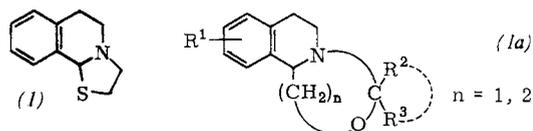
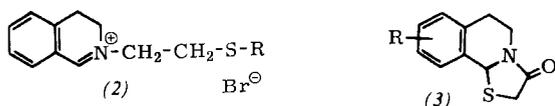


und Hydro-1.3-oxazino[4.5-a]isochinoline (1a) durch Mineralsäure irreversibel in sekundäre β - oder γ -Aminoalkohole und Carbonyl-Verbindungen gespalten. Mit Lithiumalanat oder Grignard-Verbindungen erhält man die tertiären β - bzw. γ -Aminoalkohole. Der Spaltungsmechanismus wird durch abgefangene stabile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

Durch Einwirkung von Äthylenimin und H_2S auf o -(β -Bromäthyl)-benzaldehyd wird das Tetrahydro-thiazolo[2.3-a]iso-

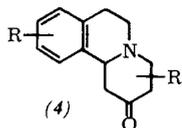


chinolin (1) gewonnen, das im Gegensatz zur entsprechenden O-Verbindung [114] als Salz in der N-protonierten Form vorliegt. (In saurer, wäßrig-alkoholischer Lösung ist die Thiolform im Gleichgewicht neben (1) UV-spektroskopisch nachweisbar.) β -Aminoäthyl-alkylsulfide liefern mit o -(β -Bromäthyl)-benzaldehyd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



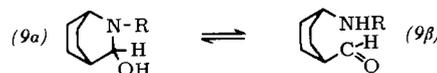
(2) und (3) bilden keine tautomeren Formen.

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-isochinolinolen, die in 1-Stellung durch β -Ketosäure-Reste substituiert sind, mit Carbonyl-

f: $CH_2-CH_2-CH_2-OH$ die $\Delta^{2,3}$ -Dehydro-2-alkyl-2-azonio-bicyclo[2.2.2]octan-perchlorate (6a), (6d), (6e) sowie (5) (R = H) aus (5b) und (5c). (5f) liefert durch Überoxydation das entsprechende Lactam. (6a), (6d) und (6e) reagieren mit Nucleophilen zu 2.3-disubstituierten Isochinolidinen (7); (6e) in alkalischer Lösung intramolekular zu (8). (6a) und (6d) geben mit Alkalien die Verbindungen (9a) und (9d), in denen Aminocarbiniol (9a) und cis-4-Aminoalkyl-cyclohexyl-

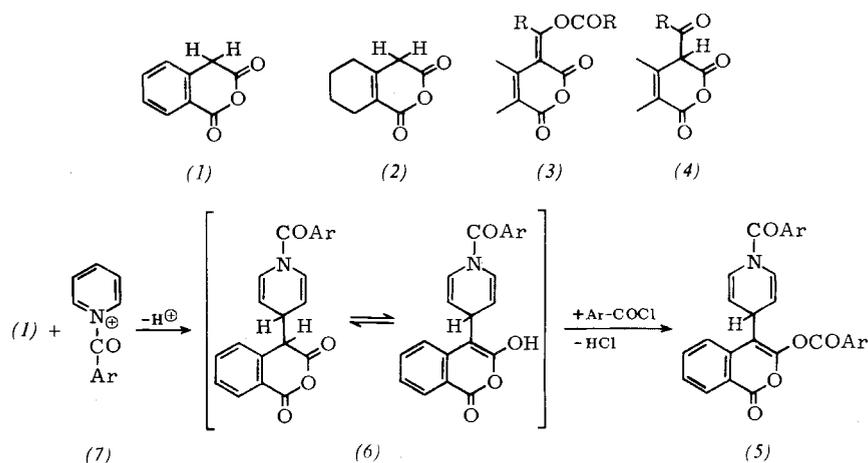


aldehyd (9b) nebeneinander vorliegen. – Die Wechselwirkung der Carbonyl- und Amin-Funktionen wird, wie die angeführten Beispiele zeigen, von strukturellen, elektronischen, sterischen u. a. Faktoren bestimmt.

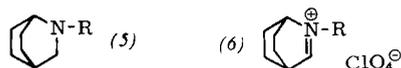
Zum Mechanismus basenkatalysierter Acylierungen methylenaktiver Dicarbonsäureanhydride

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 (R = a: CH_3 ; b: C_2H_5 ; c: $i-C_3H_7$; d: $CH_2-C_6H_5$; e: CH_3-CH_2-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.