

## 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 (<sup>31</sup>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 Röhren 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.

Ein 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: <sup>31</sup>P-NMR (32.2 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): **3a**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = -24.6 (dd, J(PH)=234.3, J(PCH)=13.8 Hz); **3b**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = -16.9 (dd, J(PH)=240.6, J(PCH)=15.2 Hz); **4a**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 250.2 (d, J(PCH)=21.9 Hz); **4b**: (CDCl<sub>3</sub>) δ = 262.4 (d, J(PCH)=23.9 Hz), **5**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 288.6. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, TMS int.): **4a**: (CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.45 (d, J(PCH)=21.9 Hz, 1H, P=CH); **4b**: (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.32 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 7.40 (d, J(PCH)=23.9 Hz, 1H, P=CH), 7.46 (s, breit, 2H, Ph); **5**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 1.32 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 6.77 (dd, J(PCH)= -28.0, J(HCH)=4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.05 (dd, J(PCH)=32.8, J(HCH)=4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.58 (s, breit, 2H, Ph); - <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.0 MHz, TMS int.): **4a**: δ = 161.1 (d, J(P=C)=40.97 Hz); **4b**: δ = 31.3 (s, pCH<sub>3</sub>), 33.8 (d, J(PCCCC)=7.3 Hz, oCH<sub>3</sub>), 35.0 (s, pCCH<sub>3</sub>), 38.1 (s, oCCH<sub>3</sub>), 121.9 (d, J(PCCC)=1.3 Hz, C-3-Ph), 137.3 (d, J(PC)=56.6 Hz, C-1-Ph), 147.6 (d, J(P=C)=49.7 Hz), 150.6 (s, C-4-Ph), 154.1 (d, J(PCC)=2.3 Hz, C-2-Ph); **5**: δ = 31.5 (s, pCH<sub>3</sub>), 33.9 (d, J(PCCCC)=7.4 Hz, oCH<sub>3</sub>), 34.9 (s, pCCH<sub>3</sub>), 38.2 (s, oCCH<sub>3</sub>), 121.6 (d, J(PCCC)=1.2 Hz, C-3-Ph), 141.2 (d, J(PC)=58.9 Hz, C-1-Ph), 149.4 (s, C-4-Ph), 153.2 (d, J(PCC)=1.8 Hz, C-2-Ph), 155.8 (d, J(P=C)=38.9 Hz).
- [4] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75.
- [5] Röntgen-Strukturdaten von **6**: P2<sub>1</sub>, *a*=1099.2(2), *b*=961.0(2), *c*=1613.7(3) pm, β=99.65(1)°, V=1680.5(6)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub>=1.20 g/cm<sup>3</sup>, Z=2; direkte Methoden (SHELXTL), 4149 Reflexe, R=0.045 (R<sub>w</sub>=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(äq) 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

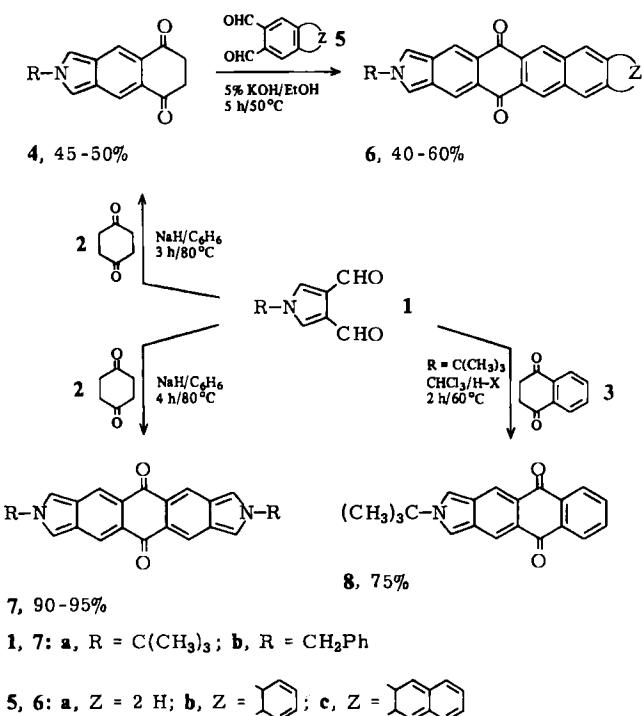
Anellierte 2*H*-Isoindole<sup>[1]</sup> stellen aufgrund der *o*-chinoiden Struktur besondere Anforderungen an die Synthese. Zur rationellen Herstellung von oligocyclischen Hetarenen

[\*] Prof. Dr. R. P. Kreher, Dipl.-Chem. J. Pfister  
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität  
Postfach 50 05 00, D-4600 Dortmund 50

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

**6, 7** und **8** werden einfach durchführbare und mehrfach anwendbare Syntheseschritte benötigt. Die cyclisierende Kondensation<sup>[2]</sup> von hetero- und carbocyclischen Dicarb-aldehyden **1** bzw. **5** mit 1,2-difunktionellen CH-aciden Di-carbonyl-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<sup>[3–5]</sup>.



**1a** und **1b** sind mit 1,4-Cyclohexandion **2** kondensierbar<sup>[6]</sup>, 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 [ $\nu(\text{CO}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$ ] vorliegen; in Trifluoressigsäure bildet sich die tautomere Hydroxyform.

Die Tricyclen **4** sind aufgrund der Carbonylstruktur ideale Komponenten zum Aufbau oligocyclischer (4n+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 [ $\nu(\text{CO}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$ ] 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** [ $\nu(\text{CO}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$ ]. Diese topologisch interessanten *N*-Heterocyclen wären mit den bisher üblichen Verfahren<sup>[1]</sup> nur umständlich und aufwendig zu synthetisieren.

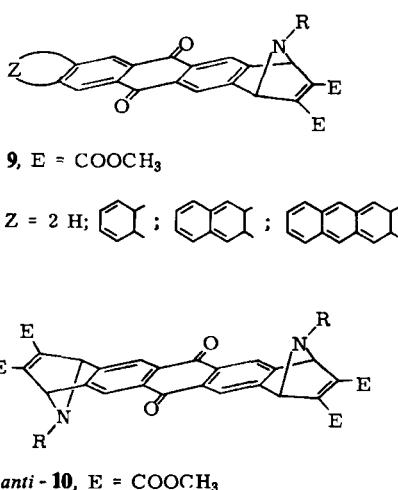
Anstelle von **2** kann 1,4-Naphthalindiol eingesetzt werden, das in der Carbonylform **3** als 1,2-difunktionelle CH-acide Komponente reagiert. Durch cyclisierende Kondensation mit **1a** ist das tetracyclische Hetaren **8** [ $\nu(\text{CO}) = 1650$  und  $1660 \text{ cm}^{-1}$ ] rationell zugänglich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

Die ockerfarbenen bis roten oligocyclischen Hetarene **6a–c** [ $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 415\text{--}525 \text{ nm}$ ] und **8** [ $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 465 \text{ nm}$ ] 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 Acenchinonen<sup>[8]</sup> [ $\nu(\text{CO}) = 1670\text{--}1675 \text{ cm}^{-1}$ ].

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) sind die chemischen Verschiebungen für 1-H und 3-H ( $\delta = 7.58\text{--}7.66$ ) in Nachbarstellung zum Stickstoff vom Anellierungsgrad abhängig; der entschirmende Einfluß des Acen-Systems bewirkt eine Tieffeldverschiebung. Nach den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Trifluoressigsäure werden **6** und **8** ausschließlich in Nachbarstellung 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']diisoindole **7** ist eine Protonierung der beiden terminalen Pyrrolringe nachweisbar.

Trotz der mehrfachen Anellierung bleiben die Standard-eigenschaften von 2*H*-Isoindolen<sup>[11]</sup> 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**.



Die Reaktivität und Regioselektivität gegenüber Di-enophilen 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  $\pi$ -isoelektronischen Acenen<sup>[9]</sup>.

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

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<sup>[4]</sup> folgen die 1,3-dipolare Cycloaddition mit dem aktivierten Alkin und die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung. Die 1-Alkyl-1*H*-pyrrol-3,4-dicarbonsäuredimethylester werden mit LiAlH<sub>4</sub> 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. Anthofer, *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*-Pyrazol-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  $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren eindeutig charakterisiert.

## Struktur- und Lösungsmittelabhängigkeiten bei der Komplexierung lipphiler Substrate in einem wasserlöslichen Azacyclophan\*\*

Von Hans-Jörg Schneider\*, Klaus Philippi und Jürgen Pöhlmann

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

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 Komplexierung von Bedeutung, sondern auch für analytische und katalytische Anwendungen solcher Wirtverbindungen<sup>[4]</sup>.

Wir haben das Azacyclophan **1** nach den Stetter-Cyclierungsmethoden<sup>[2a, 5, 9]</sup> hergestellt. Im Unterschied zu den von Koga et al.<sup>[2a, b]</sup> 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 Komplexierung von Naphthalin **6** beobachteten Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -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.