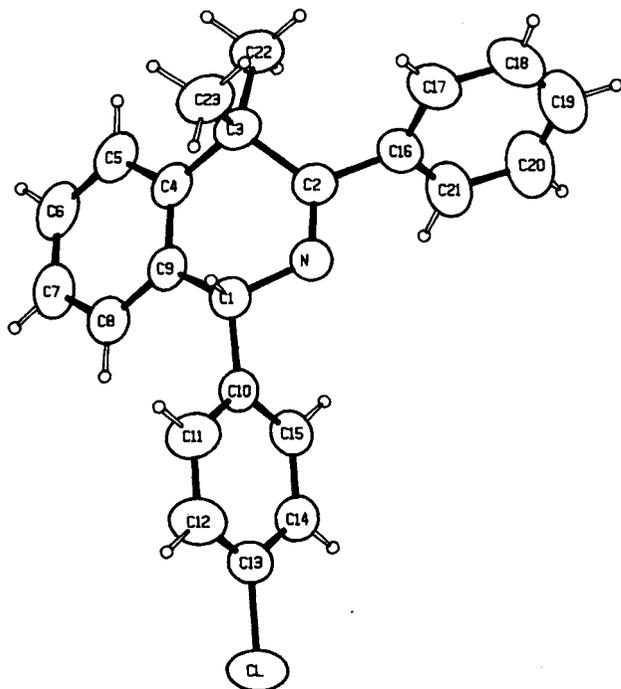


Abb. 1. Molekülgestalt von **3c** ($C_{23}H_{20}ClN$) mit der verwendeten kristallographischen Atomnummerierung und thermischen Schwingungsparametern (ORTEP-Plot, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tab. 2. Lageparameter und Temperaturfaktoren der Schweratome (Standardabweichungen) für **3c**. $B_{eq} = 4/3 \cdot \sum_j \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)
C1	0.37497 (7)	0.34823 (6)	0.12018 (4)	6.12 (1)
N	-0.1038 (2)	0.2032 (1)	0.6402 (1)	3.72 (3)
C1	-0.1906 (2)	0.1489 (2)	0.5592 (1)	3.46 (4)
C2	-0.2060 (2)	0.1981 (2)	0.7336 (1)	3.65 (4)
C3	-0.4172 (2)	0.1390 (2)	0.7670 (1)	3.89 (4)
C4	-0.4580 (2)	0.1937 (2)	0.6719 (1)	3.46 (4)
C5	-0.6007 (2)	0.2409 (2)	0.6830 (1)	4.19 (4)
C6	-0.6319 (2)	0.2892 (2)	0.5944 (2)	4.85 (5)
C7	-0.5239 (2)	0.2910 (2)	0.4947 (2)	4.95 (5)
C8	-0.3816 (2)	0.2453 (2)	0.4812 (1)	4.30 (4)
C9	-0.3480 (2)	0.1964 (2)	0.5695 (1)	3.40 (4)
C10	-0.0456 (2)	0.2000 (2)	0.4500 (1)	3.29 (4)
C11	-0.0562 (3)	0.1037 (2)	0.3748 (1)	5.26 (5)
C12	0.0704 (3)	0.1491 (2)	0.2736 (1)	5.59 (5)
C13	0.2121 (2)	0.2914 (2)	0.2476 (1)	3.91 (4)
C14	0.2271 (2)	0.3886 (2)	0.3211 (1)	4.16 (4)
C15	0.0983 (2)	0.3429 (2)	0.4216 (1)	3.83 (4)
C16	-0.1050 (2)	0.2581 (2)	0.8132 (1)	4.32 (4)
C17	-0.1286 (3)	0.1672 (2)	0.9008 (1)	5.87 (6)
C18	-0.0203 (3)	0.2271 (3)	0.9649 (2)	7.48 (7)
C19	0.1074 (3)	0.3755 (3)	0.9391 (2)	8.01 (7)
C20	0.1319 (3)	0.4663 (3)	0.8502 (2)	7.21 (6)
C21	0.0267 (2)	0.4083 (2)	0.7859 (1)	5.45 (5)
C22	-0.4955 (2)	0.1960 (2)	0.8684 (1)	5.12 (5)
C23	-0.5039 (2)	-0.0388 (2)	0.7875 (2)	5.39 (5)

108.7°) liegen nahe beim Idealwert für sp^3 -Hybridisierung, die Winkel um das Stickstoffatom und um C2 sprechen für planare sp^2 -Hybride (C1–N–C2 118.6°, N–C2–C3 123.8°). Der Phenylring an C2 ist stark gegen die Ebene der C=N-Bindung verdreht (Torsionswinkel N–C2–C16–C21 58.3°) und wird daher nur in untergeordnetem Maße konjugativ wechselwirken können. Der *p*-Chlorphenylring an C1 ist aus sterischen (Wechselwirkung mit C8–H) und vielleicht auch aus Gründen der Kristallpackung um -39.6° gegen die C1–N-Bindung verdreht (Torsionswinkel N–C1–C10–C15). Besonders auffällig in Abb. 1 ist die ausgeprägte Bootform des Dihydropyridin-Teils [Torsionswinkel C2–N–C1–C9 39.3°, N–C2–C3–C4 -37.6° . Interplanarwinkel: Ebene 1: N–C2/C4–C9 (maximale Abweichungen $\pm 0.006 \text{ \AA}$); Ebene 2: N–C1–C9; Ebene 3: C2–C3–C4; Interplanarwinkel (1,2) = 33.2°; Interplanarwinkel (1,3) = 31.1°]. Um die Ursache dieser ungewöhnlichen, starken Ringdeformation zu untersuchen, wurden sowohl semiempirische MNDO¹⁷⁾ als auch MMPMI¹⁸⁾-Kraftfeldrechnungen für **3c** durchgeführt; nach beiden Methoden ergab sich im Gegensatz zur Röntgenstruktur eine weitgehend planare Struktur des Isochinolin-teils des Moleküls. Mit Hilfe der MNDO-Methode wurde der Energieaufwand abgeschätzt, der notwendig ist, um das planare 1,4-Dihydroisochinolin (MNDO: $\Delta H_f = 33.49 \text{ kcal/mol}$; $E_{rel} = 0.00 \text{ kcal/mol}$) (ohne weitere Substituenten) in die kristallographisch beobachtete Bootform zu deformieren. Der berechnete Energieunterschied der Bootform zur planaren Grundzustandstruktur ($E_{rel} = 2.26 \text{ kcal/mol}$) beweist die leichte Verformbarkeit dieser Moleküle. Wir schließen daraus, daß weniger intramolekulare als vielmehr intermolekulare Kräfte für die beobachtete Ringfaltung verantwortlich sein müssen. Dabei können die Kristallpackungskräfte insbesondere über die Substituenten an C1 und C4 wirksam werden. Wohlbekannt sind entsprechende Bootkonformationen bei 1,4-Dihydrobenzol und verwandten Kohlenwasserstoffen^{19,20)}.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Organisch-chemischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer herzlich für die Arbeitsmöglichkeiten. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (N_2) in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. – IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. – 1H -NMR: PMX-60 (60 MHz), JNM-PS-100 (100 MHz) und JNM-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). – ^{13}C -NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz) und JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). – MS: MAT CH4 und MAT 311A der Fa. Varian. – FD-MS: MAT 212 der Fa. Varian. – UV: DU-8 der Fa. Beckman. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

1,4-Dihydroisochinolinium-hexachloroantimonat **2a–d**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Lösungen der 2-Azaallenium-Salze **1**¹⁾ werden unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Das Erhitzen wird beendet, sobald die

Bande für die C=N=C-Valenzschwingung (ca. 1900 cm⁻¹) vollkommen verschwunden ist.

1,4-Dihydro-4,4-dimethyl-1,3-diphenylisochinolinium-hexachloroantimonat · Diethylether (2a · Et₂O)

a) **Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan:** 0.91 g (1.4 mmol) **1a**¹⁾ in 9.4 ml Lösungsmittel ergeben nach 122 h Erhitzen und anschließendem Übersichten mit Diethylether blaßgelbe Nadeln, Schmp. 171 bis 172°C, Ausb. 0.56 g (55%).

b) **Lösungsmittel Acetonitril:** Eine Lösung von 5.0 g (7.7 mmol) **1a**¹⁾ in 39 ml CH₃CN wird 70 min erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 1,2-Dichlorethan gelöst und das Produkt mit Diethylether gefällt. Ausb. 3.34 g (60%), blaßgelbes Pulver. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (s, C—H arom.), 2950, 2900 (m), 2800—2040 (m, sehr breit, =N—H), 1680 (s, C=N), 1490 (m), 1460, 1445 (s), 1390, 1365, 1345 (m). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 237 nm (3.772, Schulter), 268 (4.127). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.17 (t, 6H, Ether-CH₃), 1.82, 1.91 (2 s, 6H, CH₃), 3.47 (q, 4H, Ether-CH₂), 6.44 (s, 1H, NCH), 6.9—8.0 (m, 14H, Ar-H), 11.7 (br, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 27°C): δ = 15.60 (q, Ether-CH₃), 27.94, 28.77 (2 q, CH₃), 43.16 [s, C(CH₃)₂], 63.05 (d, NCH), 66.19 (t, Ether-CH₂), 126.09, 127.89, 128.71, 129.03, 129.85, 130.23, 130.80, 130.61, 130.85 (9 d), 131.57 (s), 133.56 (d), 136.83 (s), 137.56 (s), 192.50 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂): m/z = 312 (M⁺ des Kations).

C₂₇H₃₂Cl₆NOSb (721.0) Ber. C 44.98 H 4.47 N 1.94
Gef. C 45.20 H 4.50 N 1.96

1,4-Dihydro-1-(4-isopropylphenyl)-4,4-dimethyl-3-phenylisochinolinium-hexachloroantimonat · Diethylether (2b · Et₂O): Eine Lösung von 2.62 g (3.8 mmol) **1b**¹⁾ in 19 ml Acetonitril wird 100 min erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 1,2-Dichlorethan/Et₂O umkristallisiert. Blaßgelbe nadelförmige Kristalle, Schmp. 131—132°C (Zers., Sintern ab 107°C), Ausb. 1.15 g (40%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹ (s), 2910, 2850 (m, C—H aliph.), 2800—2400 (m, sehr breit, =N—H), 1670 (s, C=N), 1610 (vw, arom. C=C), 1510, 1490 (m), 1460, 1440 (s), 1420 (w), 1385, 1365 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.10 (t, 6H, Ether-CH₃), 1.26 (d, ³J_{HH} = 6 Hz, 6H, iPr-CH₃), 1.76, 1.85 (2 s, 6H, CH₃), 2.97 (mc, 1H, iPr-CH), 3.37 (q, 4H, Ether-CH₂), 6.30 (s, 1H, NCH), 6.9—7.8 (m, 13H, 2 s bei 7.36 und 7.62, Ar-H). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 28°C): δ = 15.57 (q, Ether-CH₃), 24.10 (q, iPr-CH₃), 28.12, 28.79 (2 q, CH₃), 34.56 (d, iPr-CH), 43.04 [s, C(CH₃)₂], 62.82 (d, NCH), 66.15 (t, Ether-CH₂), 126.09, 127.82, 128.50, 128.62, 128.96, 129.84, 130.14, 130.53 (8 d, Ar-CH), 131.57 (s), 133.49 (d, Ar-CH), 134.95, 136.71, 151.80 (3 s), 191.21 (s, C=N).

C₃₀H₃₈Cl₆NOSb (763.1) Ber. C 47.22 H 5.02 N 1.84
Gef. C 47.02 H 4.89 N 1.92

1-(4-Chlorphenyl)-1,4-dihydro-4,4-dimethyl-3-phenylisochinolinium-hexachloroantimonat · Diethylether (2c · Et₂O)

a) **Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan:** 6.46 g (9.5 mmol) **1c**¹⁾ in 17.5 ml Lösungsmittel ergeben nach Erhitzen (72 h) und anschließendem Übersichten mit Diethylether 4.45 g (62%) **2c** · Et₂O als blaßgelbes Kristallpulver, Schmp. 176—179°C (Sintern ab 164°C).

b) **Lösungsmittel Acetonitril:** 9.5 g (13.9 mmol) **1c**¹⁾ werden in 140 ml Acetonitril 2 h erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Chloroform gelöst und das Produkt mit Diethylether gefällt. Rosa Pulver, Schmp. 138°C (Zers.), Ausb. 9.6 g (91%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2990 cm⁻¹ (s), 2940, 2890 (m, C—H aliph.), 2800—2050 (m, breit, strukturiert, =N—H), 1680 (s, C=N), 1595, 1520 (w), 1490 (s), 1460 (m), 1445 (s), 1410, 1390 (m), 1365 (w). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 268 nm (4.170). — ¹H-

NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.11 (t, 6H, Ether-CH₃), 1.78, 1.85 (2 s, 6H, CH₃), 3.78 (q, 4H, Ether-CH₂), 6.38 (s, verbreitert, 1H, NCH), 6.8—7.9 (m, 13H, Ar-H), 11.7 (sehr breit, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 25°C): δ = 15.57 (q, Ether-CH₃), 27.71, 28.77 (2 q, CH₃), 43.21 [s, C(CH₃)₂], 62.27 (d, NCH), 66.15 (t, Ether-CH₂), 126.04, 127.83, 128.70, 129.06, 129.84 (5 d), 130.11 (s), 130.52, 130.75 (2 d), 131.43 (s), 132.08, 133.60 (2 d), 136.23, 136.35, 136.89 (3 s), 192.91 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂): m/z (%) = 356 (46), 355 (62), 354 (100, M⁺ des Kations), 353 (100).

C₂₇H₃₁Cl₇NOSb (755.5) Ber. C 42.93 H 4.14 N 1.85
Gef. C 42.97 H 4.16 N 1.87

1,4-Dihydro-4,4-dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-3-phenylisochinolinium-hexachloroantimonat · Diethylether (2d · Et₂O): „Umkristallisieren“ von **1d**¹⁾ (5-mmol-Ansatz) aus CH₂Cl₂/Et₂O in der Siedehitze ergibt 2.46 g (64%) **2d** als zitronengelbe Kristalle. Schmp. 135—138°C (Sintern ab 125°C). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, C—H arom.), 2990 (m), 2950 (w), 2900 (m, C—H aliph.), 2800—2060 (m, sehr breit, strukturiert, =N—H), 1680 (s, C=N), 1615 (m), 1605 (w), 1530 (s), 1495, 1460 (m), 1445 (s), 1420 (w), 1390 (m), 1350 (s). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 236 (3.987, Schulter), 269 (4.384). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CD₃NO₂, 21°C): δ = 1.03 (t, 6H, Ether-CH₃), 1.90, 2.02 (2 s, 6H, CH₃), 3.32 (q, 4H, Ether-CH₂), 6.69 (s, 1H, NCH), 7.03 (d, 1H, Ar-H, ³J_{HH} = 7.9 Hz), 7.42 (t, 1H, Ar-H), 7.61 (t, 1H, Ar-H), 7.68—7.80 (m, 6H, Ar-H), 7.82, 8.38 (2 d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 4H, p-O₂NC₆H₄), 11.5 (sehr breit, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃NO₂, 23°C): δ = 15.54 (q, Ether-CH₃), 28.23, 29.27 (2 q, CH₃), 44.15 [s, C(CH₃)₂], 63.09 (d, NCH), 66.49 (t, Ether-CH₂), 125.94, 126.64, 128.31, 128.87 (4 d), 129.55 (s), 129.73, 130.55, 131.58, 131.93 (4 d), 132.25 (s), 134.51 (d), 137.21, 144.24, 150.27 (3 s), 195.63 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂): m/z (%) = 358 (30), 357 (100, M⁺ des Kations), 355 (9).

C₂₇H₃₁Cl₆N₂O₃Sb (766.0) Ber. C 42.34 H 4.08 N 3.66
Gef. C 42.15 H 4.15 N 3.80

1,4-Dihydroisochinoline 3a, c, d

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine ca. 0.05 M Lösung von **2** in Dichlormethan (ca. 20 ml/mmol) wird mit dem gleichen Volumen gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und 1 h kräftig gerührt. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige nochmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus siedendem Hexan umkristallisiert.

1,4-Dihydro-4,4-dimethyl-1,3-diphenylisochinolin (3a): 3.72 g (4.54 mmol) **2a** ergeben 1.02 g (72%) gelbstichige Kristalle. Nach erneutem Umkristallisieren erhält man farblose Kristalle (Schmp. 87—88°C), die sich bei längerem Stehenlassen in der Mutterlauge in weiße Kristalle (Schmp. 95—97°C) umwandeln. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹ (s, C—H arom.), 2990 (s), 2940, 2870 (m, C—H aliph.), 1630 (s, C=N), 1600 (m, arom.), 1580, 1545 (w), 1490, 1480, 1465, 1450, 1440 (s), 1390 (m), 1365 (w). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 271 nm (2.566). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 1.50 (s, 6H, CH₃), 5.85 (s, 1H, NCH), 6.88 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.10 („t“, 1H, Ar-H), 7.20—7.35 (m, 11H, Ar-H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, Ar-H). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃, 26°C): δ = 27.10, 27.86 (CH₃), 38.85 [C(CH₃)₂], 64.32 (NCH), 123.64, 125.81, 126.63, 126.70, 127.07, 127.26, 127.61, 128.14, 128.33 (CH-Ar), 135.60, 140.59, 140.91, 143.29 (C-Ar), 175.15 (C=N). — MS (70 eV, 50°C): m/z (%) = 311 (4, M⁺), 310 (1, M⁺ — H), 296 (3, M⁺ — CH₃), 208 (85, M⁺ — PhCN), 193 (100).

C₂₃H₂₁N (311.4) Ber. C 88.71 H 6.80 N 4.50
Gef. C 88.72 H 6.68 N 4.48

1-(4-Chlorphenyl)-1,4-dihydro-4,4-dimethyl-3-phenylisochinolin (3c): 4.39 g (5.81 mmol) **2c** ergeben 1.59 g farblose Rhomben. Nach Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 0.10 g. Schmp. 154°C, Ausb. 1.69 g (84%). – IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (w, C–H arom.), 2980, 2930 (m), 2880, 2860 (w, C–H aliph.), 1630 (m, C=N), 1600, 1580 (w), 1485 (s), 1460 (m), 1450 (s), 1405, 1385, 1360 (m). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 275 nm (2.519). – ¹H-NMR (399.65 MHz, CDCl₃, 22°C): δ = 1.50 (s, 6H, CH₃), 5.81 (s, 1H, NCH), 6.84 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.31 („t“, 1H, Ar-H), 7.25–7.34 (m, 10H, Ar-H), 7.4 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H, Ar-H). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 27.02, 27.78 (2 q, CH₃), 39.06 [s, C(CH₃)₂], 63.65 (d, NCH), 123.79 (d), 125.96, 126.52, 127.23, 127.37, 127.66, 127.74, 128.36, 129.81 (9 d), 132.59, 135.20, 140.74, 140.79, 141.93 (5 s), 175.78 (s, C=N). – MS (70 eV, 85°C): *m/z* (%) = 345 (6, M⁺), 344 (1, M⁺ – H), 330 (7, M⁺ – CH₃), 243 (14), 242 (80, M⁺ – PhCN), 228 (8), 227 (49), 207 (100).

C₂₃H₂₀ClN (345.9) Ber. C 79.87 H 5.83 N 4.05
Gef. C 79.61 H 5.95 N 4.08

*Kristallstruktur von 3c*¹⁶: Ein farbloser Kristall (aus *n*-Hexan) von 0.55 × 0.50 × 0.21 mm³ wurde mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers CAD4 der Firma Enraf-Nonius im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern bei Raumtemperatur vermessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator). Es wurden insgesamt 2561 unabhängige Reflexe im Bereich von $\Theta = 2.00 - 23.00^\circ$ bei einer Scanweite von $(0.85 + 0.35 \tan \Theta)^\circ$ und einer Meßgeschwindigkeit von 1.9–5°/min gemessen ($\Theta/2\Theta$ -Scan). Kristalldaten: triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 8.324(2), *b* = 9.563(1), *c* = 13.292(2) Å, α = 88.40(1), β = 72.98(2), γ = 112.63(2)°, *Z* = 2, *d*_{ber} = 1.246 g · cm⁻³. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden, die Verfeinerung mit einem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem Structure Determination Package von Enraf-Nonius (Delft, Holland) auf einem Rechner PDP 11/23 plus durchgeführt. Die H-Atome wurden an geeigneter Stelle mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen: 2286 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), 306 Variable, *R* = 0.0376, *R*_w = $(\sum w \Delta^2 F / \sum w F_o^2)^{1/2} = 0.043$ ($w = k / \{\sigma^2 [F_o + (0.015 F_o)^2]\}$); maximales Shift/Error-Verhältnis 0.5. Die endgültige Atomparameter sind in Tab. 2, die Atomabstände, Winkel und Torsionswinkel in Tab. 1 wiedergegeben (Abb. 1).

1,4-Dihydro-4,4-dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-3-phenylisochinolin (3d): 0.60 g (0.79 mmol) **2d** ergeben 0.23 g (82%) **3d**. Farblose Kristalle, Schmp. 114–116°C. – IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2940 (m), 2870 (w, C–H aliph.), 1640, 1630 (m, C=N), 1610 (m, arom.), 1520 (s), 1490, 1465, 1445 (m), 1385 (w), 1345 (s). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 272 nm (4.201). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.54 (s, 6H, CH₃), 5.93 (s, 1H, NCH), 6.7–8.4 (m, 13H, Ar-H). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 27.07, 27.69 (2 q, CH₃), 39.42 [s, C(CH₃)₂], 63.79 (d, NCH), 123.64, 124.12, 126.26, 126.35, 127.22, 127.87, 127.96, 128.01, 129.51 (9 d), 134.41, 140.62, 140.94, 147.01, 150.63 (5 s), 176.98 (s, C=N). – MS (70 eV, 85°C): *m/z* (%) = 356 (1, M⁺), 341 (1, M⁺ – CH₃), 311 (2), 253 (52, M⁺ – PhCN), 192 (100).

C₂₃H₂₀N₂O₂ (356.4) Ber. C 77.51 H 5.66 N 7.86
Gef. C 77.59 H 5.81 N 7.81

1-(4-Chlorphenyl)-1,4-dihydro-2,4,4-trimethyl-3-phenylisochinolinium-iodid (4): Eine Lösung von 1.04 g (3.0 mmol) **3c** und 5 ml Methyljodid in 20 ml Aceton wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und überschüssiges Methyljodid werden anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 152–153°C, Ausb. 1.00 g (68%). – IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ (m, C–H arom.), 2980, 2920 (s), 2840 (m, C–H aliph.), 1630 (s, C=N), 1595 (w), 1580 (m), 1565 (w,

aromat.), 1480 (s), 1460, 1450 (m), 1430, 1400 (s), 1380, 1360, 1340 (m). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 246 (4.299). – ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.73, 1.81 (2 s, 6H, CH₃), 3.22 (s, 3H, NCH₃), 6.66 (s, 1H, NCH), 6.9–7.9 (m, 13H, Ar-H). – FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 360 (100, M⁺ des Kations), 112 (3).

C₂₄H₂₃ClIN (487.8) Ber. C 59.09 H 4.75 N 2.87
Gef. C 58.81 H 4.75 N 2.94

1-(4-Chlorphenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-2,4,4-trimethyl-3-phenylisochinolin (5): Eine Lösung von 1.00 g (2.05 mmol) **4** in 30 ml Methanol wird langsam mit 1.00 g (25.6 mmol) NaBH₄ versetzt. Nach 1 h Rühren wird mit Essigsäure angesäuert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, dann wird mit wäßrigem Ammoniak (10proz.) alkalisiert und ausgeethert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird wieder entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 141–143°C, Ausb. 0.50 g (67%). – IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, C–H arom.), 2960 (s), 2920, 2860, 2840 (m, C–H aliph.), 2780 (m, NCH₃), 1595 (w, Aromat.), 1575 (w), 1480 (s), 1455 (sh), 1445 (s), 1435 (sh), 1400, 1370 (w), 1350 (m). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.14, 1.42 (2 s, 6H, CH₃), 1.93 (s, 3H, NCH₃), 3.48 (s, 1H, 3-H), 5.41 (s, 1H, 1-H), 6.5–7.5 (m, 13H, Ar-H, bei 7.3 s). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 26.60, 28.12 (2 q, CH₃), 38.37 [s, C(CH₃)₂], 43.07 (q, NCH₃), 72.74 (d, NCH), 75.72 (d, NCH), 125.50, 126.28, 127.07, 127.29, 128.10, 128.47, 130.71, 130.81 (8 d, CH-Ar), 132.69, 136.23, 139.48, 144.12, 144.46 (5 s, C-Ar).

C₂₄H₂₄ClN (361.9) Ber. C 79.65 H 6.68 N 3.87
Gef. C 79.68 H 6.82 N 3.84

Umsetzung der α -Methoxy-N-(1-naphthylphenylmethyl)benzylamine 7 mit SbCl₅ und Acetylchlorid

1H-Benzo[de]isochinolinium-hexachloroantimonate 8

Allgemeine Arbeitsanleitung: Eine Lösung von 5.0 mmol Imin 7¹¹ in 20 ml Chloroform wird auf –70°C gekühlt. Unter Rühren gibt man 0.65 ml (5.0 mmol) Antimon(V)-chlorid zu und entfernt kurz die Kühlung, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend tropft man eine Lösung von 0.36 ml (5.0 mmol) Acetylchlorid in 20 ml Chloroform zu. Danach wird die Kühlung entfernt und einige Stunden (s. u.) bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgefrittet, 2–3mal mit je 5 ml Chloroform gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Entsteht kein Niederschlag, so kann die Kristallisation durch Zugabe von bis zu 10 ml Diethylether gefördert werden. Man erhält in diesem Fall die entsprechenden Ether-Addukte.

1,3-Diphenyl-1H-benzo[de]isochinolinium-hexachloroantimonat (8a): Aus 1.76 g **7a**. Man rührt etwa 45 h. Oranges Pulver, Ausb. 2.68 g (82%). – IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm⁻¹ (m, NH), 1630 (m, C=N), 1605, 1590, 1510, 1500, 1475 (m), 1460, 1440 (w), 1380 (m), 1360 (w), 1320 (m). – ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 6.86 (s, verbreitert, 1H, NCH), 7.2–8.2 (m, 15H, Ar-H), 8.46 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 10.9 (s, breit, 1H, NH). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 27°C): δ = 61.31 (d, NCH), 121.35, 126.62 (2 s), 127.73 (d), 128.76 (s?), 129.12(?), 129.17 (d), 129.44 (?), 130.16, 130.47, 130.64 (3 d), 133.18 (s), 134.66, 138.12, 140.40 (3 d), 140.87 (s), 175.16 (s, C=N). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 320 (27, M⁺ des Kations), 319 (91), 318 (100), 317 (90).

C₂₄H₁₈Cl₆NSb (654.9) Ber. C 44.02 H 2.77 N 2.14
Gef. C 43.74 H 2.85 N 2.02

1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-1H-benzo[de]isochinolinium-hexachloroantimonat (8b): Aus 1.93 g **7b**; nach etwa 19 h: orangefelbes Pulver, Ausb. 2.84 g (82%), Schmp. 130°C (Zers., Sintern ab 120°C). – IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm⁻¹ (s, NH), 3080 (w), 1635 (m,

1,4-Dihydroisochinoline und 1H-Benzo[de]isochinoline

C=N), 1600 (sh), 1590, 1510, 1495, 1480 (s), 1440, 1405 (w), 1385 (m), 1360 (w), 1330 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 6.81 (s, verbreitert, 1H, NCH), 7.2–8.2 (m, 14H, Ar-H), 8.47 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, Ar-H). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CD₃CN, 24°C): δ = 6.81 (s, 1H, NCH), 7.42 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (s, 4H, p-ClC₆H₄), 7.69–7.78 (m, 6H, Ph-H + 1 Ar-H), 7.84 (s, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 8.07 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.47 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 10.87 (br, 1H, NH). — MS (70 eV): m/z (%) = 355 (31, M⁺ + 1), 354 (M⁺ des Kations, 47), 353 (100, M – H), 352 (76). C₂₄H₁₇Cl₇NSb (689.3) Ber. C 41.82 H 2.49 N 2.03 Gef. C 41.74 H 2.48 N 2.27

8b · Et₂O: ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.11 (t, 6H, Ether-CH₃), 3.40 (q, 4H, Ether-CH₂), 6.83 (s, verbreitert, 1H, NCH), 7.3–8.6 (m, 15H, Ar-H), 11.0 (s, breit, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 27°C): δ = 15.57 (q, Ether-CH₃), 62.61 (d, NCH), 66.16 (t, Ether-CH₂), 121.43, 126.77 (2 s), 127.85, 128.96 (2 d), 129.40 (?), 129.56 (d), 130.08 (?), 130.22, 130.53, 130.78, 131.20 (4 d), 133.30 (s), 134.80 (d), 136.17 (s), 138.35 (d), 139.64 (s), 140.58 (d), 175.48 (s, C=N).

C₂₈H₂₈Cl₇NOSb (736.5) Ber. C 44.05 H 3.56 N 1.83
Gef. C 43.98 H 3.64 N 1.98

1-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-1H-benzo[de]isochinolinium-hexachloroantimonat (**8c**): Aus 1.98 g **7c**. Nach 18 h Rühren erhält man eine Emulsion. Das Lösungsmittel wird vollständig i. Vak. entfernt, der Rückstand (roter Schaum) mit 12 ml Chloroform und 2 ml Dichlormethan versetzt und die Mischung ca. 12 h gerührt. Der entstandene orange Niederschlag wird abgefrittet, mit CHCl₃/CH₂Cl₂ (1:4) gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Leuchtend oranges Pulver, Ausb. 2.76 g (79%), Schmp. 130°C (Zers., Sintern ab 120°C). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3310 cm⁻¹ (m, NH), 1630 (m, C=N), 1600, 1580 (m), 1510 (s, NO₂), 1475 (m), 1440, 1370 (w), 1345 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 7.02 (s, verbreitert, 1H, NCH), 7.3–8.6 (m, 15H, Ar-H), 10.8 (s, breit, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 30°C): δ = 62.31 (d, NCH), 121.14 (s), 125.45 (d), 126.68 (s), 127.89, 129.00 (2 d), 129.08 (s), 129.53, 129.59 (2 d), 130.02 (s), 130.19, 130.64, 130.78 (3 d), 133.21 (s), 134.89, 138.67, 140.78 (3 d), 146.61, 149.37 (2 s), 176.04 (s, C=N).

C₂₄H₁₇Cl₆N₂O₂ (699.9) Ber. C 41.19 H 2.45 N 4.00
Gef. C 41.06 H 2.46 N 3.92

1H-Benzo[de]isochinoline **9**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Arbeiten werden unter N₂ ausgeführt. Die Kaliumhydrogencarbonatlösung ist entgast und N₂-gesättigt. Das Azaphenaleniumsals **8** wird in Dichlormethan gelöst, das gleiche Volumen ges. wässrige Kaliumhydrogencarbonatlösung zugegeben und 30 min kräftig gerührt. Ein Niederschlag von hydrolysiertem Antimonchlorid wird abfiltriert, die wässrige Phase dekantiert, die organische nochmals mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man das 2-Azaphenalen **9** als Rohprodukt.

1,3-Diphenyl-1H-benzo[de]isochinolin (**9a**): Aus 5.62 g (7.71 mmol) **8a** · Et₂O in 100 ml Dichlormethan. Man erhält 2.47 g (100%) **9a** als Rohprodukt. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (m, C–H arom.), 1640, 1630 (m, C=N), 1595, 1580, 1565 (m), 1555 (w), 1500, 1485, 1450, 1440 (m), 1375 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 6.54 (s, 1H, NCH), 7.1–8.0 (m, 16H, Ar-H).

1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-1H-benzo[de]isochinolin (**9b**): Aus 3.09 g (4.05 mmol) **8b** in 80 ml Dichlormethan. Man löst das Rohprodukt in 10 ml Chloroform, gibt 5 ml Diethylether und 10 ml Hexan zu und läßt bei –20°C auskristallisieren. Ausb. 0.67 g (47%)

9b als braune Kristalle, Schmp. 109–111°C. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w, C–H arom.), 1630 (m, C=N), 1600 (w), 1585 (m), 1575, 1505 (w), 1485 (s), 1440, 1405, 1345 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 6.50 (s, 1H, NCH), 7.0–7.9 (m, 15H, Ar-H). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 6.54 (s, 1H, NCH), 7.2–7.3 (m, 5H, Ar-H), 7.4–7.6 (m, 8H, Ar-H), 7.72 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, Ar-H). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃, 27°C): δ = 66.16 (d, NCH), 123.28 (s), 125.25, 125.62, 125.80, 126.12, 126.67 (5 d), 127.00 (s?), 128.09, 128.35, 128.65 (3 d), 128.70 (d?), 129.19, 130.89 (2 d), 132.22, 132.83, 134.74, 138.92, 143.38 (5 s), 165.36 (s, C=N). — MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 354 (10, M⁺ + 1), 353 (34, M⁺), 83 (100).

6H-Benzo[de]isochinolin-6-one **10**, **11**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung des Azaphenaleniumsals **8** in Dichlormethan wird mit dem gleichen Volumen ges. wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung versetzt und 30 min kräftig gerührt. Vom hydrolysierten Antimonchlorid wird abfiltriert, die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden anschließend mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird vollständig i. Vak. entfernt, der Rückstand in Chloroform gelöst und die Lösung 1 d an der Luft gerührt. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und das Rohprodukt über eine Säule (15 cm, Kieselgel 0.05–0.2 mm, CH₂Cl₂/Et₂O 3:1) chromatographiert.

1,3-Diphenyl-6H-benzo[de]isochinolin-6-on (**10a**): Aus 2.68 g (4.09 mmol) **8a** in 80 ml Dichlormethan. Der Rückstand (1.20 g) wird in 20 ml Chloroform gelöst. Man erhält 1.32 g Rohprodukt. Die Säulenchromatographie ergibt 0.70 g (51%) **10a**, Schmp. 202°C (Zers.). Man kann **10a** auch durch Sublimation aus dem Rohprodukt bei 150°C/0.05 Torr erhalten. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1635 (s, C=O), 1575, 1560, 1520, 1480 (m), 1445, 1420 (w), 1375 (vw), 1340 (m). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 6.75 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1H, 5-H), 7.5–7.6 (m, 6H, m-, p-H in Ph), 7.7–7.9 (m, 5H, 8-H + o-H in Ph), 8.00 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1H, 4-H), 8.48 (dd, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, 9-H?), 8.78 (dd, ³J_{HH} = 7.6, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 7-H?). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃, 30°C): δ = 117.09 (s), 124.35 (s), 126.95 (d?), 127.55 (d), 128.01, 128.31 (d), 128.36 (d), 128.54, 129.03, 129.31, 129.39, 130.56 (d), 130.94 (d), 132.05 (s), 133.40 (d), 134.79 (d), 138.25 (s), 138.44 (s), 139.70 (d), 155.54 (s), 163.03 (s), 184.22 (s, C=O). — MS (70 eV, 90°C): m/z (%) = 333 (M⁺, 100), 332 (M⁺ – 1, 54).

1:1-Gemisch aus 1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-6H-benzo[de]isochinolin-6-on (**10b**) und 3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-6H-benzo[de]isochinolin-6-on (**11b**): Aus 3.45 g (5.00 mmol) **8b** in 100 ml Dichlormethan. Der Rückstand wird in 25 ml Chloroform gelöst. Nach Säulenchromatographie erhält man ein 1:1-Gemisch von zwei Isomeren. Gelbbraunes Pulver, Ausb. 0.97 g (53%), Schmp. 220 bis 224°C. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (sh, C–H arom.), 1650, 1635 (s, C=O), 1595 (m), 1580, 1560 (s), 1525 (m), 1490 (m-s), 1450, 1425, 1405, 1380, 1370 (w), 1350, 1335 (m). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CDCl₃, 28°C): δ = 6.75 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1H, 5-H), 6.76 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1H, 5-H), 7.5–7.6 (m, 2 × 5H, Ar-H), 7.7–7.8 (m, 2 × 4H, Ar-H), 7.83 (dd, ³J_{HH} = 8.2, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, 8-H), 7.83 (dd, ³J_{HH} = 8.2, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, 8-H), 7.95 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1H, 4-H), 7.99 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1H, 4-H), 8.43 (dd, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, 9-H), 8.48 (dd, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, 9-H), 8.79 (dd, ³J_{HH} = 7.3, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, 7-H), 8.79 (dd, ³J_{HH} = 7.3, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, 7-H). — MS (70 eV, 115°C): m/z (%) = 369 (M⁺ + 2, 35), 368 (M⁺ + 1, 35), 367 (M⁺, 100), 366 (M⁺ – 1, 33).

C₂₄H₁₄ClNO (367.8) Ber. C 78.37 H 3.84 N 3.81
Gef. C 78.66 H 4.08 N 3.80

1: 1-Gemisch aus 1-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-6H-benzo[de]isochinolin-6-on (**10c**) und 3-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-6H-benzo[de]isochinolin-6-on (**11c**): Aus 2.76 g (3.55 mmol) **8c** in 80 ml Dichlormethan. Der Rückstand (1.24 g) wird in 20 ml Chloroform gelöst. Man erhält 1.35 g Rohprodukt. Die Säulenchromatographie von 0.20 g Rohprodukt ergibt 0.17 g (75%, umgerechnet auf die Gesamtmenge) **10c/11c**, Schmp. 240°C. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3100 (sh, C—H arom.), 1645, 1635 (s, C=O), 1600 (m), 1580, 1565 (s), 1520 (s, NO₂), 1490 (m), 1450, 1425, 1380 (w), 1345 (vs, NO₂). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 6.79 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz), 6.79 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz), 7.5–8.1 (m), 8.37–8.44 (m), 8.53 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz), 8.82 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz). — MS (70 eV, 140°C): *m/z* (%) = 378 (M⁺, 100), 377 (M⁺ – 1, 25), 350 (12), 349 (10).

CAS-Registry-Nummern

(±)-**1a**: 120742-94-1 / (±)-**1b**: 120742-96-3 / (±)-**1c**: 120742-98-5 / (±)-**1d**: 120743-00-2 / (±)-**2a**: 120743-07-9 / (±)-**2b**: 120743-06-8 / (±)-**2c**: 120743-04-6 / (±)-**2d**: 120743-03-5 / (±)-**3a**: 120742-78-1 / (±)-**3c**: 120742-79-2 / (±)-**3d**: 120742-80-5 / (±)-**4**: 120742-81-6 / (±)-**5**: 120742-82-7 / (±)-**7a**: 120742-83-8 / (±)-**7b**: 120742-84-9 / (±)-**7c**: 120742-85-0 / (±)-**8a**: 120771-40-6 / (±)-**8b**: 120771-39-3 / (±)-**8c**: 120743-02-4 / (±)-**9a**: 120742-86-1 / (±)-**9b**: 120742-87-2 / **10a**: 120742-88-3 / **10b**: 120742-89-4 / **10c**: 120742-91-8 / **11b**: 120742-90-7 / **11c**: 120742-92-9

¹⁾ R. Weidner, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1095.

²⁾ R. Weidner, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1988.

- ³⁾ E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2971; M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims und G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3365.
- ⁴⁾ K. Rühlmann, H. Schilling, H. Frey, H. Paul, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 277; H. Frey, A. Mehlhorn, K. Rühlmann, *Tetrahedron* **43** (1987) 2945.
- ⁵⁾ R. Weidner, E.-U. Würthwein, noch unveröffentlicht.
- ⁶⁾ G. N. Walker, D. Alkalay, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2213.
- ⁷⁾ *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Pergamon Press, Oxford 1984.
- ⁸⁾ J. Knabe, J. Kubitz, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **296** (1963) 591.
- ⁹⁾ S. F. Dyke, M. Sainsbury, B. J. Moon, *Tetrahedron* **24** (1968) 1467.
- ¹⁰⁾ D. W. Brown, S. F. Dyke, M. Sainsbury, *Tetrahedron* **25** (1969) 101.
- ¹¹⁾ D. H. Ried, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **19** (1965) 274.
- ¹²⁾ W. M. Whaley, T. R. Govindachari, *Org. React.* **6** (1951) 151.
- ¹³⁾ W. M. Whaley, T. R. Govindachari, *Org. React.* **6** (1951) 74.
- ¹⁴⁾ W. J. Gensler, *Org. React.* **6** (1951) 191.
- ¹⁵⁾ M. Al-Talib, I. Jibril, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3211.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53621, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁷⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.
- ¹⁸⁾ MMPMI, Serena-Software, Bloomington, Indiana (J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, unter Verwendung des MM2- und MMP1-Programms von N. L. Allinger, Y. H. Yuh, University of Georgia).
- ¹⁹⁾ P. W. Rabideau, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 141.
- ²⁰⁾ K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1002.

[78/89]