

Thorsten Bluhm

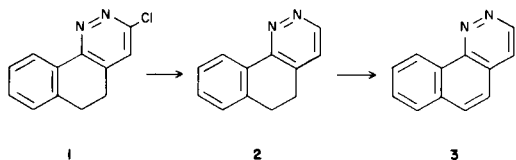
Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf, 4000 Düsseldorf, West Germany  
Eingegangen am Juni 18, 1980

The synthesis of benzo[h]cinnolin (**3**) is reported. Its spectroscopic properties (uv, luminescence, pmr, ms) are similar to the other diazaphenanthrenes containing a diazine ring. The lowering of the basicity of **3** compared with a monoazaphenanthrene like other diaza-aromatic compounds appears to be due to an electrostatic field effect and not to an inductive effect.

*J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 189 (1981).

Durch Photocyclodehydrierung der Styryldiazine sind alle Diazaphenanthrene (DAP) mit einem Diazinring zugänglich. Benzo[h]cinnolin oder 1,2-DAP (**3**) konnte dabei nur in Spuren gewonnen werden (1), so daß es bisher nicht in die Untersuchungen über den Einfluß der Stickstoffpositionen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Diazaphenanthrenen einbezogen werden konnte.

Die Synthese von **3** gelingt ausgehend von 3-Chlor-5,6-dihydrobenzo[h]cinnolin (**1**), das nach Holava und Partyka (2) hergestellt wurde. Durch Enthlogenierung nach Brederick et al (3) ergab sich 5,6-Dihydrobenzo[h]cinnolin (**2**), das zu **3** dehydriert wurde.



Das Elektronenanregungsspektrum von **3** ist in seinen Banden bis auf den Elektronenübergang unterhalb 50000  $\text{cm}^{-1}$  mit der bereits bekannten typischen Farbkurve (4,5) identisch. Erwartungsgemäß tritt, wie bei den anderen Diazaphenanthrenen mit einem *o*-Diazinring (5), als Lumineszenzmission nur Phosphoreszenz auf (6). Die in den PMR-Spektren eindeutig identifizierbaren Resonanzsignale der Protonen 1,6 und 10 entsprechen in Lage und Korrelation mit CNDO/2-Elektronendichten (7) den Verhältnissen, die von Diazaphenanthrenen mit einem Diazinring bekannt sind (7). In den Massenspektren ergeben sich die bekannten Fragmentierungsmuster und Intensitätsverhältnisse (8).

Zur Basizitätsuntersuchung von **3** wurden dessen  $\text{p}K$ -Werte nach der spektralphotometrischen Methode (9) bestimmt. Der einer Dissoziation des diprotonierten 1,2-DAP entsprechende  $\text{p}K_1$ -Wert konnte nicht ermittelt werden, da mit abnehmendem Hammett-Wert kein unverändertes Elektronenanregungsspektrum erhalten werden konnte. Für die Dissoziation des monoprotonierten 1,2-DAP ergaben sich bei 288 K  $\text{p}K_2 = 2.89$ , bei 298 K  $\text{p}K_2 = 2.81$ , bei 308 K  $\text{p}K_2 = 2.73$ , bei 318 K  $\text{p}K_2 = 2.63$

und daraus  $\Delta G_{298} = 16.0 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{298} = 14.0 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta S_{298} = -6.9 \pm 1.3 \text{ J/K mol}$ . Nach CNDO/2-Rechnungen ist von den beiden möglichen monoprotonierten 1,2-DAP dasjenige mit dem Proton am N-1 stabiler. Im Vergleich zu dem entsprechenden Monoazaphenanthren, dem Benzo[h]quinolin ( $\text{p}K_2 = 4.20$  bei 298 K (9)), wirkt sich das zweite Stickstoffatom stark basenschwächend aus. Dies läßt sich in Verbindung mit anderen Monoaza- und Diazaheterocyclen nicht durch einen induktiven Effekt erklären (9). Führt man die basizitätsvermindernde Wirkung des zweiten Stickstoffatoms auf einen rein elektrostatischen Feldeffekt zurück, so gilt für das Verhältnis der Basizitätskonstanten  $K_2$  des 1,2-DAP zur Basizitätskonstanten  $K$  des Benzo[h]quinolins (9):  $\ln K_2/K = e \cdot \mu \cdot \cos\theta / k \cdot T \cdot r_{\mu\text{H}}^2 \cdot \epsilon$ . Aus CNDO/2-Rechnungen ergibt sich für das Dipolmoment  $\mu$  des monoprotonierten 1,2-DAP 3.54 D, für den Abstand  $r_{\mu\text{H}}$  zwischen dem elektrischen Schwerpunkt des Dipolmomentes und dem abdissoziierenden Proton 2.59 Å und für den Winkel  $\theta$  zwischen Dipolmoment  $\mu$  und der Verbindungslinie  $r_{\mu\text{H}}$  58.9°. Die Symbole  $e$ ,  $k$  and  $T$  haben ihre übliche Bedeutung. Für den Quotienten der rechten Gleichungsseite, ohne Berücksichtigung der unbekannt effektiven Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ , erhält man dann nach Umwandlung in den dekadischen Logarithmus 13.8. Mit  $\text{p}K - \text{p}K_2 = 1.4$  für 298 K resultiert für  $\epsilon$  ein Wert von 10. Die Gleichung gibt damit die Basizitätsverminderung durch das zweite Stickstoffatom im 1,2-DAP richtig wieder, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Daten (9) für die Diazine, Diazanaphthaline und Diazaphenanthrene, besonders mit Stickstoff in Position 1, zeigt. Die Ergebnisse beim 1,2-DAP bestätigen somit die früheren Schlußfolgerungen aus Basizitätsuntersuchungen von Diazaheterocyclen (9). Die Ursache der basizitätsvermindernden Wirkung eines zweiten Stickstoffatoms scheint danach ein elektrostatischer Feldeffekt zu sein und nicht der durch das Bindungssystem übertragen inductive Effekt.

#### EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Original-Kofler-Mikroheiztisch bestimmt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

UV, Zeiss PMQ II; PMR, Hitachi Perkin-Elmer R-24B 60 MHz; MS, Varian Mat CH-5.

5,6-Dihydrobenzo[h]cinnolin (2).

In 250 ml absolutem Ethanol wurden 2 g **1** (2) gelöst und in Gegenwart von 2.5 g Magnesiumoxid (zum Abfangen des Chlorwasserstoffs) und 0.3 g Palladium-Aktivkohle (10%) bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert. Die Reaktionslösung wurde filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Benzol unter vermindertem Druck verdampft. Das erhaltene feste Produkt ergab nach Umkristallisation in Petrolether 45% weiße Kristalle von **2**, m.p. 58-60°; MS: m/e 182.

Anal. Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>: C, 79.10; H, 5.53; N, 15.37. Gef.: C, 79.01; H, 5.61; N, 15.28.

Benzo[h]cinnolin (3).

In einer Stickstoffatmosphäre wurden 2 g **2** und 1 g Palladium-Aktivkohle (10%) unter Rückfluß (75° heißes Wasser) langsam auf 200° erhitzt. Nach 15 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit Benzol erhitzt, filtriert und die unter vermindertem Druck eingeeengte Benzolphase durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel PF<sub>254+366</sub>, Merck; Laufmittel: Benzol:Essigester = 8:2) aufgetrennt. Es ergaben sich 30% weiße Kristalle von **3**, m.p. 67-68°; UV (n-Heptan): 26300 cm<sup>-1</sup>, ε = 310; 28900, 1440; 32400, 6190; 36900, 15800; 43000, 32500; 43800, 32300; 46900, 30000; PMR (Deuteriochloroform): δ 9.4-9.6 (m, 1H, H-10), 9.31 (d, 1H, J = 6 Hz, H-3), 8.0-7.6 (m,

5H), 7.46 (d, 1H, J = 8 Hz, H-6); MS: m/e 181, 15.9%; 180, 100%; 153, 20.7; 152, 90.2; 152, 39.0; 150, 11.0; 126, 15.9; 76, 40.2; 75, 19.5; 63, 20.7.

Anal. Ber für C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>: C, 79.98; H, 4.47; N, 15.54. Gef.: C, 79.90; H, 4.56; N, 15.45.

Danksagung.

Der Autor schuldet Frau B. Coenen Dank für die sorgfältige Durchführung der Präparationen und Messungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) H.-H. Perkampus und Th. Bluhm, *Tetrahedron*, **28**, 2099 (1972).
- (2) H. M. Holava, Jr. und R. A. Partyka, *J. Med. Chem.*, **14**, 262 (1971); *Chem. Abstr.*, **72**, 66967p (1970).
- (3) H. Bredereck, G. Simchen, A. Santos und H. Wagner, *Angew. Chem.*, **78**, 717 (1966).
- (4) H.-H. Perkampus, Th. Bluhm und J. V. Knop, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 2179 (1972).
- (5) Th. Bluhm, H.-H. Perkampus und J. V. Knop, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76** 1251 (1972).
- (6) D. Hein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- (7) H.-H. Perkampus, Th. Bluhm und J. V. Knop, *Z. Naturforsch.*, **27a**, 310 (1972).
- (8) G. Schmidtberg und Th. Bluhm, *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 449 (1974).
- (9) Th. Bluhm, A. Bluhm, B. Behjati und J. V. Knop, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 624 (1978).