

ZUR STRUKTUR DER ALKALIPRODUKTE AUS N-PHENACYL-ISOCHINOLINIUMSALZEN

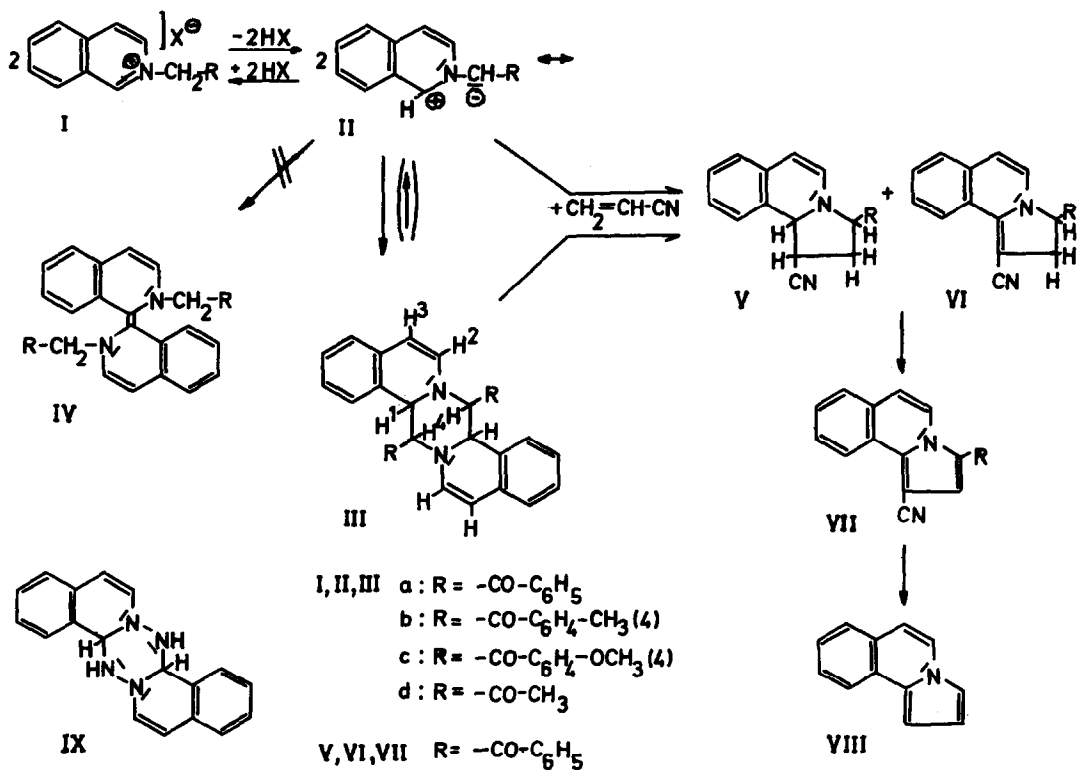
H. Ahlbrecht, J. Fröhlich, U. Habermalz und F. Kröhnke

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Received in Germany 6 June 1967)

Die aus N-Phenacyl-isochinoliniumsalzen (I) mit wäßrigem Alkali erhaltenen stabilen Anhydrobasen hatten sich auf Grund osmometrischer Molekulargewichtsbestimmungen in Tetrahydrofuran ¹⁾ und Chloroform ²⁾ als Dimere erwiesen.

NMR-Untersuchungen haben jetzt ergeben, daß ihnen die Struktur von Di-isochinolino-[2,1-a:2',1'-d]-piperazinen (III) ²⁾ zukommt. Diese Formel war schon, alternativ zum Vorschlag einer Äthylenstruktur (IV), von uns diskutiert worden ¹⁾.



Im NMR-Spektrum treten neben dem Multipllett für die aromatischen Protonen vier Signalgruppen auf, die jeweils zwei Protonen entsprechen und leicht den Wasserstoffatomen H^1 bis H^4 in III zugeordnet werden können (Tabelle 1). Die Lage der Signale für H^1 , H^2 und H^3 ist charakteristisch für 1,2-Dihydroisochinoline, wie Vergleiche mit anderen Verbindungen dieser Art zeigen ²⁾. Einen zusätzlichen Beweis für die Lage der Protonen H^2 und H^3 gibt die Fernkopplung (1 Hz) des Protons H^2 mit H^1 , die auch von anderen Autoren gefunden worden ist ^{3), 4)}.

Tabelle 1: NMR-Signale von III (δ -Werte) ⁵⁾.

	IIIa	IIIb	IIIc	III d
H^4	5.0 (Dublett) $J_{14} = 9.0$	5.0 (Dublett) $J_{14} = 9.0$	5.0 (Dublett) $J_{14} = 9.0$	3.9 (Dublett) $J_{14} = 9.0$
H^1	5.5 (Quartett) $J_{12} = 1.0$	5.5 (Quartett) $J_{12} = 1.0$	5.5 (Quartett) $J_{12} = 1.0$	4.9 (Quartett) $J_{12} = 1.0$
H^2	6.4 (Quartett) $J_{23} = 7.5$	6.4 (Quartett) $J_{23} = 7.5$	6.4 (Quartett) $J_{23} = 7.5$	6.2 (Quartett) $J_{23} = 7.5$
H^3	5.6 (Dublett) -	5.6 (Dublett) 2.3 -CH ₃	5.6 (Dublett) 3.8 -OCH ₃	5.5 (Dublett) 2.2 -CH ₃

H^1 koppelt außerdem mit H^4 . Die Kopplungskonstante von 9 Hz deutet auf eine axiale Stellung der beiden Protonen hin.

Die in diesem Zusammenhang aus N-Acetyl-isochinoliniumbromid dargestellte Substanz III d schließt sich in ihren Eigenschaften den anderen Dimeren an. Auch die Kopplungskonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung. Durch den Acetyl-Substituenten am Piperazinring von III d ist die Lage der Protonen H^1 und H^4 gegenüber den benzoyl-substituierten Dimeren nach höherem Feld verschoben. Das Vorliegen des Piperazinringes in III d wird wieder durch die Spin-Spin-Wechselwirkung des Protons H^1 mit dem Proton H^4 bewiesen.

Wie Molekulargewichtsbestimmungen ⁶⁾ zeigen, dissoziieren diese Verbindungen in polaren Lösungsmitteln ²⁾. Über die Struktur dieser "Monomeren" kann noch keine genaue Aussage gemacht werden; wir nehmen aber an, daß die Dimerisierung über das zunächst aus dem Salz I entstehende Betain II führt. Auch die rückläufige Spaltung der Dimeren durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure zu den Ausgangssalzen I dürfte über II führen, zumal mit Deutero-trifluoressigsäure aus III die an der N-Methylengruppe monodeuterierten Salze von I entstehen.

Huisgen und Mitarbeiter ⁷⁾ erhielten aus N-Amino-isochinoliniumbromid mit Alkali ein Dimeres der wahrscheinlichen Struktur IX; sie nehmen an, daß in der Lösung ein mobiles Gleichgewicht des Dimeren mit einer bescheidenen Konzentration an monomerem Zwitterion vorliegt.

Ein weiterer Beweis für die Dissoziation der Dimeren III ist ihre Reaktion mit aktivierten CC-Doppelbindungen ⁸⁾. So erhält man durch Erhitzen von III a in gleichen Teilen Benzol/Acrylnitril ein Gemisch der Verbindungen V und VI; das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man das in wäßrigem Medium in situ erzeugte Betain II a mit Acrylnitril abfängt.

Solche Additionen sind an 3,4-Dihydro-isochinolinium-Verbindungen von Huisgen und Mitarbeitern ⁹⁾ beschrieben worden.

Die Konstitution von V und VI wird durch folgende Reaktionen bewiesen: Durch Erhitzen in Dimethylsulfoxid oder durch katalytische Dehydrierung (1 Std. mit Palladium/Tierkohle in siedendem Xylol) läßt sich V quantitativ in VI überführen.

Katalytische Dehydrierung (6-8 Std. mit Palladium/Tierkohle in siedendem Xylol) oder Einwirkung von Sauerstoff auf eine siedende, alkalisch-äthanolische Lösung von VI ergibt das 1-Cyan-3-benzoyl-benz[g]indolizin (VII). Aus VII kommt man durch Behandeln mit 40-prozentiger Schwefelsäure zum Benz[g]indolizin (VIII), das V. Boekelheide ¹⁰⁾ schon auf anderem Wege darstellen konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

L I T E R A T U R :

- 1.) P. Schiller, Dissertation Univ. Gießen 1965; in einer früheren Arbeit, F. Kröhnke u. W. Zecher, Chem. Ber. 95, 1128 (1962) hatten wir das Vorliegen von trans-stabilisierten Betainen angenommen.
- 2.) U. Habermalz, Dissertation Univ. Gießen 1966
- 3.) R. Bramley u. M.D. Johnson, J.chem.Soc. (London) 1965, 1372
- 4.) M.D. Johnson, J.chem.Soc. (London) 1964, 200
- 5.) Die NMR-Spektren wurden mit einem "Varian A 60" in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hertz angegeben.
- 6.) Gemessen wurde mit einem Osmometer der Fa. Knauer, Berlin. Lösungsmittel war Dimethylformamid. Die Meßtemperatur betrug 60° und 90°C.
- 7.) R. Huisgen, R. Grashey u. R. Krischke, Tetrahedron Letters 1962, 387
- 8.) J. Fröhlich, Diplomarbeit Univ. Gießen 1967
- 9.) R. Huisgen, R. Grashey u. E. Steingruber, Tetrahedron Letters 1963, 1441
- 10.) V. Boekelheide u. J.C. Godfrey, J.Amer.chem.Soc. 75, 3679 (1953)