

DIE SYNTHESE VON DIHYDRO-1,2,4,5,8,9,11,12-OCTAAZA-[14]-ANNULENEN 1.Mitt.

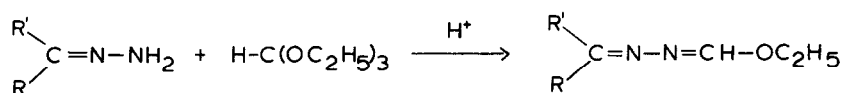
Hans Neunhoeffer und Lothar Motitschke

aus dem Lehrstuhl für Chemie der Technischen Gewerbe der Technischen Hochschule

6100 Darmstadt, Deutschland

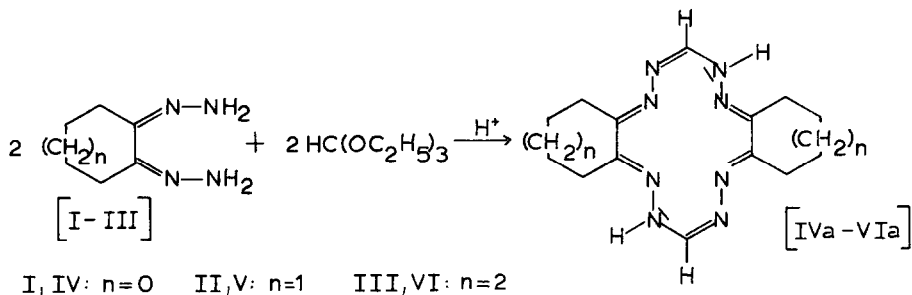
(Received in Germany 12 December 1969; received in UK for publication 19 January 1970)

Hydrazone reagieren mit Orthoameisensäuretriäthylester bei 140° in Gegenwart katalytischer Mengen Säure zu 2-Äthoxymethylenhydrazonen:



In diese Reaktion können sowohl Aldehyd- und Keton-hydrazone (1) als auch die Bis-hydrazone von 1,2-Dioxoverbindungen (2) eingesetzt werden.

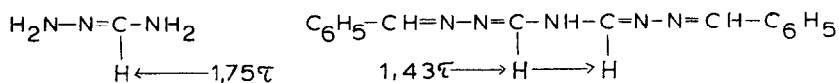
Wird diese Reaktion mit den thermisch nicht sehr stabilen Cycloalkan-(C₆₋₈)-1,2-dion-bis-hydrazonen [I-III] bei Raumtemperatur durchgeführt, so erhält man nicht Bis-2-äthoxymethylenhydrazone, sondern Dihydro-1,2,4,5,8,9,11,12-octaza-[14]-annulene [IVa-VIa] (Tabelle):



Die Struktur dieser Verbindungen wurde bisher durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung (massenspektrometrisch) und NMR-Spektroskopie sichergestellt. Eine Röntgenstrukturanalyse von IVa ist in Vorbereitung.

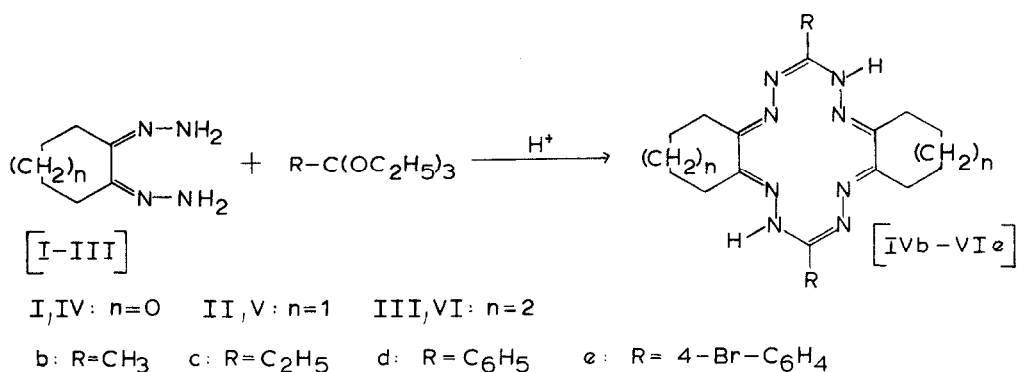
Die beiden C-H-Protonen im 14-Ring treten im NMR-Spektrum als Dublett bei 2,68τ auf. Daraus ist zu schließen, daß sich die N-H-Gruppe in Nachbarschaft zu dieser

C-H-Gruppe befindet, es sich also um die 2,9-Dihydro-*tautomeren* handelt. Im Vergleich zu analogen Verbindungen (3):



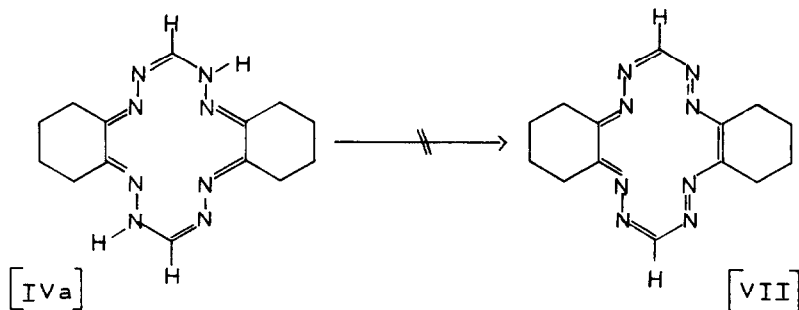
ist das Signal für diese Protonen um etwa $1,0\tau$ nach höherem Feld verschoben. Das ließe sich damit erklären, daß die 2,9-Dihydro-1,2,4,5,8,9,11,12-octaaza-[14]-annulene [IVa-VIa] unter Einbeziehung der beiden freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen 2 und 9 ein $16-\pi$ -Elektronensystem ausbilden, das antiaromatisch sein sollte. In derartigen Verbindungen werden die Signale für Protonen nach höherem Feld verschoben (4).

Durch Reaktion der Bis-hydrazone [I-III] mit Orthoessig-säure-, Orthopropion-säure-, Orthobenzoesäure- oder 4-Brom-orthobenzoesäuretriäthylester werden in 3- und 10-Stellung substituierte Dihydro-1,2,4,5,8,9,11,12-octaaza-[14]-annulene [IVb-VIe] erhalten (Tabelle):

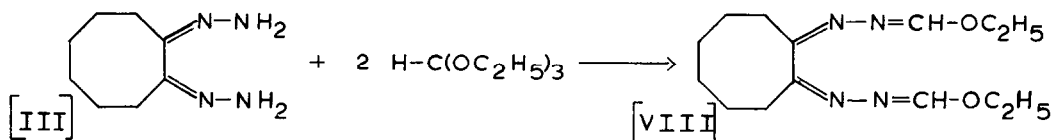


Die erhaltenen Verbindungen bilden mit Nickel-(II)-, Kupfer-(II)- oder Kobalt-(II)-salzen farbige, wenig lösliche Komplexe. Dieses Verhalten entspricht dem der durch Röntgenstrukturanalyse in ihrer Struktur gesicherten Dibenzo-dihydro-1,4,8,11-tetraaza-[14]-annulene, die vor kurzem von Hiller, Dimroth und Flittner beschrieben wurden (5).

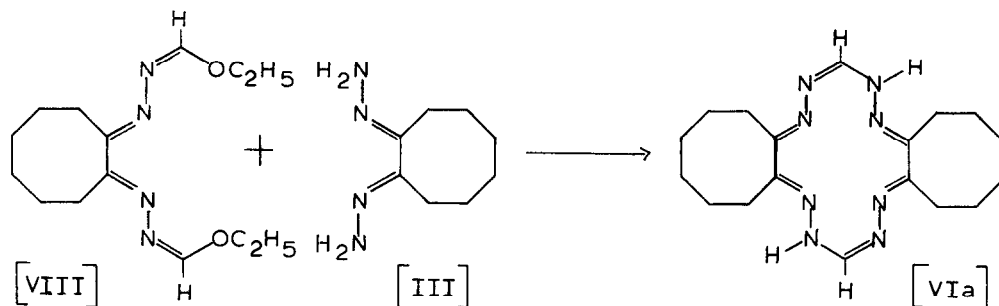
Bei Versuchen, die Verbindung [IVa] zum 1,2,4,5,8,9,11,12-Octaaza-[14]-annulen [VII] zu oxidieren, konnten wir bisher nur das reduzierte Oxidationsmittel nachweisen, jedoch kein Annulen isolieren:



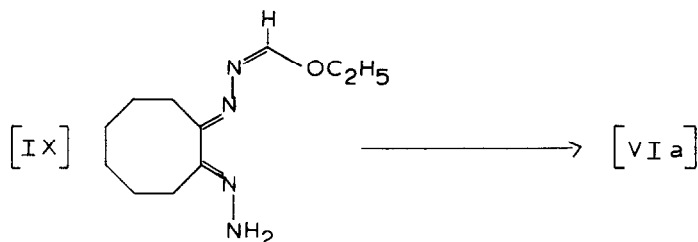
Bei der Reaktion von [III] mit Orthoameisensäuretriäthylester bei 140° erhält man in guter Ausbeute das Cyclooctan-1,2-dion-bis-äthoxymethylenhydrazon [VIII]:



Dessen Reaktion mit Cyclooctan-1,2-dion-bis-hydrazon [III] in Äthanol bei Raumtemperatur ergibt wiederum [VIa]:



Damit konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß [VIII] die Zwischenstufe bei der Synthese von [VIa] ist, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß [VIa] aus zwei Molekülen [IX] entsteht:



Über die Versuche, aus [VIII] durch Reaktion mit verschiedenen 1,2-Bis-hydrizo-

nen zu unsymmetrischen 14-Ring-Systemen zu gelangen, soll in Kürze berichtet werden (6).

Tabelle der synthetisierten Dihydro-1,2,4,5,8,9,11,12-octaaza-[14]-annulene

	n	R	Farbe	Schmp.	NMR, δ (CDCl_3)	Molgew. (massenspektr.)
IVa	0	H	braun	201-202°/Dioxan	d 2,68	300
IVb	0	CH_3	braun	210°/Äthanol	s 7,88	326
IVc	0	C_2H_5	rot	204-206°/Äthanol	q 7,44 t 8,82	356
IVd	0	C_6H_5	braun	294°/Dioxan		
Va	1	H	rot	225°/Dioxan		328
Vb	1	CH_3	orange	266°/Dioxan		
Vc	1	C_2H_5	rotorange	218-219°/Dioxan	q 7,43 t 8,83	
Vd	1	C_6H_5	braun	279°/Benzol		
VIa	2	H	rot	261-262°/Dioxan	d 2,66	356
V Ib	2	CH_3	braun	238°/Dioxan	s 7,89	
V Ic	2	C_2H_5	gelbbraun	204°/Dioxan	q 7,43 t 8,84	
V Id	2	C_6H_5	braun	270°/Dioxan	m 2,05-2,30 m 2,42-2,64	508
V Ie	2	4-Br- C_6H_4	braun	326°/Dioxan		

Alle synthetisierten Verbindungen ergaben stimmende Analysenwerte.

Über die Reaktion der Bis-hydrazone [I-III] mit 1,5-Dioxoverbindungen wird in Kürze berichtet (7).

Herrn Prof. Dr. W. Franke danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Der BASF danken wir für Cycloheptanon und Cyclooctanon; Herrn Dr. R. Schaden (Inst. f. Org. Chemie) danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

1. I. Hagedorn und H.D. Winkelmann, Chem. Ber., 99, 850 (1966)
H. Neunhoeffer und M.U. Loehr, unveröffentl. Versuche
2. H. Neunhoeffer und L. Motitschke, in Vorbereitung
3. H. Neunhoeffer und H. Hennig, Chem. Ber., 101, 3947 (1968)
4. J.A. Pople und K.G. Untch, J. Am. Chem. Soc., 88, 4811 (1966)
5. H. Hiller, P. Dimroth und H. Pfitzner, Liebigs Ann., 717, 137 (1968)
6. H. Neunhoeffer und L. Motitschke, in Vorbereitung
7. H. Neunhoeffer und J. Stastny, in Vorbereitung.