

Arbeitsvorschrift

4a, b: Zu einer Lösung von 2.78 g (10 mmol) **1** und 20 mmol **2a, b** in 30 mL Tetrahydrofuran werden 2.5 g getrocknetes und gepulvertes KOH gegeben. Nach der exothermen Reaktion wird noch 24 h gerührt. Zum quantitativen Umsatz (^{31}P -NMR-Kontrolle) wird die Lösung mit 1–1.5 mL DBU versetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 50 mL *n*-Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Silicagel (Laufmittel **4a**: *n*-Hexan, **4b**: Essigsäureethylester) gereinigt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird aus Acetonitril/Toluol (2:1) umkristallisiert. **4a**: Fp = 103, **4b**: Fp = 108°C. Ausbeute **4a**: 1.02 g, **4b**: 0.5 g. **5:** 2.78 g (10 mmol) **1** werden in 30 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung werden 2.5 g getrocknetes und gepulvertes KOH gegeben. Nach 3 d Rühren bei 25°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL *n*-Pentan aufgenommen und von den unlöslichen Salzen abgetrennt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der feste Rückstand aus Acetonitril/Toluol (2:1) umkristallisiert. Fp = 80°C. Ausbeute: 1.85 g.

Eingegangen am 25. Juli,
ergänzt am 28. August 1984 [Z 938, 971]

- [1] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.
[2] R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4109.
[3] Ausgewählte NMR-Parameter: ^{31}P -NMR (32.2 MHz, 85proz. H_3PO_4 ext.): **3a**: (C_6D_6) δ = -24.6 (dd, $J(\text{PH})$ = 234.3, $J(\text{PCH})$ = 13.8 Hz); **3b**: (C_6D_6) δ = -16.9 (dd, $J(\text{PH})$ = 240.6, $J(\text{PCH})$ = 15.2 Hz); **4a**: (C_6D_6) δ = 250.2 (d, $J(\text{PCH})$ = 21.9 Hz); **4b**: (CDCl_3) δ = 262.4 (d, $J(\text{PCH})$ = 23.9 Hz), **5**: (C_6D_6) δ = 288.6. - ^1H -NMR (90 MHz, TMS int.): **4a**: (CDCl_3) δ = 7.45 (d, $J(\text{PCH})$ = 21.9 Hz, 1H, P=CH); **4b**: (CDCl_3) δ = 1.32 (s, 9H, CH_3), 1.52 (s, 18H, CH_3), 7.40 (d, $J(\text{PCH})$ = 23.9 Hz, 1H, P=CH), 7.46 (s, breit, 2H, Ph); **5**: (C_6D_6) δ = 1.32 (s, 9H, CH_3), 1.58 (s, 18H, CH_3), 6.77 (dd, $J(\text{PCH})$ = -28.0, $J(\text{HCH})$ = 4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.05 (dd, $J(\text{PCH})$ = 32.8, $J(\text{HCH})$ = 4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.58 (s, breit, 2H, Ph); - ^{13}C [^1H]-NMR (CDCl_3 , 20.0 MHz, TMS int.): **4a**: δ = 161.1 (d, $J(\text{P}=\text{C})$ = 40.97 Hz); **4b**: δ = 31.3 (s, $p\text{CH}_3$), 33.8 (d, $J(\text{PCCCC})$ = 7.3 Hz, $o\text{CH}_3$), 35.0 (s, $p\text{CCH}_3$), 38.1 (s, $o\text{CCH}_3$), 121.9 (d, $J(\text{PCCC})$ = 1.3 Hz, C-3-Ph), 137.3 (d, $J(\text{PC})$ = 56.6 Hz, C-1-Ph), 147.6 (d, $J(\text{P}=\text{C})$ = 49.7 Hz), 150.6 (s, C-4-Ph), 154.1 (d, $J(\text{PCC})$ = 2.3 Hz, C-2-Ph); **5**: δ = 31.5 (s, $p\text{CH}_3$), 33.9 (d, $J(\text{PCCCC})$ = 7.4 Hz, $o\text{CH}_3$), 34.9 (s, $p\text{CCH}_3$), 38.2 (s, $o\text{CCH}_3$), 121.6 (d, $J(\text{PCCC})$ = 1.2 Hz, C-3-Ph), 141.2 (d, $J(\text{PC})$ = 58.9 Hz, C-1-Ph), 149.4 (s, C-4-Ph), 153.2 (d, $J(\text{PCC})$ = 1.8 Hz, C-2-Ph), 155.8 (d, $J(\text{P}=\text{C})$ = 38.9 Hz).
[4] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75.
[5] Röntgen-Strukturdaten von **6**: P_2 , a = 1099.2(2), b = 961.0(2), c = 1613.7(3) pm, β = 99.65(1)°, V = 1680.5(6) · 10⁶ pm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.20 g/cm³, Z = 2; direkte Methoden (SHELXTL), 4149 Reflexe, R = 0.045 (R_w = 0.036). Geometrie: Die Umgebung des P-Atoms ist im Rahmen der Meßgenauigkeit planar. Winkel [°]: PFeC(ax) 177.6(2), FeP=C 126.5(2), PFeC(aq) 88–92. Abstände [pm]: PFe 226.3(1), P=C 167.0(4). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51027, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *Organometallics* 1984, 1132.
[7] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7751.

Oligocyclische Hetarene mit chinoider Struktur; Synthese durch sequenzielle cyclisierende Kondensation**

Von Richard P. Kreher* und Jürgen Pfister

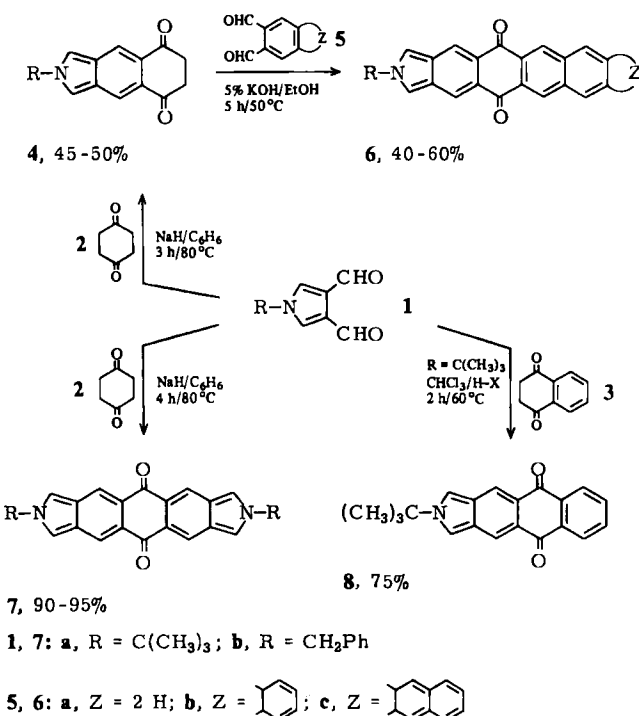
Anellierte 2*H*-Isoindole^[1] stellen aufgrund der *o*-chinoiden Struktur besondere Anforderungen an die Synthese. Zur rationellen Herstellung von oligocyclischen Hetarenen

[*] Prof. Dr. R. P. Kreher, Dipl.-Chem. J. Pfister
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[**] Struktur und Reaktivität von isoanellierten heterocyclischen Systemen mit 4*n* π - und (4*n* + 2) π -Elektronen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 10. Mitteilung: R. Kreher, K. Mildemberger, *Chem.-Ztg.*, im Druck.

6, 7 und 8 werden einfach durchführbare und mehrfach anwendbare Syntheseschritte benötigt. Die cyclisierende Kondensation^[2] von hetero- und carbocyclischen Dicarbaldehyden **1** bzw. **5** mit 1,2-difunktionellen CH-aciden Dicarboxyl-Verbindungen **2, 3** oder **4** erfüllt nach unseren Ergebnissen diese Voraussetzungen.

Für die 1-Alkyl-1*H*-pyrrol-3,4-dicarbaldehyde **1** wurde ein allgemeines Herstellungsverfahren aus den bequem zugänglichen *N*-Alkyl-*N*-formylglycinen entwickelt^[3–5].



1a und **1b** sind mit 1,4-Cyclohexandion **2** kondensierbar^[6], wenn man Natriumhydrid in wasserfreiem Benzol zur Deprotonierung und Induzierung der zweifachen Wasserabspaltung verwendet. Bei äquimolarem Umsatz lassen sich die primären Kondensationsprodukte **4** isolieren, die nach den spektroskopischen Befunden in der Carbonylform [$\nu(\text{CO})$ = 1680 cm⁻¹] vorliegen; in Trifluoressigsäure bildet sich die tautomere Hydroxyform.

Die Tricyclen **4** sind aufgrund der Carbonylstruktur ideale Komponenten zum Aufbau oligocyclischer (4*n* + 2) π -Systeme mit *o*- und *p*-chinoider Struktur. Durch Kondensation mit **1** werden erstmals 2*H*-Isoindole **7** zugänglich, die über Carbonylgruppen in 5,6-Stellung [$\nu(\text{CO})$ = 1660 cm⁻¹] verknüpft sind; diese symmetrischen pentacyclischen Hetarene sind präparativ einstufig unmittelbar aus den Edukten **1** und **2** im Molverhältnis 2:1 erhältlich. Die alternative Kondensation von **4** mit den carbocyclischen 1,2-Dicarbaldehyden **5a–c** eröffnet einen Zugang zu den oligocyclischen Hetarenen **6a–c** [$\nu(\text{CO})$ = 1670 cm⁻¹]. Diese topologisch interessanten *N*-Heterocyclen wären mit den bisher üblichen Verfahren^[1] nur umständlich und aufwendig zu synthetisieren.

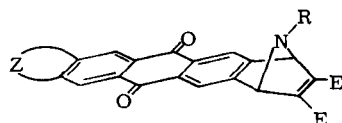
Anstelle von **2** kann 1,4-Naphthalindiol eingesetzt werden, das in der Carbonylform **3** als 1,2-difunktionelle CH-acide Komponente reagiert. Durch cyclisierende Kondensation mit **1a** ist das tetracyclische Hetaren **8** [$\nu(\text{CO})$ = 1650 und 1660 cm⁻¹] rationell zugänglich^[7].

Die ockerfarbenen bis roten oligocyclischen Hetarene **6a–c** [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$ = 415–525 nm] und **8** [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$ = 465 nm] sind in Trifluoressigsäure und

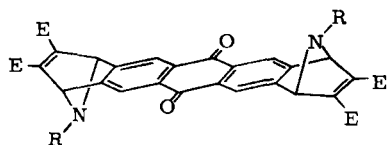
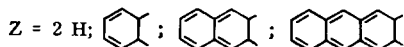
konzentrierter Schwefelsäure löslich; die Farbe dieser Lösungen ist unterschiedlich (grün bis violett) und wird vermutlich durch Solvatation und Assoziation bedingt. Die extrem hohen Schmelzpunkte für **6** ($F_p > 350^\circ\text{C}$), **7** ($F_p > 350^\circ\text{C}$) und **8** ($F_p = 264\text{--}265^\circ\text{C}$) belegen die beträchtliche thermische Stabilität und weisen auf eine Assoziation im festen Zustand hin. Die IR-Banden für die Carbonylgruppen [$\nu(\text{CO}) = 1650\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$] unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der strukturell ähnlichen Acenchinone^[8] [$\nu(\text{CO}) = 1670\text{--}1675\text{ cm}^{-1}$].

In den ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) sind die chemischen Verschiebungen für 1-H und 3-H ($\delta = 7.58\text{--}7.66$) in Nachbarsstellung zum Stickstoff vom Anellierungsgrad abhängig; der entschirmende Einfluß des Acen-Systems bewirkt eine Tieffeldverschiebung. Nach den ^1H -NMR-Spektren in Trifluoressigsäure werden **6** und **8** ausschließlich in Nachbarsstellung zum Stickstoff protoniert; für eine Protonierung der Carbonylgruppen gibt es keine Hinweise. Die vinyloge Säureamidstruktur hat demnach keinen Einfluß auf die Reaktivität der oligocyclischen Hetarene **6** und **8**. Für die pentacyclischen Benzo[1,2-*f*;4,5-*f'*]diisindole **7** ist eine Protonierung der beiden terminalen Pyrrolringe nachweisbar.

Trotz der mehrfachen Anellierung bleiben die Standardeigenschaften von 2*H*-Isoindolen^[1] erhalten: **6** und **8** reagieren mit Acetylendicarbonsäuredimethylester bei Raumtemperatur; durch Cycloaddition in 1,3-Stellung entstehen kristalline 1:1-Addukte **9**. Aus **7** bilden sich durch zweifache Cycloaddition 1:2-Addukte mit *syn*- und *anti*-Konfiguration **10**.



9, E = COOCH_3



anti - **10**, E = COOCH_3

Die Reaktivität und Regioselektivität gegenüber Dienophilen wird demnach durch die lineare Anellierung nicht umgepolt; regiospezifische Reaktionen der *peri*-Stellungen sind – sogar im heptacyclischen Hetaren **6c** – nicht nachweisbar. In dieser Hinsicht bestehen deutliche Unterschiede zu den π -isoelektronischen Acenen^[9].

Die oligocyclischen Hetarene^[10] **6**, **7** und **8** interessieren uns als farbige Redoxsysteme und als Vorstufen für die Reduktion zu 2*H*-Aceno[2,3-*f*]isindolen.

Eingegangen am 5. Juli,
in veränderter Fassung am 21. August 1984 [Z 914]

[1] Übersicht: a) R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in D. Barton, W. D. Ollis, P. G. Sammes: *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 477; b) R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* 29 (1981) 341.

[2] Die cyclisierende Kondensation von 1*H*-Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden mit

1,3-difunktionellen CH-aciden Verbindungen ist ein vorteilhaftes Syntheseprinzip zur Anellierung von siebengliedrigen Carbocyclen und Heterocyclen; R. Kreher, H. Hennige, H. Möller, *Allg. Prakt. Chem.* 23 (1972) 82; R. Kreher, G. Vogt, *Angew. Chem.* 82 (1970) 958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 955; R. Kreher, G. Vogt, M.-L. Schultz, *ibid.* 87 (1975) 840 bzw. 14 (1975) 821; R. Kreher, H. Möller, P. H. Wagner, *ibid.* 88 (1976) 419 bzw. 15 (1976) 382.

[3] J. Pfister, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1982; Teil der Dissertation, Universität Dortmund. – *N*-Alkyl-*N*-formylglycine werden mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid umgesetzt. Der Cyclisierung zum 1,3-Oxazolio-5-oxid^[4] folgen die 1,3-dipolare Cycloaddition mit dem aktivierten Alkin und die CO_2 -Abspaltung. Die 1-Alkyl-1*H*-pyrrol-3,4-dicarbonsäuredimethylester werden mit LiAlH_4 reduziert; die dabei erhaltenen Hydroxymethyl-Verbindungen werden mit Bariummanganat [5] chemoselektiv oxidiert.

[4] Übersicht: C. G. Newton, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* 38 (1982) 2965.

[5] H. Firouzabadi, E. Ghaderi, *Tetrahedron Lett.* 1978, 839.

[6] a) Cyclisierung von 2,3-Naphthalindicarbaldehyd **5b** mit 1,4-Cyclohexandion **2**: W. Ried, F. Anthöfer, *Angew. Chem.* 66 (1954) 604; *ibid.* 65 (1953) 601. b) Cyclisierung von substituierten 3,4-Furan- und 3,4-Thiophendicarbaldehyden: L. Lepage, Y. Lepage, *Synthesis* 1982, 882.

[7] Das Syntheseprinzip der cyclisierenden Kondensation ist flexibel: 1*H*-Pyrrol-3,4- und 2*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dicarbaldehyde sind als heterocyclische Dicarbaldehyde ebenso cyclisierungsfähig wie Acetondicarbonsäuredialkylester als 1,3-difunktionelle Carbonyl-Verbindungen [3].

[8] A. Verine, Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 1154.

[9] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3163, 3173, zit. Lit.

[10] Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse sowie ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren eindeutig charakterisiert.

Struktur- und Lösungsmittelabhängigkeiten bei der Komplexbildung lipophiler Substrate in einem wasserlöslichen Azacyclophan**

Von Hans-Jörg Schneider*, Klaus Philippi und Jürg Pöhlmann

Makrocyclische Wirtmoleküle mit Hohlräumen geeigneter Abmessungen können in wäßrigen Lösungen lipophile Substrate selektiv binden^[1]. Der Einschluß von Substraten läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen^[2]; mit dieser Methode gelingt es auch, kleine Bindungskonstanten und Komplexierungsenergien zu bestimmen, die fluoreszenzspektroskopisch nicht mehr ermittelt werden können^[3].

Der Vergleich der Komplexierungsenergien von Substraten unterschiedlicher Größe und Polarität vermittelt wichtige Hinweise auf die dominierenden nicht-kovalenten Wechselwirkungen, z. B. in biologischen Systemen. Der kaum untersuchte Einfluß von Solvens- und Salzeffekten ist nicht nur für die Mechanismen der Komplexbildung von Bedeutung, sondern auch für analytische und katalytische Anwendungen solcher Wirtverbindungen^[4].

Wir haben das Azacyclophan **1** nach den Stetter-Cyclisierungsmethoden^[2a,5,9] hergestellt. Im Unterschied zu den von Koga et al.^[2a,b] verwendeten analogen Wirtverbindungen ist **1** durch die Permethylierung auch in neutralen wäßrigen Lösungen einsetzbar; es hat gerade genügend Methylengruppen, um Naphthalinderivate bei einer durchgehenden *anti*-Konformation der Kette aufzunehmen. Die bei der Komplexbildung von Naphthalin **6** beobachteten Verschiebungen der ^1H -NMR-Resonanzen von H1 und H2

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dr. K. Philippi, cand. chem. J. Pöhlmann
FR Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

[**] Wirt-Gast-Chemie, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: H.-J. Schneider, K. Philippi, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3056.