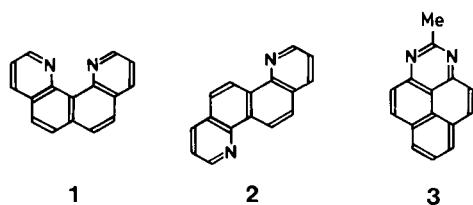


Strukturen von Chino[7,8-*h*]chinolin und Chino[8,7-*h*]chinolin**

Von Claus Krieger, Ian Newsom, Michael A. Zirnstein und Heinz A. Staab*

Als neuen Typ einer „Protonenschwamm“-Verbindung^[1] haben wir kürzlich Chino[7,8-*h*]chinolin **1** beschrieben^[2]. Bei **1** sind zwar die beiden Stickstoffatome zueinander angeordnet wie bei 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Proton Sponge“), im Gegensatz zu den früheren „Protonenschwämmen“ fehlt aber bei **1** die hydrophobe Abschirmung der basischen Zentren und damit auch der Wasserstoffbrücke im monoprotonierten Kation, mit der die geringe Protonen-Übertragungsgeschwindigkeit bei den bisher bekannten „Protonenschwämmen“ zusammenhängt. Dementsprechend handelt es sich bei **1**, dessen Basizitätskonstante gegenüber dem vergleichbaren Chinolin um acht Zehnerpotenzen erhöht ist, um eine auch kinetisch aktive Base^[3].



Der erste Bericht über eine Synthese von **1** ging 1950 von der Nitrierung des Benzo[*h*]chinolins aus, bei der die Autoren 10-Nitrobenzo[*h*]chinolin erhalten zu haben glaubten; die aus dem daraus abgeleiteten Amin durch Skraup-Reaktion dargestellte Verbindung hielten sie dementsprechend für **1**^[4]. Tatsächlich war bei der Nitrierung aber ein Produktgemisch entstanden, aus dem nicht die gewünschte 10-Nitro-Verbindung, wohl aber die 7-Nitro-Verbindung erhalten wurde, so daß die bei der Skraup-Reaktion entstandene Verbindung vermutlich das zu **1** strukturisomere Chino[8,7-*h*]chinolin **2** war^[5]. *Buu-Hoï* et al.^[6] haben dann 1967 über die Darstellung von **1** durch doppelte Skraup-Reaktion von 1,8-Bis(acetamino)naphthalin berichtet. Bei der Nacharbeitung fanden wir, daß weder MS noch NMR-Daten mit der Struktur **1** vereinbar sind, sondern voll übereinstimmen mit dem etwa gleichzeitig (1985) publizierten Vorschlag von *Sauvage* et al.^[7], daß auch bei dieser Reaktion nicht **1**, sondern unerwartet 2-Methyl-1,3-diazapyren **3** entstanden sei. Zusätzlich erhielten wir jedoch bei dieser Reaktion in geringerer Ausbeute eine weitere Verbindung (Fp = 219–221°C), deren Elementaranalyse, Massenspektrum [*m/z* 230 (100%, M^+), 202, 115 (5, M^{2+})] und ^1H -NMR-Spektrum [δ = 7.60 (dd, 2H; 3-H), 8.05 (d, 2H; 5-H), 8.35 (dd, 2H; 4-H), 9.10 (dd, 2H; 2-H), 9.45 (d, 2H; 6-H); CDCl_3 , 80 MHz] die Struktur eines Chinochinolins beweisen. Aufgrund des Syntheseweges war zunächst **1** anzunehmen, doch weist die Linienzahl des völlig entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums mit nur drei Signalen für quartäre C-Atome auf **2** hin, dessen Bildung offenbar wie schon bei den früheren Arbeiten^[4,5] auf der bevorzugten Einführung der Stickstoff-Funktionen bei den Synthesen

vorstufen in 1,5- statt der gewünschten 1,8-Stellung des zentralen „Naphthalin-Systems“ beruht.

Die über Jahrzehnte bestehenden Unsicherheiten bezüglich Synthese und Strukturzuordnung von **1** und **2** konnten jetzt durch Röntgenstrukturanalysen beider Verbindungen ausgeräumt werden. Die Struktur von **1** war wegen der „Protonenschwamm“-Eigenschaften dieser Verbindung^[2] darüber hinaus von besonderem Interesse.

Beim Eindunsten einer Lösung von **1** aus Aceton wurden Kristalle mit 1/2 Molekül Wasser pro Molekül **1** erhalten. Abbildung 1 zeigt oben die Molekülstruktur von **1** in der Aufsicht auf das Chinochinolin-System. Die Bindungslängen in der Peripherie des Moleküls und insbesondere auch die Alternanz dieser Bindungslängen entsprechen weitgehend den Verhältnissen in anderen Chinolin-Systemen, z.B. **2** (siehe unten). Im inneren Bereich, der durch die enge Nachbarschaft von N(1) und N(12) gekennzeichnet ist, fällt die Vergrößerung des zentralen äußeren Winkels der Naphthalin-Einheit auf (125.4°), die dazu beiträgt, daß der N...N-Abstand auf 272.8 pm aufgeweitet ist. Trotz der Wechselwirkung zwischen diesen Stickstoffatomen ist die Abweichung des Moleküls von der Planarität nur sehr gering, wie die Seitenansicht (Abb. 1

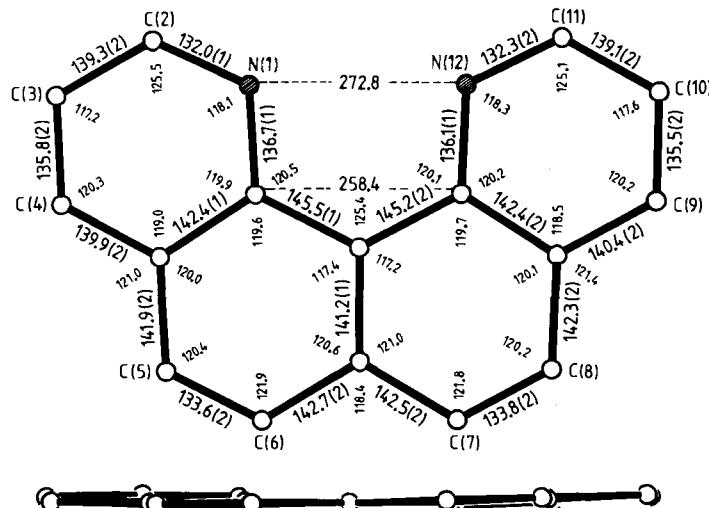


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** in der Aufsicht auf die Chinochinolin-Ebene (oben) und in der Seitenansicht (unten). Im oberen Bild sind Bindungslängen [pm] und Winkel [°] angegeben (in Klammern Standardabweichungen für die letzte angegebene Dezimalstelle). Tetragonale Raumgruppe $14_1/a$, $a = 1446.0(2)$, $c = 2213.9(4)$ pm; $Z = 16$, $\rho_{\text{ber}} = 1.373$ g cm^{-3} ; 2860 gemessene Reflexe, davon 1854 mit $I \geq 2.00\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft, Strukturlösung nach der direkten Methode (MULTAN), $R = 0.046$ [8].

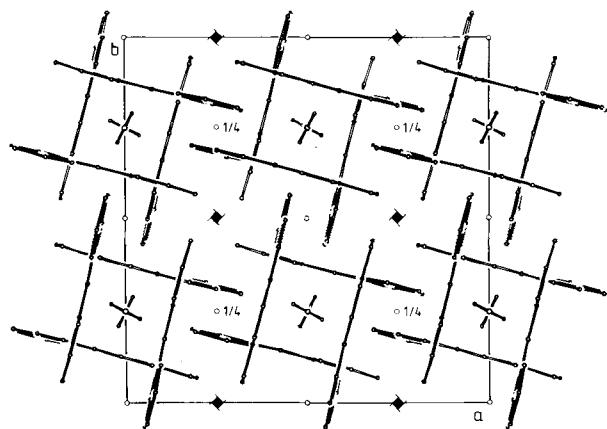


Abb. 2. Kristallpackung von **1** · $1/2\text{H}_2\text{O}$ in der Projektion entlang der *c*-Achse.

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

[**] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1905.

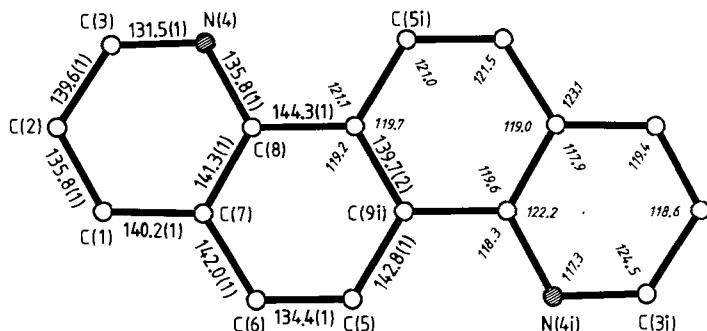


Abb. 3. Molekülstruktur von 2 in der Aufsicht auf die Chinochinolin-Ebene mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (in Klammern Standardabweichungen für die letzte angegebene Dezimalstelle). Monokline Prismen (aus Ethanol/Wasser), Raumgruppe $P2_1/c$, $a=450.5(1)$, $b=971.7(2)$, $c=1233.5(2)$ pm, $\beta=93.29(2)$ °; $Z=2$; $\rho_{\text{ber}}=1.418$ g cm $^{-3}$; 1354 gemessene Reflexe, davon 976 mit $I \geq 2.00\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft; Strukturlösung nach der direkten Methode (MULTAN); $R=0.037$ [8].

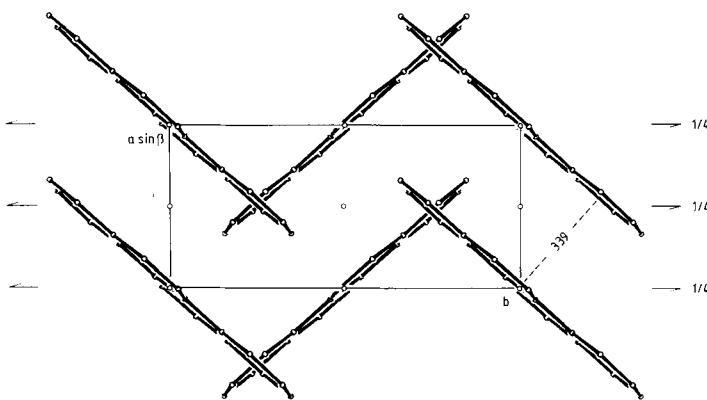


Abb. 4. Kristallpackung von 2 in der Projektion entlang der c -Achse.

unten) zeigt: Die größten Abweichungen aus der „Kleinsten-Quadrat-Ebene“ der zehn „Naphthalin“-C-Atome betragen für C(2) und C(3) nur 13 bzw. 12 pm; die beiden Stickstoffatome liegen nur 7 pm oberhalb bzw. 6 pm unterhalb dieser Ebene. Während alle anderen bekannten starken „Protonenschwämme“, z. B. auch das 1 entsprechende 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, aufgrund der Wechselwirkung der basischen Gruppen eine starke sterische Deformation der freien Base zeigen, die bei der Protonierung durch die N···H···N-Wasserstoffbrücke reduziert wird^[1], ist die weitgehende Planarität von 1 sehr überraschend; sie hängt ohne Zweifel mit der Einbindung der Stickstoffatome in das tetracyclische aromatische System zusammen. Abbildung 2 zeigt die Kristallpackung von 1, die auch die Lage der Kristallwasser-Moleküle auf der $\bar{4}$ -Achse erkennen lässt; aufgrund der großen Abstände zu den Stickstoffatomen von 1 und der ungünstigen Anordnung zu den „lone-pairs“ dieser Atome ergibt sich, daß die Wasser-Moleküle nicht in einer spezifischen Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung zu 1 stehen.

Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur von 2 in der Aufsicht auf das tetracyclische Ringsystem. Bindungslängen und Bindungswinkel des zentrosymmetrischen Moleküls weichen nicht signifikant von denen anderer Chinolin-Verbindungen ab. Das Molekül ist nahezu perfekt planar mit maximalen Abweichungen von 2 pm [für C(6) und N(4)] von der Kleinsten-Quadrat-Ebene durch die 18 Ringatome. Die Kristallpackung (Abb. 4) zeigt das für polycyclische aromatische Verbindungen häufige Fischgrätenmuster („herring-bone pattern“). Die Moleküle sind entlang

der a -Achse gestapelt, wobei die Stapelachse mit den Molekülebenen einen Winkel von 41.4° bildet; der Interplanarabstand zwischen benachbarten Molekülen innerhalb des Stapsels beträgt 339 pm.

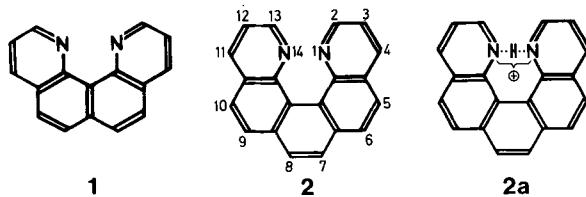
Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2928]

- [1] Übersicht: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. 100* (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865.
- [2] M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem. 99* (1987) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 460.
- [3] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* 1968, 723; weitere Literaturhinweise in [1].
- [4] I. Iwai, S. Hara, *J. Pharm. Soc. Jpn.* 70 (1950) 32.
- [5] I. Iwai, S. Hara, S. Sayegi, *J. Pharm. Soc. Jpn.* 71 (1951) 1152.
- [6] M. Dufour, N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1415.
- [7] A. Edel, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 727.
- [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53273, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Benzo[1,2-*h*:4,3-*h*]dichinolin („1,14-Diaza[5]helicens“): Synthese, Struktur und Eigenschaften**

Von Heinz A. Staab*, Michael A. Zirnstein und Claus Krieger

Mit Chino[7,8-*h*]chinolin 1 haben wir eine „Protonenschwamm“-Verbindung^[1] beschrieben, deren basische Zentren ebenso wie die N···H···N-Wasserstoffbrücke (in dem durch Protonierung von 1 entstehenden Kation) nicht durch *N*-Alkylgruppen hydrophob abgeschirmt sind^[2]; über die Molekülstruktur von 1 berichten wir in der voranstehenden Mitteilung^[3]. So, wie sich 1 zu 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, dem eigentlichen „Proton Sponge“^[4], verhält, steht Benzo[1,2-*h*:4,3-*h*]dichinolin 2 zu 4,5-Bis(dimethylamino)phenanthren in Beziehung, über dessen Synthese, Struktur und „Protonenschwamm“-Eigenschaften wir ebenfalls berichtet haben^[5]. Während für 1 eine weitgehend planare Struktur gefunden wurde^[3], sollte 2, dessen Grundstruktur die eines [5]Helicens ist, stark helical deformiert sein, was sich auf den N···N-Abstand, die Vorzugsrichtungen der Stickstoff-„lone pairs“ und damit auch auf die N···H···N-Wasserstoffbrücke im von 2 abgeleiteten Monokation 2a auswirken sollte.



Zur Synthese von 2 wurde das früher von uns dargestellte 1,11-Diamino-5,7-dihydridobenzoc[e]thiepin 3^[5] in einer doppelten Skraup-Reaktion (Glycerin, Arsenäure, konz. Schwefelsäure; 30 min, 145–150°C) zu 7,9-Dihydrothiepino[3,4-*h*:6,5-*h*]dichinolin 4 umgesetzt (24% Ausb.).

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

[**] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: [3].