

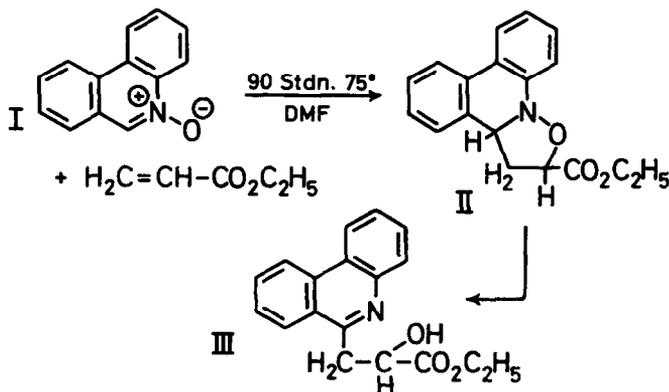
UMSETZUNGEN DES ISOCHINOLIN- UND PHENANTHRIDIN-N-OXYDS  
MIT CARBONESTERN DER ÄTHYLEN- UND ACETYLENREIHE

Helmut Seidl und Rolf Huisgen

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 7 October 1963)

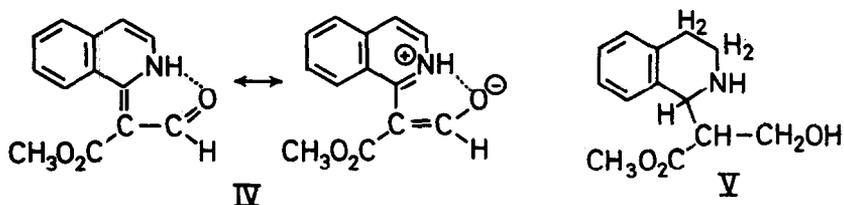
HETEROAROMATISCHE N-Oxyde vermögen 1.3-Dipolare Cycloadditionen einzugehen. Phenanthridin-N-oxyd (I) vereinigt sich mit Äthyl-acrylat bei 75° zu 55% eines 1:1-Addukts. Das IR-Spektrum zeigt eine Hydroxylgruppe, während die UV-Absorption mit Feinstruktur der des Phenanthridins entspricht. Das Primärprodukt II einer Dipolaren Addition hat somit unter Rearomatisierung den Isoxazolidinring unter Bildung von III geöffnet. Für III spricht die Chromsäureoxydation zum  $\alpha$ -Ketocarbonester so-



wie die Dehydratisierung mit siedendem Acetanhydrid; der ungesättigte Ester ergibt mit Kaliumpermanganat die bekannte Phenanthridin-6-carbonsäure.

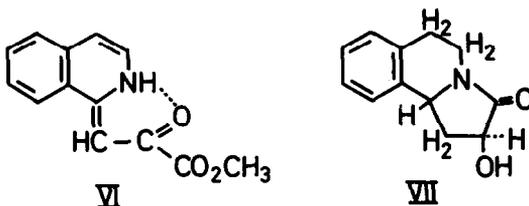
Isochinolin-N-oxyd liefert mit Acrylsäure-äthylester ein analoges kristallines 1:1-Addukt, dessen Reinigung verlustreich ist. Bei 3380/cm findet sich eine Bande für verbrücktes OH, bei 1100/cm diejenige für die C-O-Valenzschwingung eines sek. Alkohols.

Mit Propiolsäure-methylester tritt Isochinolin-N-oxyd zu 70% eines orange gelben kristallisierten 1:1-Addukts zusammen, das eine schwache Bande für stark verbrücktes OH oder NH aufweist. Die Carbonylschwingungen bei 1640 und 1580/cm zeigen, daß sowohl die Carbonester- als auch die Aldehydgruppe im Einklang mit IV über die Doppelbindung mit dem basischen Stickstoff konjugiert sind. Auch UV- und NMR-Spektrum stützen Formel IV. Mit 10-proz. äthanolischer Salzsäure bei 110° wird IV in ein Gemisch von Isochinolin-(1)-essigsäure-äthylester und 1-Methylisochinolin übergeführt.



Bei der katalytischen Hydrierung von IV werden 3 Mol-äquivv. Wasserstoff aufgenommen. Die Hydrierbase V ist identisch mit derjenigen, die aus dem ringgeöffneten orangefarbenen Addukt aus 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxyd und Methyl-pro-

piolat (1) erhalten wurde. Diese Hydrierbase zeigt NH- und Carbomethoxygruppe; sie ist nicht zum Lactamringschluß befähigt. Das Addukt IV ist mit synthetischem Isochinolin-(1)-brenztraubensäure-methylester (VI) isomer, aber nicht identisch. Bei letzterem folgt der Aufnahme von 3 H<sub>2</sub> in Gegenwart von Raney-Nickel die spontane Schließung eines  $\gamma$ -Lactamringes zu VII.



All diese Befunde legen nahe, daß sich Propiolsäureester bei der primären Cycloaddition an Isochinolin-N-oxyd mit umgekehrter Orientierung anlagert als Acrylsäureester. Isochinolin-N-oxyd liefert analoge kristalline Addukte mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester sowie Phenylpropiolsäure-äthylester in 77- bzw. 49-proz. Ausbeute. I ergibt mit Acetylendicarbonsäureester gar 96% eines einheitlichen Addukts.

---

(1) R.Huisgen und H.Seidl, Tetrahedron Letters, vorstehend.