

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].

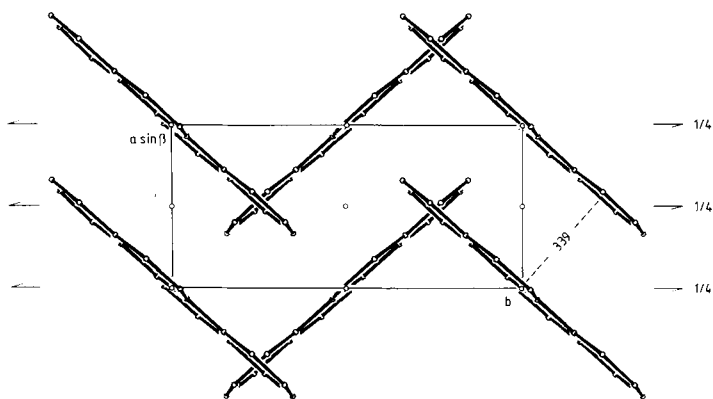


Abb. 4. Kristallpackung von 2 in der Projektion entlang der c-Achse.

unten) zeigt: Die größten Abweichungen aus der „Kleinsten-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 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 Stapels beträgt 339 pm.

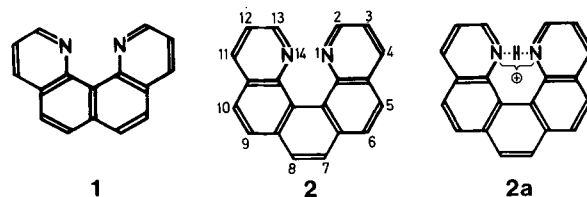
Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2928]

- [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. Sayeg, *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^[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]Helicenis 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-dihydrodibenzo[c,e]thiepin 3^[5] 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].

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).

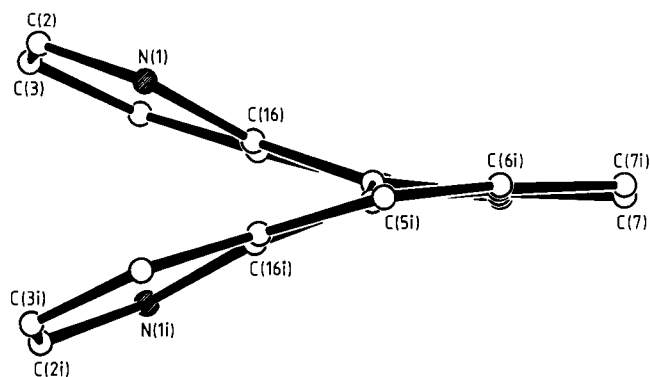
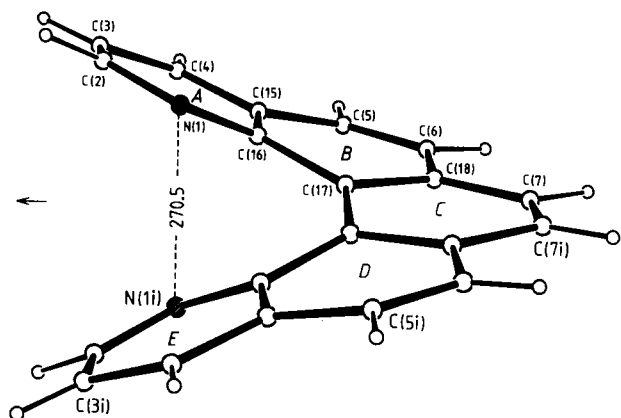
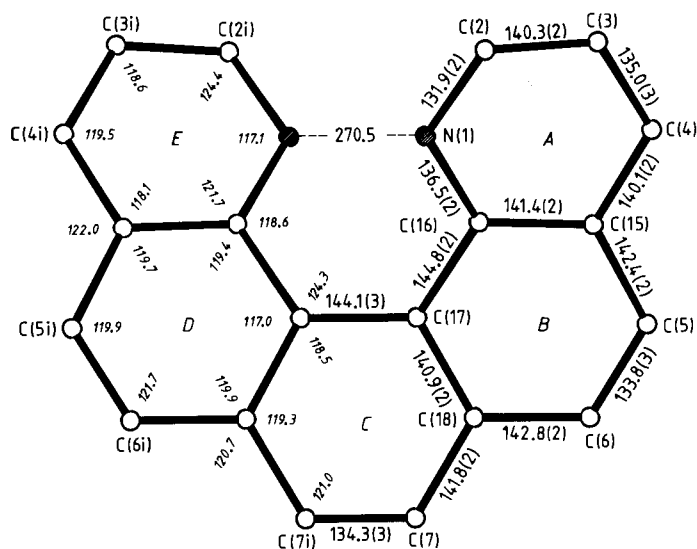
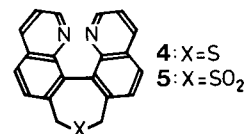
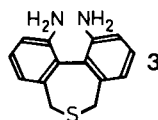


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** in der Aufsicht auf die mittlere Ebene des zentralen Sechsrings C (oben), in der Seitenansicht auf das pentacyclische System von schräg oben (Mitte) und in der Seitenansicht entlang der zentralen C(17)–C(17i)-Bindung (unten); Bindungslängen [pm] und Valenzwinkel [°] (Standardabweichungen für die letzte angegebene Stelle in Klammern) sind oben angegeben. Kristalle von **2** aus Essigsäureethylester, Raumgruppe *C*2/*c*; *a* = 1213.0(3), *b* = 905.8(2), *c* = 1279.2(3) pm, β = 106.28(2)°; *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.380 g cm⁻³; 1613 symmetrieunabhängige Reflexe bis $\sin \Theta/\lambda = 6.8$ nm⁻¹, davon 910 als beobachtet eingestuft mit $I \geq 2\sigma(I)$ [7]. Die Struktur wurde ausgehend von der des [5]Helicens [8] gelöst, indem das Molekül auf die zweizählige Achse gesetzt und seine Lage durch Variation der γ -Koordinate und Drehung um die zweizählige Achse optimiert wurde; *R* = 0.039.

Konstitution und Struktur sind gesichert durch eine korrekte Elementaranalyse, ein Massenspektrum [*m/z* 280 (100%, *M*⁺), 279 (24), 252 (24), 140 (11, *M*²⁺); hochaufgelöstes MS: *M*⁺ 280.0997 entsprechend C₂₀H₁₂N₂] sowie ein ¹H-NMR-Spektrum [δ = 7.59 (dd, *J* = 8.1 und 4.2 Hz, 2 H; 3,12-H), 8.10 und 8.12 (AB, *J* = 8.5 Hz, je 2 H; 5,10- und 6,9-H), 8.19 (s, 2 H, 7,8-H), 8.43 (dd, *J* = 8.1 und 1.7 Hz, 2 H; 4,11-H), 8.56 (dd, *J* = 4.2 und 1.7 Hz, 2 H; 2,13-H; 500 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid (DMSO)].

Die Molekülstruktur von **2**, das im Kristall *C*₂-Symmetrie hat, ist in Abbildung 1 angegeben. Bindungslängen und Winkel (Abb. 1 oben) lassen keine besonderen Auffälligkeiten im Vergleich zum planaren **1** oder seinem Isomer^[3] erkennen. In der Mitte von Abbildung 1 ist die beträchtliche helicale Abweichung von der planaren Anordnung zu sehen, die in der Seitenansicht entlang der zentralen Bindung C(17)–C(17i) noch deutlicher wird (Abb. 1 unten). Die Konsequenz dieser helicalen Deformation ist der auf 270.5 pm aufgeweitete N...N-Abstand, der nur wenig kürzer ist als der N...N-Abstand im planaren **1** (272.8 pm). Abbildung 2 zeigt die Gitterpackung des als Racemat vorliegenden **2**.

2 bildet in Dichlormethan-Lösung bei Zusatz 70proz. Perchlorsäure im Überschuß ein Perchlorat, das aus Methanol/Wasser (3 : 1) umkristallisiert werden kann (64% Ausb.; Fp ≥ 320°C, Zers.). Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektrum [δ = 8.28 (dd, *J* = 7.8 und 4.7 Hz, 2 H; 3,12-H), 8.44 und 8.49 (AB, *J* = 8.4 Hz, je 2 H; 5,10-H und 6,9-H), 8.59 (s, 2 H; 7,8-H), 9.15 (dd, *J* = 8.0 und 1.6 Hz, 2 H; 4, 11-H), 9.59 (dd, *J* = 4.6 und 1.6 Hz, 2 H; 2,13-H), 23.89 (br. s, 1 H, N...H...N); 500 MHz, [D₆]DMSO] bestätigen das erwartete Vorliegen des Monokations **2a**. Gegenüber **2** sind alle Signale durch die Protonierung in **2a** tieffeldverschoben. Am auffälligsten ist die chemische Verschiebung des Wasserstoffbrücken-Protons bis nahezu δ = 24! Eine

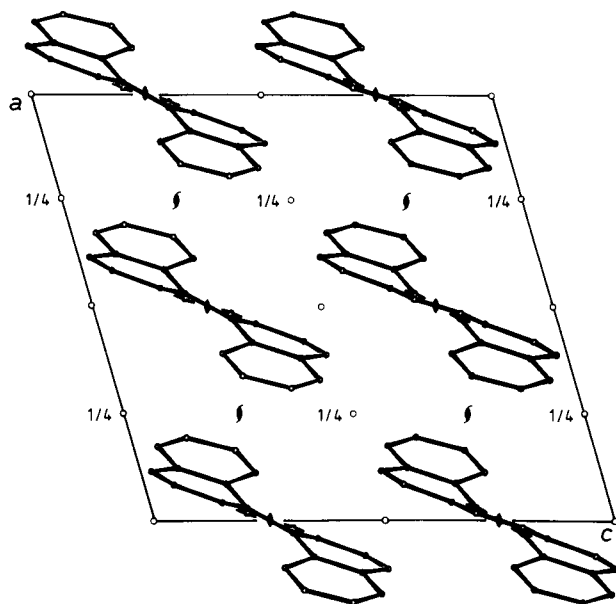


Abb. 2. Kristallpackung von **2** (Racemat) in der Projektion entlang der *b*-Achse.

starke Tieffeldverschiebung finden wir zwar bei allen $N \cdots H \cdots N$ -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 $N \cdots H \cdots N$ -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 $N \cdots N$ -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 $N \cdots H \cdots N$ -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. 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] 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. 1* 1981, 2840; die Bezeichnung „Proton Sponge“ wurde von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, als Handelsname für diese Verbindung eingeführt.
- [5] T. Saupe, 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-53 274, 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**

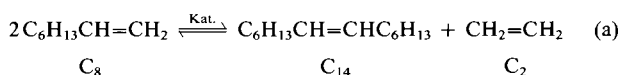
Von Karin Weiss* und Georg Löffel

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung heterogener Bimetall-Metathesekatalysatoren durch Umsetzung von Carben- und Carbinwolfram(VI)-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 $[Cl_3(dme)W \equiv CrBu]$ (*dme* = Dimethoxyethan)^[4] bereits bei Raumtemperatur die Metathese von linearen und cyclischen Alkenen katalysiert^[5,6], zeigen die Komplexe $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$ ^[4] und $[Np_3W \equiv CrBu]$ (*Np* = Neopentyl)^[4] keine Metatheseaktivität gegenüber Alkenen. Um zu prüfen, ob die Metatheseaktivität des Carbinkomplexes $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$ 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 $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$ 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 Tetradeceen 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 $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$ nur durch Reaktion mit Kieselgel akti-

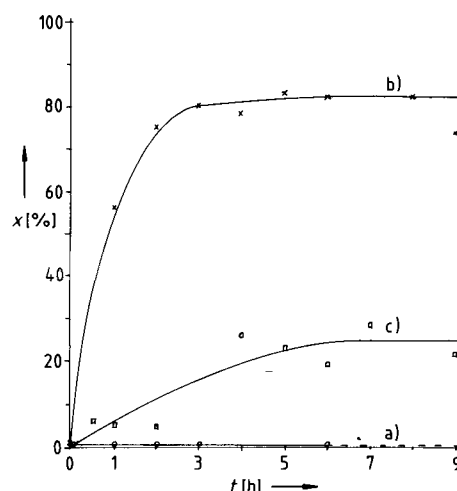


Abb. 1. Metathese von 1-Octen mit $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$ bei $69^\circ C$. x = Umsatz an 1-Octen. Molares Verhältnis 1-Octen:W = 1000:1. a) in Hexan-Lösung; b) Carbinkomplex, fixiert auf Kieselgel; c) Carbinkomplex, fixiert auf reduziertem Phillips-Katalysator.

[*] Dr. K. Weiss, G. Löffel
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth

[**] Untersuchung von Polymerisations- und Metathesereaktionen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 14. Mitteilung: [3].