

## 6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarbonitrile

Irene Kohlmeyer, Elmar Lorch, Gerhard Bauer und Eberhard Breitmaier\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 5. Dezember 1977

6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarbonitrile **3**, die ersten nicht anellierten Vertreter der Tetraaza[14]annulene, entstehen durch direkte Cyclisierung von Diaminomaleinsäuredinitril (**1**) mit 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen (**2**) in Ausbeuten bis zu 30%. Die Makroheterocyklen reagieren mit Nickel(II)-Ionen zu tiefrotvioletten  $N_4$ -Chelaten **4**, die auch durch Metalltemplat-Reaktion von **1** mit **2** und Nickel(II)-acetat entstehen.

### 6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene-2,3,9,10-tetracarbonitriles

6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene-2,3,9,10-tetracarbonitriles **3**, the first non-fused representatives of the tetraaza[14]annulenes, are formed by direct cyclization of diaminomaleonitrile (**1**) with 2-alkyl-3-ethoxyacroleins (**2**) in yields of up to 30%. The macroheterocycles react with nickel(II) ions to yield deep red violet  $N_4$  chelates **4**. The latter are also obtained by metal template reaction of **1** with **2** and nickel(II) acetate.

5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*]5,9,14,18-tetraaza[14]annulen wurde durch Reaktion von *o*-Phenylendiamin mit Propargylaldehyd erhalten<sup>1)</sup>. Die Synthese mehrerer an den Benzolringen substituierter Derivate dieser Makrocyclen gelingt analog aus den substituierten *o*-Phenylendiaminen<sup>2)</sup>. 7,16-Dialkyl-5,14-dihydrodibenzo[*b,i*]5,9,14,18-tetraaza[14]annulene entstehen durch Ringschluß von *o*-Phenylendiaminen mit 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen<sup>3)</sup>. Diese Tetraaza[14]annulen-Derivate bilden als porphinähnliche  $N_4$ -Liganden Neutralkomplexe mit zweifach positiv geladenen Übergangsmetall-Ionen (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn). Die Chelate entstehen auch direkt durch Metalltemplat-Reaktion aus aromatischen oder heterocyclischen 1,2-Diaminen, Übergangsmetall(II)-Salz und Tetraethoxypropan<sup>4)</sup>, 1,3-Diketonen<sup>5)</sup> oder 3-Ethoxyacroleinen<sup>6)</sup>.

Alle bisher dargestellten Dihydro-tetraaza[14]annulen-Derivate sind benzo-, pyrido- oder pyrazolo-anelliert<sup>1-6)</sup>. Es ergab sich daher die Frage, ob das 1,8-Dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen selbst darstellbar ist, z. B. durch Cyclokondensation ali-

<sup>1)</sup> H. Hiller, P. Dimroth und H. Pfitzner, Liebigs Ann. Chem. **717**, 137 (1968).

<sup>2)</sup> R. Müller und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **176**, 2775 (1975), sowie **177**, 2241 (1976).

<sup>3)</sup> E. Lorch und E. Breitmaier, Chem.-Ztg. **99**, 87 (1975), sowie E. Lorch, Teil der Dissertation, Univ. Tübingen 1977.

<sup>4)</sup> P. Chave und C. L. Honeybourne, Chem. Commun. **1969**, 279.

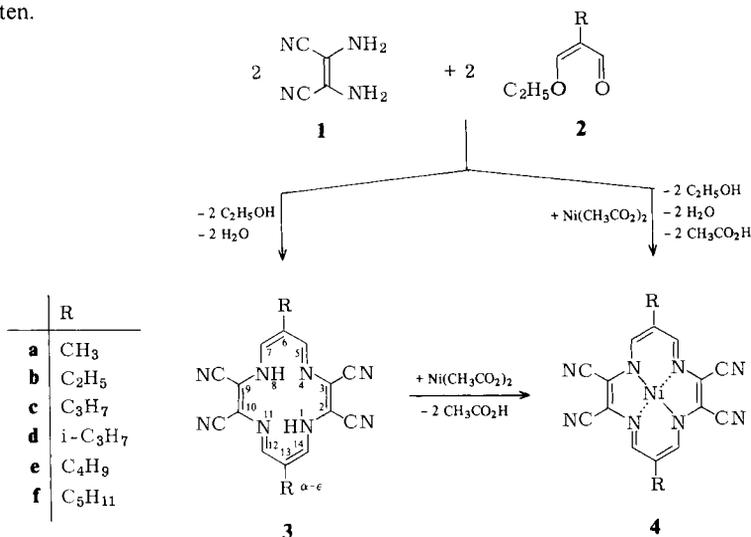
<sup>5)</sup> V. L. Goedken, J. Molin-Chase und Y. Whang, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 337. —

<sup>5b)</sup> F. A. L. Eplattener und A. Pugin, Helv. Chim. Acta **58**, 917 (1975).

<sup>6)</sup> E. Lorch und E. Breitmaier, Chem.-Ztg. **101**, 262 (1977).

phatischer 1,2-Endiamine mit 3-Ethoxyacroleinen. Als 1,2-Endiamin erschien das gut zugängliche Diaminomaleinsäuredinitril (**1**) geeignet, dessen Aminogruppen etwa gleich stark basisch sind wie jene des *o*-Phenylendiamins<sup>7)</sup>, so daß eine vergleichbare Reaktivität zu erwarten ist. So cyclocondensiert **1** mit 1,2-Diketonen zu Dicyanpyrazinen<sup>8)</sup>, und seine Reaktion mit 1,3-Diketonen führt zu Dicyan-1,4-diazepinen<sup>7,9)</sup>.

Wie wir nun fanden, cyclocondensieren die 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine **2** mit Diaminomaleinsäuredinitril (**1**) in *N,N*-Dimethylacetamid bei Ausbeuten zwischen 23 und 30% zu den 6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarbonitrilen **3**. Der Ringschluß gelingt auch in Dimethylformamid, jedoch mit schlechten Ausbeuten (<20%). Die Makrocyclen **3** sind erste Vertreter metallfreier Dihydro-tetraaza[14]-annulene, welche keine aromatischen oder heteroaromatischen Ringe ankondensiert enthalten.



Die Konstitution der Makroheterocyclen **3** wurde mit Hilfe der Spektren überprüft. Relativ linienarme Massenspektren lassen auf eine beachtliche Stabilität der Cyclen schließen. Der Molekülpeak ist häufig auch der intensivste (100%). Ein typisches Fragment (ca. 80%) entsteht durch Spaltung der Alkylgruppen in  $\beta$ -Position zum Ring.

Aufgrund der Molekülsymmetrie enthalten auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 1) wenige Signale. Neben den Kohlenstoffen der Alkylgruppen an C-6 und C-13 ( $\delta < 40$ ) erscheint das Kohlenstoffpaar C-6,13 bei etwa  $\delta = 110$ , die CH-Kohlenstoffe C-5,7,12,14 um  $\delta = 150$  wegen des Kern-Overhauser-Effektes mit stark erhöhter Intensität. Diese Werte stimmen gut mit den für die entsprechenden C-Atome der dibenzo[*b,i*]-annelierten Derivate gefundenen Daten überein. Die Signale um  $\delta = 117$  und 118 gehören zu den Kohlenstoffen C-2,3,9,10 sowie den vier angeknüpften Nitrilgruppen. Eine Zuordnung gelingt, wenn man die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ohne <sup>1</sup>H-Entkopplung aufnimmt: Die

<sup>7)</sup> R. W. Begland, D. R. Hartter, F. N. Jones, D. J. Sam, W. A. Sheppard, O. W. Webster und F. J. Weigert, J. Org. Chem. **39**, 2341 (1974).

<sup>8)</sup> H. W. Rothkopf, D. Wöhrle, R. Müller und G. Kossmehl, Chem. Ber. **108**, 875 (1975).

<sup>9)</sup> Y. Ohtsuka, J. Org. Chem. **41**, 629 (1976).

Ringkohlenstoffe C-2,3,9,10 mit  $\delta \approx 118$  zeigen wegen der Kopplung mit den Ringprotonen 14,5,7,12-H eine Dublettaufspaltung mit  $^3J_{\text{CH}} \approx 9.5 \pm 0.3 \text{ Hz}$ <sup>10)</sup>. Die Nitrilkohlenstoff-Signale mit  $\delta \approx 117$  erscheinen etwas verbreitert, weisen jedoch keine analysierbare Aufspaltung auf. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Makrocyclen ergeben für 5,7,12,14-H ein Dublett ( $\delta \approx 7.5$ ) mit  $^3J_{\text{NH}} \approx 6 \text{ Hz}$ . Das Signal der NH-Protonen erscheint infolge Kopplung mit 5,7-H bzw. 12,14-H als Triplett<sup>11)</sup> (6 Hz) bei  $\delta = 21$ .

Tab. 1. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen der 6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarboxitrile **3** ( $\delta$  gegen TMS in CDCl<sub>3</sub>; 20 MHz; 30°C). Für Alkyl = CH<sub>3</sub> (**3a**) und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**3b**) konnten infolge zu geringer Löslichkeit keine <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen werden

Alkyl	C-2,3, 9,10	C-5,7, 12,14	C-6,13	CN	$\alpha$	Alkyl			
						$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	117.6	152.1	110.2	116.9	33.6	23.3	13.1	—	—
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	122.0	150.8	107.7	117.8	29.9	22.1	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	117.6	151.7	109.9	116.8	32.0*	31.0*	21.6	13.5	—
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	117.9	152.0	110.2	117.1	31.5*	31.0*	29.2	22.5	14.0

\* Zuordnung vertauschbar.

In den Lichtabsorptionsspektren sind sechs Banden mit  $\lambda_{\text{max}} \approx 330 \text{ nm}$  ( $\epsilon > 50000$ ); 345 nm ( $\epsilon > 50000$ ); 360 nm ( $\epsilon > 50000$ ); 368 nm ( $\epsilon > 50000$ ); 425 nm ( $\epsilon < 10000$ ); 400 nm ( $\epsilon > 10000$ ) sowie eine Schulter um 380 nm typisch. Gegenüber den dibenzo[*b,i*]-anellierten Derivaten<sup>3)</sup> erscheinen die Maxima oberhalb 300 nm kürzerwellig.

Da die Makrocyclen sich in wäßrig-mineralsaurer Lösung zersetzen, gelang es nicht, die Tetranitrile **3** sauer zu den Tetracarbonsäuren zu hydrolysieren und diese zu den unsubstituierten Makrocyclen zu decarboxylieren. Versuche, die Makrocyclen **3** durch Reaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon, Wasserstoffperoxid, Bleidioxid oder Kaliumhexacyanoferrat(III) zu den cyclisch durchkonjugierten Tetraaza[14]annulenen zu dehydrieren, schlugen bisher ebenfalls fehl.

Die Tetraaza[14]annulene **3** kristallisieren aus Essigester/Kohlenstofftetrachlorid oder 1,4-Dioxan in blauen metallisch glänzenden Nadeln. Sie bilden mit Nickel(II)-Ionen kristalline tiefrote bis schwarze 1:1-Chelate **4**. Diese zeigen in den Lichtabsorptionsspektren vier Maxima ( $\lambda_{\text{max}} \approx 530, 390, 330$  und  $270 \text{ nm}$ , Extinktionsverhältnis etwa 1:2:3:1). Bemerkenswert ist die große Bathochrom-Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums (530 nm) relativ zum freien Liganden (425 nm). Die Lösungen der Metallchelate in Ethanol oder Dimethylformamid sind rot bis rotviolett, während die freien Liganden sich in Chloroform mit grüner Farbe lösen.

Die Chelate **4** entstehen auch durch Metalltemplat-Reaktion aus Diaminomaleinsäuredinitril (**1**), Ethoxyacrolein (**2**) und Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat im Molverhältnis 2:2:1 in Ethanol. Dagegen führt die Metalltemplat-Reaktion von **1** mit 1,1,3,3-Tetra-

<sup>10)</sup> E. Breitmaier und W. Voelter, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, Methods and Applications, 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstr.) 1978.

<sup>11)</sup> H. Behr und E. Breitmaier, Chem. Ber. **111**, 913 (1978).

ethoxypropan und Nickel(II)-acetat nicht direkt zum Metallchelate **4** ( $R = H$ ). Die Komplexbildung setzt erst ein, wenn man das Malondialdehyd-bis(diethylacetal) durch Zusatz wäßriger *p*-Toluolsulfonsäure zum 3-Ethoxyacrolein hydrolysiert. Offensichtlich ist ein Ringschluß nur mit den  $\beta$ -Enolethylaldehyden (**2**) möglich, nicht jedoch mit deren Vorstufe, den Malondialdehyd-bis(diethylacetalen)<sup>1,2)</sup>.

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Ausbeuten beziehen sich bei den Makrocyclen **3** auf die umkristallisierten, bei den Chelaten **4** auf die umkristallisierten bzw. chromatographisch einheitlichen, zur C,H,N-Analyse verwendeten Präparate. Die C,H,N-Werte wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn bestimmt. Alle Schmelzpunkte wurden in einer Kapillare mit einem Büchi SMP-20-Schmelzpunktsapparat gemessen. Sie sind nicht korrigiert. – Massenspektren: MS 9 und MS 30 (A. E. I.). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: EM 390 (90 MHz; Varian), Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: WP 80 (20 MHz; Bruker), Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. – UV-Spektren: DBGT-Digital (Beckman), Lösungsmittel: siehe Tab. 2 und 3.

### Allgemeine Arbeitsvorschriften

*6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarboxynitril 3*: 35 mmol Diaminomaleinsäuredinitril (**1**) und 35 mmol 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein (**2**) werden in 20 ml *N,N*-Dimethylacetamid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung und der flüchtigen Reaktionsprodukte wird der blauschwarze Rückstand mit 20 ml Aceton versetzt. Die Lösung wird kurz erhitzt und filtriert. Nach längerem Stehenlassen unter Kühlung kristallisieren aus dem Filtrat die Makrocyclen **3** aus. Umkristallisiert wird aus Essigester/Aceton (5 : 3, **3a**); Aceton (**3b**); Dioxan (**3c, d**) und Essigester (**3e, f**). Ausbeuten, Schmelzpunkte, M<sup>+</sup>-Peaks und Analysendaten entnehme man der Tab. 2.

*6,13-Dialkyl-1,8-dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarboxynitril-nickel(II)-Chelate 4*: 26 mmol **3** werden in 40 ml *N,N*-Dimethylacetamid suspendiert. Nach vierstündigem Erhitzen unter Stickstoff löst sich der Makrocyclen vollständig mit dunkelgrüner Farbe. Danach wird eine Lösung von Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat in 20 ml *N,N*-Dimethylacetamid zugetropft, worauf die Farbe der Lösung nach tiefrot umschlägt. Der Ansatz wird 5 h unter Rückfluß und Stickstoff erhitzt. Nach dem Erkalten wird der schwarze Niederschlag abgesaugt, mit heißem Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Die Präparate erwiesen sich als dünnschichtchromatographisch einheitlich und C,H,N-analysenrein für ein 1:1-Chelat **4** (Tab. 3).

*Nickel(II)-Chelate 4 durch Metalltemplat-Reaktion*: 30 mmol Diaminomaleinsäuredinitril (**1**) werden unter Stickstoff mit 15 mmol Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat in 70 ml absol. Ethanol 15 min auf etwa 60°C erhitzt. Nach Zusatz von 30 mmol 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein (**2**) in 20 ml absol. Ethanol wird 5 h unter Stickstoff und Rühren unter Rückfluß erhitzt. Der schwarze Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und mehrmals mit heißem Wasser und Methanol gewaschen. Umkristallisiert wurde aus Essigester/Chloroform (1 : 5) und 1,4-Dioxan (**4c**), Essigester/Chloroform (1 : 5, **4d**), Dimethylformamid (**4e, f**). Die Verbindungen **4a** und **b** konnten infolge Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden, erwiesen sich jedoch als hinreichend analysenrein für 1:1-Chelate und stimmten IR- und UV-spektroskopisch mit **4c–f** überein.

<sup>1,2)</sup> Vgl. E. Breitmaier und S. Gassenmann, Chem. Ber. **104**, 665 (1971), und dort zitierte Literatur.

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte,  $M^+$ -Werte, UV-Maxima und Elementaranalysen der Makrocyclen **3**

	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$M^+$ -Peak $m/e$ [%]	UV-Maxima $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
<b>3a</b>	34.6	> 330	316 (100)	430 (4778) in DMF 400 (6993) 368 (17753) 360 (17879) 350 (18892) 330 (19683) 270 (14240)	$C_{16}H_{12}N_8$ (316.3)	Ber. 60.75 Gef. 59.35	3.83 3.78	35.43 34.80
<b>b</b>	31.5	300	344 (100)	430 (7993) in $CHCl_3$ 400 (13564) 368 (48823) 360 (53391) 350 (54256) 330 (57301)	$C_{18}H_{16}N_8$ (344.4)	Ber. 62.77 Gef. 62.58	4.68 4.63	32.54 33.03
<b>c</b>	24.5	295	372 (100)	430 (7350) in $CHCl_3$ 400 (12686) 368 (47500) 360 (49402) 350 (49813) 330 (54104)	$C_{20}H_{20}N_8$ (372.4)	Ber. 64.49 Gef. 65.36	5.41 5.74	30.09 29.64
<b>d</b>	23.3	295	372 (85.7)	430 (7238) in $CHCl_3$ 400 (12500) 368 (45410) 360 (47854) 350 (46809) 330 (51026)	$C_{20}H_{20}N_8$ (372.4)	Ber. 64.49 Gef. 64.31	5.41 5.37	30.09 30.31
<b>e</b>	27.5	278	400 (100)	430 (8240) in $CHCl_3$ 400 (14200) 368 (51560) 360 (53400) 350 (53640) 330 (59080)	$C_{22}H_{24}N_8$ (400.5)	Ber. 65.98 Gef. 65.27	6.04 6.01	27.98 27.45
<b>f</b>	22.7	268	428 (57.8)	430 (8841) in $CHCl_3$ 400 (15193) 368 (53991) 360 (56738) 350 (57124) 330 (59871)	$C_{24}H_{28}N_8$ (428.5)	Ber. 67.27 Gef. 67.01	6.59 6.63	26.15 26.22

1,8-Dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen-2,3,9,10-tetracarboxynitril-nickel(II)-Chelat (**4**, R = H): 0.03 mol Diaminomaleinsäuredinitril (**1**) werden unter Stickstoff mit 0.015 mol Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat in 70 ml Ethanol unter Zusatz von 0.004 mol *p*-Toluolsulfonsäure und einem Tropfen Wasser 15 min auf 60°C erhitzt. Nach Zutropfen von 0.03 mol 1,1,3,3-Tetraethoxypropan in 20 ml Ethanol wird 5 h unter Stickstoff und Rühren unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene schwarze Niederschlag wird nach Erkalten der Suspension abgesaugt und mehrmals mit heißem Wasser sowie mit Methanol gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Essigester (10:15) wurde das Präparat bis zur Gewichtskonstanz i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Ausb. 22.1%, Schmp. >300°C.

$C_{14}H_6N_8Ni \cdot H_2O$  (363.0) Ber. C 46.32 H 2.22 N 30.88 Gef. C 46.55 H 2.47 N 31.45

Tab. 3. Ausbeuten,  $M^+$ -Werte, UV-Maxima und Elementaranalysen der Nickel(II)-Chelate 4

	Ausb. [%] (Templat- Reaktion)	$M^+$ -Peak $m/e$ [%]	Lösungsmittel/ Lösungsfarbe	UV-Maxima <sup>a)</sup> $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
<b>4a</b>	89	372 (45.8) 300 $\cong$ 100		530 (5522)	$C_{16}H_{10}N_8Ni$ (373.0)	Ber. 51.51 2.70 30.04 Gef. 50.05 2.76 29.66
				390 (7835)		
				333 (11082) 270 (8134)		
<b>b</b>	94	400 (25) 385 $\cong$ 100	Aceton violett EE <sup>b)</sup> violett CHCl <sub>3</sub> violett DMF violett Dioxan violett	530 (7160)	$C_{18}H_{14}N_8Ni$ (401.1)	Ber. 53.9 3.52 27.94 Gef. 52.2 3.42 27.42
				390 (12000)		
				330 (22720)		
				270 (7416)		
<b>c</b>	89	428 (21.05) 28 $\cong$ 100	Aceton rot EE <sup>b)</sup> rot CHCl <sub>3</sub> rot DMF rot Dioxan rot	530 (18583)	$C_{20}H_{18}N_8Ni$ (429.1)	Ber. 55.98 4.23 26.12 Gef. 55.71 4.04 26.23
				390 (29227)		
				330 (57381)		
				270 (18669)		
<b>d</b>	86	428 (70.96) 415 $\cong$ 100	Aceton rot EE <sup>b)</sup> rot CHCl <sub>3</sub> rot DMF rot Dioxan rot	530 (18369)	$C_{20}H_{18}N_8Ni$ (429.1)	Ber. 55.98 4.23 26.12 Gef. 55.40 4.21 26.40
				390 (29012)		
				330 (58669)		
				270 (18445)		
<b>e</b>	93	456 (43.5) 413 $\cong$ 100	Aceton rot EE <sup>b)</sup> rot CHCl <sub>3</sub> rot DMF rot Dioxan rot	530 (21461)	$C_{22}H_{22}N_8Ni$ (457.2)	Ber. 57.79 4.85 24.51 Gef. 57.90 4.82 24.97
				390 (34064)		
				330 (65434)		
				270 (21689)		
<b>f</b>	90	484 (46.4) 355 $\cong$ 100	Aceton violett EE <sup>b)</sup> violett CHCl <sub>3</sub> rot DMF violett Dioxan violett	530 (24223)	$C_{24}H_{26}N_8Ni$ (485.2)	Ber. 59.40 5.40 23.09 Gef. 59.69 5.41 23.49
				390 (37913)		
				330 (72427)		
				270 (24417)		

a) Lösungsmittel: absol. Ethanol.

b) Essigsäure-ethylester.

[416/77]