

ZUR REAKTION VON ISOCHINOLINIUMSALZEN MIT AROMATISCHEN ALDEHYDEN

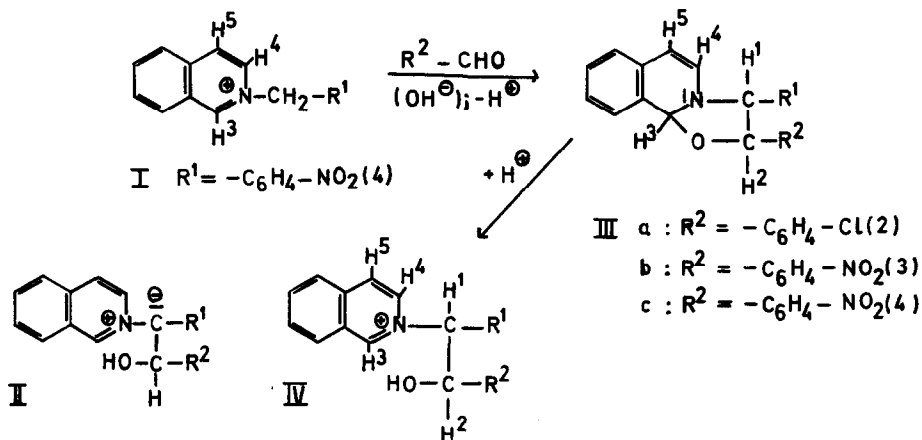
H. Ahlbrecht und F. Kröhnke

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 23 December 1966)

Bei der Einwirkung von Benzaldehyden auf p-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid (I) hatten wir Addukte erhalten, denen wir die Konstitution der Betaine II zugeschrieben haben ¹⁾.

NMR-Untersuchungen haben jetzt ergeben, daß es sich bei diesen Verbindungen um die cyclischen Äther III handelt. Diese Formel hatten wir schon früher ¹⁾ aufgestellt, glaubten aber, sie wegen der positiven Pikrylchlorid-Reaktion ausschließen zu sollen. Doch läßt die vermutlich leichte ²⁾ Öffnung des Oxazolidin-Ringes sie auch in III möglich erscheinen.



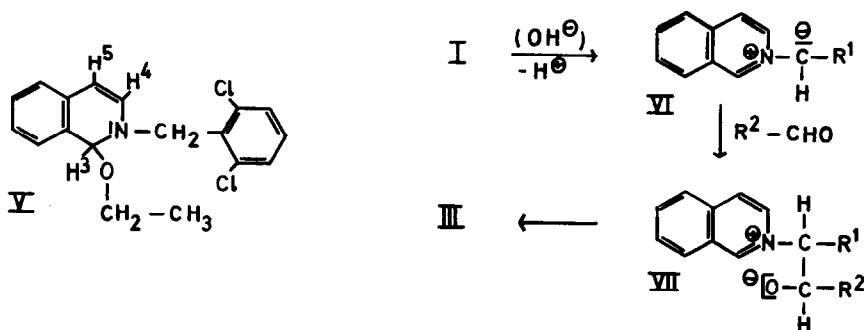
Im NMR-Spektrum treten neben dem Multipllett für die aromatischen Protonen fünf Signalgruppen auf, die jeweils einem Proton entsprechen und leicht den Wasserstoffatomen H¹ bis H⁵ in III zugeordnet werden können (Tabelle I). Die Lage der Signale für H³, H⁴ und H⁵ ist typisch für die Äther-Gruppierung in III, wie ein Vergleich mit dem von uns früher ³⁾ beschriebenen, von der Pseudobase sich ableitenden Äther V zeigt (Tabelle I).

Tabelle 1. NMR-Signale von III und V (δ -Werte)⁴⁾.

	IIIa	IIIb	IIIc	V ⁵⁾
H ¹ (H ²)	5.4 (AB Quartett J = 3.75)	5.3 (AB Quartett J = 4.25)	5.3 (AB Quartett J = 4.0)	--
H ² (H ¹)	5.3	5.1	5.1	--
H ³	6.1 (Singulett)	6.1 (Singulett)	6.1 (Singulett)	6.0 (Dublett J ₃₄ = 1.25)
H ⁴	6.6 (AB Quartett J = 7.5)	6.6 (AB Quartett J = 7.25)	6.5 (AB Quartett J = 7.5)	6.5 (Quartett J ₄₅ = 7.5 Dublett)
H ⁵	5.7	5.8	5.8	5.5

Säuert man die Lösung von IIIc in Hexadeutero-dimethylsulfoxyd mit Trifluoressigsäure an, so erhält man das NMR-Spektrum des Salzes IV c. Statt der fünf Signalgruppen zwischen 5 ppm und 7 ppm tritt ein AB Quartett bei 6.9 ppm und 6.5 ppm mit einer Kopplung von 7 Hz auf, das zwei Protonen entspricht und den Atomen H¹ und H² zuzuordnen ist. Außerdem findet man die für Isochinolinium-Kationen typischen Signale, nämlich ein Singulett bei 10.5 ppm für H³ und für H⁴ ein Dublett (J = 7 Hz) bei 9.1 ppm⁶⁾. Das Signal des Hydroxylprotons liegt im Säuresignal. Zum Vergleich seien noch die Werte für das Bromid von I angegeben: H³ 10.8 ppm (Singulett), H⁴ 9.1 ppm (Dublett, J = 7 Hz), CH₂-Gruppe 6.5 ppm (Singulett).

Die Bildung von III verläuft wohl über das Betain VI, das mit dem Benzaldehyd zu VII reagiert und sich unter Ringschluß zu III stabilisiert. Auch eine 1,3-dipolare Addition aus VI und dem Aldehyd zu III ist denkbar.



Voraussetzung ist in jedem Falle die Bildung von VI. Wird sie erschwert, etwa durch Einführung weniger aktivierender Substituenten in I, so kann eine Konkurrenzreaktion am Isochinoliniumkern auftreten, über die kürzlich von anderer Seite berichtet wurde ⁷⁾.

Über die Abhängigkeit des Reaktionsweges vom Substituenten in I werden wir uns demnächst äußern.

Für wertvolle präparative Hilfe danken wir herzlich Frl. Joh. Bertermann. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

LITERATUR:

- 1) F. Kröhnke, Chem. Ber. 84, 956 (1951).
- 2) Dissertation U. Habermalz, Univ. Giessen 1966.
- 3) F. Kröhnke und I. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 600, 227 (1956).
- 4) Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 in Hexadeutero-dimethylsulfoxyd mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.
- 5) Lösungsmittel war Deuteriochloroform.
- 6) Die Lage der Signale ist abhängig von der Menge zugesetzter Trifluoressigsäure.
- 7) E. E. Betts, D. W. Brown, S. F. Dyke und M. Sainsbury, Tetrahedron Letters 1966, 3755.