

# 1,8-Dihydrobis-1,2,5-thiadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene

Heinz Bastian und Eberhard Breitmaier\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,

Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 10. Mai 1984

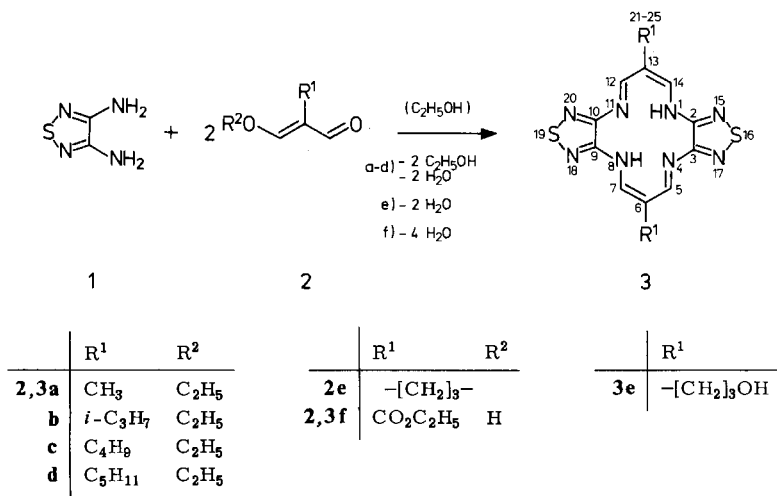
## 1,8-Dihydrobis-1,2,5-thiadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulenes

The title compounds **3a–f**, disubstituted by alkyl, hydroxypropyl, and ethoxycarbonyl groups in 6,13-positions, are synthesized from 3,4-diaminothiadiazoole **1** and 2-alkyl-3-ethoxyacroleins, 3,4-dihydro-2*H*-pyran-5-carbaldehyde, and 2-(ethoxycarbonyl)-3-hydroxyacrolein **2a–f**, respectively.

1,8-Dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene sind makroheterocyclische  $N_4$ -Liganden für Übergangsmetall-Kationen vom Ionenradius um  $r = 70$  pm ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ). Bekannte Vertreter sind die Dibenzo[*b,i*]-Derivate sowie die 2,3,9,10-Tetracarbonitrile. Sie entstehen durch Cyclokondensation von 1,2-Diaminobenzolen<sup>1)</sup> und von Diaminomaleinsäuredinitril<sup>2)</sup> mit 3-Ethoxyacroleinen<sup>3)</sup> oder 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-5-carbaldehyd<sup>4)</sup>.

Im Rahmen unserer Versuche zur Herstellung des cyclisch durchkonjugierten 1,4,8,11-Tetraaza[14]annulens, das durch Oxidation eines geeigneten 1,8-Dihydro-Derivates zugänglich sein sollte, erschien uns die Synthese heterocyclisch anellierter Vertreter sinnvoll. Da sich schwefelhaltige Fünfring-Heterocyclen hydrogenolytisch mit Raney-Nickel oder nach Oxidation zu den Sulfonen pyrolytisch spalten lassen, versuchten wir, Thieno- und 1,2,5-Thiadiazolo-kondensierte 1,8-Dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene herzustellen.

6,13-Dialkyl-1,8-dihydrobis-1,2,5-thiadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene **3a–d** entstehen nach dem von uns beschriebenen Ringschlußprinzip<sup>1,2)</sup> durch Cyclokondensa-



Tab. 1. Hergestellte 1,8-Dihydrobis-1,2,5-thiadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene **3** und Nickel(II)-Chelate **3-Ni**

|              | Reakt.-<br>Zeit (h) | Ausb.<br>(%) | Schmp. (°C)<br>Solv.       | UV-Maxima<br>$\lambda_{\max}$ nm (lg $\epsilon$ ) | Summenformel<br>MS $m/e$ ( $M^+$ )                                                       | Analyse<br>C H N                                 |
|--------------|---------------------|--------------|----------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <b>3a</b>    | 4                   | 29           | 202<br>(DMF)               | 416 (4.50)<br>in $\text{CHCl}_3$                  | $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{S}_2$<br>(332.4)                              | Ber. Molmasse 332.0613<br>Gef. Molmasse 332.0636 |
| <b>3b</b>    | 8                   | 16           | 298<br>( $\text{CHCl}_3$ ) | 486 (4.67)                                        | $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{S}_2$<br>(388.5)                              | Ber. 49.47 5.19 28.86<br>Gef. 49.34 5.17 28.81   |
| <b>3c</b>    | 8                   | 12           | 234<br>( $\text{CHCl}_3$ ) | 488 (4.62)                                        | $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{S}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$<br>(416.6) | Ber. 50.80 5.93 26.35<br>Gef. 50.86 5.76 26.39   |
| <b>3d</b>    | 8                   | 11           | 225<br>( $\text{CHCl}_3$ ) | 484 (4.60)                                        | $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{S}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$<br>(444.6) | Ber. 52.95 6.45 24.72<br>Gef. 52.83 6.18 24.74   |
| <b>3e</b>    | 8                   | 17           | 238<br>( $\text{CHCl}_3$ ) | 490 (4.72)                                        | $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2$<br>(420.5)                    | Ber. 45.70 4.80 26.65<br>Gef. 45.53 4.70 26.33   |
| <b>3f</b>    | 4                   | 24           | > 300<br>(DMF)             | 445 (4.66)                                        | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2$<br>(448.5)                    | Ber. 42.85 3.60 25.00<br>Gef. 42.27 3.48 24.32   |
| <b>3b-Ni</b> | 6                   | 62           | > 300<br>(DMF)             | 468 (4.24)                                        | $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{NiS}_2$<br>(445.2)                            | Ber. Molmasse 444.0435<br>Gef. Molmasse 444.0437 |
| <b>3e-Ni</b> | 6                   | 59           | > 300<br>(DMF)             | 473 (4.30)                                        | $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{NiO}_2\text{S}_2$<br>(477.2)                  | Ber. Molmasse 476.0333<br>Gef. Molmasse 476.0349 |

tion von 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol (**1**)<sup>5</sup> mit den 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen **2a–d** als bifunktionellen C<sub>3</sub>-Elektrophilen. Die Einführung zweier 3-Hydroxypropyl-Gruppen in 6,13-Stellung gelingt mit 3,4-Dihydro-2H-pyran-5-carbaldehyd (**2e**) als verkapptem 2-(3-Hydroxypropyl)-malondialdehyd<sup>4</sup>. Entsprechend entsteht mit 2-(Ethoxycarbonyl)-3-hydroxyacrolein (**2f**)<sup>6</sup>, der Enol-Form des 2-(Ethoxycarbonyl)malondialdehyds, der 6,13-Dicarbonsäure-diethylester **3f**.

Die orangeroten bis roten Makroheterocyclen **3** kristallisieren aus den Reaktionsansätzen in Dimethylformamid-Lösung. Unter diesen Bedingungen nehmen die Ausbeuten mit abnehmender Löslichkeit der Cyclen zu (Tab. 1). Charakterisierungs- und NMR-Daten der hinreichend löslichen Vertreter sind in Tab. 1–3 zusammengestellt. Alle Makrocyclen **3** bilden mit Nickel<sup>2+</sup>-Ionen schwerlösliche rote Chelate, die besser direkt aus dem Diamin **1** und den C<sub>3</sub>-Cyclophilen **2** sowie Nickel(II)-acetat mit dem Ausbeutebonus des Metalltemplate-Effektes hergestellt werden.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen [ppm]<sup>a</sup>) der hergestellten Bisthiadiazolo-tetraaza[14]annulene **3** in CDCl<sub>3</sub> bei 30 °C

|           | 5,12-H   | 7,14-H                             | 21-H           | 22-H        | 23-H        | 24-H        | 25-H        | NH    | OH   |
|-----------|----------|------------------------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|------|
| <b>3b</b> | 7.24 (s) | 8.08<br>(d, <sup>3</sup> J = 3 Hz) | 2.95<br>(sept) | 1.17<br>(d) | —           | —           | —           | 14.28 | —    |
| <b>3c</b> | 7.22 (s) | 8.15<br>(d, <sup>3</sup> J = 3 Hz) | 2.25<br>(t)    | 1.52<br>(m) | 1.38<br>(m) | 0.9<br>(t)  | —           | 14.35 | —    |
| <b>3d</b> | 7.24 (s) | 8.15<br>(d, <sup>3</sup> J = 3 Hz) | 2.24<br>(t)    | 1.95<br>(m) | 1.33<br>(m) | 1.19<br>(m) | 0.85<br>(t) | 14.35 | —    |
| <b>3e</b> | 7.44 (s) | 8.22<br>(d, <sup>3</sup> J = 3 Hz) | 2.41<br>(t)    | 1.74<br>(m) | 3.64<br>(t) | —           | —           | 14.3  | 4.24 |

<sup>a</sup>) Multipllettkürzel S,D,T,Q für Singulets, Dubletts, Triplets, Quartetts; Großbuchstaben für Kopplungen über eine Bindung, Kleinbuchstaben für Kopplungen über mehrere Bindungen.

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen [ppm]<sup>a</sup>) der hergestellten Bisthiadiazolo-tetraaza[14]annulene **3** in CDCl<sub>3</sub> bei 30 °C

|           | C-2,3,9,10 | C-5,7,12,14 | C-6,13    | C-21     | C-22     | C-23     | C-24     | C-25     |
|-----------|------------|-------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>3b</b> | 150.2 (S)  | 151.8 (D)   | 117.4 (S) | 34.4 (D) | 33.7 (Q) | —        | —        | —        |
| <b>3c</b> | 150.4 (S)  | 152.1 (D)   | 112.4 (S) | 34.1 (T) | 32.0 (T) | 22.1 (T) | 14.0 (Q) | —        |
| <b>3d</b> | 150.4 (S)  | 152.5 (D)   | 112.5 (S) | 32.3 (T) | 31.6 (T) | 31.1 (T) | 22.5 (T) | 14.0 (Q) |
| <b>3e</b> | 149.9 (S)  | 152.3 (D)   | 108.0 (S) | 34.5 (T) | 27.3 (T) | 59.6 (T) | —        | —        |

<sup>a</sup>) Siehe Tab. 2.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Ausbeuten beziehen sich auf die zur C,H,N-Analyse verwendeten Präparate. — C,H,N-Analysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn. — Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert (Österreich), nicht korrigiert. — Massenspektren: MS 9 und MS 30 (A. E. I.). — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: WH 90 (90 MHz für <sup>1</sup>H, 22.63 MHz für <sup>13</sup>C, Bruker); Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>; 30 °C.

*Allgemeine Arbeitsvorschriften*

4*H*,12*H*-[1,4,8,11]Tetraazacyclotetradecino[2,3-*c*:9,10-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole, „1,8-Dihydrobis-1,2,5-thiadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene“ **3**: 0.80 g (6.9 mmol) 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol (**1**)<sup>5a)</sup> (Schmp. 181 °C, Lit.<sup>5)</sup> 181.5–182.5 °C) werden mit 6.9 mmol 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein **2a–d**<sup>3)</sup> bzw. 6.9 mmol 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-5-carbaldehyd (**2e**)<sup>4)</sup> oder 6.9 mmol 2-(Ethoxycarbonyl)malondialdehyd (**2f**)<sup>6)</sup> in 40 ml Ethanol unter Argon zum Sieden erhitzt (Reaktionszeiten: Tab. 1). Die schwerlöslichen Makrocyclen **3a, f** fallen aus der siedenden Lösung aus und werden aus Dimethylformamid (20 ml) umkristallisiert. Die leichter löslichen Makrocyclen **3b–e** kristallisieren beim Abkühlen als rote Nadeln und werden aus wenig Chloroform (5 ml) umkristallisiert.

*Bisthiadiazolo-tetraaza[14]annulene-Nickel(II)-Chelate 3-Ni durch Metalltemplate-Cyclokondensation*: 0.60 g (5.2 mmol) **1**<sup>5)</sup> werden mit 0.74 g (5.2 mmol) 3-Ethoxy-2-isopropylacrolein (**2b**)<sup>3)</sup> oder 0.58 g (5.2 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-5-carbaldehyd (**2e**)<sup>4)</sup> und 0.64 g (2.6 mmol) Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat in 40 ml Dimethylformamid 6 h unter Argon zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. abgesaugt und der Filtrückstand mit absol. Ethanol gewaschen. Das Produkt wird i. Vak. getrocknet. Die roten Metallchelate lassen sich infolge Schwerlöslichkeit nicht umkristallisieren.

1) E. Lorch und E. Breitmaier, Chem.-Ztg. **99**, 87 (1975).

2) 2a) I. Kohlmeyer, E. Lorch, G. Bauer und E. Breitmaier, Chem. Ber. **111**, 2919 (1978). – 2b) G. Mühlmeier und E. Breitmaier, Angew. Chem. **90**, 818 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 772 (1978).

3) E. Breitmaier und S. Gassenmann, Chem. Ber. **104**, 665 (1971).

4) R. Hanke und E. Breitmaier, Chem. Ber. **115**, 1657 (1982).

5) 5a) A. P. Komin und M. Carmack, J. Heterocycl. Chem. **13**, 13 (1976). – 5b) L. M. Weinstein, P. Davis, B. Handelsman und R. Tull, J. Org. Chem. **32**, 2823 (1967).

6) 6a) St. H. Bertz, G. Dabbagh und P. Cotte, J. Org. Chem. **47**, 2216 (1982). – 6b) A. Holý, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 3177 (1974).