

1,8-Dihydrodithieno[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene (4*H*,12*H*-[1,4,8,11]Tetraazacyclotetradecino[2,3-*c*:9,10-*c'*]-dithiophene)

Heinz Bastian und Eberhard Breitmaier*

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

Eingegangen am 11. Oktober 1984

**1,8-Dihydrodithieno[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulenes
(4*H*,12*H*-[1,4,8,11]Tetraazacyclotetradecino[2,3-*c*:9,10-*c'*]dithiophenes)**

The title compounds **3a–h**, disubstituted in 6,13 positions by alkyl-, 3-hydroxypropyl-, and ethoxycarbonyl groups, are prepared by cyclocondensation of 3,4-diaminothiophene (**1**) with 2-alkyl-3-ethoxyacroleins (**2a–f**), 3,4-dihydro-2*H*-pyran-5-carbaldehyde (**2g**), and 2-(ethoxycarbonyl)-3-hydroxyacrolein (**2h**), respectively. Metal template cyclocondensations of the starting materials **1** and **2a–h** in the presence of nickel(II) acetate affords the nickel(II) chelates (**4a–h**) of the macrocyclic N₄ ligands **3**.

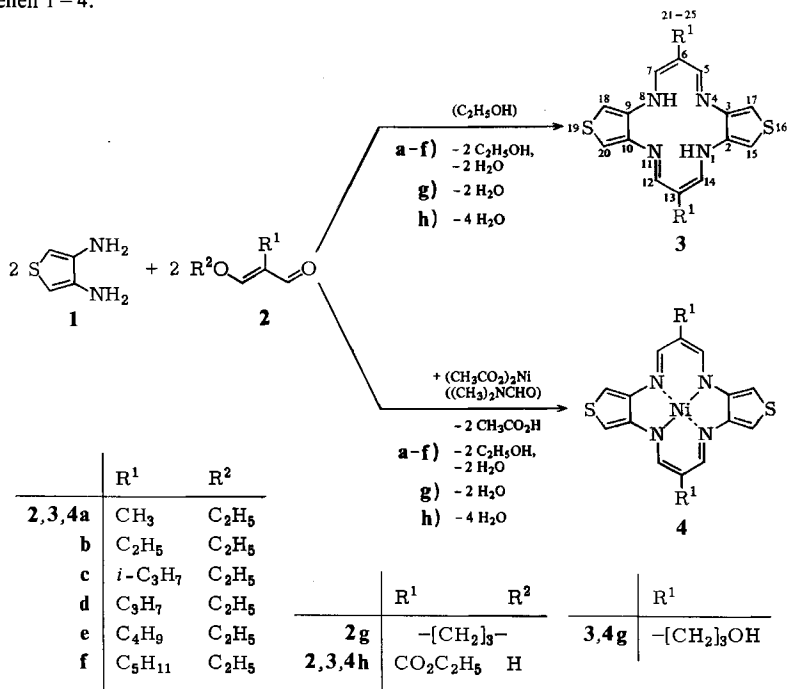
Dibenzo[*b,i*]- und 1,2,5-Thiadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*i*]-kondensierte 1,8-Dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene^{1,2)} sowie deren 2,3,9,10-Tetracarbontrile³⁾ bilden sich in Form der metallfreien N₄-Chelatliganden durch Cyclokondensation von 1,2-Diaminobenzolen¹⁾, 3,4-Diamino-1,2,5-thiadiazol²⁾ und Diaminomaleinsäuredinitril³⁾ mit 3-Ethoxyacroleinen⁴⁾, 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-5-carbaldehyd⁵⁾ sowie 2-(Ethoxycarbonyl)-3-hydroxyacrolein⁶⁾ als C₃-Binucleophile.

Die bisher nicht beschriebenen Dithieno[3,4-*b*:3',4'-*i*]-kondensierten 1,8-Dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene **3** sind aus mehreren Gründen interessant: Schwefel als Ring-Heteroatom bietet zur Ausbildung kovalenter Bindungen auch seine *d*-Orbitale an und kann die Oxidationsstufen vier und sechs betätigen; beides sollte eine Oxidation der 1,8-Dihydro-Derivate zu den cyclisch durchkonjugierten potentiell heteroaromatischen Tetraaza[14]annulenen (TAA) begünstigen. Ferner ließe sich der Thiophen-Ring hydrogenolytisch oder über das *S,S*-Dioxid nach partieller Hydrierung durch Cycloreversion öffnen, so daß substituierte, nicht kondensierte TAA-Derivate zugänglich wären. Schließlich bieten ankondensierte Thiophen-Ringe bessere Donoreigenschaften, was die Bildung von TAA-Metallchelaten erleichtern würde.

Dithieno[3,4-*b*:3',4'-*i*]-kondensierte 1,8-Dihydro-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene **3** bilden sich nach dem von uns erarbeiteten Ringschlußprinzip^{1–3)} durch Cyclokondensation von 3,4-Diaminothiophen (**1**)⁷⁾ mit 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen **2a–f**. Die Einführung von 3-Hydroxypropyl- sowie Ethoxycarbonyl-Funktionen in 6,13-Stellung gelingt bei Verwendung von 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-5-carbaldehyd (**2g**)⁵⁾ bzw. 2-(Ethoxycarbonyl)-3-hydroxyacrolein (**2h**)⁶⁾ als C₃-Cyclophile. Nickel(II)-Chelate **4a–h** erhält man mit dem Ausbeutebonus des Metalltemplate-Effektes, wenn die Cyclokondensationen der Ausgangsprodukte **1** und **2a–h** in Gegenwart äquimolarer Mengen Nickel(II)-acetat durchgeführt werden.

Die freien N₄-Chelatliganden **3** kristallisieren teilweise aus den ethanolischen Reaktionslösungen. Sie bilden orangefarbene bis rote Nadeln. Die 6,13-Dialkyl-Derivate **b–g** lösen sich sehr gut in

Chloroform. Die Metalltemplate-Cyclocondensationen werden in *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel durchgeführt; aus den Reaktionsansätzen kristallisieren die dunkelroten Nickel(II)-Chelate **4** mit Ausbeuten zwischen 50 und 90%. Sie lösen sich schlecht in Chloroform und nur mäßig in *N,N*-Dimethylformamid. Ausbeuten und Charakterisierungsdaten aller hergestellten Verbindungen **3** und **4** sowie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Parameter der Cyclen **3** entnehme man den Tabellen 1–4.



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

Experimenteller Teil

Alle Ausbeuten beziehen sich auf die zu den C,H,N-Analysen verwendeten Präparate. – C,H,N-Analysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn. – Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert (Wien); die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – Massenspektren: MS 9 und MS 30 (A. E. I.). – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: WH 90, 90 MHz für ^1H ; 22.63 MHz für ^{13}C (Bruker); Lösungsmittel: CDCl_3 ; Temp. 30°C.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

4H,12H-[1,4,8,11]Tetraazacyclotetradecino[2,3-c:9,10-c']dithiophene („1,8-Dihydrodithieno-[3,4-b:3',4'-ij]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene“) **3**: 0.5 g (4.4 mmol) 3,4-Diaminothiophen (**1**)⁷, Schmp. 99°C (Lit.⁷) 96°C), werden mit 4.4 mmol 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein (**2a**–**f**)⁴ bzw. 0.49 g (4.4 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran-5-carbaldehyd (**2g**)⁵ bzw. 0.63 g (4.4 mmol) 2-(Ethoxycarbonyl)malondialdehyd (**2h**)⁶ in 40 ml Ethanol unter Argon zum Sieden erhitzt (Reaktionszeiten: Tab. 1). Die schwerer löslichen Makrocyclen **3a, h** fallen aus der siedenden Lösung aus; **3a** wird

Tab. 1. Hergestellte 1,8-Dihydrodithieno[3,4-*b*:3',4'-*i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene 3

Reakt.- Zeit (h)	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Solvens)	UV (CHCl ₃) λ _{max} nm (lg ε)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	
3a	6	28	260 (DMF)	385 (4.56)	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S ₂ (328.3)	Ber. Molmasse 328.0803 Gef. Molmasse 328.0821		
3b	8	24	275 (CHCl ₃)	395 (4.85)	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ S ₂ (356.3)	Ber. 60.65 5.66 15.73 Gef. 60.43 5.56 15.67		
3c	8	21	235 (CHCl ₃)	386 (4.70)	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ S ₂ (384.4)	Ber. 62.47 6.30 14.58 Gef. 62.31 6.18 14.58		
3d	8	23	280 (CHCl ₃)	395 (4.67)	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ S ₂ · 1/2 H ₂ O (393.4)	Ber. 61.05 6.41 14.25 Gef. 61.33 6.10 14.31		
3e	8	17	238 (CHCl ₃)	406 (4.68)	C ₂₂ H ₂₈ N ₄ S ₂ (412.4)	Ber. 64.05 6.84 13.59 Gef. 63.26 6.81 13.23		
3f	8	19	208 (CHCl ₃)	397 (4.89)	C ₂₄ H ₃₂ N ₄ S ₂ (440.5)	Ber. 65.42 7.32 12.72 Gef. 65.27 7.47 12.81		
3g	8	26	230 (CHCl ₃)	396 (4.62)	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₂ S ₂ · 1/2 H ₂ O (425.4)	Ber. 56.47 5.92 13.17 Gef. 56.08 5.82 13.10		
3h	6	39	296 (Diglyme)	373 (4.69)	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂ (444.4)	Ber. 54.04 4.54 12.61 Gef. 53.64 4.55 12.22		

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

Reakt.- Zeit (h)	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Solvens)	UV (CHCl ₃) λ _{max} nm (lg ε)	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	
4a	4	82	> 300 (DMF)	438 (3.90)	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ NiS ₂ (385.0)	Ber. 384.0000 Gef. 384.0013
4b	6	72	> 300 (DMF)	437 (4.13)	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ NiS ₂ (413.0)	Ber. 412.0312 Gef. 412.0328
4c	6	64	> 300 (DMF)	436 (3.98)	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ NiS ₂ (441.1)	Ber. 440.0625 Gef. 440.0609
4d	6	62	> 300 (DMF)	438 (3.96)	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ NiS ₂ (441.1)	Ber. 440.0625 Gef. 440.0649
4e	8	53	> 300 (DMF)	438 (3.97)	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ NiS ₂ (469.1)	Ber. 468.0939 Gef. 468.0954
4f	8	60	> 300 (DMF)	437 (4.15)	C ₂₄ H ₃₀ N ₄ NiS ₂ (497.2)	Ber. 496.1251 Gef. 496.1260
4g	6	76	> 300 (DMF)	437 (3.89)	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ NiO ₂ S ₂ (473.1)	Ber. 472.0524 Gef. 472.0538
4h	4	89	> 300 (DMF)	408 (3.95)	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ NiO ₄ S ₂ (501.0)	Ber. 500.0109 Gef. 500.0155

aus DMF (25 ml), **3h** aus Diglyme (15 ml) umkristallisiert. Die leichter löslichen Verbindungen **3b–d** und **g** kristallisieren teilweise beim Abkühlen als orangerote bis dunkelrote Nadeln. Die nicht unmittelbar kristallisierenden Makrocyclen **3e, f** werden auf Kieselgel (Woelm, Silitech 63–200) mit Chloroform chromatographiert und aus wenig Chloroform (10 ml) umkristallisiert.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm]^{a)} der hergestellten Dithienotetraaza[14]annulene **3**; in CDCl_3 bei 30°C

	5,7,12, 14-H	15,17,18, 20-H	21-H	22-H	23-H	24-H	25-H	NH	OH
3a	8.22 (d) ^{b)}	7.05 (s)	1.7 (s)	–	–	–	–	13.1	–
3b	7.95 (d) ^{b)}	7.19 (s)	2.25 (q)	1.12 (t)	–	–	–	13.1	–
3c	7.93 (d) ^{b)}	7.25 (s)	3.0 (sept)	1.22 (d)	–	–	–	13.1	–
3d	7.78 (d) ^{b)}	6.9 (s)	2.22 (t)	1.47 (m)	0.93 (t)	–	–	13.0	–
3e	8.1 (d) ^{b)}	7.35 (s)	2.24 (t)	1.55 (m)	1.38 (m)	0.95 (t)	–	13.2	–
3f	8.21 (d) ^{b)}	7.6 (s)	2.22 (t)	2.15 (m)	1.47 (m)	1.34 (m)	0.86 (t)	13.2	–
3g	7.94 (d) ^{b)}	7.19 (s)	2.26 (t)	1.62 (m)	4.44 (t)	–	–	13.1	3.42
3h	8.65 (d) ^{b)}	7.6 (s)	–	–	–	4.2 (q)	1.3 (t)	13.2	–

^{a)} Multipllettkürzel S, D, T, Q für Singulets, Dublets, Triplets, Quartetts (siehe Tab. 4); Großbuchstaben für Kopplungen über eine Bindung, Kleinbuchstaben für Kopplungen über mehrere Bindungen. – ^{b)} $^3J = 3\text{ Hz}$.

Tab. 4. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten [ppm]^{a)} der hergestellten Dithienotetraaza[14]annulene **3**; in CDCl_3 bei 30°C

	C-2, 3,9,10	C-5, 7,12,14	C-6,13	C-15, 17,18,20	C-21	C-22	C-23	C-24	C-25
3b	148.2(S)	139.3(D)	109.4(S)	101.6(D)	25.5(T)	16.8(Q)	–	–	–
3c	147.7(S)	137.6(D)	107.6(S)	103.7(D)	33.0(D)	24.5(Q)	–	–	–
3d	148.2(S)	138.9(D)	106.8(S)	101.3(D)	33.9(T)	24.8(T)	12.9(Q)	–	–
3e	149.1(S)	139.3(D)	107.2(S)	102.1(D)	34.1(T)	32.0(T)	22.1(T)	14.0(Q)	–
3f	149.6(S)	139.9(D)	107.5(S)	102.5(D)	34.0(T)	32.6(T)	31.4(T)	22.8(T)	14.1(Q)
3g	149.0(S)	139.8(D)	107.2(S)	102.2(D)	35.1(T)	28.1(T)	59.9(T)	–	–

^{a)} Siehe Tab. 3.

Dithienotetraaza[14]annulene-Nickel(II)-Chelate 4 durch Metalltemplate-Cyclokondensation: 0.5 g (4.4 mmol) 3,4-Diaminothiophen (**1**)⁷⁾ werden mit 4.4 mmol 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein **2a–f**⁴⁾ bzw. 0.49 g (4.4 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran-5-carbaldehyd (**2g**)⁵⁾ bzw. 0.63 g (4.4 mmol) 2-(Ethoxycarbonyl)malondialdehyd (**2h**)⁶⁾ und 0.55 g (2.2 mmol) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat in 50 ml *N,N*-Dimethylformamid unter Argon zum Sieden erhitzt (Reaktionszeiten: Tab. 2). Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch abgesaugt und der Filtrückstand mit absol. Ethanol gewaschen. Das Produkt wird i. Vak. getrocknet. Die dunkelroten Metallchelate lassen sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisieren.

- 1) *E. Lorch* und *E. Breitmaier*, *Chem.-Ztg.* **99**, 87 (1975).
- 2) *H. Bastian* und *E. Breitmaier*, *Chem. Ber.* **118**, 1278 (1985).
- 3) *I. Kohlmeyer*, *E. Lorch*, *G. Bauer* und *E. Breitmaier*, *Chem. Ber.* **111**, 2919 (1978); *G. Mühmel* und *E. Breitmaier*, *Angew. Chem.* **90**, 818 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 772 (1978).
- 4) *E. Breitmaier* und *S. Gassenmann*, *Chem. Ber.* **104**, 665 (1971).
- 5) *R. Hanke* und *E. Breitmaier*, *Chem. Ber.* **115**, 1657 (1982).
- 6) *St. H. Bertz*, *G. Dabbagh* und *P. Cotte*, *J. Org. Chem.* **47**, 2216 (1982); *A. Holý*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 3177 (1974).
- 7) *F. Outurquin* und *C. Paulmier*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, 5/6, II-153 und II-163; *R. Mozingo*, *S. A. Harris*, *D. E. Wolf*, *C. E. Hoffhine*, *N. R. Easton* und *K. Folkers*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2092 (1945).

[305/84]