

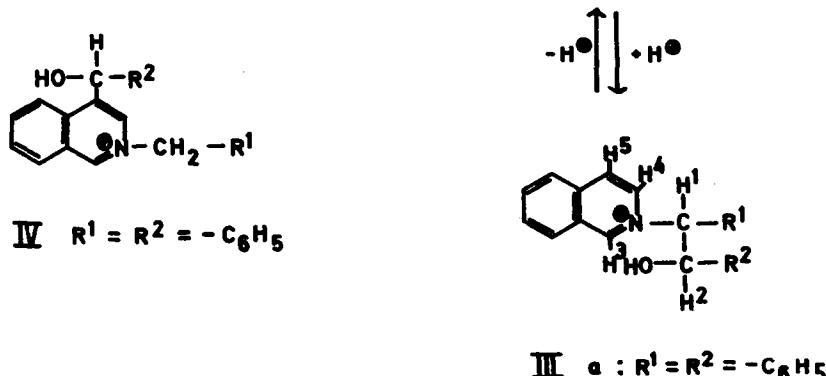
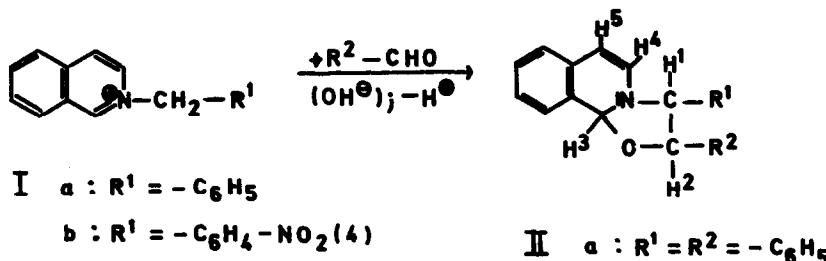
ZUR REAKTION VON ISOCHINOLINIUMSALZEN MIT AROMATISCHEN ALDEHYDEN

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 Isochinoliniumäthane III übergehen<sup>1, 2)</sup>. Unter Umständen kann der Benzaldehyd aber auch in den Isochinolinkern eintreten. So erwies sich das von uns<sup>3)</sup> als Isochinoliniumäthan IIIa aufgefaßte Addukt aus Ia und Benzaldehyd (Schmp. 218°) als das im Isochinolinkern substituierte N-Benzyl-isochinoliniumbromid IV<sup>4)</sup>.



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<sup>0</sup>, sondern bei Raumtemperatur durch, so erhält man ein Produkt<sup>5)</sup>, das mit HBr/Eisessig in Aceton ein Salz vom Schmp. 234-235<sup>0</sup> liefert<sup>6)</sup>. Die Struktur IIIa ergibt sich aus dem NMR-Spektrum<sup>7a)</sup>. 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<sup>1(2)</sup> und H<sup>2(1)</sup> zuzuordnen ist. Außerdem findet man die für Isochinoliniumkationen typischen Signale, nämlich ein Singulett für H<sup>3</sup> bei 10.1 ppm und ein Dublett ( $J = 7\text{Hz}$ ) für H<sup>4</sup> bei 8.8 ppm.

Behandelt man IIIa in Aceton/Wasser mit 2n NaOH, so erhält man IIa<sup>8)</sup> als farbloses, zum Teil öliges Produkt, das bei O<sup>0</sup> fest wird. Mit HBr/Eisessig in Aceton bildet es IIIa zurück. Die Konstitution als IIa ergibt sich aus dem NMR-Spektrum<sup>7b)</sup>. Neben dem Multiplett für die aromatischen Protonen treten auf: ein AB-Quartett ( $J = 5.5\text{Hz}$ ) bei 4.5 ppm und 4.8 ppm für H<sup>1(2)</sup> und H<sup>2(1)</sup>, ein AB-Quartett ( $J = 7.5\text{Hz}$ ) bei 5.6 ppm (H<sup>5</sup>) und 5.9 ppm (H<sup>4</sup>), sowie ein Singulett bei 6.0 ppm (H<sup>3</sup>). In Hexadeutero-dimethylsulfoxid fällt das AB-Quartett für H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> zu einem Singulett bei 4.9 ppm zusammen. H<sup>3</sup> liegt bei 6.1 ppm, H<sup>4</sup> bei 6.5 ppm und H<sup>5</sup> bei 5.7 ppm ( $J_{45} = 7.5\text{Hz}$ ). Das stimmt gut mit den früher von uns für Verbindungen vom Typus II angegebenen Werten<sup>2)</sup> 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  $\delta$ -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