

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 P_{2_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].

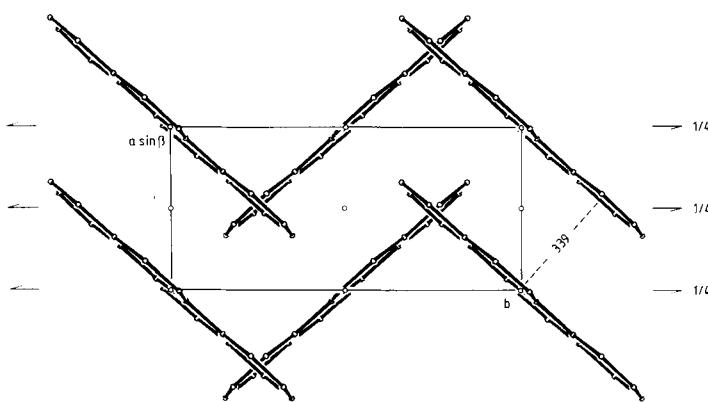


Abb. 4. Kristallpackung von 2 in der Projektion entlang der c -Achse.

unten) zeigt: Die größten Abweichungen aus der „Kleinste-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 $N \cdots H \cdots N$ -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 Kleinste-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.

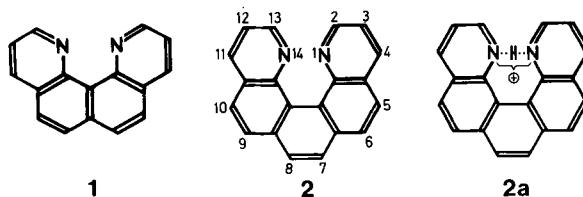
Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2928]

- [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 $N \cdots H \cdots N$ -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 $N \cdots N$ -Abstand, die Vorzugsrichtungen der Stickstoff-„lone pairs“ und damit auch auf die $N \cdots H \cdots N$ -Wasserstoffbrücke im von 2 abgeleiteten Monokation 2a auswirken sollte.

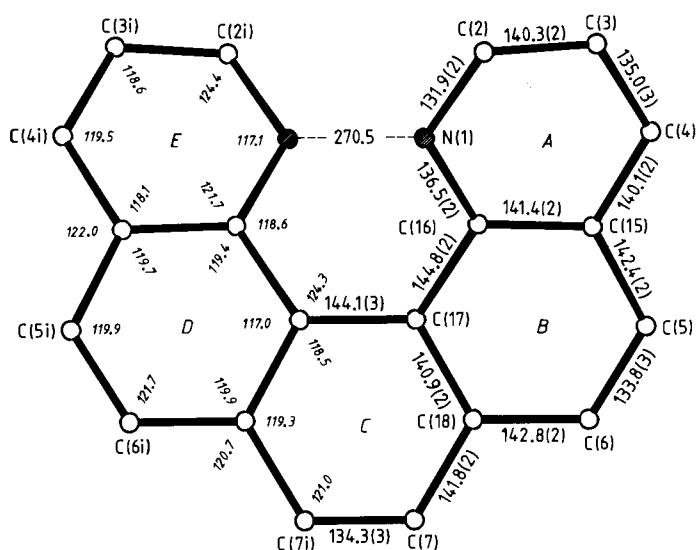


Zur Synthese von 2 wurde das früher von uns dargestellte 1,11-Diamino-5,7-dihydridobenzoc[e]thiepin 3^[5] in einer doppelten Skraup-Reaktion (Glycerin, Arsenäsäure, konz. Schwefelsäure; 30 min, 145–150°C) zu 7,9-Dihydrothiepino[3,4-*h*:6,5-*h*]dichinolin 4 umgesetzt (24% Ausb.).

[*] 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].

Oxidation mit Trifluorperoxyessigsäure in Trifluoressigsäure (2 h, 0–20°C) führte zum *S,S*-Dioxid **5** in 72% Ausbeute. Aus **5** erhielt man in einer Variante der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung^[5,6] mit KOH und CCl₄ in *t*BuOH (3–5°C, dann 2.5 h 40°C) in 13% Ausbeute (bei 16% Rückisolierung von **5**) das gewünschte **2** (Fp = 271–273°C).



starke Tieffeldverschiebung finden wir zwar bei allen N···H···N-Wasserstoffbrücken der „Protonenschwämme“; der für **2a** gefundene Wert zeigt aber, daß hier zusätzlich Anisotropieeffekte des helicalen aromatischen Bindungssystems wirksam sind.

Umprotonierungsversuche mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin^[1] durch ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Signalintensitäten ergeben für **2** den pK_a -Wert von 10.3 ± 0.2 . Dabei wurden für **2** und **2a** nur gemittelte Signale gefunden, so daß die Protonen-Übertragungsgeschwindigkeiten hier schnell relativ zur Zeitskala der NMR-Methode sein müssen. Bei typischen „Protonenschwämmen“, deren basische Zentren und N···H···N-Wasserstoffbrücken hydrophob durch *N*-Alkylgruppen abgeschirmt sind, ist dies nicht der Fall^[1]. Das Verhalten von **2/2a** ist aber in völliger Übereinstimmung mit dem von **1/1a**, so daß wir mit **2** ein analoges Beispiel für einen kinetisch aktiven „Protonenschwamm“ vorliegen haben. Daß allerdings trotz des im Vergleich zu dem in **1** (272.8 pm)^[3] kürzeren N···N-Abstands in **2** (270.5 pm) die Basizitätskonstante von **2** um nahezu zwei Zehnerpotenzen geringer ist als die von **1**^[2], führen wir auf die helicale Struktur von **2** zurück (siehe Abb. 1 Mitte), die für die freie Base die destabilisierende „lone pair“-Wechselwirkung der Stickstoffatome nahezu aufhebt und für **2a** eine N···H···N-Wasserstoffbrücke entlang den Vorzugsrichtungen der „lone pairs“ der Stickstoffatome verhindert.

Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2929]

- [1] Übersicht über „Protonenschwamm“-Verbindungen: H. A. Staab, T. Sauer, *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] C. Krieger, M. A. Zirnstein, I. Newsom, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **101** (1989) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) Nr. 1.
- [4] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1981**, 2840; die Bezeichnung „Proton Sponge“ wurde von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, als Handelsname für diese Verbindung eingeführt.
- [5] T. Sauer, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **98** (1986) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 451; zur Röntgenstrukturanalyse siehe [1].
- [6] C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7510; C. Y. Meyers, W. S. Matthews, G. J. McCollum, J. C. Branca, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1105.
- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53274, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] R. Kuroda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 789; vgl. auch A. O. McIntosh, J. M. Robertson, V. Vand, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1661.

Heterogene metathese-aktive Schrock-Carbenkomplexe durch Reaktion von Carbinwolfram(vi)-Komplexen mit Kieselgel**

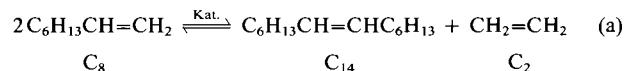
Von Karin Weiss* und Georg Lößel

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung heterogener Bimetall-Metathesekatalysatoren durch Umsetzung von Carben- und Carbinwolfram(0)-Komplexen des Fi-

scher-Typs mit dem reduzierten Phillips-Katalysator, einer Kieselgel-Chrom(II)-Verbindung^[1-3]. Die Carben- und Carbinkomplexe reagieren dabei vermutlich in einer [2+1]-Cycloaddition der $W=C$ - bzw. $W\equiv C$ -Bindung mit den Oberflächen-Cr^{II}-Atomen; mit Kieselgel zeigen sie keine Reaktion. Analog untersuchten wir nun die Aktivierung von Carbinwolfram(vi)-Komplexen des Schrock-Typs mit dem reduzierten Phillips-Katalysator.

In homogener Lösung ist die Metatheseaktivität von Carbinwolfram(vi)-Komplexen sehr unterschiedlich. Während $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$ (dme = Dimethoxyethan)^[4] bereits bei Raumtemperatur die Metathese von linearen und cyclischen Alkenen katalysiert^[5,6], zeigen die Komplexe $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$ ^[4] und $[Np_3W\equiv CtBu]$ (Np = Neopentyl)^[4] keine Metatheseaktivität gegenüber Alkenen. Um zu prüfen, ob die Metatheseaktivität des Carbinkomplexes $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$ durch Reaktion mit dem reduzierten Phillips-Katalysator gesteigert werden kann, setzten wir äquimolare Mengen (Cr : W) des Carbinkomplexes mit einer Hexan-Suspension des reduzierten Phillips-Katalysators (Kieselgel Merck 7733, aktiviert mit O_2 bei $800^\circ C$, reduziert mit CO bei $350^\circ C$, ca. 1% Cr^{II}, Darstellung wie beschrieben^[7]) bei $0^\circ C$ um. Nach 2 h wurde der Bimetall-Katalysator abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zum Vergleich wurde auch Kieselgel, das mit Ausnahme der Chromdotierung alle Darstellungsschritte des reduzierten Phillips-Katalysators durchlaufen hatte, untersucht. Der Carbinkomplex $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$ wurde in beiden Fällen quantitativ fixiert.

Die Metatheseaktivität der Produkte wurde durch Umsetzung von 1-Octen bei $69^\circ C$ in Hexan getestet. Die Metathese von 1-Octen liefert Tetradecen C_{14} und Ethylen C_2 [Gl. (a)].



Überraschend zeigten die Ergebnisse, daß nicht der Bimetall-Katalysator (aus reduziertem Phillips-Katalysator und Carbinkomplex, siehe Abb. 1c), sondern das Produkt aus Kieselgel und Carbinkomplex am aktivsten ist (Abb. 1b). Daraus folgern wir, daß der Carbinkomplex $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$ nur durch Reaktion mit Kieselgel akti-

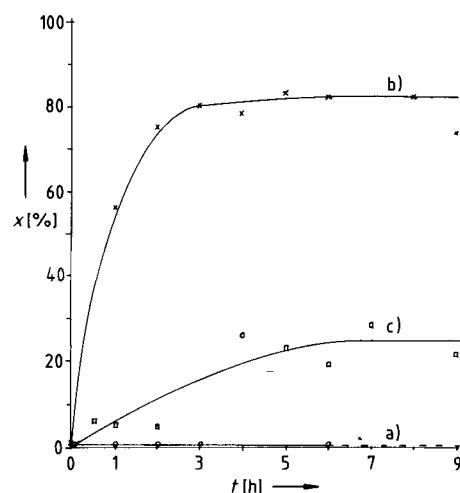


Abb. 1. Metathese von 1-Octen mit $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$ bei $69^\circ C$. x = Umsatz an 1-Octen. Molares Verhältnis 1-Octen : W = 1000 : 1. a) in Hexan-Lösung; b) Carbinkomplex, fixiert auf Kieselgel; c) Carbinkomplex, fixiert auf reduziertem Phillips-Katalysator.