

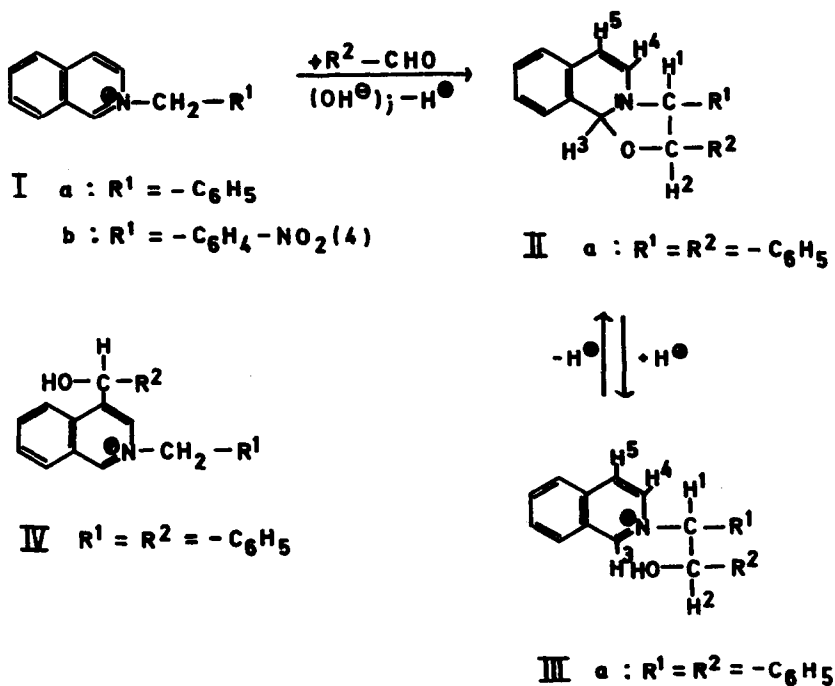
ZUR REAKTION VON ISOCHINOLINIUMSALZEN MIT AROMATISCHEN ALDEHYDEN

H. Ahlbrecht und F. Kröhnke

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 9 June 1967)

Bei der Einwirkung von Benzaldehyden auf p-Nitrobenzyl-isochinoliniumbromid (Ib) entstehen die cyclischen Äther II, die mit Säuren unter Spaltung des Oxazolidinringes in die Isochinoliniumäthanole III übergehen^{1, 2)}. Unter Umständen kann der Benzaldehyd aber auch in den Isochinolinkern eintreten. So erwies sich das von uns³⁾ als Isochinolinium-äthanol IIIa aufgefaßte Addukt aus Ia und Benzaldehyd (Schmp. 218⁰) als das im Isochinolinkern substituierte N-Benzyl-isochinoliniumbromid IV⁴⁾.



Wie wir jetzt fanden, läßt sich auch IIIa aus Ia und Benzaldehyd durch eine geringe Änderung der Reaktionsbedingungen erhalten. Führt man die Reaktion nämlich nicht bei O° , sondern bei Raumtemperatur durch, so erhält man ein Produkt⁵⁾, das mit HBr/Eisessig in Aceton ein Salz vom Schmp. $234-235^{\circ}$ liefert⁶⁾. Die Struktur IIIa ergibt sich aus dem NMR-Spektrum^{7a)}. Bei 6.6 ppm und 6.3 ppm tritt ein AB-Quartett ($J = 9\text{Hz}$) auf, das zwei Protonen entspricht und den Atomen $H^{1(2)}$ und $H^{2(1)}$ zuzuordnen ist. Außerdem findet man die für Isochinoliniumkationen typischen Signale, nämlich ein Singulett für H^3 bei 10.1 ppm und ein Dublett ($J = 7\text{Hz}$) für H^4 bei 8.8 ppm.

Behandelt man IIIa in Aceton/Wasser mit 2n NaOH, so erhält man Ila⁸⁾ als farbloses, zum Teil öliges Produkt, das bei O° fest wird. Mit HBr/Eisessig in Aceton bildet es IIIa zurück. Die Konstitution als Ila ergibt sich aus dem NMR-Spektrum^{7b)}. Neben dem Multipllett für die aromatischen Protonen treten auf: ein AB-Quartett ($J = 5.5\text{Hz}$) bei 4.5 ppm und 4.8 ppm für $H^{1(2)}$ und $H^{2(1)}$, ein AB-Quartett ($J = 7.5\text{Hz}$) bei 5.6 ppm (H^5) und 5.9 ppm (H^4), sowie ein Singulett bei 6.0 ppm (H^3). In Hexadeutero-dimethylsulfoxyd fällt das AB-Quartett für H^1 und H^2 zu einem Singulett bei 4.9 ppm zusammen. H^3 liegt bei 6.1 ppm, H^4 bei 6.5 ppm und H^5 bei 5.7 ppm ($J_{45} = 7.5\text{Hz}$). Das stimmt gut mit den früher von uns für Verbindungen vom Typus II angegebenen Werten²⁾ überein.

Für wertvolle Hilfe danken wir herzlich Frau Joh. Hebecker. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

LITERATUR:

- 1) F. Kröhnke, Chem. Ber., 84, 956(1951).
- 2) H. Ahlbrecht und F. Kröhnke, Tetrahedron Letters 1967, 967.
- 3) F. Kröhnke, Chem. Ber., 68, 1351 (1935).
- 4) E. E. Betts, D. W. Brown, S. F. Dyke und M. Sainsbury, Tetrahedron Letters 1966, 3755.
- 5) F. Kröhnke und I. Vogt, Chem. Ber., 86, 1504 (1953).

6) Das mit Äther gefällte Rohprodukt wurde einmal aus Acetonitril umkristallisiert.

Bei nochmaligem Umkristallisieren sinkt der Schmp., im IR-Spektrum tritt allerdings keine Veränderung auf. Die Ausbeute, bezogen auf Ia beträgt 10%.

Ber. C 67.98 H 4.96 N 3.45 Gef. C 68.09 H 5.10 N 3.36

7) Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A 60 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Angegeben sind die δ -Werte.

a: in Trifluoressigsäure

b: in Hexadeutero-benzol

8) Aus Aceton/Eis rechteckige Prismen vom Schmp. 110° (Sintern ab 104°).

Ber. C 84.89 H 5.89 Gef. C 84.77 H 5.98