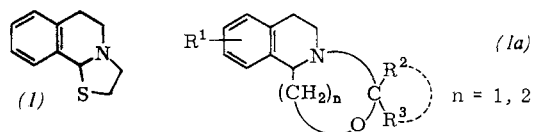
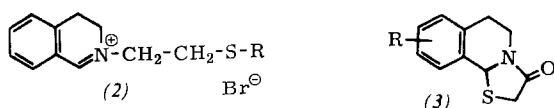


und Hydro-1.3-oxazino[4.5-a]isochinoline (*1a*) durch Mineralsäure irreversibel in sekundäre  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Aminoalkohole und Carbonyl-Verbindungen gespalten. Mit Lithiumalanat oder Grignard-Verbindungen erhält man die tertiären  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Aminoalkohole. Der Spaltungsmechanismus wird durch abgefangene stabile Zwischenprodukte bewiesen.

Durch Einwirkung von Äthylenimin und  $\text{H}_2\text{S}$  auf *o*-( $\beta$ -Bromäthyl)-benzaldehyd wird das Tetrahydro-thiazolo[2.3-a]iso-

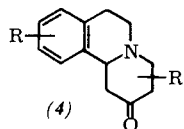


chinolin (*1*) gewonnen, das im Gegensatz zur entsprechenden O-Verbindung [114] als Salz in der N-protonierten Form vorliegt. (In saurer, wäßrig-alkoholischer Lösung ist die Thiolform im Gleichgewicht neben (*1*) UV-spektroskopisch nachweisbar.)  $\beta$ -Aminoäthyl-alkylsulfide liefern mit *o*-( $\beta$ -Bromäthyl)-benzaldehyd die 3.4-Dihydro-isochinolinium-Salze (*2*), 3.4-Dihydro-isochinoline mit Thioglykolsäureester die Thiazolidone (*3*).



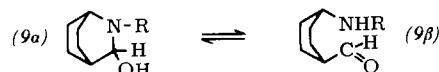
(*2*) und (*3*) bilden keine tautomeren Formen.

1.2.3.4.6.7-Hexahydro-2-oxo-11bH-benzo[a]chinolizine (*4*) werden in 80–90-proz. Ausbeute gewonnen, entweder durch



Kondensation von Tetrahydro-isochinolininen, die in 1-Stellung durch  $\beta$ -Ketosäure-Reste substituiert sind, mit Carbonyl-

f:  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  die  $\Delta^{2,3}$ -Dehydro-2-alkyl-2-azonio-bicyclo[2.2.2]octan-perchlorate (*6a*), (*6d*), (*6e*) sowie (*5*) ( $\text{R} = \text{H}$ ) aus (*5b*) und (*5c*). (*5f*) liefert durch Überoxydation das entsprechende Lactam. (*6a*), (*6d*) und (*6e*) reagieren mit Nucleophilen zu 2.3-disubstituierten Isochinulidinen (*7*); (*6e*) in alkalischer Lösung intramolekular zu (*8*). (*6a*) und (*6d*) geben mit Alkalien die Verbindungen (*9a*) und (*9d*), in denen Aminocarbonol (*9a*) und cis-4-Aminoalkyl-cyclohexyl-

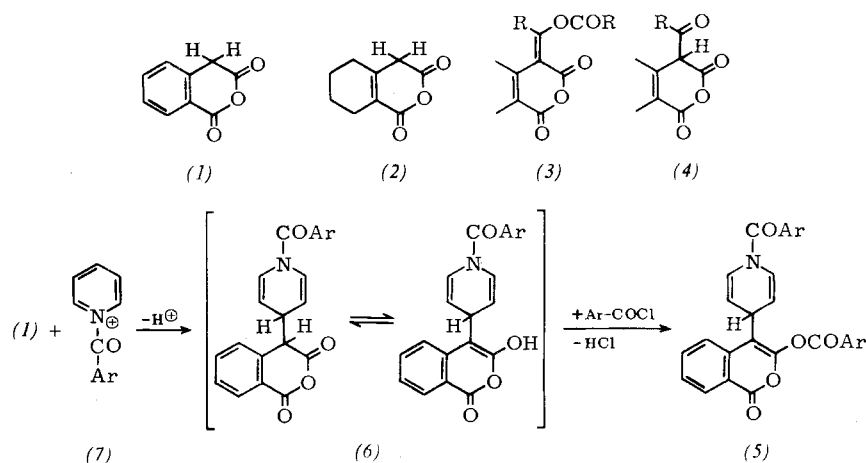


aldehyd (*9b*) nebeneinander vorliegen. – Die Wechselwirkung der Carbonyl- und Amin-Funktionen wird, wie die angeführten Beispiele zeigen, von strukturellen, elektronischen, sterischen u.a. Faktoren bestimmt.

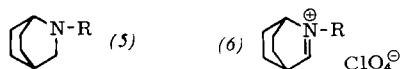
### Zum Mechanismus basenkatalysierter Acylierungen methylenaktiver Dicarbonsäureanhydride

J. Schnekenburger, Kiel

Homophthalsäureanhydrid (*1*) und 5.6.7.8-Tetrahydrohomophthalsäureanhydrid (*2*) können bei Anwesenheit von schwachen tertiären Stickstoffbasen durch Carbonsäurechloride C-acyliert werden. N,N-Dimethylanilin katalysiert hierbei fast ausschließlich die Bildung von Enolestern C-acylierter Homophthalsäureanhydride (*3*), Pyridin dagegen – je nach der Struktur der Carbonsäurechloride – auch die Bildung von C-Acyl-homophthalsäureanhydriden (*4*). Werden (*1*) und (*2*) bei Anwesenheit von Pyridin mit Chloriden aromatischer



Verbindungen, oder durch basenkatalysierten Ringschluß solcher Tetrahydro-isochinoline.



Durch Dehydrierung der tertiären 2-Aza-bicyclo[2.2.2]octane (*5a*) bis (*5f*) [115] mit Quecksilber(II)-acetat [116] erhält man in Abhängigkeit vom Substituenten R ( $\text{R} = \text{a: CH}_3$ ;  $\text{b: C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{c: i-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{d: CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{e: CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ ;

[115] W. Schneider u. Ruth Dillmann, Chem. Ber. 96, 2377 (1963).

[116] R. Dillmann, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1962.

Carbonsäuren umgesetzt, so fallen Dihydropyridin-Derivate (*5*) an. Die Umsetzung verläuft über instabile Zwischenstufen (*6*), die durch Veresterung zu (*5*) abgefangen werden. Diese Ansicht läßt sich dadurch stützen, daß die – nicht isolierbaren – (*6*) bei Raumtemperatur zu C-Aroyl-homophthalsäureanhydriden umgelagert werden. Das Auftreten solcher Dihydropyridin-Derivate läßt auf Reaktionsmechanismen schließen: Während die durch Dimethylanilin katalysierte Acylierung als Vierzentrenprozeß verläuft, lagern sich bei Katalyse mit Pyridin die auftretenden Acylpyridinium-Ionen (*7*) mit ihrem elektrophilen Zentrum an das Carbeniat-Elektronenpaar im Anion von (*1*) oder (*2*) an. Die Lage des elektrophilen Zentrums in (*7*) – wobei polare Strukturen auftreten können – wird von den Acylgruppen beeinflusst.