

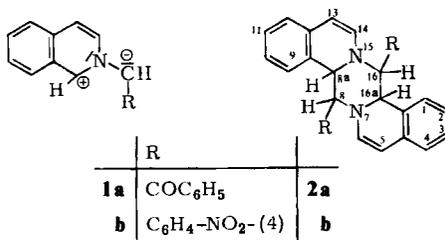
Über die 1,3-dipolare Cyclodimerisierung des 2-(4-Nitrobenzyl)-isochinolinium-Betains

Gernot Müller¹⁾, Karl Heinz Duchardt und Fritz Kröhnke*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen/Lahn

Eingegangen am 8. Februar 1977

Das unbeständige Betain **1a** aus 2-Phenacylisochinolinium-bromid erleidet leicht eine grundsätzlich reversible 1,3-dipolare Cyclodimerisierung²⁾ zu einem Piperazin **2a**³⁾, analog wie wir sie vorher am 3-Phenacylbenzthiazolium-Betain⁴⁾ angenommen hatten:



Ein Piperazin der entsprechenden Formel **2b** erhält man auch aus dem 2-(4-Nitrobenzyl)-isochinolinium-bromid, vermutlich über das Betain **1b**, wenn man das Bromid mit heißen konz. Bromwasserstoffsäure, in das Ausgangssalz zurückführen. Dagegen zerfällt das vergleichbare Hexahydropiperazin von Huisgen⁵⁾ reversibel bereits bei 60°C in das Monomere. — Aus dem 2-(4-Brombenzyl)isochinolinium-bromid ließ sich ein **2b** entsprechendes Dimeres nicht gewinnen; offenbar ist die Aktivierung der Methylen-Gruppierung zu gering.

Herrn Dipl.-Chem. Gerhard Crass und Herrn Dr. Hans Otto Kalinowski danken wir für wertvolle Hilfen und Ratschläge, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

8,16-Bis(4-nitrophenyl)-8,8a,16,16a-tetrahydropiperazino[2,1-a:5,4-a']diisochinolin (**2b**): Man kocht 3.45 g (10 mmol) 2-(4-Nitrobenzyl)isochinolinium-bromid in 50 ml Methanol mit Natriummethylat (0.35 g in 10 ml Methanol = 15 mmol) 1 h unter Rückfluß; das erhaltene ockerfarbene

¹⁾ Aus der Dissertation G. Müller, Univ. Gießen 1971.

²⁾ R. Huisgen, Zusammenfassung: Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).

³⁾ H. Ahlbrecht, J. Fröhlich, U. Habermatz und F. Kröhnke, Tetrahedron Lett. 1967, 3649; Dissertation U. Habermatz, Univ. Gießen 1968, S. 44–49.

⁴⁾ F. Kröhnke und W. Friedrich, Chem. Ber. 96, 1195 (1963), Formel VI; Dissertation W. Friedrich, Univ. Gießen 1960, S. 23, Formel XXII.

⁵⁾ R. Huisgen²⁾, dort Formel (60).

Kristallisiert (1.2 g) wird aus Chloroform/Methanol oder aus Aceton/Methanol umgefällt: 0.65 g (25%) granatrote Kristalle vom Schmp. 264°C (ab 220°C sinternd). – Verwendet man *N*-Ethyl-diisopropylamin (2.6 g = 20 mmol) statt Natriummethylat, so erhält man nach 6stdg. Kochen unmittelbar 0.40 g reines Produkt vom Schmp. 264°C, aber nur in 15proz. Ausb. Es ist nach dem Ergebnis der Dünnschichtchromatographie einheitlich und erweist sich nach Analyse und spektroskopischen Daten als Dimeres **2b** von **1b**.

IR (KI): 1625, 1600 (C=C); 1510, 1340 (NO₂); 830, 765, 740 cm⁻¹ (=CH). – ¹H-NMR (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.15 (d, *J* = 8.5 Hz, nitroaromat. H), 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz, nitroaromat. H), 7.25–6.65 (m, 2-, 3-, 4-, 10-, 11-, 12-H), 6.47 (d, *J* = 7.5 Hz, 6-, 14-H), 6.26 (d, *J* = 7.0 Hz, 1-, 9-H), 5.57 (d, *J* = 9.5 Hz, 8-, 16-H), 5.47 (d, *J* = 7.5 Hz, 5-, 13-H), 5.07 (d, *J* = 9.5 Hz, 8a-, 16a-H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz; [D₆]DMSO): δ = 146.73 (2C), 146.54 (2C), 137.57 (2C), 132.79 (2C), 128.96 (4C), 127.94 (2C), 127.65 (2C), 125.17 (2C), 123.58 (2C), 122.76 (4C), 122.51 (2C), 98.58 (2C).

C₃₂H₂₄N₄O₄ (528.2) Ber. C 72.71 H 4.37 N 10.59 Gef. C 72.61 H 4.58 N 10.51

Die Kernresonanz-Daten schließen eine Verknüpfung von zwei Molekülen des Betains **1b** zu einem Ethylen-Betain und ebenso die zu einem Benz-indolizino-isochinolinium-Betain aus, wie sie in der Chinolinium-Reihe zu Erythro- bzw. Xanthoapocyaninen geführt hatte⁶⁾.

Die granatrote Farbe, die in Lösungen zu Braunstichig-gelb aufhellt, könnte durch zwischenmolekulare Kräfte zwischen aggregierten Molekülen zustande kommen.

⁶⁾ *W. König*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 3293 (1922); *F. Kröhnke*, *H. Dickhäuser* und *I. Vogt*, Liebigs Ann. Chem. **644**, 98 (1964).

[48/77]