

Inversionsschwelle $\text{Helix} \rightleftharpoons \text{Helix}^*$ ist bei (6) allerdings viel kleiner ($\Delta G_{\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^*} = 9.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$) als bei (5) ($\Delta G_{\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^*} = 17.1 \text{ kcal/mol}$). Dies hat unseres Erachtens vor allem zwei Ursachen: 1. Das Fehlen der *o*-Methylsubstituenten, 2. die Stabilisierung des Übergangszustandes der Inversion durch Konjugation zwischen den einsamen Elektronenpaaren des Schwefels und dem π -System der Benzolringe.

Eingegangen am 13. November 1974 [Z 127a]

CAS-Registry-Nummern:

(6): 260-08-2 / 2-(Chlormethyl)thiophenol: 4521-40-8.

[1] W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, Chem. Commun. 1966, 402; A. P. Downing, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, ibid. 1967, 171; A. P. Downing, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, J. Mason u. S. F. Mason, ibid. 1968, 329; A. P. Downing, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. Chem. Soc. B 1970, 24.

[2] D. J. Brickwood, W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 638.

[3] G. W. Stacy, F. W. Villaescusa u. T. E. Wollner, J. Org. Chem. 30, 4074 (1965).

[4] Wir danken Herrn A. G. Ferrige, Wellcome Research Laboratories, Beckenham, Kent, für dieses Ergebnis.

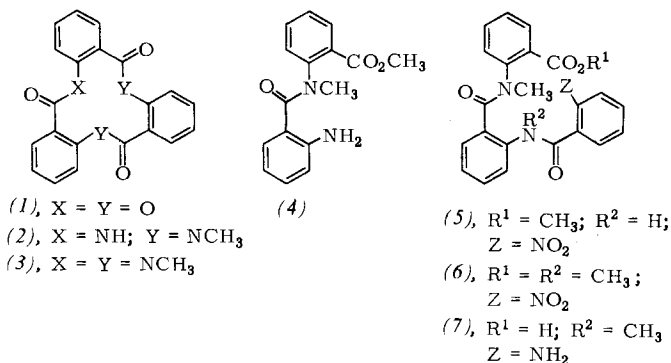
[5] J. I. Kaplan, J. Chem. Phys. 28, 278 (1958); 29, 462 (1958); S. Alexander, ibid. 37, 967 (1962); 38, 1787 (1963); 40, 2741 (1964); C. S. Johnson, ibid. 41, 3277 (1964); Adv. Magn. Resonance 1, 33 (1965); J. Magn. Resonance 1, 98 (1969).

Synthese und Konformationsverhalten von *N,N',N''*-Trimethyltrianthranilid

Von W. David Ollis, Jennifer A. Price, Julia Stephanidou Stephanatou und J. Fraser Stoddart^[*]

Seit über 20 Jahren ist bekannt, daß die Dehydratation von Salicylsäure und Alkylsalicylsäuren zu Derivaten des Di- und Trisalicylids (1) führt^[1]. Dagegen ist bei der Anthranilsäure nur über ein Anhydro-Derivat, das Dianthranilid, berichtet worden^[2]. Wir teilen hier die Synthese von *N,N',N''*-Trimethyltrianthranilid (3) mit und diskutieren sein Konformationsverhalten in Lösung.

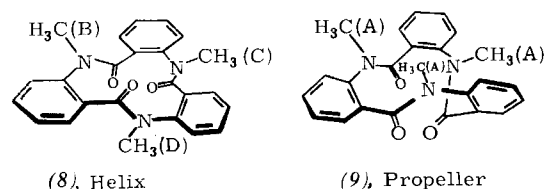
Bei der Behandlung einer Suspension von *N*-Anthraniloyl-*N*-methylantraniilsäuremethylester (4)^[3], $\text{Fp} = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ ($88\text{--}89^\circ\text{C}^{[3]}$) in LiOH-Lösung mit *o*-Nitrobenzoylchlorid in Benzol entstand das *o*-Nitrobenzoyl-Derivat (5) (74%; Nadeln, $\text{Fp} = 182\text{--}184^\circ\text{C}$). Der Methylierung von (5) mit Methyljodid und Natriumhydrid in DMSO zum *N,N'*-Dimethyl-Derivat (6) (87%; $\text{Fp} = 204\text{--}206^\circ\text{C}$) schloß sich die Reduktion der Nitrogruppe mit Titan(III)-chlorid an^[4]. Der Ester wurde mit LiOH verseift; die freie Säure (7) (78%) polymerisiert beim Erhitzen.



[*] Prof. Dr. W. D. Ollis, J. A. Price, J. S. Stephanatou und Dr. J. F. Stoddart
 Department of Chemistry, The University
 Sheffield S3 7HF (England)

Die Cyclisierung durch Behandlung mit Dicyclohexylcarbodiimid in Dichlormethan ergab ein Isomeres X (54%; $\text{Fp} = 182\text{--}184^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{CH}_3(\text{A})} = 6.90$, $\tau_{\text{CH}_3(\text{B})} = 7.29$ in CDCl_3) des *N,N'*-Dimethyltrianthranilids (2). Durch Erhitzen in Äthanol (3 h) lagerte es sich quantitativ in das Isomere Y der Verbindung (2) um ($\text{Fp} = 251\text{--}254^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{CH}_3(\text{A})} = 6.73$, $\tau_{\text{CH}_3(\text{B})} = 6.83$ in CDCl_3). Beide Isomere (X und Y) ließen sich zu *N,N',N''*-Trimethyltrianthranilid (3) ($\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$) methylieren (CH_3J , NaOH, DMSO); die Ausbeute betrug nach Umkristallisation aus Chloroform/Äther/Leichtbenzol ($\text{Kp} = 60\text{--}80^\circ\text{C}$) 57 bzw. 76%.

Ein unmittelbar nach Auflösen der Kristalle in CDCl_3 aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum von (3) zeigte drei gleich intensive Singulets, von denen jedes drei Protonen entspricht, bei $\tau = 6.67$, 6.79 und 6.87. Nach einigen Minuten erschienen ein viertes Singulett bei $\tau = 6.51$. Im Gleichgewicht verhielten sich die Flächen unter den Signalen wie 0.055:0.315:0.315:0.315 ($\text{CH}_3(\text{A})$, $\text{CH}_3(\text{B})$, $\text{CH}_3(\text{C})$ bzw. $\text{CH}_3(\text{D})$).



Nach Betrachtungen an Molekülmodellen und in Analogie zum Konformationsverhalten der Trisalicylide^[5, 6] lassen sich die Spektren von (3) durch die Existenz von zwei nicht-planaren Konformationen erklären, der Helix (H) (8) mit C_1 -Symmetrie und des Propellers (P) (9) mit C_3 -Symmetrie, die *trans*-Amidbindungen zwischen den drei Benzolringen enthalten und durch Torsion um die Ar—N(CH₃)- und Ar—CO-Einfachbindungen ineinander überführt werden können. Bei der gegenseitigen Umwandlung der H- (8) und der P-Konformation (9) und ihrer Enantiomere H* und P* tritt das folgende Gleichgewicht auf: $\text{P} \rightleftharpoons \text{H} \rightleftharpoons \text{H}^* \rightleftharpoons \text{P}^*$.

Man kann daraus ableiten, daß *N,N',N''*-Trimethyltrianthranilid (3) in der Helix-Konformation (8) kristallisiert. In Lösung steht die Konformation (8) mit 5.5% der Propeller-Konformation (9) im Gleichgewicht. Dieser Befund muß mit den Beobachtungen verglichen werden, daß 1. Tri-*o*-thymotid in seinen kristallinen Clathraten in einer Propeller-Konformation vorliegt^[5, 6] und daß 2. in allen bisher untersuchten Trisalicyliden in Lösung die Propeller-Konformation energetisch bevorzugt ist^[5, 6].

Das ¹H-NMR-Spektrum von (3) in Nitrobenzol ist temperaturabhängig; die vier Singulets koaleszieren bei $+215^\circ\text{C}$ zu einem breiten Singulett. Der Vergleich der beobachteten ¹H-NMR-Spektren mit Spektren, die durch Linienformgleichungen^[6] auf der Grundlage eines Vierseitenaustauschprozesses zwischen $\text{CH}_3(\text{A})$, $\text{CH}_3(\text{B})$, $\text{CH}_3(\text{C})$ und $\text{CH}_3(\text{D})$ berechnet worden waren, ergab $\Delta G_{\text{P} \rightarrow \text{H}}^\ddagger = 21.6 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta G_{\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^*}^\ddagger = 24.4 \text{ kcal/mol}$. Die Energiedifferenz von 2.9 kcal/mol zwischen den beiden Konformationen bei $+63^\circ\text{C}$ zeigt, daß der Übergangszustand für die gegenseitige Umwandlung $\text{P} \rightleftharpoons \text{H}$ und derjenige für die Inversion $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^*$ offenbar sehr ähnliche Energieansprüche stellen.

Eingegangen am 13. November 1974 [Z 127b]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 54083-70-4 / (3): 54083-71-5 / (4): 54083-72-6 / (5): 54083-73-7 / (6): 54083-74-8 / (7): 54083-75-9 / *o*-Nitrobenzoylchlorid: 610-14-0.

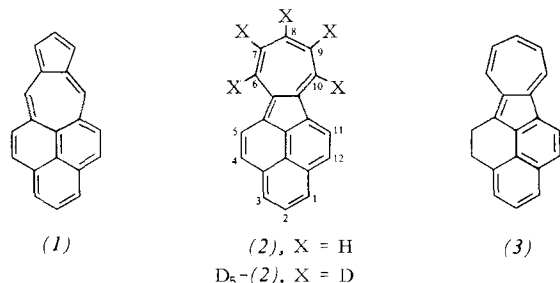
[1] W. Baker, W. D. Ollis u. T. S. Zealley, J. Chem. Soc. 1951, 201; W. Baker, B. Gilbert, W. D. Ollis u. T. S. Zealley, ibid. 1951, 209; W. Baker, J. B. Harborne, A. J. Price u. A. Rutt, ibid. 1954, 2042.

- [2] G. Schroeter u. O. Eisleb, *Liebigs Ann. Chem.* 367, 101 (1909); G. Schroeter, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 52, 2224 (1919).
 [3] D. H. Hey u. D. G. Turpin, *J. Chem. Soc.* 1954, 2471.
 [4] S. A. Newtor, F. J. Stubbs u. C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* 1953, 3384.
 [5] W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1966, 402; A. P. Downing, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, *ibid.* 1967, 171; A. P. Downing, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, J. Mason u. S. F. Mason, *ibid.* 1968, 329.
 [6] A. P. Downing, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. B* 1970, 24.

Synthese und Eigenschaften von Azuleno[1,2,3-*cd*]phenalen^[1]

Von Ichiro Murata, Kazuhiro Nakasuji, Kagetoshi Yamamoto, Tomoo Nakazawa, Yutaka Kayane, Akira Kimura und Osamu Hara^[*]

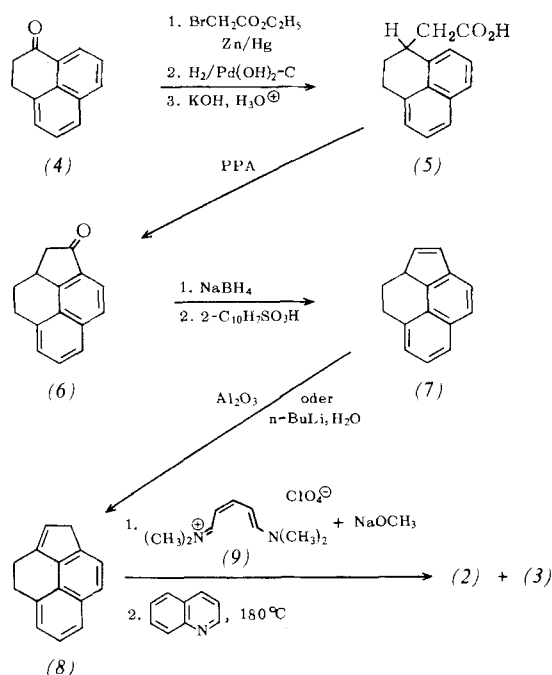
Systeme aus Azulenen und Phenalen, z. B. (1) und (2), interessieren nicht nur wegen ihrer einzigartigen Elektronenstruktur, sondern auch wegen ihrer Verwandtschaft mit Benzo[*a*]pyren, die carcinogene Eigenschaften erwarten läßt. Das beständige, kristalline, moosgrüne Azuleno[5,6,7-*cd*]phenalen (1)^[2] wirkt carcinogen^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von Azuleno[1,2,3-*cd*]phenalen (2).



Wir haben (2) aus 2*H*-8,9-Dihydrocyclopenta[*cd*]phenalen (8) nach der Ziegler-Hafner-Azulensynthese^[4] und der Variante zur Synthese von Dicyclopenta[*ef*, *kl*]heptalen (Azupyren) dargestellt^[5].

Reformatsky-Reaktion von Dihydrophenalenon (4)^[6] mit Äthylbromacetat und anschließende Hydrogenolyse sowie Hydrolyse führten zur Carbonsäure (5)^[7], Fp = 90–91.5°C, die mit Polyphosphorsäure (PPA) das tetracyclische Keton (6)^[7] ergab, Fp = 143–144°C, ν_{C=O} (KBr) = 1695 cm⁻¹, 40% Gesamtausbeute. Das Keton (6) wurde durch Reduktion mit NaBH₄ in 95% Ausbeute in den Alkohol überführt^[7], Fp = 130–131°C, ν_{O—H} (KBr) = 3150 cm⁻¹, der sich mit 2-Naphthalinsulfonsäure zu 9*aH*-8,9-Dihydrocyclopenta[*cd*]phenalen (7)^[7] dehydratisieren ließ; farblose Kristalle, Fp = 93–94°C (n-Hexan); m/e = 192 (M⁺, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–1.7 (m, 1H), 2.4–2.8 (m, 1H), 3.1–3.7 (m, 3H), 6.70 (dd, J = 5.3, 1.7 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 5.3, 2.1 Hz, 1H) und 7.2–7.9 (m, 5H).

Die Verbindung (7) lagerte sich beim Durchlaufen einer Aluminiumoxidsäule oder beim Zusammenbringen mit *n*-Butyllithium in THF und anschließenden Abschrecken mit Wasser quantitativ in den isomeren Kohlenwasserstoff (8)^[7] um, farblose Kristalle, Fp = 101–103°C; m/e = 192 (M⁺, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.8–3.4 (m, 4H), 3.4–3.6 (m, 2H), 6.1–6.3



(m, 1H) und 7.1–7.9 (m, 5H). Bei der Behandlung von (8) (in THF) und Dimethyl(5-dimethylamino-2,4-pentadienyliden)-ammoniumperchlorat (9) mit einem Äquivalent Natriummethanolat in Methanol bei Raumtemperatur entstand ein Fulven, das nicht isoliert wurde. Um das Fulven zu cyclisieren, ersetzten wir das Lösungsmittel durch Chinolin und erhitzen die Lösung 2 h auf 180°C. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃, Benzol/*n*-Hexan). Das gewünschte Azuleno[1,2,3-*cd*]phenalen (2) konnte als grüne Zone von der Säule eluiert werden; es bildet beständige, dunkelrote, metallglänzende Plättchen (62% Ausbeute; Fp = 183–184°C (Benzol)), die sich mit grüner Farbe lösen. Als Nebenprodukt (6%) wurde 4,5-Dihydroazuleno[1,2,3-*cd*]phenalen (3)^[8] isoliert (grüne Plättchen, Fp = 158.0–159.5°C (n-Hexan)).

Das ungewöhnliche Elektronenspektrum von (2) steht im Einklang mit quantenmechanischen Berechnungen von Zahradnik^[10]. Im Gegensatz zu (1), dessen langwelliges Absorptionsmaximum bei 739 nm (log ε = 3.26) liegt^[2, 11], hat (2) sein langwelliges Absorptionsmaximum bei 1010 nm; λ_{max} (Cyclohexan) = 1010 nm (log ε = 1.99), 855 (2.49), 760 (2.52), 694 (2.34), 624 (Schulter, 2.03), 477 (4.69), 471 (4.34), 465 (4.11), 452 (Schulter, 4.21), 447 (4.35), 425 (Schulter, 3.87), 421 (3.90), 390 (3.85), 386 (3.37), 351 (4.85), 284.5 (3.96), 261.5 (4.21), 255.5 (4.16), 249.5 (4.12), 244 (4.12) und 226 (4.21). Das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) enthielt ein schwach aufgespaltenes Dublett bei δ = 9.14 (J = 9.5 Hz, H-6,10), ein AB-Quartett bei 8.36 (J = 9.0 Hz, H-5,11 oder H-4,12) und 7.85 (J = 9.0 Hz, H-4,12 oder H-5,11), ein Triplet bei 7.50 (J = 9.5 Hz, H-7,9) und ein Multiplett bei 7.8–8.1 (H-1,2,3,8). Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) konnte durch Vergleich mit dem Spektrum von D₅-(2) vollständig zugeordnet werden. D₅-(2) erhielten wir unter Verwendung von D₅-Pyridin als Ausgangsmaterial für (9). Demnach geben H-1,3 und H-2 ein A₂B-System bei δ = 7.99 bzw. 7.88, J_{1,2} = J_{2,3} = 7.8 Hz.

Die Struktur von (2) wurde durch diese spektralen Daten in Verbindung mit dem Massenspektrum (m/e = 252 (M⁺, 100%)) sowie der Elementaranalyse gesichert^[7]. Die bemerkenswert leichte Dehydrierung während der Darstellung von (2) ist als Zeichen für dessen thermodynamische Stabilität zu werten. Die diamagnetische Suszeptibilität beträgt χ_M/χ_M (Benzol) = 2.7^[12] (gemessen mit einer Cahn-Apparatur). Alle

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. K. Nakasuji, Dr. K. Yamamoto, Dr. T. Nakazawa, Y. Kayane, A. Kimura und O. Hara
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
 Toyonaka, Osaka 560 (Japan)