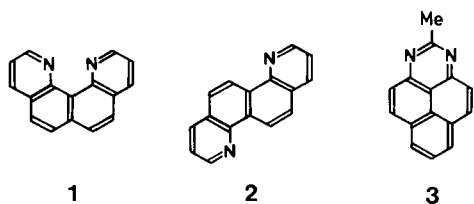


## Strukturen von Chino[7,8-*h*]chinolin und Chino[8,7-*h*]chinolin\*\*

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

Als neuen Typ einer „Protonenschwamm“-Verbindung<sup>[1]</sup> haben wir kürzlich Chino[7,8-*h*]chinolin **1** beschrieben<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>.



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**<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>. Buu-Hoi et al.<sup>[6]</sup> 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 Sawage et al.<sup>[7]</sup>, 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 geringer Ausbeute eine weitere Verbindung (Fp = 219–221°C), deren Elementaranalyse, Massenspektrum [ $m/z$  230 (100%,  $M^+$ ), 202, 115 (5,  $M^{2+}$ )] und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [ $\delta$  = 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);  $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz] die Struktur eines Chinochinolins beweisen. Aufgrund des Syntheseweges war zunächst **1** anzunehmen, doch weist die Linienzahl des völlig entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums mit nur drei Signalen für quartäre C-Atome auf **2** hin, dessen Bildung offenbar wie schon bei den früheren Arbeiten<sup>[4,5]</sup> auf der bevorzugten Einführung der Stickstoff-Funktionen bei den Synthese-

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<sup>[2]</sup> 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

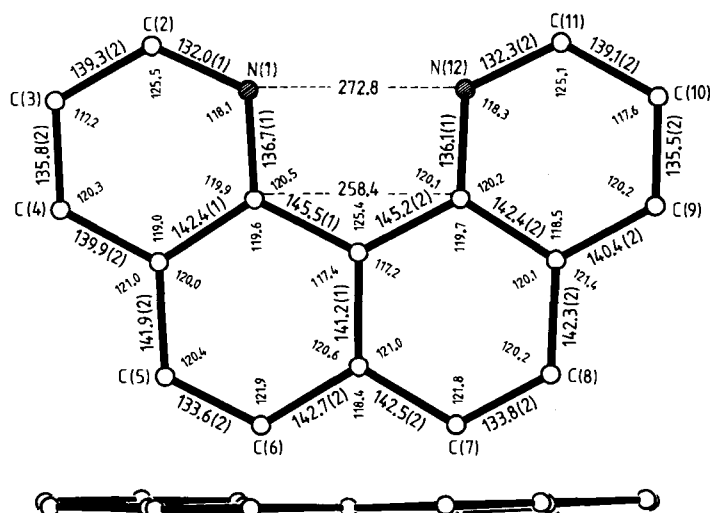


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** in der Aufsicht auf die Chinochinolin-Ebene (oben) und in der Seitenansicht (unten). Im oberen Bild sind Bindungslängen [pm] und Winkel [°] angegeben (in Klammern Standardabweichungen für die letzte angegebene Dezimalstelle). Tetragonale Raumgruppe  $I4_1/a$ ,  $a = 1446.0(2)$ ,  $c = 2213.9(4)$  pm;  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.373 \text{ g cm}^{-3}$ ; 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].

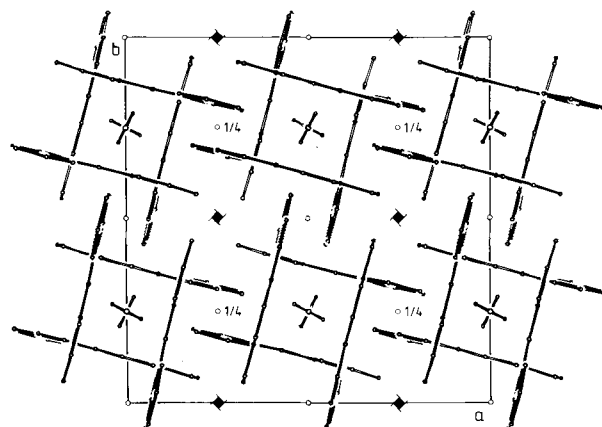


Abb. 2. Kristallpackung von  $1 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$  in der Projektion entlang der  $c$ -Achse.

[\*] 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.

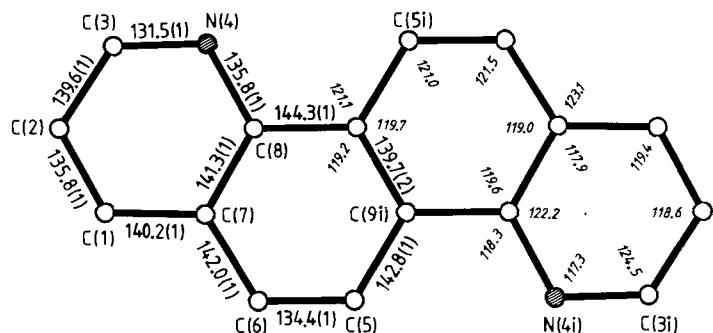


Abb. 3. Molekülstruktur von 2 in der Aufsicht auf die Chinochinolin-Ebene mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln [°] (in Klammern Standardabweichungen für die letzte angegebene Dezimalstelle). Monokline Prismen (aus Ethanol/Wasser), Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=450.5(1)$ ,  $b=971.7(2)$ ,  $c=1233.5(2)$  pm,  $\beta=93.29(2)^\circ$ ;  $Z=2$ ;  $\rho_{\text{ver}}=1.418$  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].

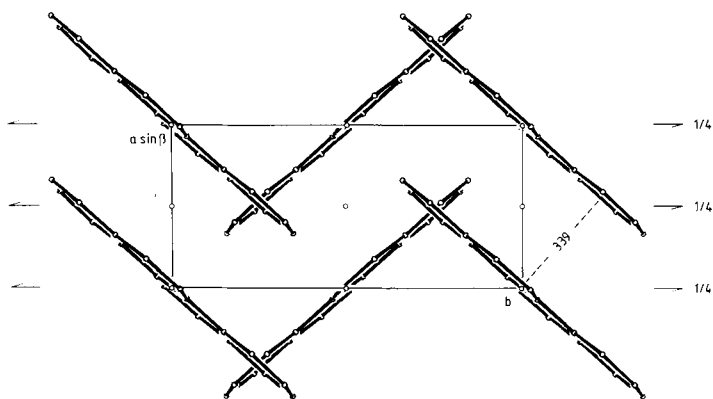


Abb. 4. Kristallpackung von 2 in der Projektion entlang der c-Achse.

unten) zeigt: Die größten Abweichungen aus der „Kleinsten-Quadrate-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<sup>[1]</sup>, 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 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-Quadrate-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 Stapels beträgt 339 pm.

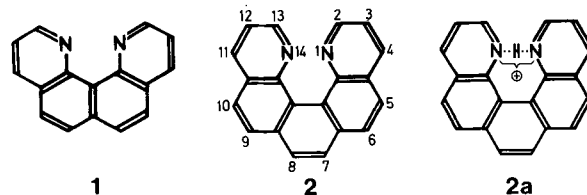
Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2928]

- [1] Übersicht: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* 100 (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865.
- [2] M. A. Zirnststein, 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-53 273, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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

Von Heinz A. Staab\*, Michael A. Zirnststein und Claus Krieger

Mit Chino[7,8-*h*]chinolin 1 haben wir eine „Protonenschwamm“-Verbindung<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>; über die Molekülstruktur von 1 berichten wir in der voranstehenden Mitteilung<sup>[3]</sup>. So, wie sich 1 zu 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, dem eigentlichen „Proton Sponge“<sup>[4]</sup>, 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<sup>[5]</sup>. Während für 1 eine weitgehend planare Struktur gefunden wurde<sup>[3]</sup>, 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-dihydrodibenzo[*c,e*]thiepin 3<sup>[5]</sup> in einer doppelten Skraup-Reaktion (Glycerin, Arsensäure, konz. Schwefelsäure; 30 min, 145–150°C) zu 7,9-Dihydrothiepin[3,4-*h*:6,5-*h'*]dichinolin 4 umgesetzt (24% Ausb.).

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

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