

PHOTOINDUZIERTE BILDUNG VON 8bH-3,4-DIHYDRO-
 1-(4-METHYLPHENYL)-DIAZIRINO[3,1-a]ISOCHINOLIN

G. Tomaschewski[†], U. Klein und G. Geißler

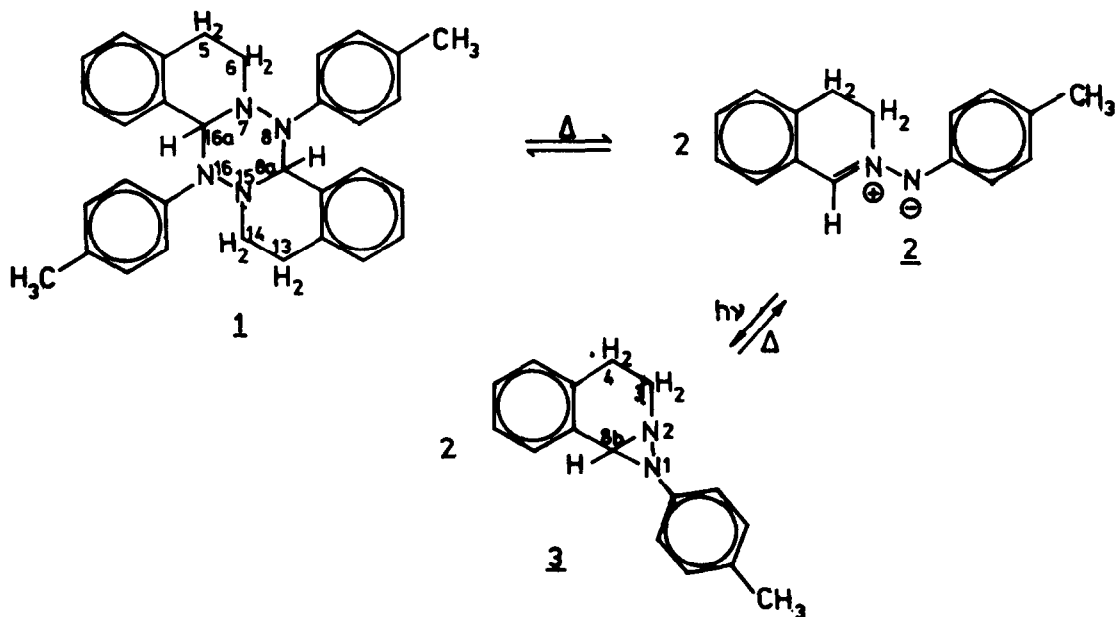
Humboldt-Universität zu Berlin - Sektion Chemie
 Invalidenstr. 42, DDR - 1040 Berlin

Summary: Photolysis of 3,4-Dihydro-isoquinolinium-2-(4-methylphenylimide) **2** gives under valence tautomerism the relevant aryl-substituted condensed diaziridin **3**. The process is thermally reversible.

Die photochemische Ringerweiterung einer Reihe von Azarenium-N-imiden (Azomethinimine) ergibt Diazepine ¹⁾, wobei entsprechende Diaziridine als Zwischenstufen vermutet werden. Dagegen ließen sich für andere Azomethinimine, bei denen der 1,3-Dipol nicht Teil eines aromatischen Systems ist, die photochemisch gebildeten Diaziridine nachweisen und z. T. isolieren. ²⁾

Wir vermuteten, daß die Bildung thermisch relativ stabiler Diaziridine bei der Photolyse nicht-aromatischer Azomethinimine als allgemeines Reaktionsprinzip angesehen werden kann.

Wir bestrahlten eine Lösung des von uns erstmals analog ³⁾ dargestellten 5,6,8a,13,14,16a-Hexahydro-8,16-di-(4-methylphenyl)-s-tetrazino[6,1-a:3,4-a'] diisochinolins **1** (Fp. 182-184,5°C Z. - MS m/e = 472 (0.4%), 236 (100%). - UV.



(C₆H₁₂): 210 nm (58 000), 243 (18 300), 273 (s), 279 (s). - ¹H-NMR. (CDCl₃): δ = 2,26 ppm (s, 2CH₃), 2,91 und 3,81 (m, 4CH₂), 5,6 und 5,76 (2s, 8a-H, 16a-H⁴), 7,06 (m, 16 arom. H)) in Cyclohexan oder Benzen bei 65°C unter N₂ mit Licht der Wellenlängen >365 nm. Dabei wird nur das im vorgelagerten thermischen Gleichgewicht ⁵ gebildete 3,4-Dihydro-isochinolinium-2-(4-methylphenylimid) 2 (λ_{max} 414 nm) angeregt. Nach Beendigung der Photolyse ließ sich durch PSC-Chromatographie ⁶ ein farbloses, später langsam erstarrendes Öl isolieren (Ausb. 80%). Der erhaltenen Substanz kommt die Struktur des 8bH-3,4-Dihydro-1-(4-methylphenyl)-diazirino[3,1-a]isochinolin 3 zu (J₂-Ausscheidung aus saurer KJ-Lösung. - Fp. 52-54°C ⁷). - MS. (Hochauflösung): 236,1311 (M⁺, 100%), C₁₆H₁₆N₂. - UV. (C₆H₁₂): 210 (26 000), 232 (16 900). - ¹H-NMR. (C₆D₆): 2,07 (s, CH₃), 2,0-3,8 (m, 2CH₂), 3,76 (s, 8b-H ⁸), 7,0 (m, arom. H)).

Erhitzt man das Diaziridin längere Zeit in Cyclohexan oder Benzen unter N₂, so kann im Anschluß das dimere Hexahydrotetrazin 1 wieder isoliert werden. Diese thermische Rückreaktion wurde bei den eingangs erwähnten Diaziridinen ebenfalls beobachtet ²). Über den Substituenteneinfluß auf die Photochemie weiterer 3,4-Dihydro-isochinolinium-2-imide bzw. der Dimeren werden wir noch berichten.

Wir danken Herrn Dr. Franke, Institut für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, für die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren.

Literatur und Anmerkungen:

- 1) a) H. FRITZ, R. GLEITER, M. NASTASI, J.L. SCHUPPISER, J. STREITH, Helv. Chim. Acta 61, 2887 (1978). b) T. TSUCHIYA, M. ENKAKU, J. KURITA, H. SAWANISHI, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 534. c) T. TSUCHIYA, J. KURITA, V. SNIECKUS, J. Org. Chem. 42, 1856 (1977)
- 2) a) M. SCHULZ, G. WEST, J. prakt. Chem. 312, 161 (1970). b) G. TOMASCHESKI, G. GEISSLER, J. EPPERLEIN, B. HOFMANN, DDR-WP 119 324 (1975). c) G. TOMASCHESKI, R. SOCHER, in Vorb.
- 3) a) E. SCHMITZ, Chem. Ber. 91, 1495 (1958). b) R. GRASHEY, Habilitationsschrift Univ. München 1965
- 4) Aufspaltung in zwei Singulets durch Konformationsisomerie am zentralen Hexahydrotetrazin, analog der N-(4-Chlorphenyl)-substituierten Verbindung: P. LAUR, Diss. Univ. München 1962
- 5) Für Phenyl-, 4-Chlorphenyl-, 4-Nitrophenyl-substituierte Hexahydrotetrazine dieses Typs bereits beschrieben: a) R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 604 (1963). b) R. HUISGEN, R. GRASHEY, R. KRISCHKE, Liebigs Ann. Chem. 1977, 506
- 6) PSC-Fertigplatten Aluminiumoxid F 254 (Merck), Laufmittel: Benzen
- 7) Das Auftreten eines zweiten Fp.: 169-177°C, nachdem die Schmelze ab etwa 110°C wieder erstarrte, ist auf die thermische Umwandlung 3 → 1 zurückzuführen.
- 8) δ_{C-H} = 3,85 ppm (CDCl₃) für 6-Phenyl-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexanon-2 ^{2a})