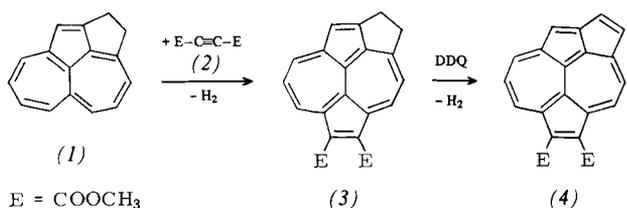


Synthese penta- und hexacyclisch konjugierter Kohlenwasserstoffe durch Cycloadditionsreaktionen^[**]

Von Klaus Hafner, Hans Dieter Diesel und Winfried Richarz^[*]

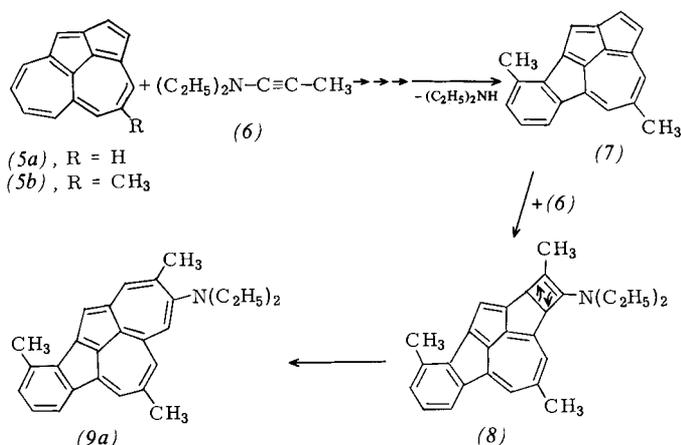
Cycloadditionsreaktionen bi- und tricyclisch konjugierter Kohlenwasserstoffe wie Pentalene, Azulene und Aceheptylene mit elektronenarmen und -reichen Alkinen eröffneten jüngst einen unerwartet einfachen Zugang zu cyclisch konjugierten Systemen^[1]. Bei einer Überprüfung des Anwendungsbereichs und der Grenzen dieses Synthesprinzips erhielten wir u. a. erstmals die penta- und hexacyclischen Polyene (4), (9a) und (10).

In Analogie zu der zum 1,2-Dicyclopenta[*ef,kl*]heptalendicarbonsäuredimethylester^[1c] führenden dipolaren Cycloaddition von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit Aceheptylen reagiert auch dessen in 2,3-Stellung durch eine Ethano-Gruppe überbrücktes Derivat, das 1,2-Dihydropentaleno[6,1,2-*def*]heptalen (1)^[2], mit dem elektronenarmen Alkin (2) unter *peri*-Anellierung eines fünfgliedrigen Rings zu 30% des Dihydropentaleno[6,1,2-*fgh*]aceheptylen-Derivats (3)^[3] (gelbbraune Stäbchen vom Fp=176°C), dessen Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-chinon (DDQ) die erste vollkonjugierte



nichtbenzoide pentacyclische Verbindung mit einem 18 π -Elektronensystem, den Ester (4), in 92proz. Ausbeute als braune Stäbchen vom Fp=164–165°C liefert. Alle Versuche, (4) unmittelbar durch Cycloaddition des von uns synthetisierten Pentaleno[6,1,2-*def*]heptalens (5a)^[2] mit (2) darzustellen, blieben bisher erfolglos.

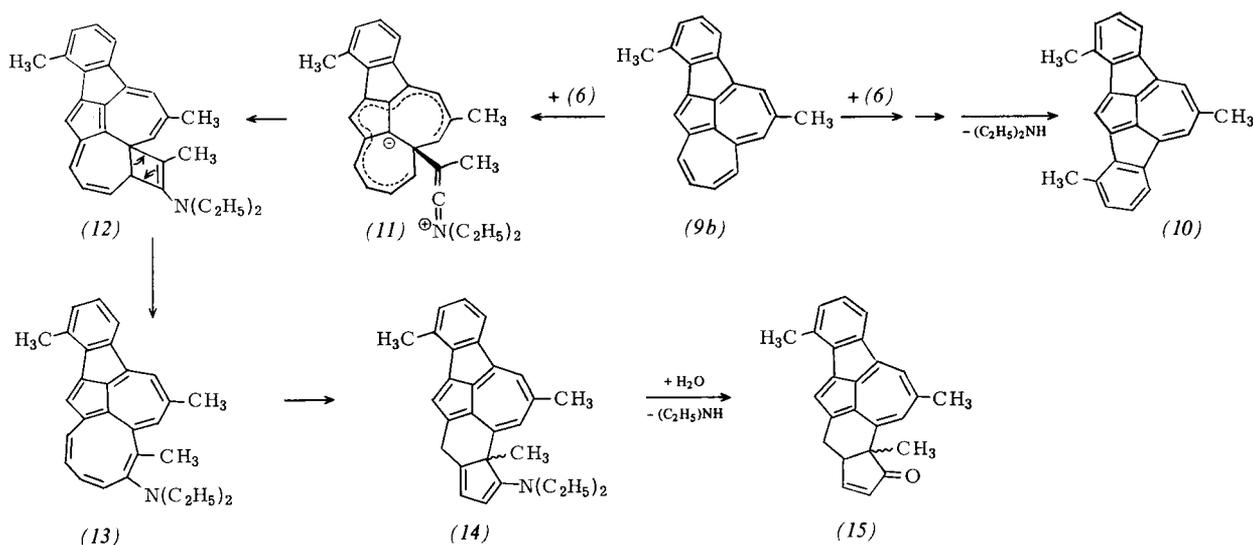
Dagegen läßt sich durch 90 min Umsetzung des Methyl-Derivats (5b)^[4] mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (6) in siedendem Xylol das thermisch stabile pentacyclische 1,2-Benzopentaleno[6,1,2-*def*]heptalen-Derivat (9a) mit 34% Ausbeute (bezogen auf den Umsatz) als braune Nadeln vom Fp=188°C gewinnen. Wie Aceheptylen^[1c] dürfte (5b) mit (6) zunächst



eine dipolare Cycloaddition eingehen. Zwei Valenzisomerisierungen sowie eine Diethylamin-Abspaltung führen zum pentacyclischen Kohlenwasserstoff (7). Dieser vereinigt sich gleich dem Cyclopent[*cd*]azulen^[1b] in einer erneuten formalen [2+2]-Cycloaddition mit einem weiteren mol (6) zu (8), dessen Valenzisomerisierung schließlich (9a) ergibt. Auch bei Umsetzung von (5b) mit einem Unterschuss an (6) konnte (7) nicht isoliert werden. Im Einklang mit quantenchemischen Berechnungen^[5] des in (7) enthaltenen Dicyclopent[*cd,ij*]azulen-Systems zeichnet sich Verbindung (7) offenbar durch eine hohe Reaktivität, vornehmlich an der Doppelbindung des nicht substituierten fünfgliedrigen Rings, gegenüber Cycloadditionspartnern aus.

Wie (5b) – jedoch im Gegensatz zu (9a) – geht auch der Kohlenwasserstoff (9b)^[6] mit (6) eine dipolare Cycloaddition am unsubstituierten siebengliedrigen Ring ein. In einer der Bildung von (7) analogen Reaktionsfolge resultiert dabei das Trimethyl-dibenzo[4,5:7,8]dicyclopent[*cd,ij*]azulen (10) als erstes vollkonjugiertes thermodynamisch stabiles Derivat des bisher noch unbekanntes, vermutlich durch eine hohe Ringspannung ausgezeichneten Dicyclopent[*cd,ij*]azulens als graublau Blättchen vom Fp=224–225°C in <10% Ausbeute.

Neben (10) werden als Hauptprodukte 56% des in organischen Solventien schwerlöslichen Ketons (15) als grüngelbe Nadeln vom Fp=290°C gewonnen. Dies weist auf einen primären Angriff von (6) auf (9b) zum resonanzstabilisierten Di-



[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. H. D. Diesel, Dr. W. Richarz
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

pol (11) hin. Eine folgende Cyclisierung zum Cyclobuten-Derivat (12) und dessen Valenzisomerisierung über das thermisch unbeständige Cyclononaazulen-Derivat (13) zum Enamin (14) sowie dessen Hydrolyse ergeben (15).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (4), (9a), (10) und (15).

Verb.	¹ H-NMR (δ, J) in CDCl ₃	UV, λ _{max} [nm] (logε) in Dioxan
(4)	4.14 (s, 3H, OCH ₃), 4.16 (s, 3H, OCH ₃), 7.19 (dd, J ₁ = 10 Hz, J ₂ = 1.5 Hz; 1H), 7.48 (d, J = 4.5 Hz; 1H), 7.58 (d, J = 4.5 Hz; 1H), 8.00 (d, J = 9.5 Hz; 1H), 8.10 (s, 1H, H ¹), 8.42 (dd, J ₁ = 10 Hz, J ₂ = 1.5 Hz; 2H), 9.61 (d, J = 9.5 Hz; 1H)	231 (4.45), 270 (4.77), 287 (4.69), 323 (4.25), 350 (4.13), 386 (3.87), 401 (3.81), 423 (3.76), 449 (3.64), 493 (3.33), 558 (3.27), 594 (3.52), 661 (2.85), 792 (2.55)
(9a)	1.10 (t, J = 7 Hz; 6H, CH ₂ -CH ₃), 2.34 (s, 3H, CH ₃), 2.47 (d, J = 1 Hz; 3H, CH ₃), 2.87 (s, 3H, CH ₃), 3.05 (q, J = 7 Hz; 4H, CH ₂ -CH ₃), 6.40 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.41 (mc, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 8.00 (mc, 1H)	272 (4.52) sh, 300 (4.72) sh, 312 (4.77) sh, 322 (4.80), 352 (4.42) sh, 390 (4.00) sh, 436 (3.91) sh, 454 (4.00), 516 (3.37), 557 (3.19), 647 (2.00) sh, 709 (2.16), 784 (2.21), 880 (2.00) sh, 1042 (1.18) sh
(10)	2.39 (s, 6H, 7-CH ₃ , 9-CH ₃), 3.03 (s, 3H, 2-CH ₃), 6.72-6.98 (m, 5H), 7.34 (mc, 2H), 7.98 (s, 2H, H ¹ , H ³)	231 (3.79), 245 (3.69) sh, 275 (3.87) sh, 285 (3.99) sh, 309 (4.42), 348 (3.33), 367 (3.27), 388 (3.22), 411 (2.46) sh, 426 (2.45), 464 (1.59), 502 (1.78), 621 (2.25), 833 (1.83), 928 (1.81), 1111 (1.41)
(15)	1.81 (s, 3H, CH ₃), 2.66 (s, 3H, CH ₃), 2.85 (s, 3H, CH ₃), 3.45 (mc, 1H, H ^{6a}), 3.72 (dd, J ₁ = 18.6 Hz, J ₂ = 3.7 Hz; 1H, 7-CH ₂), 3.99 (dd, J ₁ = 18.6 Hz, J ₂ = 4.9 Hz; 1H, 7-CH ₂), 6.13 (dd, J ₁ = 7 Hz, J ₂ = 3 Hz; 1H, H ⁹), 6.42 (dd, J ₁ = 7 Hz, J ₂ = 1 Hz; 1H, H ⁵), 7.12 (mc, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.78 (mc, 1H), 7.94 (s, 1H)	221 (4.36), 283 (4.84), 356 (3.87), 371 (3.83), 380 (3.68) sh, 461 (3.24), 482 (3.33), 504 (3.23) sh, 650 (2.37) sh, 688 (2.39), 752 (2.29) sh, 860 (1.76) sh

Eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 55]

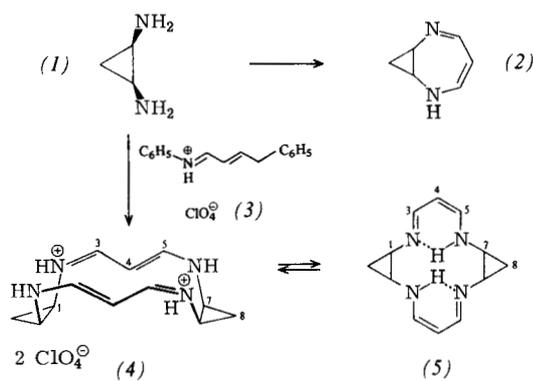
- [1] a) K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 88, 121 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 104 (1976); K. Hafner, M. Suda, *ibid.* 88, 341 (1976) bzw. 15, 314 (1976); b) H. Diehl, K. Hafner, *ibid.* 88, 124 (1976) bzw. 15, 107 (1976); c) K. Hafner, H. Diehl, W. Richarz, *ibid.* 88, 125 (1976) bzw. 15, 106 (1976).
 [2] H. D. Diesel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1978.
 [3] Von allen beschriebenen Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen und Massenspektren erhalten.
 [4] K. Hafner, R. Fleischer, C. Fritz, *Angew. Chem.* 77, 42 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 69 (1965).
 [5] R. Zahradník, J. Michl, J. Pancir, *Tetrahedron* 22, 1355 (1966); B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36, 3418 (1971); H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30, 1127 (1974); R. Gleiter, M. Böhm, persönliche Mitteilung.
 [6] Die Darstellung von (9b) gelang in Analogie zur Synthese des Aceheptylens (K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 28, 153 (1971)) durch Kondensation des entsprechenden Benzocyclopentazulens [1c] mit *N*-Methyl-*N*-[3-(*N*-methylanilino)-2-propenylden]anilinium-perchlorat und anschließende thermische Cyclisierung des zunächst erhaltenen Dienamins in siedendem Chinolin (dunkelbraune Nadeln vom Fp = 163°C); W. Richarz, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1977.

Synthese und stereochemische Konsequenzen der Protonierung eines Bishomo-dihydro-tetraaza[14]annulens; ein neuer makrocyclischer Komplekxligand^[**]

Von Helmut Quast, Josef Stawitz, Karl Peters und Hans Georg von Schnering^[*]

Ungesättigte vierzehngliedrige Heterocyclen mit zwei^[1] oder vier^[2] Stickstoffatomen werden manchmal unerwartet leicht anstelle von Azepinen bzw. Diazepinen ohne Mitwirkung von Übergangsmetallionen als „Template“ gebildet. Derivate der Tetraaza[14]annulene interessieren wegen ihrer Fähigkeit zur Komplexbildung von Übergangsmetallionen^[3]. Bei der Darstellung des Diazahomotropilidens (2) aus *cis*-1,2-Cyclopropandiamin (1)^[4] beobachteten wir die Bildung des Bishomo-dihydro-tetraaza[14]annulens (5). Dieses zeigt eine drastische Strukturänderung bei der Protonierung, wie sie bisher nur bei entsprechenden nichtcyclischen Verbindungen, z. B. der dem Perchlorat (3) zugrundeliegenden Base, bekannt

war^[5]. (5) ist ferner als neuer Komplekxligand und wegen seiner Peripherie von 16 Atomen als potentielle Vorstufe porphinoide Systeme von Interesse^[6].



Aus dem Dihydrochlorid von (1), Malondialdehyddianil-perchlorat (3) und Natriumacetat entsteht in Methanol ein Produkt, aus dessen heißer wäßriger Lösung Natriumperchlorat das farblose Diperchlorat (4) abscheidet. Daraus erhielt man mit Natriummethanolat in Methanol die Base (5), blaßgelbe Nadeln vom Fp = 147–149°C, die erneute Kristallisation bei ca. 155°C (ohne Änderung des IR-Spektrums) und einen zweiten Fp bei 185°C zeigen.

Die Konstitution des Diperchlorats (4) und der freien Base (5) geht aus Elementaranalysen, IR-^[7] und ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1) sowie dem Massenspektrum von (5) hervor. Die verbreiterte NH-Bande von (5) ist unabhängig von der Konzentration. Dieser Befund und die tiefe Lage des NMR-Signals der N-Protonen^[2c, 5] sprechen für intramolekulare Wasserstoff-Brücken.

Die ¹H-NMR-Spektren von (4) und (5) zeigen jeweils nur ein ABX₂-Spektrum der Cyclopropan-Protonen und nur ein AX₂-Spektrum der Methin-Protonen und ordnen damit beiden Verbindungen eine Symmetrie zu, die (wie immer) auch durch rasche dynamische Vorgänge bedingt sein kann. Die geringe Größe der Kopplungskonstanten der Methin-Protonen von (5) beweist die cisoide Konfiguration der Gruppierungen N2—C3—C4—C5—N6 und N10—C11—C12—C13—N14^[5], die aufgrund der intramolekularen Wasserstoff-Brücken zu erwarten ist. Dagegen zeigen die Methin-Protonen von (4) praktisch die gleiche Kopplungskonstante wie bei (3)^[5] und anderen *trans*-konfigurierten Trimethincyaninen^[8]. Damit ist zwar die transoide Konfiguration der entsprechenden Gruppierungen von (4) gesichert, über die anderen Bindungen des vierzehngliedrigen Rings und die relative Anordnung der Cyclopropanringe läßt sich jedoch NMR-spektroskopisch nichts ermitteln.

[*] Prof. Dr. H. Quast^[+], Dr. J. Stawitz
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering^[+]
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von J. Stawitz, Universität Würzburg 1978, entnommen.

[+] Korrespondenzautor.