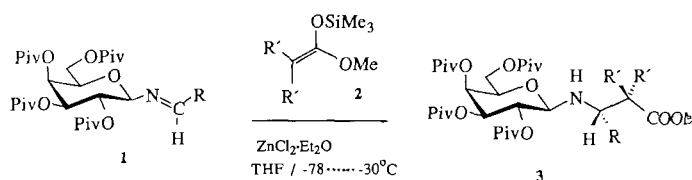


Die Schiff-Basen **1** reagieren mit Silylketenacetalen **2**, die in üblicher Weise aus Lithium-esterenolaten durch Silylierung hergestellt und destilliert werden, in Gegenwart von Zinkchlorid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 24 h in hoher Ausbeute zu den *N*-Galactosyl- $\beta$ -aminosäureestern **3** (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. Piv =  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$

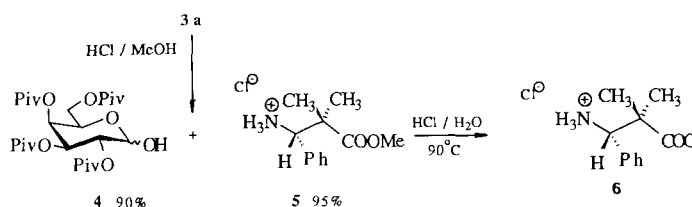
Tabelle 1. Diastereoselektive Synthese von *N*-Galactosyl- $\beta$ -Aminosäureestern **3** nach Schema 1.

Ester	R	R'	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]/ $t$ [h]	Ausb. [%]	( <i>S</i> ):( <i>R</i> ) [a]	$[\alpha]_D^{22}$ [b]
<b>3a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$-30/24$	89	150:1	+16.5
<b>3a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$+30/1$	90	70:1	
<b>3b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$-30/24$	82	5:1	+13.1
<b>3c</b>	3-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	$-30/24$	89	200:1	+10.2
<b>3d</b>	2-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	$-30/24$	92	1:80 [c]	+14.2
<b>3e</b>	4-F- $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	$-30/24$	88	105:1	+13.3
<b>3f</b>	2-Naphthyl	$\text{CH}_3$	$+30/72$	90	10:1	+15.4
<b>3g</b>	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	$-30/24$	83	250:1	+11.8

[a] Analytische HPLC (Dioden-Array-Detektion) an RP-18-Säulen in Acetonitril/Wasser. [b]  $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ . [c] Die Umkehrung der Diastereoselektivität ist ein Scheineffekt: Von den Resten R hat nur 2-Chlorphenyl eine höhere Priorität als  $\text{R}_2\text{C}-\text{COOMe}$ .

Die Diastereoselektivität der Reaktion liegt bei den Umsetzungen des Silylketenacetals von Isobuttersäuremethylester (**2**,  $\text{R}' = \text{Me}$ ) in jedem Falle sehr hoch. Das Diastereomerenverhältnis (70–250:1) wird direkt aus der mit Ethylen-diamin-tetraessigsäure(EDTA)-Lösung hydrolysierten Reaktionslösung durch analytische HPLC bestimmt. Auch bei Führung der Reaktion bei  $+30^{\circ}\text{C}$ , was bei **1f** notwendig ist, wird noch immer eine deutliche Stereoselektivität beobachtet. Die Hauptdiastereomere der aromatischen Produkte **3a–f** zeigen im 100 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum allesamt für das anomere C ein Signal bei  $\delta \approx 86.3$  und für das  $\beta$ -C des Aminosäureteils ein Signal bei  $\delta \approx 71.5$ . Beim aliphatischen Derivat **3g** liegen die entsprechenden Signale bei  $\delta = 89.5$  und  $59.7$ . Das sterisch anspruchsvolle  $\alpha$ -diethylverzweigte Derivat **3b** wird nur in mäßiger Selektivität gebildet.

Zur Ermittlung der absoluten Konfiguration der Hauptdiastereomere wird das Phenylderivat **3a** in die bekannte<sup>[8]</sup> freie Aminosäure **6** überführt. Die Ablösung des  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -alaninester-Derivats<sup>[9]</sup> von der Kohlenhydrat-Matrix gelingt mit HCl in Methanol nahezu quantitativ. Dabei kann das Auxiliar in  $\geq 90\%$  Ausbeute isoliert werden (Schema 2).



Schema 2.

Der Vergleich des Drehwertes<sup>[10]</sup> mit den Literaturangaben für die (*R*)-Verbindung zeigt, daß durch die hier geschilderte Synthese die (*S*)-konfigurierte  $\beta$ -Aminosäure **6** in hoher Enantiomerenreinheit erhalten wird. Daraus ist zu

schließen, daß sämtliche nach Schema 1 hergestellten  $\beta$ -Aminosäure-Derivate (Tabelle 1) bevorzugt in (*S*)-Konfiguration gebildet werden. Die Richtung der asymmetrischen Induktion in dieser  $\beta$ -Aminosäuresynthese stimmt danach mit jener überein, die bei der voranstehenden Tandem-Mannich-Michael-Reaktion zur Coniin-Synthese<sup>[17]</sup> beobachtet wurde.

Das hier vorgestellte Verfahren ermöglicht es, chirale  $\beta$ -Aminosäuren in hoher Ausbeute und mit hohem Diastereomerenüberschuß aufzubauen und die  $\beta$ -Aminosäuren ohne *N*-Substituenten vom Auxiliar abzulösen. Die präparative Reichweite dieser Methode ist aber noch beträchtlich größer, denn mit 2,3,4-Tri-*O*-pivaloyl- $\alpha$ -D-arabinopyranosylamin sind in gleicher Weise die entgegengesetzten Enantiomere der chiralen  $\beta$ -Aminosäuren zu erhalten, wie inzwischen in Ugi- und Strecker-Synthesen gezeigt werden konnte<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 12. April 1989 [Z3285]

- [1] Siehe z. B. a) A. S. Khokhlov, M. M. Shemyakin, P. D. Reshetov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1961, 15; b) T. Wakamiya, T. Shiba, T. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 3668; c) T. Yoshioka, Y. Kuraoka, T. Takita, K. Maeda, H. Umezawa, *J. Antibiot.* 25 (1972) 625.
- [2] Y. Fukagawa, M. Okabe, T. Yoshioka, T. Ishikura, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 52 (1984) 163.
- [3] Eine Zusammenfassung neuerer Entwicklungen findet man in M. J. O'Donnell (Hrsg.), *Tetrahedron* 44 (1988) 5253–5614.
- [4] Siehe H. Estermann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1824, zit. Lit.
- [5] I. Ojima, S. Inaba, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2081, zit. Lit.
- [6] C. Gennari, J. Venturini, G. Gislou, G. Schimperna, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 227.
- [7] H. Kunz, W. Pfrengle, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 8.
- [8] M. Furukawa, T. Okawara, H. Noguchi, Y. Terawaki, *Heterocycles* 6 (1977) 1323.
- [9] **5** (Hydrochlorid):  $\text{Fp} = 184^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $[\alpha]_D^{25} - 32.8$  ( $c = 1.1$ , 1 N HCl).
- [10] **6** (Hydrochlorid):  $\text{Fp} = 248-250^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $[\alpha]_D^{25} - 31.6$  ( $c = 1.5$ , 1 N HCl); vgl. Angaben in [8]:  $[\alpha]_D^{25} + 30.6$  ( $c = 1.5$ , 1 N HCl).
- [11] H. Kunz, W. Pfrengle, W. Sager, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

## Di(1-pyridinio)- und Di(1-bipyridindio)-dihydrodibenzotetraaza[14]annulene \*\*

Von Florian Adams, Rudolf Gompper\* und Eckard Kujath  
Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Derivate und Metallkomplexe des Porphyrins<sup>[1–4]</sup> und des damit strukturell verwandten Phthalocyanins<sup>[2–5]</sup> interessieren seit geraumer Zeit als Redoxkatalysatoren (unter anderem für Brennstoffzellen), synthetische Sauerstoff-träger, molekulare Metalle und discotische Mesophasen. Porphyrine, die kovalent mit einem Elektronenacceptor (Chinon<sup>[6]</sup>, Ferrocen<sup>[7]</sup>, Viologen<sup>[8]</sup>, Aren<sup>[9]</sup>) verknüpft sind, haben neuerdings besondere Bedeutung als Modelle für den lichtinduzierten Elektronentransfer erlangt. Auch die Nutzung derartiger Systeme als „molecular shift register“ ist vorgeschlagen worden<sup>[10]</sup>. Tetraaza[14]annulene (vgl. [2, 4, 11, 12]) haben ähnliche Eigenschaften wie Porphyrine und Phthalocyanine. Interesse an neuen Derivaten dieser drei Verbindungsklassen besteht unter anderem auch deshalb, weil Metallkomplexe solcher Systeme, die kationische

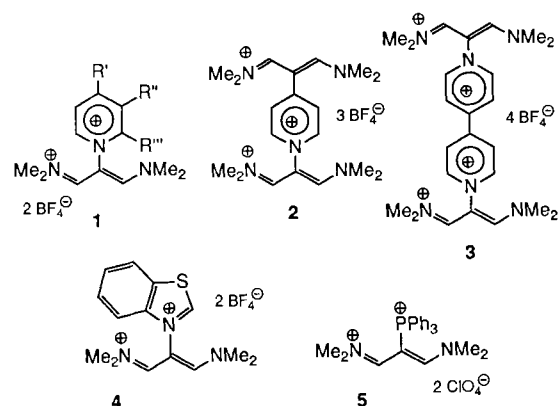
[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Adams, Dr. E. Kujath<sup>[+]</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

[+] Neue Adresse:  
Cassella AG, Hanauer Landstraße 526, D-6000 Frankfurt am Main 61

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Substituenten tragen, grundsätzlich die Voraussetzungen für organische Supraleiter<sup>[13]</sup> erfüllen. Zwei Verbindungen aus der Porphyrin- und Porphyrizin-Reihe<sup>[14]</sup>, die den Little-Modellen nahekommen, wurden als Katalysatoren für die Photoreduktion von Wasser untersucht. Wir berichten hier über die Synthese von Dibenzotetraaza[14]annulenen und ihren Metallkomplexen, die zwei Pyridinio- oder Bipyridindio-Reste enthalten und somit als neue Redoxsysteme, für die Untersuchung des lichtinduzierten Elektronentransfers und als Modelle für organische Supraleiter in Frage kommen.

Bisher waren bei Umsetzungen von Vinamidiniumsalzen (die sich mit einer großen Substituentenvielfalt einfach herstellen lassen) mit 1,2-Diaminen nur Diazepine erhalten worden<sup>[15, 16]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß aus 2-(1-Pyridinio)vinamidiniumsalzen **1–3** sowie aus dem 2-Phosphoniovinamidiniumsalz **5**<sup>[17]</sup> mit *o*-Phenylendiamin Tetra-



1, 11, 12	R'	R''	R'''
a	H	H	H
b	CO <sub>2</sub> Me	H	H
c	H	CO <sub>2</sub> Me	H
d	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
e	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	H	H
f	NMe <sub>2</sub>	H	H
1g	4-Pyridyl · HBF <sub>4</sub>	H	H
11g, 12g	4-Pyridyl	H	H
h	-CH=CH-CH=CH-	H	H
i	H	-CH=CH-CH=CH-	H
11k	(1-Methyl-4-pyridyl) <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H	H

aza[14]annulene **11** hergestellt werden können. Die 2-(1-Pyridinio)vinamidiniumsalze **1** und **3** (physikalische Daten der neuen Verbindungen siehe Tabelle 2) und das Benzothiazoliovinamidiniumsalz **4** wurden nach dem für **1a** (R' = R'' = R''' = H)<sup>[15, 18]</sup> von Lloyd et al.<sup>[15]</sup> beschriebenen Verfahren durch Umsetzung der entsprechenden *N*-Carboxymethylpyridiniumsalze mit Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid in guten Ausbeuten hergestellt. Das für die Synthese von **3** eingesetzte *N,N'*-Bis(carboxymethyl)-4,4'-bipyridindium-dibromid wurde durch Verseifung des Dimethylesters erhalten, der seinerseits aus 4,4'-Bipyridin mit Methylbromacetat gewonnen worden war; die Methode von Michaelis und Hill<sup>[19]</sup> führte nicht zum Ziel. Bei der Reaktion von *N*-Carboxymethyl-γ-picolinium-chlorid mit Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid ließ sich kein Salz **1**, R', R'' = H, R''' = Me, isolieren; es entstand direkt **2**.

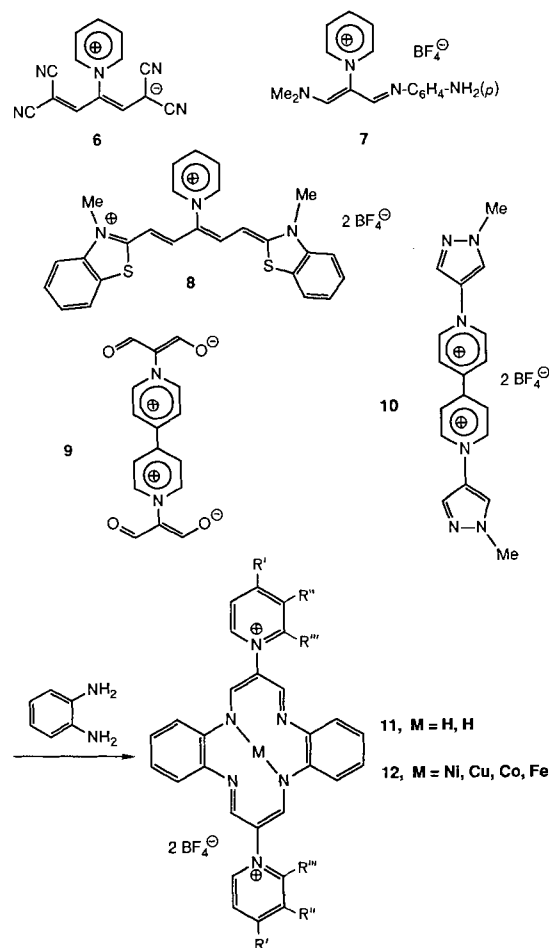
**3** läßt sich als neues Derivat des Viologens reversibel zu einem Radikaltrikation und einem Dikation reduzieren (siehe Tabelle 1). Position 2 in Vinamidiniumsalzen trägt eine negative Partialladung. Es ist deshalb überraschend, daß die (reversible) Reduktion von **3** leichter erfolgt als die

Tabelle 1. Redoxpotentiale von **1g**, **3**, **9**, **11k**, **12k-Ni**, **12k-Cu** (Cyclovoltammetrie in (i) DMF, (ii) CH<sub>3</sub>CN/0.1 M *n*-BuN<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl/3 M NaCl).

Verb.	E <sub>1</sub> [V]	E <sub>2</sub> [V]	K <sub>sem</sub>
<b>1g</b>	-0.49	-0.12	1.9 × 10 <sup>6</sup> (ii)
<b>3</b>	-0.27	0.05	2.7 × 10 <sup>5</sup> (ii)
<b>9</b>	-0.86	-0.45	8.9 × 10 <sup>6</sup> (i)
<b>11k</b>	-0.59	-0.25	5.8 × 10 <sup>5</sup> (i)
<b>12k-Ni</b>	-0.59	-0.24	8.6 × 10 <sup>5</sup> (i)
<b>12k-Cu</b>	-0.60	-0.25	8.6 × 10 <sup>5</sup> (i)

des Methylviologens (E<sub>1</sub> = -0.67 V, E<sub>2</sub> = -0.26 V; vgl.<sup>[20]</sup>). Man hätte eher eine Ähnlichkeit mit **9** und Bipyridin-di-yliden<sup>[20]</sup> erwartet (E<sub>1</sub> ≈ -0.8 V, E<sub>2</sub> ≈ -0.6 V). Die Reduktion von **1g** verläuft dagegen im normalen Bereich.

Durch Umsetzung von **1a** mit Malononitril in Gegenwart von Hünig-Base entsteht das orangefarbene Ylid **6**, das für Anwendungen auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik in Betracht zu ziehen ist. Unter analogen Bedingungen erhält man durch Erhitzen von **1a** mit 2,3-Dimethylbenzothiazolium-tetrafluoroborat den blauen Cyaninfarbstoff **8**. Die neuen Viologenderivate **9** und **10** resultieren aus der Reaktion von **3** mit Natronlauge bzw. mit Methylhydrazin. Erwärmen von **1a** mit *p*-Phenylendiamin in Methanol führt zu **7** und nicht zu einem polymeren Kondensationsprodukt.



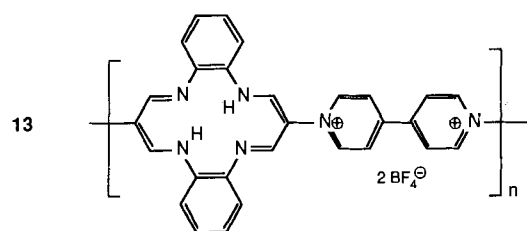
Durch Umsetzung der Vinamidiniumsalze **1a–h** mit *o*-Phenylendiamin (**1i** reagiert nur unter Templatbedingungen, siehe unten) gelangt man zu den Dipyridinodibenzotetraaza[14]annulenen **11**, die den pyridinio<sup>[21]</sup> und bipyridinio-substituierten Porphyrinen<sup>[22]</sup> an die Seite zu stellen

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen.

<b>1b:</b>	Ausb. 71%; Fp = 212–213 °C; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 290 nm (4.26, sh), 310 (4.49)	<b>11k · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 34%; dunkelrotes Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 265 nm (4.79), 360 (4.60, sh), 372 (4.65), 404 (4.35), 425 (4.31), 510 (4.15)
<b>1c:</b>	Ausb. 81%; Fp = 185–186 °C	<b>12a-Ni:</b>	Ausb. 62%; rotes Pulver; <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]DMSO): $\delta$ = 6.95–7.80 (m; 8H, Benzo-H), 8.15–9.30 (m; 14H, Pyridinio-H, CH=N und =CH–N); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1630 cm <sup>–1</sup> , 1605, 1580, 1485, 1470, 1060; UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 308 nm (4.28), 340 (4.21), 355 (4.21), 397 (4.60, sh), 416 (4.75), 455 (4.02, sh), 489 (3.85, sh)
<b>1d:</b>	Ausb. 42%; Fp = 242 °C; UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 254 nm (4.14), 305 (4.61), 370 (4.57)	<b>12a-Cu:</b>	Ausb. 65%; braunes Pulver
<b>1e:</b>	Ausb. 68%; Fp = 276 °C; UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 307 nm (4.65), 354 (4.63)	<b>12a-Co · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 25%; schwarze Kristalle; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 322 nm (4.25), 370 (4.29), 415 (4.39, sh), 435 (4.41)
<b>1f:</b>	Ausb. 71%; Fp = 276–278 °C; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 304 nm (4.68)	<b>12a-Fe:</b>	Ausb. 96%; braunes Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ = 390 nm, 426, 453
<b>1g:</b>	Ausb. 69%; Fp = 270 °C; UV/VIS (H <sub>2</sub> O): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 276 nm (4.53), 304 (4.59), 372 (3.26)	<b>12c-Ni:</b>	Ausb. 81%; dunkelrote Kristalle; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 263 nm (4.47), 305 (4.30), 350 (4.06, sh), 396 (4.47, sh), 414 (4.66), 460 (4.25), 486 (4.23, sh)
<b>1h:</b>	Ausb. 75%; Fp = 256–257 °C	<b>12c-Cu:</b>	Ausb. 69%; blaugviolette Kristalle
<b>1i:</b>	Ausb. 78%; Fp = 260–261 °C	<b>12d-Ni · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 62%; dunkelrote Kristalle; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ = 360 nm, 394, 416, 464
<b>2:</b>	Ausb. 69%; Fp = 171–172 °C; <sup>1</sup> H-NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta$ = 2.60 (s; 6H, NMe), 3.23 (s; 6H, NMe), 3.40 (s; 6H, NMe), 3.67 (s; 6H, NMe), 7.53–9.30 (AA'BB'; 4H, Pyridinio-H), 7.70 (s; 2H, CHNMe <sub>2</sub> ), 8.30 (s; 2H, CHNMe <sub>2</sub> ); UV/VIS (H <sub>2</sub> O): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 250 nm (4.02), 302 (4.60), 351 (4.17), 397 (4.48)	<b>12d-Cu · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 89%; blaugviolette Kristalle
<b>3:</b>	Ausb. 72%; Fp = 290–292 °C; <sup>1</sup> H-NMR (D <sub>2</sub> O): $\delta$ = 2.63 (s; 12H, NMe), 3.47 (s; 12H, NMe), 7.93 (s; 4H, CHNMe <sub>2</sub> ), 8.83–9.43 (AA'BB'; 8H, Pyridinio-H); UV/VIS (H <sub>2</sub> O): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 286 nm (4.67), 305 (4.70), 437 (3.64)	<b>12e-Ni:</b>	Ausb. 96%; schwarzbraunes Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 355 nm (4.80), 395 (4.66), 415 (4.78), 497 (4.57)
<b>4:</b>	Ausb. 49%; Fp = 221–222 °C	<b>12e-Cu:</b>	Ausb. 98%; blauschwarzes Pulver
<b>6:</b>	Ausb. 69%; orange Nadeln, Fp = 307–308 °C	<b>12e-Co:</b>	Ausb. 99%; rotbraunes Pulver
<b>7:</b>	Ausb. 64%; rotes Pulver, Fp = 185 °C; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 265 nm (4.09), 286 (4.11), 363 (4.35)	<b>12f-Ni · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 72%; dunkelrotes Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 289 nm (4.71), 340 (4.57), 402 (4.50), 424 (4.74), 468 (3.89), 505 (3.88)
<b>8:</b>	Ausb. 83%; violettes Pulver, Fp = 334 °C; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 332 nm (4.27), 586 (4.81), 626 (5.23)	<b>12f-Cu · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 46%; blaugviolette Kristalle
<b>9:</b>	Ausb. 61%; UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 250 nm, 489; (MeOH) = 253 (4.68), 436 (4.02); (H <sub>2</sub> O) = 254 (4.82), 405 (3.87)	<b>12f-Co · 2 H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 45%; blauschwarze Kristalle
<b>10:</b>	Ausb. 29%; Fp = 287–288 °C; UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 214 nm (4.23), 235 (4.11), 295 (4.08), 357 (4.43)	<b>12g-Ni:</b>	Ausb. 13%; rotes Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ = 269 nm, 397, 414, 460
<b>11a:</b>	Ausb. 81%; rotes Pulver, Zers. ab 355 °C; <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]DMSO): $\delta$ = 7.05–7.55 (m; 8H, Benzo-H), 8.13–9.38 (m; 14H, Pyridinio-H, CH=N und =CH–N), 14.59 (t, J = 7.0 Hz; 2H, NH); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm <sup>–1</sup> , 1595, 1560, 1085; UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 360 nm (4.63, sh), 371 (4.73), 408 (4.39), 428 (4.32, sh)	<b>12g-Cu · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 99%; dunkelbraunes Pulver
<b>11b:</b>	Ausb. 31%; Fp = 280–282 °C	<b>12h-Ni · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 40%; rotes Pulver
<b>11c:</b>	Ausb. 74%; Fp = 295 °C	<b>12i-Ni · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 32%; dunkelrotes Pulver
<b>11d:</b>	Ausb. 88%; dunkelrotes Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 360 nm (4.98), 372 (4.98), 410 (4.49), 432 (4.50), 460 (4.38)	<b>12i-Cu · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 25%; rotbraunes Pulver
<b>11e:</b>	Ausb. 37%; blaugviolette Kristalle; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 360 nm (5.01), 428 (4.42), 490 (4.33)	<b>12k-Ni · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 68%; rotbraunes Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 265 nm (4.72), 395 (4.44, sh), 411 (4.60), 460 (4.28), 495 (4.29)
<b>11f:</b>	Ausb. 21%; rotes Pulver; UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 289 nm (4.74), 362 (4.75, sh), 375 (4.82), 415 (4.27), 436 (4.23)	<b>12k-Cu · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 51%; braunschwarzes Pulver
<b>11g · H<sub>2</sub>O:</b>	Ausb. 72%; rotviolette Pulver; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 269 nm (4.76), 360 (4.60, sh), 373 (4.70), 411 (4.36), 429 (4.37), 463 (4.20, sh)	<b>13:</b>	Ausb. 26%; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1646 cm <sup>–1</sup> , 1594, 1560, 1490, 1408, 1317, 1084, 830, 750
<b>11h:</b>	Ausb. 30%; rotes Pulver; UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 356 nm (4.61), 372 (4.69), 413 (4.36), 427 (4.36)	<b>14a:</b>	Ausb. 82%; UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 221 nm (4.81, sh), 262 (4.64, sh), 267.5 (4.67), 273 (4.65, sh), 328 (4.41, sh), 346 (4.59, sh), 355 (4.63), 379 (4.16, sh), 397 (4.05, sh), 433 (3.32, sh)
		<b>14b:</b>	Ausb. 85%; dunkelrotes Pulver, Fp = 324 °C; <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]DMSO): $\delta$ = 2.65 (s; 12H, NMe), 3.38 (s; 12H, NMe), 7.05–7.90 (m; 8H, Benzo-H), 7.96 (s; 4H, CHNMe <sub>2</sub> ), 8.26–8.64 (AA'BB'; 8H, Pyridinio-H), 8.85 (breit; 4H, CH=N und =CH–N), 14.77 (breit; 2H, NH); UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 306 nm (4.81), 379 (4.68), 459 (4.80), 460 (4.91)
		<b>14c:</b>	Ausb. 21%; dunkelrote Kristalle; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 345 nm (4.34, sh), 385 (4.70), 461 (4.88)

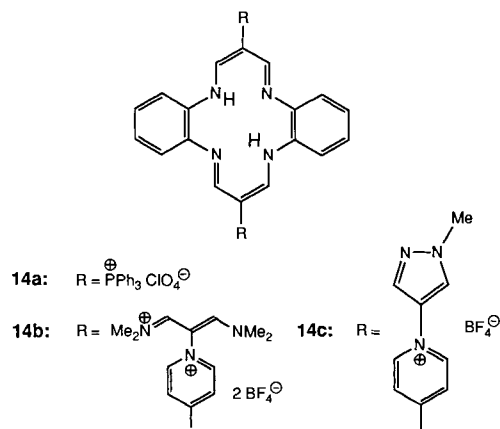
sind. **11k** entsteht durch Einwirkung von Trimethyloxoniumtetrafluorborat auf **11g**.

Von besonderem Interesse ist die Reaktion von **3** mit *o*-Phenylendiamin. Es resultiert ein praktisch unlösliches Produkt, dem auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums die Struktur **13** zuzuschreiben ist. Während die Verbindungen **11** rot sind, ist **13** schwarz.



Aus dem Phosphoniovinamidiniumsalz **5**<sup>[17]</sup> entsteht mit *o*-Phenylendiamin das [14]Annulenderivat **14a**. – Von den beiden Vinamidiniumsystemen in **2** reagiert nur das in Posi-

tion 4 mit *o*-Phenylendiamin, und es resultiert das rote Salz **14b**, in welchem die Pyridiniumringe über C-4 und nicht wie in **11** über das N-Atom mit dem [14]Annulering verknüpft sind. Die Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen



im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14b** erscheinen bei  $\delta = 2.65$  und  $3.38$  und damit fast bei gleichem Feld wie im Spektrum von **1a** ( $2.47, 3.40$ ). Das Elektronenspektrum von **14b** weist wie das von **1a** ein intensives Absorptionsmaximum bei  $306\text{ nm}$  auf; in den Spektren von **11** finden sich keine Maxima in diesem Bereich. – Mit Methylhydrazin im Überschuß reagiert **14b** zum ebenfalls dunkelroten Pyrazolderivat **14c**.

Wie andere Dihydrodibenzotetraaza[14]annulene<sup>[11, 23]</sup> können die Pyridinioderivate **11** durch Erwärmen mit Metall(II)-acetaten in Dimethylformamid in ihre Ni-, Cu-, Co- und Fe-Komplexe **12** übergeführt werden, die auch aus **1** und *o*-Phenylendiamin in Gegenwart der Metallacetate (vgl.<sup>[24]</sup>) entstehen; **12i** läßt sich überhaupt nur so herstellen. Die Elektronenspektren von **12** zeigen bathochrome Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsmaxima und der Soret-Bande<sup>[23, 25]</sup> bei  $350\text{--}400\text{ nm}$  gegenüber denen von **11**.

Die Komplexe **12k** haben praktisch dieselben (cyclovoltammetrisch ermittelten) Redoxpotentiale (siehe Tabelle 1) wie die metallfreie Verbindung **11k**, und beide unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht wesentlich vom Methylviologen<sup>[20]</sup>. Die Messung der elektrischen Pulverleitfähigkeit<sup>[26]</sup> (4-Elektrodenmessung,  $1800\text{ kp}$ ) weist die untersuchten Komplexe **12** als Isolatoren aus (**12g**-Cu:  $\sigma = 1.6 \times 10^{-12}\text{ S cm}^{-1}$ ; **12k**-Cu:  $\sigma = 2.9 \times 10^{-10}\text{ S cm}^{-1}$ ; **12k**-Ni:  $\sigma = 6 \times 10^{-10}\text{ S cm}^{-1}$ ); die Leitfähigkeit der metallfreien Verbindung **11k** ist sogar größer ( $\sigma = 1.9 \times 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ ). Auch das (undotierte) Polymer **13** ist nur schwach leitend ( $\sigma = 2.4 \times 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ ). – Tabelle 2 enthält einige Daten der neuen Verbindungen.

Eingegangen am 7. Februar 1989

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 3162]

- [1] a) J. P. Collman, J. I. Brauman, T. J. Collins, B. L. Iverson, G. Lang, R. B. Pettman, J. L. Sessler, M. A. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3038; b) R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **79** (1979) 139; c) T. G. Traylor, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 102; d) B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *ibid.* **16** (1983) 15; e) C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5245; f) B. Blanzat, C. Barthou, N. Tercier, J.-J. André, J. Simon, *ibid.* **109** (1987) 6193; g) J. E. Baldwin, P. Perlmutter, *Top. Curr. Chem.* **121** (1984) 181.
- [2] H. Jahnke, *Chimia* **34** (1980) 58.
- [3] K. Fischer, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 724; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1017.
- [4] a) M. Hanack, A. Datz, R. Fray, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in T. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986; b) U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363.
- [5] a) D. Wöhrle, G. Meyer, *Kontakte (Darmstadt)* **1985** (3) 38; b) D. Wöhrle, *ibid.* **1988** (1) 24; c) O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088; d) J. Koch, M. Hanack, *ibid.* **116** (1983) 2109.
- [6] a) A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6090; b) J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, J. K. Hurley, M. R. Wasielewski, *ibid.* **110** (1988) 1733; c) P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2385.
- [7] E. S. Schmidt, T. S. Calderwood, T. C. Bruce, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3718.
- [8] R. J. McMahon, R. Ken Forcé, H. H. Patterson, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2670.
- [9] F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **100** (1988) 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 281.
- [10] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science (Washington, D.C.)* **241** (1988) 817.
- [11] a) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfützner, *Liebigs Ann. Chem.* **717** (1968) 137; b) C. Reichardt, W. Scheibelein, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1012.
- [12] a) H. Kast, DOS 2427606 (2. Jan. 1976), BASF AG; *Chem. Abstr.* **84** (1976) 137226g; b) R. Müller, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **179** (1978) 2161; c) A. R. Cutler, C. S. Alleyne, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2276, 2281; d) E. Lorch, E. Breitmaier, *Chem.-Ztg.* **99** (1975) 87.
- [13] a) W. A. Little, *Phys. Rev. A134* (1964) 1416; b) H. J. Keller (Hrsg.): *Chemistry and Physics of One-dimensional Metals*, Plenum Press, New York 1977; c) W. A. Little in [13b], S. 257; d) D. Davies, H. Gutfreund, W. A. Little, *Phys. Rev. B13* (1976) 4766; e) H. Gutfreund, W. A. Little in [13b], S. 279; f) vgl. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **24** (1976) 591.

- [14] A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** (1979) 1532; b) A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *ibid.* **2** **77** (1981) 1175; c) J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **44** (1982) 83.
- [15] D. Lloyd, K. S. Tucker, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 726.
- [16] Z. Janousek, H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe (Hrsg.): *Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 1 (Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, E. C. Taylor (Hrsg.), Vol 9)*, Wiley-Interscience, New York 1976, S. 378.
- [17] R. Gompper, E. Kujath, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **94** (1982) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 543; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1302.
- [18] V. Kral, V. V. Semenov, M. I. Kanishchev, Z. Arnold, S. A. Shevelev, A. A. Fainzilberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **53** (1988) 1519.
- [19] L. Michaelis, E. S. Hill, *J. Gen. Physiol.* **16** (1933) 859.
- [20] S. Hünig, W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1523.
- [21] a) J. Davila, A. Harriman, M.-C. Richoux, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 525; b) W. Schuhmann, H.-P. Josel, H. Parlar, *Angew. Chem.* **99** (1987) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 241.
- [22] a) L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 2535; b) J.-R. Fuhrhop, U. Wanja, M. Bünzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 426.
- [23] K. Sakata, M. Hashimoto, N. Tagami, Y. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 2262.
- [24] a) E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **4** (1964) 437; **8** (1968) 30; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364** (1969) 177; b) F. A. L'Eplattenier, A. Pugin, *Helv. Chim. Acta* **58** (1975) 917.
- [25] K. Sakata, T. Naganawa, M. Hashimoto, H. I. Ogawa, Y. Kato, *Inorg. Chim. Acta* **143** (1988) 251.
- [26] Wir danken der Bayer AG (Dr. G. Heywang) für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

## Di(4-pyridinio)-, Di(2-benzothiazolio)-, Di(2-[1,3-dithiolyl])- und Di(2-benzothiazolio)-, Di(2-[1,3-dithiolyl])- und Di(2-benzothiazolio)-, Di(2-[1,3-dithiolyl])- sowie Tetraaza[14]annulenylen-homologe Tetrathiafulvalene \*\*

Von Florian Adams und Rudolf Gompper\*

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetrathiafulvalen (TTF) (vgl.<sup>[1, 2]) und Bis(ethyldithio)-tetrathiafulvalen (BEDT-TTF oder ET)<sup>[2, 3]</sup> haben als Donoren für die Gewinnung synthetischer Metalle und organischer Supraleiter nach wie vor besondere Bedeutung, obwohl inzwischen viele Derivate, Vinyloge, Phenylloge und Pentalenylen-Homologe<sup>[4]</sup> von TTF synthetisiert worden sind (vgl. z.B.<sup>[2, 3]). Metallkomplexe cyclischer  $\pi$ -Elektronensysteme wie Porphyrin, Phthalocyanin und Dihydrodibenzotetraaza-[14]annulen, die kationische Substituenten von der Art der Cyaninfarbstoffe tragen, sollen nach Little et al.<sup>[5]</sup> supraleitende Eigenschaften haben. Als Modelle für derartige Verbindungen haben wir 7,16-Di(1-pyridinio)- und -(1-[4,4'-bipyridindio])-5,14-dihydrodibenzotetraaza[14]annulene und einige Metallkomplexe davon hergestellt<sup>[6]</sup>. In diesen Verbindungen sind die (Bi)Pyridinioreste über das N-Atom an den vierzehngliedrigen Ring gebunden; eine NH-Deprotonierung könnte deshalb nur zu Zwitterionen führen. Bei 5,14-Dihydrodibenzotetraaza[14]annulen-Derivaten, deren kationische Substituenten über ein C-Atom an den Ring geheftet sind, sollte die Deprotonierung jedoch zu 7,16-Bis(methylen)-Derivaten von Tetraaza[14]annulenen führen, die sich von den 7,16-Dihydroisomeren ( $C^{7/16}H$ -Form statt  $N^{5/14}H$ -Form ableiten. Ni-Komplexe von Tetrahydroderivaten derartiger Verbindungen sind schon bekannt<sup>[7]</sup>. Wären die Methylengruppen Teil eines 1,3-Dithiolrings, dann würde es sich bei solchen Verbindungen um Dibenzote-</sup></sup>

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Adams  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.