

Dominosequenzen zur Darstellung etherverbrückter, polycyclischer Mono- und Bipyridine ¹⁾**N. Risch und R. Keuper**

Paderborn, Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-GH, Organische Chemie

Eingegangen am 23. Februar 1998

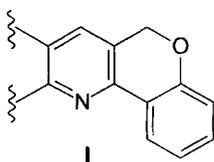
Synthesis of Ether-bridged, Polycyclic Mono- and Bipyridines by Domino Reactions

Abstract. On the basis of iminium salt chemistry, an inexpensive one-pot reaction provides novel ether-bridged, polycyclic mono- and bipyridines. This domino reaction sequence succeeds using chromanone derivatives and β -amino ketone

hydrochlorides (or free mannich bases) in the presence of ammonium acetate. The strategy offers a great flexibility in the design of new structures of this type (**5a–b**, **6a–c** and **8**) and underlines the efficiency of domino reactions.

Obwohl substituierte Pyridine bzw. Bipyridine bereits seit einigen Jahren im Blickpunkt der organischen Synthesechemie stehen, haben sie nichts an Aktualität eingebüßt. Vielmehr gelten sie aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten als besonders attraktive Zielmoleküle. Sie sind Bestandteile einer großen Zahl von Naturstoffen und zugleich wesentliche Strukturmerkmale von synthetischen Farbstoffen, diverser Pharmaka und Pflanzenschutzmitteln. Sie katalysieren darüber hinaus als Komplexbildner zahlreiche klassisch chemische, biochemische und photochemische Reaktionen [1–11]. In den letzten zwei Jahren ist der Einsatz von Bipyridinstrukturen im Bereich der supramolekularen Chemie mit großem Erfolg vorangetrieben worden [12–14].

Synthesen von Bipyridinen sind seit langem bekannt, erfordern jedoch häufig eine größere Zahl von Reaktionsschritten. Wir haben kürzlich die Entwicklung zweier Dominosequenzen publiziert [15, 16], die ein präparativ einfaches, sehr flexibles und leistungsfähiges Synthesewerkzeug zur Herstellung symmetrischer und unsymmetrischer Mono-, Bi- und Terpyridine zur Verfügung stellen.



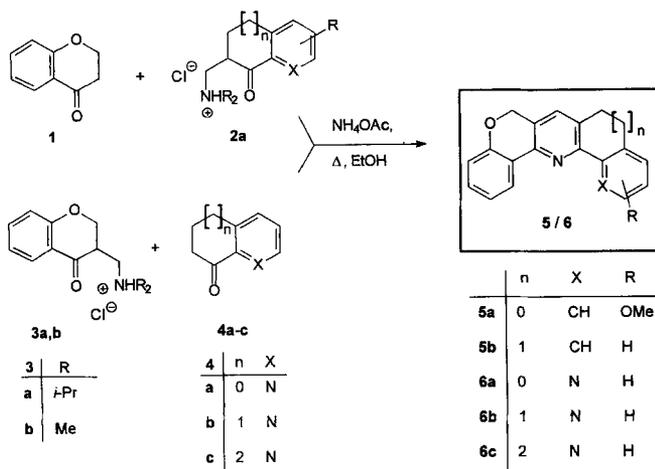
In den vorliegenden Untersuchungen wird der Einbau des Strukturfragments **I** in entsprechende Heterocyclen beschrieben.

Auf der einen Seite sind derartige cyclische Ether ein häufiges Strukturelement in Naturstoffen, zum anderen bietet die Etherfunktion nach Ringöffnung ein breites Potential für chemische Modifikationen.

Unter Verwendung von Iminiumsalzen [22, 23, 25, 26] zum flexiblen Aufbau von Mannich-Basen formulieren wir in Schema 1 Dominosequenzen, die zwei grundsätzlich verschiedene Wege berücksichtigen [15]. Man geht entweder von 4-Chromanon (**1**) oder alternativ vom β -Aminoketonhydrochlorid **3** aus. Die Reaktion von **1** mit einem β -Aminoketonhydrochlorid **2** führt tatsächlich zur Bildung der etherfunktionalisierten Monopyridine **5**, was sich gut mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren am Beispiel der Verbindung **5b** zeigen läßt. Die beiden Methylengruppen in Nachbarschaft zur Etherfunktion sind erwartungsgemäß deutlich tieffeldverschoben und absorbieren als Singulett bei 5,26 ppm. Die Umsetzung von **3** mit Ketonen **4** ohne Heteroatom liefert ebenfalls Monopyridine **5**. Andererseits führt der Einsatz von heterocyclischen Ketonen (z.B. 6,7-Dihydro-5H-chinolin-8-on) zur Bildung von Bipyridinen **6**. Es findet zunächst eine thermisch induzierte Amin-Eliminierung aus **2** bzw. **3** statt, und ein Michael-Akzeptor wird gebildet. Der nucleophile Angriff der Keto-komponente erzeugt intermediär ein 1,5-Diketon, das in Gegenwart von Ammoniumacetat zum Dihydropyridin und nach Oxidation zum Pyridin reagiert.

¹⁾ Teil eines Vortrages zur 3. Fachtagung über Iminiumsalze, Stimpfach-Rechenberg, 17. – 19. September 1997, s.a. Heft 4/98

Diese Strategie ermöglicht es, aus einfach zugänglichen Eduktkomponenten schnell und mit einer großen Variationsbreite nach Art eines Baukastenprinzips die verschiedenen Heterocyclen **5** bzw. **6** aufzubauen.



Schema 1

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, erhält man die Bipyridine in z.T. guten Ausbeuten. Die im Chromanon (**1**) vorhandene Etherfunktion stört den Ablauf der Reaktionskaskade nicht. Die wenig befriedigende Ausbeute bei der Synthese des Pyridins **5a** kann um bis zu 50% gesteigert werden, indem man anstelle von Ethanol als Reaktionsmedium Eisessig verwendet und geringfügig längere Reaktionszeiten (8–10 h) in Kauf nimmt.

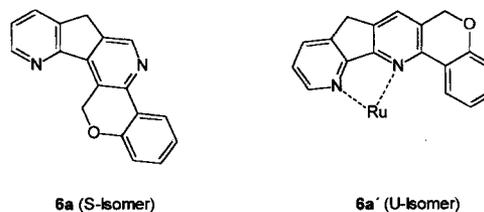
Eine wichtige Besonderheit dieser Reaktionssequenz zeigt sich bei der Synthese der Verbindungen **6a** bzw. **6a'**: Bei einigen Umsetzungen entstehen zwei isomere Polycylen. Sie werden aufgrund ihrer Molekülgestalt als *U*- bzw. *S*-förmige Isomere bezeichnet. Wir sind derzeit noch nicht in der Lage, die realen Einflußfaktoren zu benennen, die das Auftreten dieser Isomerie steuern. Im Fall der Verbindungen **6a** und **6a'** erfolgte die vorläufig Strukturzuordnung aufgrund ihrer jeweiligen Elutionsgeschwindigkeit bei der Säulenchromatographie (*S*-Isomere zeichnen sich durch größere R_f -Werte aus) und aufgrund von Komplexierungsversuchen mit beiden isolierten Isomeren. Wie NMR-Untersuchungen eindeutig zeigen, reagiert Verbindung **6a** ($R_f = 0.44$) mit $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ nicht, während **6a'** ($R_f = 0.26$) in Ausbeuten von über 90% den Komplex $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{bpy}] [\text{PF}_6]_2$ bildet. Eine Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der freien Liganden läßt eine ausreichend sichere Zuordnung bzgl. der *S*/*U*-Isomerie nicht zu.

Das Potential für deutlich breitere Anwendungen zeigt die erfolgreiche Umsetzung des Octahydroacridin-Derivates **7** mit der Mannichbase **3a** (Schema 2).

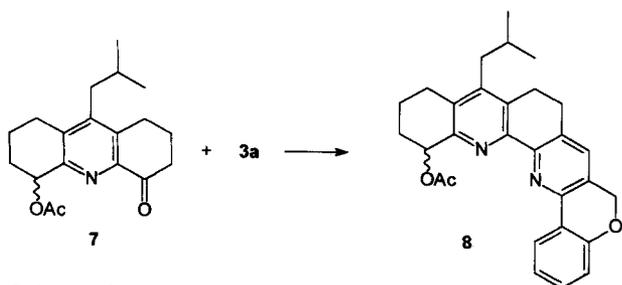
Tab. 1 Mono- und Bipyridine mit Etherfunktionalität

Edukte	Mono- bzw. Bipyridin	Ausb. (%)
1 2a ^{a)}	5a	21 ^{b)}
1 3b	5b/5b'	8/58 ^{c)}
4a ^{d)} 3a	6a/6a' [4]	73/12 ^{e)}
4b ^{f)} 3a	6b	57
4c ^{g)} 3a	6c	56
7 ^{h)} 3a	8	54

^{a)} Diisopropyl-(5-methoxy-1-oxo-indan-2-ylmethyl)-ammoniumchlorid. ^{b)} 54% des eingesetzten 4-Chromanons konnten nach SC zurückgewonnen werden. ^{c)} Zwei isomere Formen können isoliert werden. ^{d)} 5,6-Dihydro-[1]pyridin-7-on. ^{e)} Bei dieser Umsetzung entsteht *S*-förmiges Isomer **6a** [16]. ^{f)} 6,7-Dihydro-5*H*-chinolin-8-on. ^{g)} 5,6,7,8-Tetrahydro-cyclohepta[*b*]pyridin-9-on. ^{h)} 4-Acetoxy-9-*s*-butyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroacridin-5-on.



Das in guten Ausbeuten erhaltene polycyclische Bipyridin **8** bietet mit der Acetoxygruppe in Kombination mit der Option, den cyclischen Ether zu spalten, vielfältige Möglichkeiten für Folgereaktionen. Die NMR-Spektren von **8** weisen mit den Verschiebungen bei 2,09 ppm für die Acetoxy-Gruppe und dem AB-System der zur Etherfunktion α -ständigen Methylenprotonen bei 5,11 und 5,00 ppm charakteristische Signale auf.



Schema 2

Es lag nahe, beide Seiten des Acridinsystems nacheinander und in unterschiedlicher Weise zu variieren. Allerdings bereitet die Etherspaltung in den Verbindungen **5b/5b'** und **6a–c** z. Zt. noch große Schwierigkeiten, obwohl wir zahlreichen in der Literatur beschriebenen Verfahren [17–19] gefolgt sind. Von ähnlichen Erfahrungen berichtet Bringmann [20], der die erstaunliche Stabilität der Etherbindung in vergleichbaren Fällen auf die verstärkte Planarisierung zurückführt. Er empfiehlt in derartigen Fällen die reduktive Ringöffnung mit einem Li/Biphenyl/THF-Reagenz, welches auf die Arbeiten von Eisch [21] zurückgeht. Eigene Versuche zur Ringöffnung mit diesem Reagenz werden zur Zeit durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Darüber hinaus gilt unser Dank Herrn PD Dr. D. Kuck für die Anfertigung zahlreicher Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Modell FP 61 der Fa. Mettler, nicht korrigiert. – $^1\text{H-NMR}$: ARX 200, Fa. Bruker; als Interner Standard diente TMS ($\delta = 0$ ppm). – $^{13}\text{C-NMR}$: ARX 200, Fa. Bruker; $\delta = 77$ ppm für CDCl_3 ; Die Multiplizität der Kohlenstoffsignale wurde mit der DEPT-Technik ermittelt, als Kennzeichnung dienen folgende Abkürzungen: CH_3 (q), CH_2 (t), CH (d), C_{quart} (s). – IR: Nicolet 510 P. — MS: Varian MAT 311 A. Das *N,N*-Diisopropylmethyleneiminiumchlorid wurde freundlicherweise von Herrn Dr. M. Arend zur Verfügung gestellt [22].

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von β -Aminoketonhydrochloriden nach einer Variante der Methode von Kinast und Tietze [22–26]

11 mmol des jeweiligen Ketons in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 werden unter Rühren mit 10,5–11,5 mmol des entsprechenden Iminiumsalses versetzt. Die Reaktionsmischung läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß 16 h bei Raumtemp. rühren, wobei das Iminiumsals sukzessive in Lösung geht und das Hydrochlorid der Mannichbase ausfällt. Man filtriert den Feststoff über eine Nutsche ab und wäscht das Produkt dreimal mit je 25 ml wasserfreiem Et_2O . Bei Verwendung des *N,N*-Diisopropylmethyleneiminiumchlorids sind die entstehenden Mannichverbindungen zum Teil sehr gut löslich; es empfiehlt

sich daher, die Reaktionslösung vor der Filtration auf ein Drittel einzuengen. Reste des Lösungsmittels werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Hydrochloride von Mannichbasen sind in einigen Fällen hygroskopisch und sollten daher unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden.

Diisopropyl-(5-methoxy-1-oxo-indan-2-ylmethyl)-ammoniumchlorid (**2a**)

Verbindung **2a** gewinnt man aus 4,0 g (24,7 mmol) 5-Methoxyindan-1-on und 3,74 g (25,0 mmol) *N,N*-Diisopropylmethyleneiminiumchlorid.

Ausb. 7,0 g (92%) weißer Feststoff. *F.* 157,8 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3085$ (w), 2990 (m), 2585 (m), 2444 (s), 1696 (vs), 1493 (vs), 1437 (s), 1393 (m), 1337 (m), 1300 (s), 1283 (s), 1229 (m), 1181 (m), 1136 (m), 1034 (s), 858 (m), 776 (m), 763 (m). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta/\text{ppm} = 11,48$ (br. s, 1 H, N-H), 7,30 (d, $^3J = 8,35$ Hz, 1 H), 7,14 (dd, $^3J = 8,35$ Hz, $^4J = 2,43$ Hz, 1 H), 7,07 (d, $^4J = 2,43$ Hz, 1 H), 4,07–3,95 (m, 1H), 3,76 (s, 3H, OCH_3), 3,61 (m_c, 4 H, 2CH_2), 3,06–2,81 (m, 2H, 2CH), 1,56 (m_c, 9H, 3CH_3), 1,32 (t, $^3J = 6,50$ Hz, 3H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta/\text{ppm} = 204,1$ (s, C=O), 159,9 (s), 146,5 (s), 136,5 (s), 127,7 (d), 125,1 (d), 105,6 (d), 57,9 (d), 56,0 (q, CH_3O), 54,2 (d), 49,6 (t), 47,2 (d), 34,6 (t), 19,6 (q), 19,1 (q), 18,0 (q), 16,2 (q).

Diisopropyl-(4-oxo-chroman-3-ylmethyl)-ammoniumchlorid (**3a**) [27]

Verbindung **3a** erhält man aus 3,0 g (20,25 mmol) 4-Chromanon (**1**) und 3,0 g (20,0 mmol) *N,N*-Diisopropylmethyleneiminiumchlorid. Ausb. 5,9 g (99%), *F.* 210,4 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3055$ (w), 3039 (w), 2991 (s), 2939 (m), 2748 (m), 2544 (s), 2496 (s), 2399 (s), 1679 (vs), 1607 (vs), 1482 (s), 1470 (vs), 1454 (s), 1402 (m), 1337 (s), 1305 (vs), 1221 (m), 1152 (s), 1116 (m), 1040 (m), 927 (s), 778 (s), 758 (s), 674 (m), 605 (m), 577 (m). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11,75$ (br. s, 1H, NH), 7,83 (dd, $^3J = 7,86$ Hz, $^4J = 1,63$ Hz, 1H), 7,49 (m_c, 1H), 7,00 (m_c, 2H), 5,18 (dd, $^3J = 11,33$ Hz, $^4J = 4,96$ Hz, 1H), 4,50 (m_c, 1H), 3,90–3,48 (m, 4H), 2,95 (m_c, 1H), 1,59 (AB-System, $J_{\text{AB}} = 6,60$ Hz, 9H), 1,36 (AB-System, $J_{\text{AB}} = 6,60$ Hz, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 191,3$ (s, C=O), 162,3 (s), 137,2 (d), 127,7 (d), 122,1 (d), 120,3 (s), 118,7 (d), 69,9 (t), 57,9 (d), 54,4 (d), 44,0 (t), 43,8 (d), 19,5 (q), 18,8 (q), 18,0 (q), 16,5 (q).

Dimethyl-(4-oxo-chroman-3-ylmethyl)-ammoniumchlorid (**3b**) [27]

Man erhält aus 2,0 g (13,5 mmol) 4-Chromanon (**1**) und 1,3 g (13,5 mmol) *N,N*-Dimethylmethyleneiminiumchlorid Verbindung **3b**. Ausb. 3,1 g (95%), *F.* 166,3 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3011$ (m), 2983 (m), 2934 (m), 2850 (s), 2689 (vs), 2613 (s), 2512 (m), 2472 (m), 1683 (vs), 1607 (vs), 1579 (m), 1478 (vs), 1317 (s), 1301 (s), 1225 (s), 1140 (s), 1032 (s), 1012 (s), 939 (s), 774 (m), 754 (vs), 670 (m), 662 (m), 605 (m), 544 (m), 533 (m). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11,05$ (br. s, N-H, 1H), 7,74 (dd, $^3J = 7,88$ Hz, $^4J = 1,66$ Hz, 1 H), 7,43 (m_c, 1H), 6,91 (m_c, 2H), 4,91 (dd, $^3J = 11,61$ Hz, $^4J = 5,33$ Hz, 1H), 4,27 (dd, $^3J = 24,25$ Hz, $^4J = 11,61$ Hz, 1H), 3,58 (dd, $^3J = 13,07$ Hz, $^4J = 5,13$ Hz, 1H), 3,47 (m_c, 1H),

3,13 (dd, $^3J = 13,07$ Hz, $^4J = 5,13$ Hz, 1H), 2,89 (s, 6H, 2CH₃). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃:CD₃OD = 5/1): δ /ppm = 191,7 (s, C=O), 162,1 (s), 137,3 (d), 127,6 (d), 122,2 (d), 120,1 (s), 118,4 (d), 69,3 (t), 54,0 (t), 44,9 (q), 42,9 (q), 39,1 (d).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von polycyclischen Stickstoffheterocyclen [26]

5 mmol der jeweiligen Ketokomponente, 5–6 mmol des β -Aminoketonhydrochlorids (oder der freien Mannichbase) und 10 mmol Ammoniumacetat werden in 20–25 ml abs. EtOH für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und entfernt EtOH am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird in 35–40 ml CH₂Cl₂ und 15–20 ml Wasser aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und nochmals zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das zumeist als Öl anfallende Rohprodukt wird an Kieselgel (40–50 g) mit einem Elutionsgradienten gereinigt.

10-Methoxy-6H,8H-5-oxa-13-aza-indeno[2,1-b]phenanthren (5a)

Verbindung **5a** erhält man aus 0,74 g (5,0 mmol) 4-Chromanon (**1**), 1,87 g (6,0 mmol) des β -Aminoketonhydrochlorids (**2a**) und 1,23 g (16,0 mmol) Ammoniumacetat. Ausb. 380 mg (21%, 0,4 g 4-Chromanon sind nach SC zurückerhalten worden) hellgelber Feststoff (SC: SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 1:1, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/Aceton, 10:1); F. 215,8–217,6 °C. – IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 3011 (w), 2963 (w), 2830 (w), 1611 (m), 1484 (s), 1427 (s), 1405 (s), 1252 (vs), 1173 (s), 1036 (s), 767 (vs). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃:CD₃OD = 5/2, T = 315 K): δ /ppm = 8,39 (m_c, 1H), 7,68 (s, 1H), 7,46 (s, 1H), 7,39 (m_c, 1H), 7,28 (m_c, 1H), 7,11 (m_c, 1H), 6,95 (m_c, 2H), 5,20 (s, 2H), 3,91 (s, 3H), 3,73 (s, 2H). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃:CD₃OD = 5/2, T = 315 K): δ /ppm = 160,7 (s), 160,0 (s), 156,6 (s), 147,8 (s), 142,4 (s), 137,3 (s), 136,5 (s), 131,2 (d), 128,9 (d), 126,0 (d), 125,1 (d), 124,4 (s), 124,0 (s), 122,6 (d), 117,1 (d), 116,9 (d), 105,2 (d), 68,8 (t), 56,0 (q), 34,1 (t). – MS (70 eV); m/z (%) = 302 (31), 301 (100, [M⁺]), 300 (97), 286 (12), 257 (22), 228 (11), 151 (19), 129 (12), 28 (32). C₂₀H₁₅NO₂ calcd.: C 79,72 H 5,02 N 4,65 (301,14) found: C 79,55 H 4,98 N 4,72.

6H,8H-5,9-Dioxa-14-aza-dibenzo[a,j]anthracen (5b) bzw. 8,13-Dihydro-7,14-dioxa-5-aza-benzo[c]chrysen (5b')

Aus 444 mg (3,0 mmol) 4-Chromanon (**1**), 749 mg (3,1 mmol) β -Aminoketonhydrochlorid (**3b**) und 770 mg (10,0 mmol) Ammoniumacetat erhält man Verbindung **5b'**. Ausb. 566 mg [66%; **5b**: 66 mg, (8%, hellgelber Feststoff) und **5b'**: 500 mg, (58%, zitronengelber Feststoff). SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 1:1, CH₂Cl₂. F. **5b**: 160,7 °C. **5b'**: 155,1 °C. – **5b**: IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 3056 (w), 2964 (m), 2848 (m), 1595 (s), 1421 (s), 1261 (s), 1107 (s), 1030 (vs), 1024 (vs), 804 (s), 756 (s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8,44 (dd, $^3J = 7,70$ Hz, $^4J = 1,65$ Hz, 2H), 7,38 (dt, $^3J = 8,07$ Hz, $^4J = 1,65$ Hz, 2H), 7,19 (s, 1H), 7,18 (dt, $^3J = 7,70$ Hz, $^4J = 1,02$ Hz, 2H), 7,02 (dd, $^3J = 8,07$ Hz, $^4J = 1,02$ Hz, 2H), 5,26 (s, 4H). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 156,8 (2 s), 148,5 (2 s),

131,7 (2 d), 128,6 (d), 125,3 (2 d), 125,2 (2 s), 123,5 (2 s), 122,7 (2 d), 117,3 (2 d), 68,2 (2 t). – MS (70 eV); m/z (%): 288 (25), 287 (90, [M⁺]), 286 (100); 256 (10), 228 (7), 144 (11), 129 (24), 114 (7), 63 (10), 28 (18).

C₁₉H₁₃NO₂ calcd.: C 79,43 H 4,56 N 4,87

(287,32) found: C 79,31 H 4,48 N 4,71.

5b': IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 3054 (w), 2981 (m), 1601 (s), 1587 (s), 1466 (s), 1250 (s), 1146 (m), 1012 (m), 818 (m), 756 (vs). – MS (70 eV); m/z (%): 289 (68), 288 (100), 287 (22, [M⁺]), 274 (75), 258 (7), 137 (24).

C₁₉H₁₃NO₂ calcd.: C 79,43 H 4,56 N 4,87

(287,32) found: C 79,35 H 4,64 N 4,74.

6H,8H-5-Oxa-12,13-diaza-indeno[2,1-b]phenanthren (6a; S-Form) bzw. 7,12-Dihydro-13-oxa-5,11-diaza-indeno[1,2-a]phenanthren (6a'; U-Form)

Man synthetisiert **6a/6a'** aus 320 mg (2,4 mmol) 5,6-Dihydro-[1]pyridin-7-on (**4a**), 800 mg (2,69 mmol) β -Aminoketonhydrochlorid (**3a**) und 385 mg (5,0 mmol) Ammoniumacetat. Ausb. 501 mg [73%; **6a**: 420 mg, (61%, hellbrauner Feststoff) und **6a'**: 81 mg, (12%, brauner Feststoff). SC: a) Flash-SC an Al₂O₃, Akt. III neutral, CH₂Cl₂; b) SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 1:1, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/Aceton, 10:1]. F. **6a**: 163,1 °C (Zers.), **6a'**: 200,5 °C.

6a: R_F-Wert: 0,44 (Al₂O₃, PE). – IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 3062 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1683 (s), 1605 (vs), 1479 (s), 1465 (s), 1454 (s), 1405 (vs), 1305 (s), 1293 (s), 1176 (m), 1035 (s), 757 (vs). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8,80 (dd, $^3J = 4,91$ Hz, $^4J = 0,75$ Hz, 1H), 8,66 (dd, $^3J = 7,72$ Hz, $^4J = 1,71$ Hz, 1H), 7,89 (dd, $^3J = 7,61$ Hz, $^4J = 0,75$ Hz, 1H), 7,64 (s, 1H), 7,41–7,30 (m, 2H), 7,17 (dt, $^3J = 7,64$ Hz, $^4J = 1,10$ Hz, 1H), 7,03 (dd, $^3J = 8,05$ Hz, $^4J = 0,96$ Hz, 1H), 5,32 (s, 2H), 3,90 (s, 2H). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 159,0 (s), 158,9 (s), 156,6 (s), 149,8 (d), 149,0 (s), 138,1 (s), 136,9 (s), 133,3 (d), 131,6 (d), 129,5 (d), 126,1 (d), 126,0 (s), 123,7 (s), 123,0 (d), 122,7 (d), 117,1 (d), 68,8 (t), 32,5 (t). – MS (70 eV); m/z (%) = 273 (26), 272 (92, [M⁺]), 271 (100), 242 (15), 136 (20), 121 (10), 63 (10).

C₁₈H₁₂N₂O calcd.: C 79,40 H 4,44 N 10,29

(272,31) found: C 79,51 H 4,38 N 10,52.

6a': R_F-Wert: 0,26 (Al₂O₃, PE). – IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 3058 (w), 2963 (m), 1605 (m), 1588 (m), 1576 (m), 1479 (m), 1262 (s), 1099 (s), 1054 (s), 1025 (s), 802 (vs), 755 (s), 723 (s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8,57 (dd, $^3J = 4,83$ Hz, $^4J = 0,96$ Hz, 1H), 8,37 (s, 1H), 7,76 (m_c, 2H), 7,32 (m_c, 1H), 7,21–6,93 (m, 3H), 5,07 (s, 2H), 3,91 (s, 2H). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 160,0 (s), 158,2 (s), 156,8 (s), 149,8 (d), 146,1 (d), 137,5 (s), 134,9 (s), 132,9 (d), 131,9 (d), 131,4 (s), 127,4 (d), 125,6 (s), 123,1 (d), 122,6 (d), 121,4 (s), 118,3 (d), 66,7 (t), 33,9 (t). – MS (70 eV); m/z (%) = 273 (20), 272 (95, [M⁺]), 271 (100), 242 (16), 136 (18).

C₁₈H₁₂N₂O calcd.: C 79,40 H 4,44 N 10,29

(272,31) found: C 79,24 H 4,53 N 10,07.

Komplexierungsversuche zur Aufklärung der S-/U-Isomerie bei 6a/6a'

Zur Synthese des Komplexes werden 91 mg (0,17 mmol) des Precursor-Komplexes Ru(phen)₂Cl₂ mit 50 mg (0,18 mmol) der jeweiligen Bipyridinfraktion (**6a/6a'**) in 4 ml EtOH und

1 ml H₂O 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch Raumtemp. erreichen und versetzt mit 70 mg (0,43 mmol) NH₄PF₆ (in 1 ml H₂O), wobei sofort ein feinkristalliner, tiefroter Niederschlag entsteht. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man die Reaktionslösung weitere 12 h bei -5 °C stehen, saugt den Niederschlag scharf ab und trocknet 2 d im Hochvakuum bei 80 - 90 °C.

Umsetzung von **6a** mit dem Komplex Ru(phen)₂Cl₂

Bei Verwendung des Bipyridins **6a** erhält man zwar einen roten Niederschlag, dieser ist jedoch in Acetonitril unlöslich (wahrscheinlich fällt man Ru(phen)₂(PF₆)₂ aus).

Umsetzung von **6a'** mit dem Komplex Ru(phen)₂Cl₂

Setzt man dagegen **6a'** als Komplexliganden ein, ist der erhaltene tiefroter Niederschlag in Acetonitril löslich. Das in CD₃CN aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt eindeutig, daß eine Komplexierung des Bipyridins erfolgt ist. Ausb. 189 mg (83,6%) eines tiefroten, feinkristallinen Feststoffes. - IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3447 (w), 3058 (w), 2948 (m), 1630 (m), 1431 (s), 1417 (s), 1391 (m), 1206 (m), 1099 (m), 842 (vs), 788 (s), 722 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ/ppm = 8,74-8,52 (m, 9H), 8,29 (m_c, 7H), 8,19-8,04 (m, 7H), 7,87 (m_c, 3H), 7,70-7,48 (m, 8H), 7,41-7,27 (m, 5H), 7,11 (m_c, 1H), 5,12-4,88 (m, 2H), 4,74 (s, 2H).

5,7a,8,13b-Tetrahydro-6H-9-oxa-1,14-diaza-dibenzo[a,j]anthracen (**6b**)

Synthetisiert aus 0,6 g (4,0 mmol) 6,7-Dihydro-5H-chinolin-8-on (**4b**), 1,34 g (4,5 mmol) β -Aminoketonhydrochlorid (**3a**) und 0,77 g (10,0 mmol) Ammoniumacetat. Ausb. 656 mg gelber Feststoff [(57%), SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 1:1, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/Aceton, 10:1]; *F.* 164,7 °C. - IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3047 (w), 2935 (w), 2850 (w), 1683 (m), 1605 (vs), 1480 (s), 1425 (s), 1293 (m), 1215 (s), 1036 (m), 1012 (m), 759 (vs). - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8,76 (dd, ³*J* = 4,71 Hz, ⁴*J* = 1,49 Hz, 1H), 8,56 (dd, ³*J* = 7,72 Hz, ⁴*J* = 1,60 Hz, 1H), 7,57 (dd, ³*J* = 7,55 Hz, ⁴*J* = 1,35 Hz, 1H), 7,30 (m_c, 3H), 7,13 (m_c, 1H), 6,96 (d, ³*J* = 8,85 Hz, 1H), 5,25 (s, 2H), 2,99 (s, 4H). - ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 156,6 (s), 152,2 (s), 151,9 (s), 149,4 (d), 136,2 (d), 134,4 (s), 133,5 (s), 132,4 (d), 131,4 (d), 126,7 (s), 126,2 (d), 123,9 (d), 123,6 (s), 122,7 (d), 122,0 (s), 117,0 (d), 68,2 (t), 28,0 (t), 27,9 (t). - MS (70 eV); *m/z* (%): 287 (30), 286 (97), 285 (100), 271 (7), 255 (14), 160 (7), 143 (17), 128 (13), 115 (7), 63 (7).

C₁₉H₁₄N₂O calcd.: C 79,70 H 4,93 N 9,78
(286,33) found: C 79,85 H 5,01 N 9,55.

Bipyridin **6c**

Man erhält Verbindung **6c** aus 266 mg (1,65 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydro-cyclohepta[b]pyridin-9-on (**4c**), 500 mg (1,68 mmol) β -Aminoketonhydrochlorid (**3a**) und 770 mg (10,0 mmol) Ammoniumacetat. Ausb. 276 mg brauner Feststoff (56%, SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 1:1, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/Aceton, 3:1), *F.* 122,8 °C. - IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3063 (m), 2934 (s), 2858 (m), 1707 (m), 1607 (s), 1583 (s), 1450 (vs), 1430 (vs), 1387 (m), 1269 (m), 1241 (s), 1016 (s), 802 (m), 762 (vs), 746 (s), 718 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8,78 (dd, ³*J*

= 4,78 Hz, ⁴*J* = 1,52 Hz, 1H), 8,60 (s, 1H), 7,99 (m_c, 1H), 7,79 (m_c, 1H), 7,64 (dd, ³*J* = 7,60 Hz, ⁴*J* = 1,52 Hz, 1H), 7,42-7,31 (m, 2H), 7,16 (m_c, 1H), 5,06 (s, 2H), 2,81-2,62 (m, 4H), 2,57-2,44 (m, 2H). - ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 159,2 (s), 157,9 (s), 157,0 (s), 148,9 (d), 144,2 (d), 137,8 (s), 137,1 (d), 135,8 (s), 131,5 (d), 130,3 (s), 128,9 (s), 128,2 (d), 124,0 (d), 122,5 (d), 122,3 (s), 118,6 (d), 67,4 (t), 33,8 (t), 30,9 (t), 27,1 (t).

C₂₀H₁₆N₂O calcd.: C 79,98 H 5,37 N 9,33
(300,36) found: C 80,11 H 5,44 N 9,73.

Bipyridin **8**

Synthetisiert aus 215 mg (0,68 mmol) des Octahydroacridin-Derivates **7**, 208 mg (0,7 mmol) β -Aminoketonhydrochlorid (**3a**) und 385 mg (5,0 mmol) Ammoniumacetat. Ausb. 167 mg hellgelber Feststoff (54%, SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 1:1, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/Aceton, 10:1, CH₂Cl₂/Aceton, 3:1), *F.* > 217 °C (Zers.). - IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3071 (w), 2955 (s), 2870 (m), 1732 (s), 1607 (s), 1466 (m), 1458 (m), 1370 (m), 1345 (m), 1241 (vs), 1011 (m), 762 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8,57 (s, 1H), 7,61 (d, ³*J* = 7,83 Hz, 1H), 7,33 (m_c, 1H), 7,12 (m_c, 2H), 6,10 (m_c, 1H), 5,11 und 5,00 (AB-System, *J*_{AB} = 13,26 Hz, 2H), 3,33-2,72 (m, 5H, 1CH, 2CH₂), 2,65 (d, ³*J* = 7,10 Hz, 2H), 2,09 (s, 3H, CH₃COO), 2,00-1,75 (m, 6H, 3CH₂), 0,96 (d, ³*J* = 6,39 Hz, 6H, 2CH₃). - ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 170,8 (s, C=O), 157,8 (s), 153,9 (s), 152,2 (s), 150,3 (s), 147,1 (s), 144,7 (d), 136,3 (s), 133,2 (s), 132,6 (s), 131,3 (d), 129,4 (s), 128,9 (d), 128,8 (s), 122,3 (s), 122,2 (d), 118,4 (d), 73,5 (d, CHOCOCH₃), 67,4 (t), 37,2 (t), 29,4 (d, (CH₃)₂CH), 28,4 (t), 26,6 (2 t), 25,1 (t), 23,1 (q, (CH₃)₂CH), 23,0 (q, (CH₃)₂CH), 22,1 (q, CH₃COO), 18,3 (t).

C₂₉H₃₀N₂O₃ calcd.: C 76,63 H 6,65 N 6,16
(454,56) found: C 76,77 H 6,70 N 6,53.

Literatur

- [1] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, Chem. Rev. **1994**, *94*, 993
- [2] A. Juris, V. Balzani, P. Belser, F. Barigelletti, S. Campagna, A. v. Zelewsky, Coord. Chem. Rev. **1988**, *84*, 85
- [3] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. Flamigni, L. De Cola, V. Balzani, Coord. Chem. Rev. **1991**, *111*, 291
- [4] T. W. Bell, J. Liu, Angew. Chem. **1990**, *102*, 931
- [5] C.-Y. Huang, L. A. Cabell, V. Lynch, E. V. Anslyn, J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 1900
- [6] D. L. Beckles, J. Maioriello, V. J. Santora, T. W. Bell, Tetrahedron **1995**, *51*, 363
- [7] T. W. Bell, Z. Hou, S. C. Zimmerman, P. A. Thiessen, Angew. Chem. **1995**, *107*, 2321
- [8] T. W. Bell, Z. Hou, Y. Luo, M. G. B. Drew, E. Chapoteau, B. P. Czech, A. Kumar, Science **1995**, *269*, 671
- [9] T. W. Bell, Science **1996**, *271*, 1077
- [10] R. P. Thummel, Tetrahedron **1991**, *47*, 6851
- [11] R. P. Thummel, Pyridine and its Derivatives, Part V, G. R. Newkome aus "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", A. Weissberger, E. C. Taylor, John Wiley and Sons, New York 1984, Bd. 14, 267
- [12] J.-M. Lehn, Angew. Chem. **1990**, *102*, 1347

- [13] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH 1995
- [14] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92
- [15] R. Keuper, N. Risch, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 716
- [16] R. Keuper, N. Risch, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 705
- [17] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249
- [18] G. A. Olah, A. Husain, B. P. Singh, A. K. Mehrotra, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3667
- [19] G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247
- [20] G. Bringmann, J. R. Jansen, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2537
- [21] J. J. Eisch, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 707
- [22] M. Arend, *Dissertation Universität-GH Paderborn* **1996**
- [23] U. Westerwelle, A. Esser, N. Risch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 571
- [24] G. Kinast, L. F. Tietze, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 261
- [25] U. Westerwelle, *Dissertation Universität Bielefeld* 1994
- [26] R. Keuper, *Dissertation Universität-GH Paderborn* 1996
- [27] R. Troschütz, H. J. Roth, *Arch. Pharm.* **1978**, *311*, 400

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Nikolaus Risch
Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-GH Paderborn
Organische Chemie
Warburger Str. 100
D-33098 Paderborn
e-mail: nr@chemie.uni-paderborn.de