

erlaubte  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang. In qualitativer Übereinstimmung mit verbesserten HMO-Rechnungen ist die zugehörige Absorptionsbande ( $\lambda_{\max}=419$  nm) gegenüber der des Fulvalens<sup>[11]</sup> geringfügig bathochrom verschoben.

Der Ringschluß des – in der *s-cis*-Konformation zweifellos nicht planaren – (3a) sollte konrotatorisch<sup>[12]</sup> zu (4a) mit *trans*-Geometrie erfolgen. Die in (4a) magnetisch äquivalenten Protonen  $H^1, H^2$  werden im Addukt (9) verschieden; die Vicinalkopplung von 12.7 Hz macht zwar die *trans*-Anordnung wahrscheinlich, läßt jedoch keine zweifelsfreie Entscheidung zu<sup>[13]</sup>.

(4a) addiert Acetylendicarbonsäure-dimethylester ausreichend rasch schon bei 25°C, ohne daß es nennenswert zu (7) isomerisiert. Je nach Reaktionsbedingungen entsteht bevorzugt (9) oder (10)<sup>[14]</sup>. (8), das Produkt der  $[\pi_{10s} + \pi_{2s}]$ -Addition, wird nicht gefunden.

Eingegangen am 14. Dezember 1971 [Z 577]

[1] Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: H. Prinzbach u. H.-J. Herr, Angew. Chem. 84, 117 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 135 (1972).

[2] R. Zahradnik, Angew. Chem. 77, 1097 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1039 (1965). G. Binsch u. E. Heilbronner, Tetrahedron 24, 1215 (1968); S. F. Wilcox jr., J. Amer. Chem. Soc. 91, 2732 (1969).

[3] H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 28, 281 (1971).

[4] W. Grimme, persönliche Mitteilung.

[5] Vgl. die Synthesen linear anellierter Systeme: K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964); D. J. Bertelli, J. Org. Chem. 30, 891 (1965).

[6] W. v. E. Doering in: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959, S. 35.

[7] Die Ausbeute an kristallinem (3a) hängt in starkem Maße von der Dauer der Aufarbeitung ab. Die Gesamtausbeute einschließlich der Folgeprodukte (4a) und (7) beträgt 15%.

[8] T. J. Katz, V. Balogh u. J. Schulman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 734 (1968).

[9] H. Rapoport u. G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1171 (1960); R. H. Wightman, R. J. Wain u. D. H. Lake, Canad. J. Chem. 49, 1360 (1971).

[10] H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 612 (1969), dort weitere Lit.; vgl. B. Pullman u. G. Berthier, C. R. Acad. Sci. Paris 229, 717 (1949).

[11]  $\lambda_{\max}=416$  nm (Pentan,  $\epsilon=260$ ); E. A. Matzner, Dissertation, Yale University 1958; vgl. [6].

[12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[13] L. M. Jackman u. S. Sternhell: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1969, 2. Aufl. S. 280ff.

[14] Die Alternativstrukturen mit  $R=H$  und  $R'=CO_2CH_3$  werden durch die experimentellen Daten nicht ausgeschlossen, dürften aus sterischen Gründen indes weniger wahrscheinlich sein. Eine Röntgenstrukturanalyse ist vorgesehen (Dr. W. Litke).

## Die synchrone Sechs-Elektronen-Cyclisierung von Hexatrien-Systemen als neues Synthesprinzip zur Darstellung von Aromaten und Heteroaromaten<sup>[\*\*]</sup>

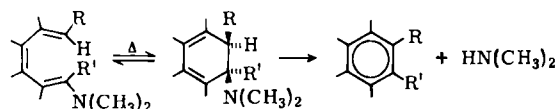
Von Christian Jutz und Rudolf M. Wagner<sup>[\*]</sup>

Die thermische Cyclisierung von Hexatrienen zu Cyclohexadienen verläuft als disrotatorischer Prozeß rever-

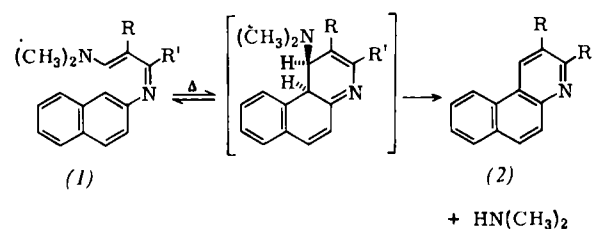
[\*] Prof. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. R. M. Wagner  
Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München, Arcisstraße 21

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

sibel<sup>[11]</sup>. Die irreversible Überführung des Cyclohexadiens in einen sechsgliedrigen Aromaten gelingt in einem anschließenden Eliminierungsschritt, wenn sich im Ausgangs-Hexatrien z. B. eine Dimethylamino-Gruppe, vorzugsweise *trans*, an C-1 und noch ein *cis*-Proton an C-6 befinden.

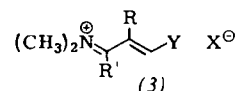


In den Dimethylamino-propenyliden-*N*-arylaminen (1) liegen azaloge Hexatrien-Systeme vor, bei denen eine Doppelbindung Teil eines aromatischen Ringes ist. Beim Erhitzen auf 150–220°C gehen sie unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinoline (2) über.



Die Thermolysetemperatur richtet sich u. a. nach der Lokalisierungsenergie zweier  $\pi$ -Elektronen aus dem Aromatensystem in (1) für die eine Doppelbindung des Hexatriens. So wird verständlich, daß in (1) aus Naphthylaminen der neue Heteroring angular und bei niedrigerer Temperatur als in (1) aus Anilin geknüpft wird. Auch Substituenten in der Methinkette erleichtern die Cyclisierung, während der induktive und mesomere Effekt von Substituenten im Benzolring sich dabei kaum auswirkt.

Aus den Dimethylsulfat-Addukten von  $\beta$ -Dimethylamino-acroleinen (3b), (3d), (3g) und Arylaminen sind die Basen (1) über ihre kristallinen Hydroperchlorate bequem zugänglich<sup>[2]</sup>. Die Umwandlung zu Chinolinen (2) gelingt auch im Eintopfverfahren, wenn äquimolare Mengen Arylamin und (3c) oder (3e) in Pyridin bzw. Chinolin mit einem Äquivalent Natriummethanolat erhitzt werden. In (3h) wird das reaktive Chlor durch Arylamin nucleophil substituiert. Die isolierten  $\beta$ -Dimethylamino-acrylamidine –  $R'$  in (1) =  $N(CH_3)_2$ ,  $R=CN$  – cyclisieren besonders glatt zu den Chinolin-Derivaten (Tabelle 1). Analog er-



(3)	$R'$	$R$	$Y$	$X^\ominus$
a	H	H	$N(CH_3)_2$	$ClO_4$ [3]
b	H	H	$OCH_3$	$CH_3OSO_3$ [2]
c	H	$C_6H_5$	$N(CH_3)_2$	$ClO_4$ [4]
d	H	$C_6H_5$	$OCH_3$	$CH_3OSO_3$
e	H	$NO_2$	$N(CH_3)_2$	$ClO_4$ [6, 7]
f	H	$OCH_3$	$N(CH_3)_2$	$ClO_4$ [5]
g	H	$OCH_3$	$OCH_3$	$CH_3OSO_3$
h	Cl	CN	$N(CH_3)_2$	$ClO_4$

hält man aus dem Azatrimethin (4) und Arylamin schließlich Dimethylamino-chinazoline. Beispielsweise entsteht aus (4) und  $\beta$ -Naphthylamin bei 180–200°C 3-Dimethylaminobenzo[*f*]chinazolin, Fp=136–137°C, in 90-proz. Ausbeute.

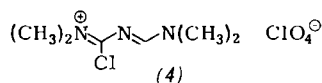


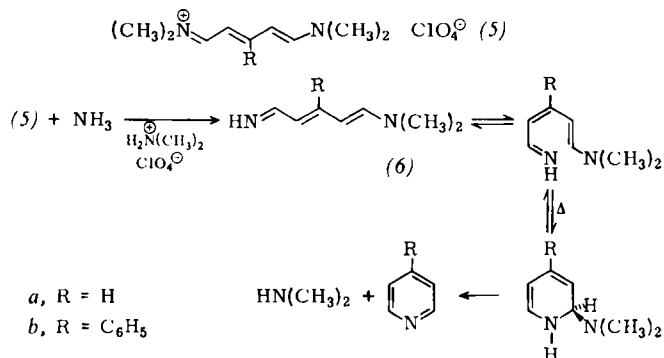
Tabelle 1. Chinoline vom Typ (2) aus Arylaminen und Trimethinen (3).

Arylamin	Trimethin	Cycl.-T. (°C)	Chinolin	Fp (°C)	Ausb. (%)
Anilin	(3d)	180–200	3-Phenyl-	50– 51	68
<i>p</i> -Anisidin	(3d)	180–200	6-Methoxy-3-phenyl-	121–122	65
$\beta$ -Naphthylamin	(3b)	200	Benzo[ <i>f</i> ]-	94	72
$\beta$ -Naphthylamin	(3c) oder (3d)	170	2-Phenyl-benzo[ <i>f</i> ]-	115–116	95 [a]
$\beta$ -Naphthylamin	(3g)	180–200	2-Methoxy-benzo[ <i>f</i> ]-	88– 89	94
$\alpha$ -Naphthylamin	(3b)	210	Benzo[ <i>h</i> ]-	52	50
$\alpha$ -Naphthylamin	(3c) oder (3d)	170	3-Phenyl-benzo[ <i>h</i> ]-	113–114	91 [a]
$\alpha$ -Naphthylamin	(3e)	115	3-Nitro-benzo[ <i>h</i> ]-	166–167	71 [a]
Anilin	(3h)	160	2-Dimethylamino-3-cyan-	81– 82	99
<i>p</i> -Toluidin	(3h)	160	2-Dimethylamino-3-cyan-6-methyl-	111–112	99
<i>p</i> -Anisidin	(3h)	160	2-Dimethylamino-3-cyan-6-methoxy-	119–120	99
<i>p</i> -Chloranilin	(3h)	160	2-Dimethylamino-3-cyan-6-chlor-	115–117	99
<i>p</i> -Nitranilin	(3h)	180–200	2-Dimethylamino-3-cyan-6-nitro-	188–189	99
$\beta$ -Naphthylamin	(3h)	160	3-Dimethylamino-2-cyan-benzo[ <i>f</i> ]-	148–149	99

[a] Eintopfverfahren.

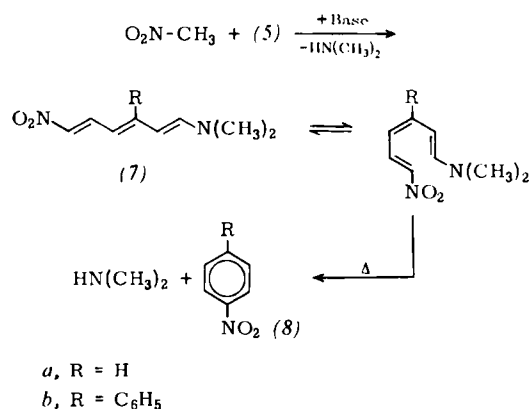
Die Beobachtung, daß 2-Trifluormethyl-benz[*d*]-[1,3]-oxazin-4-on mit Enaminen (mit noch einer freien  $\beta$ -Stellung) unter Abspaltung von sek. Amin 2-Trifluormethyl-chinolin-8-carbonsäuren bildet<sup>[8]</sup>, obwohl hierbei gerade die postulierte Zwischenstufe vom Typ (1) nicht gefaßt werden kann und die Reaktion erstaunlicherweise schon bei –40°C abläuft, veranlaßte uns, die Thermolyse stabiler (1)-Basen zu untersuchen.

Zu den „Aza-hexatrien“-Cyclisierungen mit Eliminierung gehört die langbekannte, thermische Conradt-Limpach-Synthese von Chinolonen aus  $\beta$ -Arylamino-acrylsäureestern<sup>[9]</sup>. Auch die Bildung von Pyridinen aus Penta-methinium-Salzen, z. B. (5), mit Ammoniak (Ammoniumacetat) ist nur im ersten Schritt, der zu einem 1-Aza-6-dimethylamino-hexatrien (6) führt, eine nucleophile Substitution. Da bei der Cyclisierung keine zusätzliche Lokalisierungsenergie benötigt wird, erfolgt diese sehr leicht.



Nach den bisherigen Befunden war zu erwarten, daß auch das unbekannte 1-Dimethylamino-hexatrien sehr leicht unter Eliminierung von Dimethylamin zu Benzol cycli-

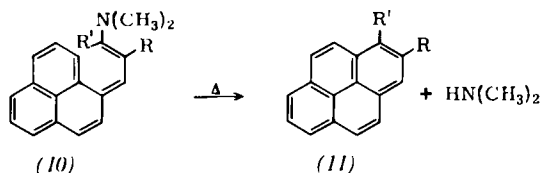
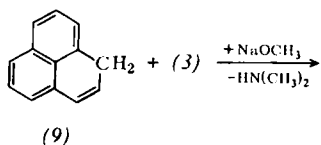
sieren sollte. 6-Substituierte 1-Dimethylamino-hexatriene (7) erhält man aus (5) und Verbindungen mit acider Methylgruppe in Gegenwart einer Base (Triäthylamin oder Natriummethanolat). Bereits bei 60–90°C erfolgt der Ringschluß.



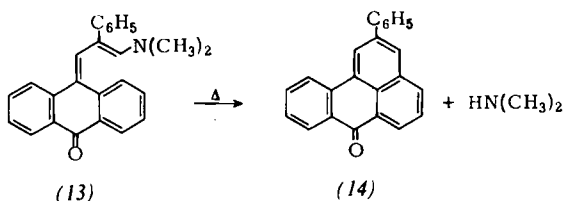
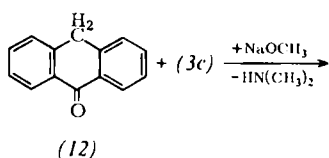
Nitrobenzol (8a) erhält man in 73%, 4-Nitrobiphenyl (8b) vom Fp=111–113°C in 66% Ausbeute. Entsprechend reagieren Acetophenon und 4-Acetylpyridin mit (7b) in Pyridin bei Zugabe eines Äquivalents Natriummethanolat über tiefrote Dimethylamino-heptatrienone bei 70–90°C unter Verblässen der Farbe und Dimethylamin-Abspaltung zu 4-Benzoyl-biphenyl, Fp=100–101°C (96%), bzw. 4-Pyridyl-4'-biphenyl-yl-keton, Fp=153 bis 154°C (95%).

Die Synthese von Pyrenen (11) aus dem aciden Phenalen (9) und Trimethin-perchloraten (3) über die isolierbaren, violettroten Enamine (10)<sup>[7,10]</sup> ist ein Beispiel für die Cyclisierung von 1-Dimethylamino-hexatrienen mit anteiligem Aromatensystem. Erwartungsgemäß liegt hier wieder die Thermolyse-Temperatur höher (120–180°C).

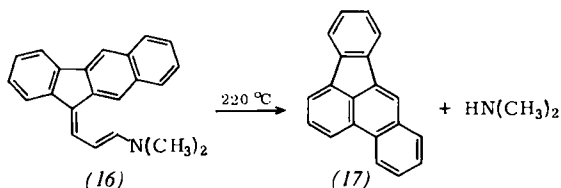
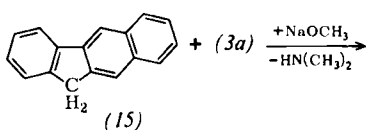
Aber auch andere, leichter zugängliche Ausgangsverbindungen mit acider Methylengruppe am Aromaten erlauben in dieser Weise die Angliederung eines weiteren



Benzolrings, Anthron (12) kondensiert mit (3c) zum orangefarbenen Enaminketon (13), das bei 170–180°C zu 2-Phenyl-benzanthron (14), Fp = 196–197°C (87%), cyclisiert.



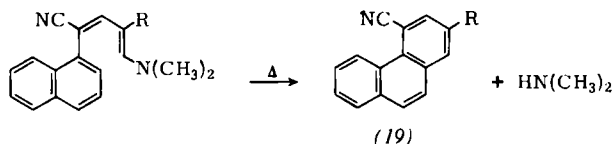
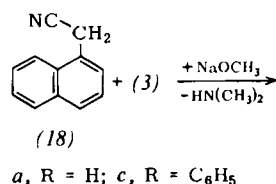
Etwas schwieriger können auch Fluorene (15) über Aminofulvene (16)<sup>[11]</sup> in Fluoranthene (17), z. B. Benzo[b]fluoranthen, Fp = 165–167°C (34%), überführt werden.



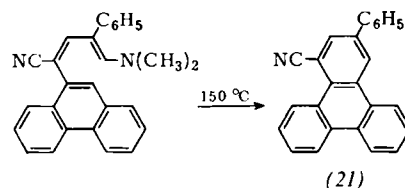
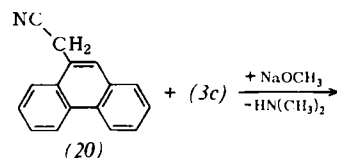
Gezielt substituierte Phenanthrene lassen sich aus Naphthalin-Derivaten bequem aufbauen, z. B. 4-Phenanthronitril (19a), Fp = 106–108°C (91%), oder 2-Phenyl-4-phenanthronitril (19c), Fp 169–171°C (87%), aus 1-Naphthylacetonitril und (3a) bzw. (3c).

Entsprechend gelangt man vom 9-Phenanthrylacetonitril (20) in die Triphenylen-Reihe (21), z. B. aus (20) und (3c) zum 3-Phenyl-1-triphenylen-carbonitril, Fp = 161–163°C (95%).

Indole können in Carbazole umgewandelt werden. Wir erhielten aus 3-Indolyl-acetonitril (22) und (3a), (3c) bzw. (3f) über orangefarbene Enamine bei 160–180°C

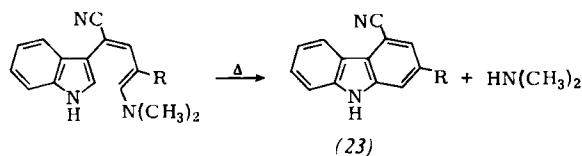
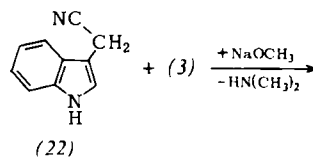


4-Carbazol-carbonitril (23a), Fp = 156–158°C (68%), 2-Phenyl-4-carbazol-carbonitril (23c), Fp = 226–226°C (91%), bzw. 2-Methoxy-4-carbazol-carbonitril (23f), Fp = 142–143°C (72%).



Diese kleine Auswahl an Beispielen zeigt bereits, wie verallgemeinerungsfähig das neue Syntheseprinzip ist.

Eine Erweiterung der electrocyclischen Reaktion mit Eliminierung auf Zehn-Elektronen-Systeme ist die bekannte Ziegler-Hafner-Azulensynthese und die Bildung des Azuleno[5,6,7-*cd*]phenalens<sup>[7, 10]</sup>.



*a*, R = H; *c*, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *f*, R = OCH<sub>3</sub>

#### 6-Methoxy-3-phenylchinolin

Zu einer Lösung des Adduktes (3d) aus 1.26 g Dimethylsulfat und 1.75 g β-Dimethylamino-α-phenylacrolein in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fügt man 1.23 g *p*-Anisidin, verdampft das

Lösungsmittel und löst den gelben Sirup in wenig Wasser. Bei Zugabe von Natriumperchlorat fällt das gelbe Hydroperchlorat; 3,61 g (95%) gelbe Nadeln vom Fp = 180–181°C aus Äthanol. Mit 2N NaOH wird die Base vom Typ (1) freigesetzt und in Benzol aufgenommen. 2,5 g der kristallinen Rohbase (nach Abdestillieren des Benzols) werden im N<sub>2</sub>-Strom langsam auf 200–220°C erhitzt, wobei ab 180°C Dimethylamin entweicht, das acidimetrisch ermittelt wurde. Nach ca. 1 Std. ist die Thermolyse beendet. Man löst den dunklen Rückstand in heißem Benzol und filtriert über eine kurze Säule mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe II, basisch). Aus dem Eluat werden 1,30 g (65%) der sublimierbaren Verbindung vom Typ (2) gewonnen; farblose Nadeln vom Fp = 122–123°C aus n-Hexan. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1,03 (H-2/d), 1,90 (H-4/d), 2,0 (H-8/d), 2,25–2,53 (5 Phenyl-H/m), 2,70 (H-7/dd), 2,94 (H-5/d) 6,10 (3 Methoxy-H/s); J<sub>24</sub> = 2,5 Hz; J<sub>57</sub> = 2,7 Hz; J<sub>78</sub> = 9,5 Hz.

#### 6-Chlor-2-dimethylamino-chinolin-3-carbonitril

Zu einer Lösung von 1,9 g p-Chloranilin in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man 2,15 g des Salzes (3h) und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit natriumperchlorathaltigem Wasser digeriert und das feste Hydroperchlorat abgesaugt; 2,25 g (80%) farblose Nadeln aus Äthanol. Die freigesetzte Base bildet farblose Nadeln vom Fp = 115°C aus Benzol-Hexan. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2,7–3,6 (4 Phenyl-H/m), 4,75 (1 Methin-H/s) 6,9, 7,0, 7,06, 7,3 (12 N—CH<sub>3</sub>-H/s). Die Thermolyse unter Dimethylaminabspaltung erfolgt bereits innerhalb 30 min bei 180°C quantitativ. Aus 0,55 g obiger Base werden 0,46 g (99%) der sublimierbaren Verbindung vom Typ (2) gebildet: blaßgelbe Nadeln vom Fp = 116°C aus Hexan. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2,05 (H-4/s), 2,52–2,75 (3H/m), 6,75 (6 N—CH<sub>3</sub>-H/s), IR (KBr): ν<sub>CN</sub> = 2225 cm<sup>-1</sup>.

#### 4-Pyridyl-4'-biphenyl-yl-keton

Man tropft unter Rühren zur Lösung von 0,6 g 4-Acetylpyridin und 1,64 g (5b) in 25 ml Chinolin 5 mmol einer ca. 2N methanolischen Natriummethanolat-Lösung. Der Ansatz nimmt sofort die intensiv rotviolette Farbe des Dimethylamino-heptatrienons an. Beim Erwärmen auf 90°C verblaßt die Farbe. Nach einstündigem Erhitzen destilliert man das Pyridin im Vakuum ab, digeriert den Rückstand

mit wenig Wasser und saugt das kristalline Keton ab: 1,23 g (95%) farblose Blättchen vom Fp = 153–154°C aus Äthanol. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1,15 (2H/d), 2,18 (H/d); J = 5 Hz (Pyridin-H); 1,95–2,6 (9 Phenyl-H/m).

#### 2-Methoxy-4-carbazol-carbonitril (23f)

Zur Lösung von 1,56 g β-Indolyl-acetonitril und 2,57 g (3f) in 25 ml wasserfreiem Chinolin tropft man 10 mmol einer ca. 2N methanolischen Natriummethanolat-Lösung und erhitzt unter Rühren im N<sub>2</sub>-Strom langsam auf 125°C, nach einer Std. steigert man die Badtemperatur auf 160°C, wobei innerhalb von 3 Std. die stöchiometrische Menge Dimethylamin entweicht. Das Chinolin wird dann weitgehend im Wasserstrahl-Vakuum abdestilliert, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Zusatz von Wasser gelöst und die organische Phase mit verdünnter HCl und Wasser gewaschen. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 1,52 g (72%) (23f), farblose Nadelchen vom Fp = 142–143°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1,87–2,06 (H-5/m), 2,5–2,88 (H-6, H-7, H-8/m), 2,95 (H-3/d), 3,13 (H-1/d); J<sub>13</sub> = 2 Hz; 6,08 (OCH<sub>3</sub>-H/s).

Eingegangen am 29. Dezember 1971 [Z 580]

- [1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 87, 395 (1965); Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [2] H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963); H. Bredereck, F. Effenberger u. D. Zeyfang, Angew. Chem. 77, 219 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965); H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang u. K.-A. Hirsch, Chem. Ber. 101, 4036 (1968).
- [3] S. S. Malhotra u. W. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1960, 3812; Z. Arnold u. A. Holy, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 30, 2125 (1965).
- [4] Z. Arnold, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 26, 3051 (1961).
- [5] Z. Arnold u. F. Šorm, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 23, 452 (1958).
- [6] J. Kučera u. Z. Arnold, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 32, 1704 (1967).
- [7] Ch. Jutz, R. Kirchlechner u. H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).
- [8] W. Steglich, persönliche Mitteilung, unveröffentlicht.
- [9] H. Bredereck, F. Effenberger, H. Botsch u. H. Rehm, Chem. Ber. 98, 1081 (1965).
- [10] Ch. Jutz u. R. Kirchlechner, Angew. Chem. 78, 493 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 (1966).
- [11] Ch. Jutz u. H. Amschler, Chem. Ber. 97, 3331 (1964).