

($\lambda_{\max} = 278, 248 \text{ nm}$)^[7] 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 π -Elektronensystems; analoge Störungen wurden beim Übergang von Naphthalin zu 1,8-Methanonaphthalin beobachtet^[8,9].

Im Einklang damit ist der räumliche Bau des Moleküls **3**, wie er durch MNDO-Berechnungen^[10] 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 gefundene 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 ΔH_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**^[2] und 431 kJ/mol für **3**, daß **5** mit 586 kJ/mol ein erheblich weniger stabiles System ist. Aufgrund dieser Daten ist es plausibel, daß die bisherigen Versuche zur präparativen Darstellung von **5** mißlingen.

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 Vierrings 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^[4] 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, $F_p = 142\text{--}144^\circ C$ (aus *n*-Hexan/Chloroform 2:1). 90 MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta = 3.78$ (s, 4H, CH_2), 6.5–6.7 (m, 6H, arom. 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. Yokozeki, C. F. Wilcox, Jr., S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1975) 1026.
- [2] Zur Ringspannung von Biphenylen siehe: M. Mulin, *Z. Naturforsch.* B 28 (1973) 478; dort wird ein Wert von 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/Butterworths, London 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 Sulfidbande 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]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^[1]. 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
JahnstraÙe 29, D-6900 Heidelberg

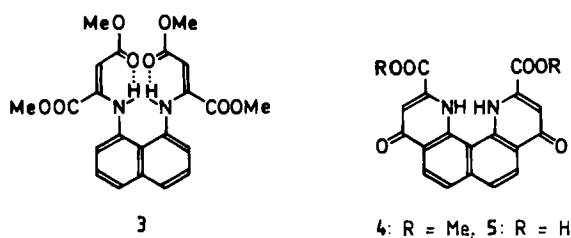
[**] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: [1c].

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.



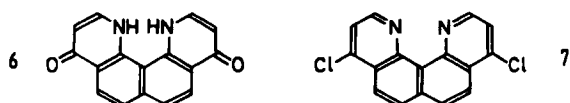
Über Darstellung und Eigenschaften von 1 wurde mehrfach berichtet^[2]. In allen Fällen haben sich diese Angaben jedoch als unrichtig erwiesen^[3], so daß nach unserer Kenntnis 1 bisher unbekannt war.

Unsere Synthese von 1 ging von 2,2'-(1,8-Naphthylendiimino)di(fumarsäuremethylester) 3 aus, der in Abwandlung einer Vorschrift von Honda et al.^[4] aus 1,8-Diaminonaphthalin und Acetylendicarbonsäuredimethylester (Verhältnis 1:2, Methanol; Fp=142–143°C; 71% Ausb.)^[5] erhalten wurde. Thermische Cyclisierung von 3 (Diphenylether, 240°C) ergab 4,9-Dioxo-1,4,9,12-tetrahydrochino[7,8-*h*]chinolin-2,11-dicarbonsäuredimethylester 4 (Fp=276–278°C; 64% Ausb.)^[5,6].



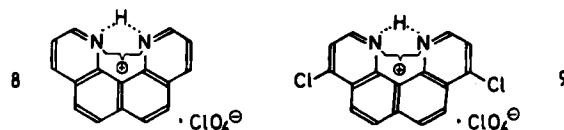
Alkalische Hydrolyse von 4 lieferte die entsprechende Dicarbonsäure 5 (Fp=314–315°C, Zers.; 93% Ausb.)^[5], die bei 335 bis 370°C/10⁻⁵ Torr in einer Sublimationsapparatur zu Chino[7,8-*h*]chinolin-4,9(1*H*,12*H*)-dion 6 decarboxyliert wurde (Fp=375–377°C, Zers.; 76% Ausb.)^[5]. Umsetzung von 6 mit Phosphorylchlorid durch kurzes Erhitzen zum Sieden ergab 4,9-Dichlorchino[7,8-*h*]chinolin 7 (Fp=234–235°C; 81% Ausb.)^[5], das durch katalytische Hydrierung (Pd/C, Eisessig, Natriumacetat) in 39% Ausbeute in 1 (Fp=196–197°C)^[5] 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 ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 360 MHz) führt der Vergleich mit Chinolin zu den folgenden Zuordnungen: δ=7.60 (dd, *J*=4.3 Hz, 8.1 Hz, 2H; 3,10-H), 7.98 (s, 4H; 5,8-H und 6,7-H), 8.32 (dd, *J*=1.9 Hz, 8.1 Hz, 2H; 4,9-H), 9.43 (dd, *J*=1.9 Hz, 4.5 Hz, 2H; 2,11-H).

Mit überschüssiger Perchlorsäure bildet 1 wie andere „Protonenschwamm“-Verbindungen nur ein Monoperchlorat (farblose Nadeln, Fp=282–285°C)^[5]. Die Struktur 8 mit einer sehr starken N...H...N-Wasserstoffbrücke folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum^[7], das mit einem verbreiterten Singulett bei δ=19.38 das bisher am stärksten tieffeldverschobene Signal einer N...H...N-Wasserstoffbrücke enthält (in Dimethylsulfoxid (DMSO)). Analog wird aus 7 das Monoperchlorat 9 (Fp=317–318°C, Zers.)^[5] erhalten, für das die Absorption des Wasserstoffbrücken-Prottons bei δ=19.34 beobachtet wird.



Aufgrund von Umprotonierungsversuchen von 1 mit protoniertem 2 sowie von 2 mit 8 wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (500 MHz, [D₆]DMSO) der p*K*_a-Wert von 1 zu etwa 12.8 abgeschätzt. Demnach ist die Basizität von 1 gegenüber Chinolin (p*K*_a=4.91) um nahezu acht Zehnerpotenzen erhöht, was der Basizitätserhöhung von 2 gegenüber *N,N*-Dimethylanilin angenähert entspricht^[1]. Während also die hydrophobe Abschirmung der N...H...N-Wasserstoffbrücke für die Basizität der „Protonenschwamm“-Verbindungen kaum eine Rolle spielt, ist sie auf die Geschwindigkeit der Protonenübertragung von großem Einfluß: ¹H-NMR-Spektren von Mischungen von 1 und 8 in [D₆]DMSO bei 30°C enthalten für die verschiedenen Protonengruppen jeweils koaleszierte Signale bei gemittelten, dem 1/8-Verhältnis entsprechenden δ-Werten, so daß anders als bei den bisherigen „Protonenschwamm“-Verbindungen^[1] 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. Sayegi, *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 ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO) bestehen beträchtliche Differenzen zu den Angaben in [4].
- [7] ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 360 MHz) von 8: δ=8.25 (dd, *J*=5.1 Hz, 8.1 Hz, 2H; 3,10-H), 8.52 und 8.57 (AB, *J*=8.8 Hz, 4H; 5,8-H und 6,7-H), 9.20 (dd, *J*=1.5 Hz, 8.0 Hz, 2H; 4,9-H), 9.52 (dd, *J*=1.2 Hz, 4.7 Hz, 2H; 2,11-H), 19.38 (br. s, 1H; N...H...N).