

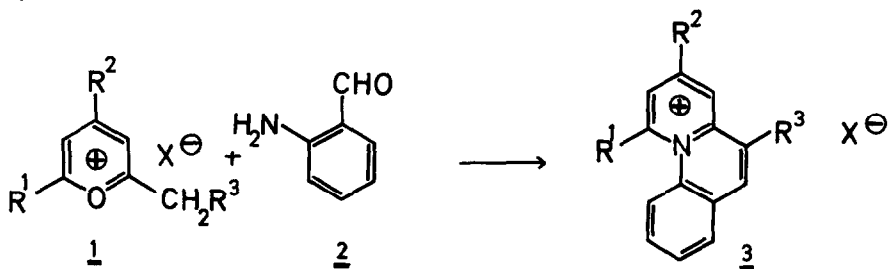
BENZO [c]CHINOLIZINIUMSALZE AUS PYRYLIUMSALZEN UND 2-AMINO BENZALDEHYD.

Karl Dimroth und Heinrich Odenwalder¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg(Lahn)

(Received in Germany 14 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Benzo [c]chinoliziniumsalze (3), von denen einige Derivate bereits nach anderen Methoden synthetisiert wurden,²⁾ lassen sich in einfacher Weise aus 2.4.6-trisubstituierten Pyryliumsalzen (1) mit einer CH₂R-Gruppe in 2- bzw. 6-Stellung und 2-Aminobenzaldehyd (2) erhalten. Wir nutzen hierbei die bekannten Eigenschaften der 2-Methylpyryliumsalze aus, einerseits mit einem primären Amin ein Pyridiniumsalz zu bilden, andererseits mit seiner 2-Methyl-Gruppe eine Kondensation mit Aldehyden einzugehen. Unter den von uns gewählten Bedingungen dürfte die erste Reaktion schneller ablaufen. Das zunächst entstehende Pyridiniumsalz reagiert dann - ähnlich wie ein Pyryliumsalz mit der aktiven CH₂-Gruppe an C₂ - unter intramolekularer Kondensation mit der sterisch günstig liegenden Aldehydgruppe von 2. Ähnliche Versuche von anderer Seite, die beiden funktionellen Eigenschaften solcher Pyryliumsalze zu intramolekularen Ringschlussreaktionen auszunutzen, waren bisher noch nicht gelungen.³⁾



Die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen ist wesentlich, damit die intermolekulare Reaktion zwischen 1 und 2 bevorzugt wird vor der intramolekularen Kondensation von 1, die im basischen Medium zu Benzol-Derivaten⁴⁾ führt oder der Selbstkondensation von 2, die mit Säuren hauptsächlich ein Anhydrotetra-

meres ergibt.⁵⁾ Durch einstündiges Erhitzen der beiden Komponenten in Eisessig unter Stickstoff erhält man die Chinoliziniumsalze 3a-f in Ausbeuten von 46-73%, die durch Zusatz von Essigsäureäthylester als rotorange bis gelbe Kristalle ausfallen. Nach dieser Methode können 1-substituierte Benzo[c]chinoliziniumsalze erhalten werden, die nach dem Verfahren von Fozard und Bradsher^{2c)} nicht zugänglich sind. Alle Salze lieferten richtige C,H,N Analysen.¹⁾

	R ¹	R ²	R ³	X ⁻	Ausb.%	Schmp.%
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	BF ₄	46	286-89
3b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Br	43	328-33
3c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	J	51	192-95
3d	CH ₃	C ₆ H ₅	H	BF ₄	71	228-30
3e	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	BF ₄	48	198-200
3f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	BF ₄	73	255 (Z.)

Bei den IR-Spektren fallen drei scharfe Banden zwischen 745 und 770cm⁻¹ auf. NMR-Spektren von 3e: δ 1.35 ppm (s,9H); 3.14 ppm (s,3H); 7.5-8.6 ppm (m,8H); von 3f: δ 2.83 ppm (s,3H); 7.2-8.7 ppm (m,17H). Die Elektronenspektren zeigen mehrere Banden, die längstwellige liegt bei 3a bei 410 nm (ϵ =20000), bei 3d bei 398 nm (ϵ =20000) bei 3f bei 420 nm (ϵ =16000), bei 3e bei 380 nm (ϵ =20000); die wohl von der Phenylsubstitution in 4-Stellung hervorgerufene Bande bei 300 nm (ϵ =30000) findet sich bei 3e nicht, dagegen tritt hier bei 260 nm eine starke Absorption (ϵ =35000) auf.

-
- 1) H.Odenwälder, Dissertation Marburg 1970
 - 2a) E.E.Glover u. G.Jones, J.Chem.Soc. London 1958,3021; 1959, 1686
 - b) O.Westphal, K.Jann u. W.Heffe, Arch.Pharm. 294,37 (1961)
 - c) A.Fozard, C.K.Bradsher, J.Org.Chem. 31,2346 (1966)
 - 3) C.Toma u.A.T.Balaban, Tetrahedron Suppl. No. 7,27 (1966)
Auch G.N.Dorofeenko u. B.A.Paltschkov (Dissertation Rostov/Don 1966) haben ähnliche Versuche unternommen, lediglich ein in 4-Stellung nicht substituiertes Pyryliumsalz soll in der erwarteten Richtung reagiert haben, doch fehlen alle experimentelle Angaben.
 - 4) Übersicht: K.Dimroth, Angew.Chem. 72,777 (1960)
 - 5) A.Albert u. H.Yamamoto, J.Chem.Soc.(B) London 1966,956