

( $\lambda_{\max} = 278, 248 \text{ nm}$ )<sup>[7]</sup> und Dimethylbiphenylen (1,5-/1,8-Gemisch,  $\lambda_{\max} = 357, 254 \text{ nm}$ ) meßbare Rotverschiebungen und signifikante Intensitätsabnahmen der langwelligen Banden (in Ethanol). Dies ist ein Indiz für die Störung des  $\pi$ -Elektronensystems; analoge Störungen wurden beim Übergang von Naphthalin zu 1,8-Methanonaphthalin beobachtet<sup>[8,9]</sup>.

Im Einklang damit ist der räumliche Bau des Moleküls **3**, wie er durch MNDO-Berechnungen<sup>[10]</sup> ermittelt wurde. Um möglichst sicher das absolute Energie-Minimum zu erreichen, wurde die Struktur auf drei Wegen optimiert: a) simultane Optimierung aller Bindungslängen und -winkel, wobei ungefähre Standardwerte für Bindungslängen und -winkel als Anfangswerte eingesetzt wurden; b) gleichzeitige Optimierung aller Bindungslängen und -winkel, wobei die durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Struktur als Anfangswert eingegeben wurde; c) schrittweise Optimierung, wobei das C-Atomskelett der Benzolringe, dann die Schwefelbrücke und dann die H-Atome nacheinander optimiert wurden; nach jedem Durchgang wurde wieder in dieser Reihenfolge angefangen. Zusätzlich wurde mit einem U-förmig verbogenen Biphenylen-Gerüst begonnen, um sicher zu gehen, daß die Optimierung zu einem ebenen Kohlenstoffgerüst führt. Alle drei vollen Optimierungen liefern die in Tabelle 1 aufgelisteten Werte. Insgesamt stimmen fundene und berechnete Werte gut überein.

Auch das hypothetische Kohlenwasserstoff-Gerüst **5** wurde auf diese Weise berechnet (Tabelle 1). Man stellt eine stärkere Verkürzung der C8a-C8b-Bindung und eine stärkere Verlängerung der C4a-C4b-Bindung fest, welche mit einer noch größeren Verzerrung der Benzolringe (Winkel zwischen 107 und 139°) einhergeht. Die Bindung zwischen den beiden „Klammer“-Kohlenstoffatomen C9 und C11 müßte nach den Berechnungen ungewöhnlich lang sein (161 pm).

Setzt man die Bildungsenthalpie  $\Delta H_0$  als Maß für die Stabilität (oder die Ringspannung), so ergibt sich aus den berechneten Werten  $\Delta H_0 = 395 \text{ kJ/mol}$  für Biphenylen **1**<sup>[2]</sup> und  $431 \text{ kJ/mol}$  für **3**, daß **5** mit  $586 \text{ kJ/mol}$  ein erheblich weniger stabiles System ist. Aufgrund dieser Daten ist es plausibel, daß die bisherigen Versuche zur präparativen Darstellung von **5** mißlangen.

Aus den gleichfalls berechneten Atomladungen der Moleküle **1**, **3** und **5** geht hervor, daß sich die Ladungsverteilung bei der Verklammerung des Moleküls **1** zu **3** nur unwesentlich ändert.

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3** und **5** und Vergleich mit den durch Röntgen-Strukturanalyse von **3** erhaltenen Werten [a].

	3 (ber.)	5 (ber.)	3 (gef.)
C8b-C1	136	135	134.2–135.6
C1-C2	145	144	140.9–142.1
C2-C3	140	140	138.2–138.4
C3-C4	145	146	140.8–142.2
C4-C4a	137	138	135.5–136.4
C8b-C4a	146	145	140.9–141.1
C8b-C8a	146	142	145.9
C4a-C4b	150	154	154.9
C1-C11	150	153	150.1–150.2
C9-C11	—	161	—
C8b-C1-C2	112	107	113.2
C1-C2-C3	122	121	120.3–121.2
C2-C3-C4	124	126	123.6–124.4
C3-C4-C4a	116	116	115.2–115.4
C4a-C8b-C1	130	139	127.1–128.0
C4a-C8b-C8a	90.3	92.2	91.3–92.3

[a] Abweichungen der berechneten Werte: 1–3 pm bzw. 1–2°; mittlere Abweichungen der gefundenen Werte: 1 pm bzw. 1–3°.

**3** und **4** sind die Biphenylen-Derivate mit der bisher kürzesten Klammer. Die dadurch bewirkte vergleichsweise geringe zusätzliche Ringspannung hat eine bemerkenswert starke trapezoide Verzerrung des Vierringes zur Folge. Aus der Existenz von **3** und **4** kann abgeleitet werden, daß noch weitere dreigliedrig überbrückte Biphenylene wie **3** ( $X = O, NR, CR_2$ ) mit noch höherer Ringspannung und noch stärkeren Verzerrungen dargestellt werden können.

### Arbeitsvorschrift

2-Thia[3](1,8)biphenylenophan **3**: In einem 4 L-Dreihalskolben werden 1.6 L Benzol, 1.2 L Ethanol sowie 3.00 g (9.20 mmol) Caesiumcarbonat<sup>[4]</sup> vorgelegt. Unter  $N_2$  tropft man 13 h lang synchron Lösungen von 2.88 g (8.59 mmol) des bei der Herstellung [3] anfallenden 56 : 44-Gemisches aus 1,8- und 1,5-Bis(brommethyl)biphenylen [entspricht ca. 1.60 g (4.80 mmol) reinem **6**] in 250 mL Benzol und 1.91 g (8.60 mmol)  $Na_2S \cdot 9H_2O$  in 250 mL Ethanol zur siedenden Lösung. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung eingengt; unlösliche Caesiumverbindungen werden über eine Fritte abgetrennt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch ( $SiO_2$ , Cyclohexan/Chloroform 3 : 1) getrennt. Neben unumgesetztem Edukt konnten dimeres Produkt ( $C_{28}H_{20}S_2$ ) und die Disulfid-Verbindung **2** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Von **3** wurden 240 mg (24%) gelbliche Kristalle erhalten,  $F_p = 142$ –144°C (aus *n*-Hexan/Chloroform 2 : 1). 90 MHz- $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS int.):  $\delta = 3.78$  (s, 4 H,  $CH_2$ ), 6.5–6.7 (m, 6 H, aromat. H). 4:  $F_p = 233^\circ C$  (aus Aceton/Cyclohexan 1 : 1);  $M_r = 242.0402$ , hochaufgelöstes MS: 242.0396.

Eingegangen am 22. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 18. Februar 1987 [Z 2020]

- [1] J. K. Fawcett, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 87; A. Yokozeiki, C. F. Wilcox, Jr., S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1975) 1026.
- [2] Zur Ringspannung von Biphenylen siehe: M. Mulin, *Z. Naturforsch.* **B28** (1973) 478; dort wird ein Wert um 364 kJ/mol angegeben.
- [3] Eine längere Brücke mit vier C-Atomen führt nicht zu signifikanten Änderungen der Bindungslängen: Vgl. C. F. Wilcox, Jr., J. P. Utrecht, G. D. Grantham, K. G. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1914; C. F. Wilcox, Jr., D. A. Blain, J. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, M. Eckert-Makric, *ibid.* **108** (1986) 7693.
- [4] Vgl. E. Hammerschmidt, W. Bieber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2445. Zur Caesium-Assistenz vgl. W. Kißener, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 794.
- [5] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **3** und **4** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52236, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim/Berlin, 1966.
- [8] Vgl. R. J. Bailey, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 8116.
- [9] Das Photoelektronenspektrum von **3** kann erwartungsgemäß als Superposition des Biphenylenspektrums und einer Sulfitbande interpretiert werden. Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner, Basel, für die Zusammenarbeit.
- [10] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.

### Chino[7,8-*b*]chinolin, ein „Protonenschwamm“-neuen Typs\*\*

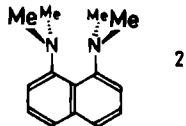
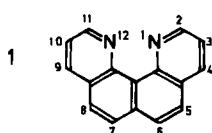
Von Michael A. Zirnstein und Heinz A. Staab\*

Als „Protonenschwamm“-Verbindungen werden Bis-(dialkylamino)arene mit räumlich eng benachbarten Dialkylamino-Gruppen bezeichnet<sup>[1]</sup>. Die ungewöhnliche Basizität dieser Verbindungen wird auf die destabilisierende Überlappung der einsamen Stickstoff-Elektronenpaare,

[\*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. M. A. Zirnstein  
Abteilung Organische Chemie,  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

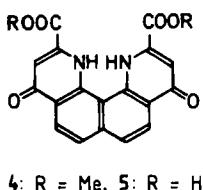
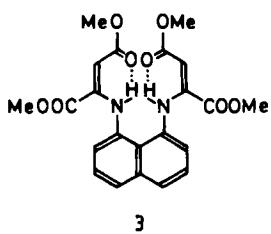
[\*\*] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: [1c].

auf die Bildung besonders starker Wasserstoffbrücken in den monoprotonierten Diaminen und auf die hydrophobe Abschirmung dieser Wasserstoffbrücken zurückgeführt. Für den Versuch einer Differenzierung und Gewichtung dieser Faktoren interessierte uns Chino[7,8-h]chinolin **1**, dessen Stickstoffatome entsprechend zueinander angeordnet sind wie diejenigen in 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **2** („Proton Sponge“). Im Gegensatz zu **2** fehlt aber bei **1** die hydrophobe Abschirmung der basischen Zentren (und damit der Wasserstoffbrücken in den protonierten Formen). Mit dieser Abschirmung hängen auch die geringen Protonen-Übertragungsgeschwindigkeiten zusammen, die die bisher bekannten „Protonenschwämme“ als Hilfsbasen für chemische Reaktionen ungeeignet machen.



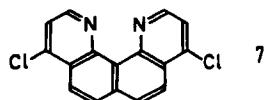
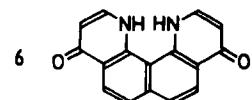
Über Darstellung und Eigenschaften von **1** wurde mehrfach berichtet<sup>[2]</sup>. In allen Fällen haben sich diese Angaben jedoch als unrichtig erwiesen<sup>[3]</sup>, so daß nach unserer Kenntnis **1** bisher unbekannt war.

Unsere Synthese von **1** ging von 2,2'-(1,8-Naphthylendi-imino)di(fumarsäuremethylester) **3** aus, der in Abwandlung einer Vorschrift von Honda et al.<sup>[4]</sup> aus 1,8-Diaminonaphthalin und Acetylendicarbonsäuredimethylester (Verhältnis 1:2, Methanol;  $F_p = 142\text{--}143^\circ\text{C}$ ; 71% Ausb.)<sup>[5]</sup> erhalten wurde. Thermische Cyclisierung von **3** (Diphenylether,  $240^\circ\text{C}$ ) ergab 4,9-Dioxo-1,4,9,12-tetrahydrochino[7,8-h]chinolin-2,11-dicarbonsäuredimethylester **4** ( $F_p = 276\text{--}278^\circ\text{C}$ ; 64% Ausb.)<sup>[5,6]</sup>.



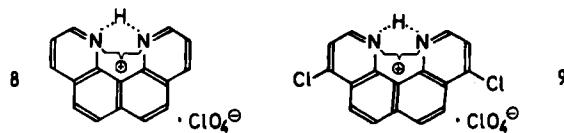
Alkalische Hydrolyse von **4** lieferte die entsprechende Dicarbonsäure **5** ( $F_p = 314\text{--}315^\circ\text{C}$ , Zers.; 93% Ausb.)<sup>[5]</sup>, die bei  $335$  bis  $370^\circ\text{C}/10^{-5}$  Torr in einer Sublimationsapparatur zu Chino[7,8-h]chinolin-4,9(1H,12H)-dion **6** decarboxyliert wurde ( $F_p = 375\text{--}377^\circ\text{C}$ , Zers.; 76% Ausb.)<sup>[5]</sup>. Umsetzung von **6** mit Phosphorylchlorid durch kurzes Erhitzen zum Sieden ergab 4,9-Dichlorchino[7,8-h]chinolin **7** ( $F_p = 234\text{--}235^\circ\text{C}$ ; 81% Ausb.)<sup>[5]</sup>, das durch katalytische Hydrierung (Pd/C, Eisessig, Natriumacetat) in 39% Ausbeute in **1** ( $F_p = 196\text{--}197^\circ\text{C}$ )<sup>[5]</sup> umgewandelt werden konnte.

Für die erhaltene Verbindung belegen die korrekte Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten unter Berücksichtigung des Synthesewegs eindeutig die Struktur **1**. Im Massenspektrum treten neben  $m/z$  230 ( $M^+$ , 100%), 229



(25%) und 115 ( $M^{2+}$ , 13%) keine Fragment-Ionen mit  $I_{rel} > 5\%$  auf. Für das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz) führt der Vergleich mit Chinolin zu den folgenden Zuordnungen:  $\delta = 7.60$  (dd,  $J = 4.3$  Hz, 8.1 Hz, 2 H; 3,10-H), 7.98 (s\*, 4 H; 5,8-H und 6,7-H), 8.32 (dd,  $J = 1.9$  Hz, 8.1 Hz, 2 H; 4,9-H), 9.43 (dd,  $J = 1.9$  Hz, 4.5 Hz, 2 H; 2,11-H).

Mit überschüssiger Perchlorsäure bildet **1** wie andere „Protonenschwamm“-Verbindungen nur ein Monoperchlorat (farblose Nadeln,  $F_p = 282\text{--}285^\circ\text{C}$ )<sup>[5]</sup>. Die Struktur **8** mit einer sehr starken  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke folgt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>[7]</sup>, das mit einem verbreiterten Singulett bei  $\delta = 19.38$  das bisher am stärksten tieffeldverschobene Signal einer  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke enthält (in Dimethylsulfoxid (DMSO)). Analog wird aus **7** das Monoperchlorat **9** ( $F_p = 317\text{--}318^\circ\text{C}$ , Zers.)<sup>[5]</sup> erhalten, für das die Absorption des Wasserstoffbrücken-Protons bei  $\delta = 19.34$  beobachtet wird.



Aufgrund von Umprotonierungsversuchen von **1** mit protoniertem **2** sowie von **2** mit **8** wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) der  $pK_a$ -Wert von **1** zu etwa 12.8 abgeschätzt. Demnach ist die Basizität von **1** gegenüber Chinolin ( $pK_a = 4.91$ ) um nahezu acht Zehnerpotenzen erhöht, was der Basizitätserhöhung von **2** gegenüber *N,N*-Dimethylanilin angenähert entspricht<sup>[11]</sup>. Während also die hydrophobe Abschirmung der  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke für die Basizität der „Protonenschwamm“-Verbindungen kaum eine Rolle spielt, ist sie auf die Geschwindigkeit der Protonenübertragung von großem Einfluß:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Mischungen von **1** und **8** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bei  $30^\circ\text{C}$  enthalten für die verschiedenen Protonengruppen jeweils koaleszierte Signale bei gemittelten, dem  $1/8$ -Verhältnis entsprechenden  $\delta$ -Werten, so daß anders als bei den bisherigen „Protonenschwamm“-Verbindungen<sup>[11]</sup> ein schneller Protonenaustausch zwischen **1** und **8** anzunehmen ist. Quantitative Untersuchungen zum Gleichgewicht und zur Kinetik der Protonenübertragung im System **1/8** wurden begonnen. Schon die bisherigen Ergebnisse zeigen aber, daß nach dem „Protonenschwamm“-Konzept nicht nur starke, sondern zugleich auch kinetisch aktive Basen zugänglich sind.

Eingegangen am 26. Januar 1987 [Z 2070]

[1] a) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* 1968, 723; b) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 731; c) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 98 (1986) 460 bzw. 25 (1986) 451; zit. Lit.

[2] a) I. Iwai, S. Hara, *Yakugaku Zasshi (J. Pharm. Soc. Jpn.)* 70 (1950) 32; b) K. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 24 (1951) 187; c) M. Dufour, N. P. Buu-Hoi, P. Jaquignon, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1415.

[3] a) I. Iwai, S. Hara, S. Sayagi, *Yakugaku Zasshi (J. Pharm. Soc. Jpn.)* 71 (1951) 1152; b) S. V. Nekrasov, A. V. El'tsov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 7 (1971) 186; c) A. Edel, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 727; I. Newsom, H. A. Staab, unveröffentlicht.

[4] K. Honda, H. Nakanishi, A. Yabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2338.

[5] Elementaranalysen und spektroskopische Daten entsprechen den angegebenen Strukturen.

[6] Sowohl beim Schmelzpunkt als auch beim  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) bestehen beträchtliche Differenzen zu den Angaben in [4].

[7]  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 360 MHz) von **8**:  $\delta = 8.25$  (dd,  $J = 5.1$  Hz, 8.1 Hz, 2 H; 3,10-H), 8.52 und 8.57 (AB',  $J = 8.8$  Hz, 4 H; 5,8-H und 6,7-H), 9.20 (dd,  $J \approx 1.5$  Hz, 8.0 Hz, 2 H; 4,9-H), 9.52 (dd,  $J \approx 1.2$  Hz, 4.7 Hz, 2 H; 2,11-H), 19.38 (br. s, 1 H;  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ ).