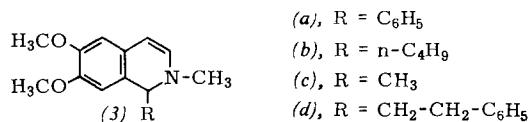
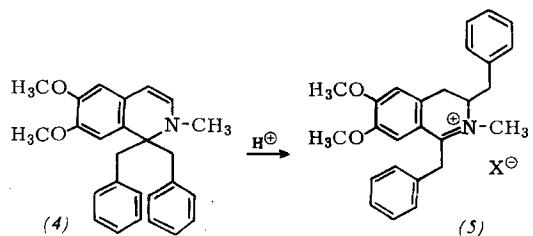


1-Phenyl-1,2-dihydroisoquinoline (3a)–(3d) disproportionieren dagegen mit verdünnten Säuren in die 1-substituierten Isochinoliniumsalze und die entsprechenden Tetrahydroisoquinoline.



Das 1,1-Dibenzyl-2-methyl-1,2-dihydroisoquinolin (4) ergibt bei Säurebehandlung das 1,3-Dibenzyl-2-methyl-3,4-dihydroisoquinolinium-Salz (5); 1,1-Diäthyl-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2-dihydroisoquinolin erleidet Dimerisierung.

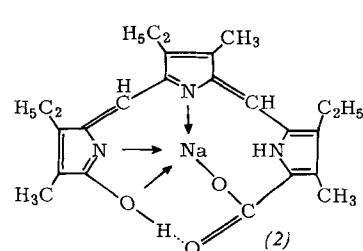
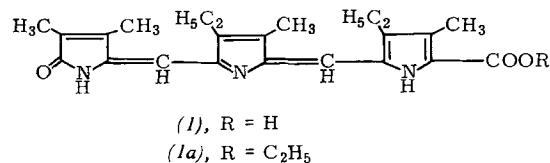


Zur Klärung des Umlagerungsmechanismus (1) → (2) wurde ein Gemisch von (1) und der entsprechenden Tetraäthoxy-Verbindung umgesetzt. Dabei entstehen nicht zwei, sondern vier (durch Synthese gesicherte) Umlagerungsprodukte, ein Beweis, daß die Umlagerung intermolekular abläuft.

Metallkomplexe von Oxotripyren- α -carbonsäure-Derivaten

H. Plieninger, B. Kanellakopulos und K. Stumpf, Heidelberg und Karlsruhe

Die tief rotviolette Säure (1), in Chloroform gelöst, geht beim Schütteln mit verdünnten Alkalilaugen nicht in die wässrige Phase; diese bleibt klar, während sich die Chloroformschicht violett verfärbt. Dampft man die Chloroformlösung bei Gegenwart von Methanol ein, so erhält man Na-, K-, Rb-, Cs- und sogar Ammoniumsalze in feinen Nadeln. Die kristallisierten Salze sind in Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln kaum löslich, in Wasser absolut unlöslich. Die Analyse des Na-Salzes spricht für einen 1:1-Komplex, dem wir auf Grund seiner merkwürdigen Eigenschaften die Struktur (2) mit koordinativ vierbindigem Na zuordnen.



Auf gleiche Weise wurden die Ca-, Sr- und Ba-Salze dargestellt, in denen ein zweiwertiges Metallion mit zwei Oxotripyren- α -carbonsäure-Molekülen gebunden ist. Messungen mit radioisotopen-markierten wässrigen Na-, Ca-, Ba- und Sr-hydroxid-Lösungen an stöchiometrischen Mengen Oxotripyren- α -carbonsäure in Chloroform zeigten, daß die Erdalkalimetall-Ionen vollständig, die Alkalimetall-Ionen nur zum Teil in die organische Phase übergehen.

Die UV-Absorptionsbanden der Salze unterscheiden sich in der Lage nur unwesentlich von der der freien Säure. Die IR-Carbonylabsorption liegt beim Ester (1a), bei der Säure (1) und bei den Salzen bei 1720 cm⁻¹; das Fehlen der Carboxylat-Absorption bei den „Salzen“ spricht ebenso wie das chemische Verhalten für ein undissoziertes Chelat.

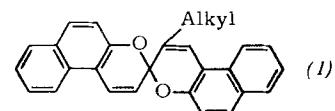
Mit Cu-, Co-, Cd-, Ni- und Mn- und besonders Zn-Ionen, gibt die Oxotripyren- α -carbonsäure unter Farbumschlag nach blau komplexe Salze, deren UV- und IR-Spektren sich von denen der Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze grundsätzlich unterscheiden. Der in Lösung blaue Zink-Komplex des Oxotripyren- α -carbonsäure-äthylesters (1a) enthält die Komponenten im Verhältnis 1:1 und fluoresziert stark rot. Die Säure (1) eignet sich zum Zn-Nachweis in μ g-Mengen; inwieweit andere Metalle stören, ist noch nicht untersucht.

Zur Isomerie von Spiranen

C. Schiele, Ulm

Bei asymmetrisch substituierten Spiropyranen sollten dem Dreidingmodell zufolge vier Stereoisomere erhalten werden können,

Untersuchungen an 3-substituierten Spirobi(2H-benzopyranen) und 2-substituierten Spirobi(3H-naphtho[2,1-b]pyranen) wie (1) führten in Übereinstimmung mit der Vorhersage zur



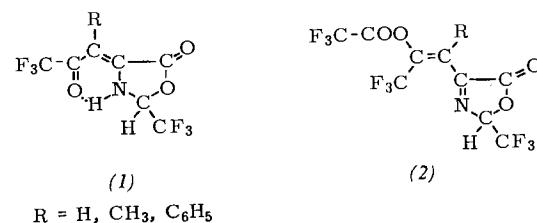
Isolierung derartiger bisher nicht bekannter Stereoisomerer durch fraktionierende Kristallisation^[7] (Nachweis durch IR-Spektrum)^[8].

Heterocyclen durch Umsetzung von Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid

W. Steglich und V. Austel, München

Bei der Umsetzung von α -Aminosäuren mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid können je nach Reaktionsbedingungen und Art der Aminosäure verschiedene Verbindungstypen entstehen.

Aus Alanin, α -Aminobuttersäure und Phenylalanin bilden sich substituierte 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetyl-methylen-1,3-oxazolidin-5-one (1) und Enol-trifluoracetate (2). Alanin liefert bei längerem Erhitzen mit Trifluoressigsäureanhydrid



[7] C. Schiele et al., Z. Naturforsch. 21b, 292 (1966).

[8] G. Arnold, Z. Naturforsch. 21b, 291 (1966).