

DIHYDRO-1.2.4.5.8.9.11.12-OCTAAZA-{14}-ANNULENE 2. Mitt. (1)

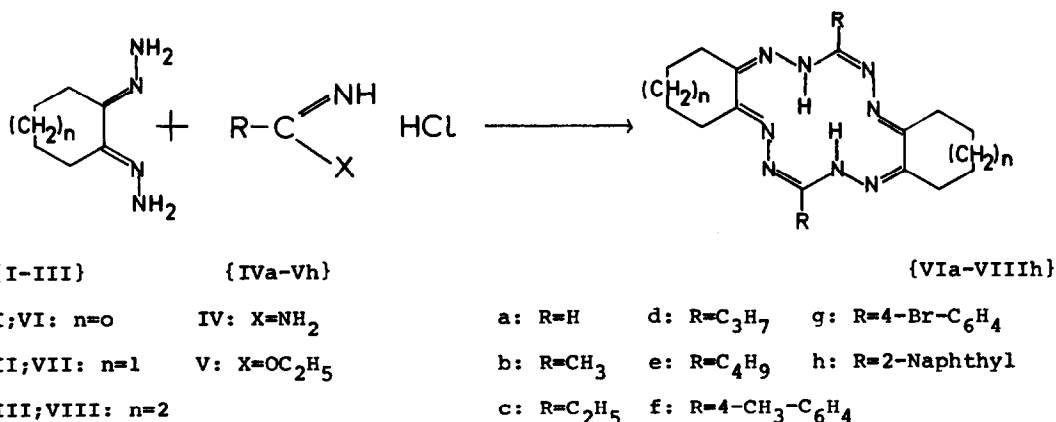
Hans Neunhoeffer, Jan Stastny und Lothar Motitschke

aus dem Lehrstuhl für Chemie der Technischen Gewerbe der Technischen Hochschule
6100 Darmstadt, Deutschland

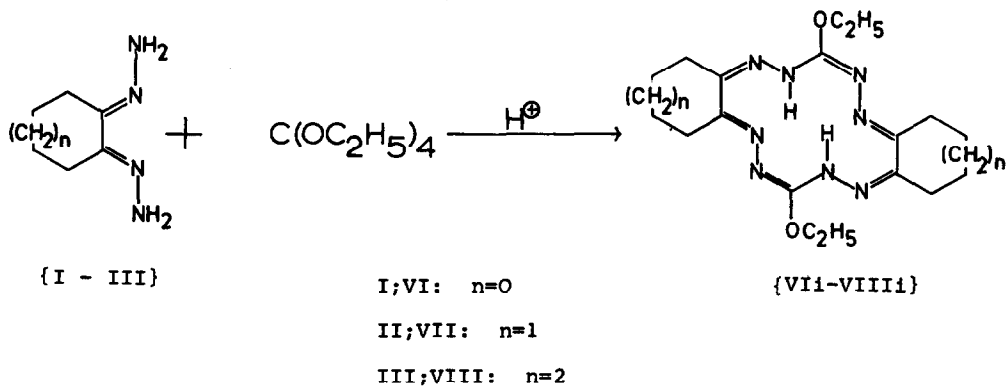
(Received in Germany 27 March 1971; received in UK for publication 6 April 1971)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Dihydro-1.2.4.5.8.9.11.12-octaaza-{14}-annulene haben wir versucht, die nicht immer leicht zugänglichen Orthocarbonyl-ester durch andere Verbindungen zu ersetzen.

Dabei gelang es uns, die gewünschten Verbindungen {VIa-VIIIh} (s. Tabelle 1) aus cyclischen 1.2-Bis-hydrazonen {I-III} und Amidiniumchloriden {IVa,b} oder Imido-ester-hydrochloriden {Vb-h} in guten Ausbeuten darzustellen:



Keine Annulene konnten wir bisher bei der Reaktion der 1.2-Bis-hydrazone {I-III} mit Nitrilen, Harnstoff, Thioharnstoff oder Kohlensäurediäthylester isolieren. Dagegen bilden sich aus den 1.2-Bis-hydrazonen {I-III} und Orthokohlensäuretetraäthylester die 3.10-Bis-äthoxy-dihydro-1.2.4.5.8.9.11.12-octaaza-{14}-annulene {VII-VIIIi}:



Bei diesen Reaktionen ist zu beachten, daß etwa 0,1 Mol p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugegeben werden muß, damit gute Ausbeuten erreicht werden.

Tabelle 1

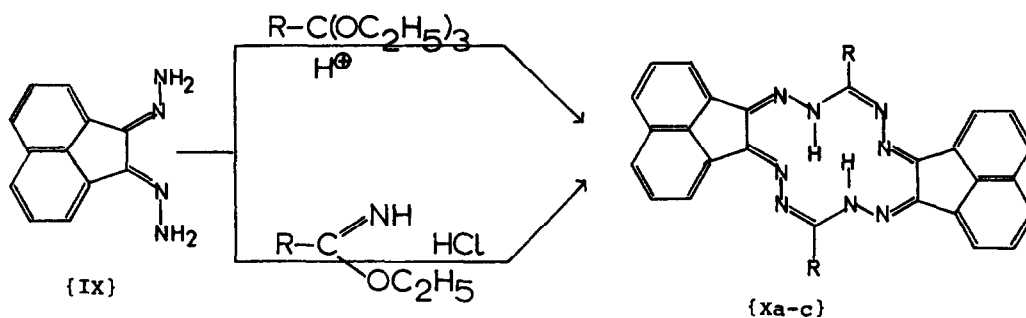
bisher unbekannte Dihydro-1.2.4.5.8.9.11.12-octaaza-{14}-annulene

	n	R	Farbe	Schmelzpunkt
VIId	0	C ₃ H ₇	braunrot	146°/Äthanol (151°)
VIe	0	C ₄ H ₉	rotbraun	132°/Äthanol
VIf	0	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	rotbraun	297°/Dioxan
VIIi	0	OC ₂ H ₅	orange	268°/Dioxan
VIIId	1	C ₃ H ₇	rot	161°/Dioxan (164°)
VIIe	1	C ₄ H ₉	rot	133°/Dioxan
VIIIf	1	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	orange-rot	284°/Dioxan
VIIg	1	4-Br-C ₆ H ₄	hellrot	320°/Dioxan
VIIh	1	2-Naphthyl	hellrot	313°/Dioxan
VIIIi	1	OC ₂ H ₅	gelb	285°/Dioxan
VIIIId	2	C ₃ H ₇	rot	191°/Dioxan
VIIIe	2	C ₄ H ₉	rot	152°/Dioxan
VIIIIf	2	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	dunkelrot	288°/Dioxan
VIIIh	2	2-Naphthyl	rotviolett	282°/Dioxan (293°)
VIIIi	2	OC ₂ H ₅	gelb-orange	273°/Dioxan

Bei den Verbindungen {VIa} , {VIIa} und {VIIIa} fällt auf, daß sie in zwei Modifikationen vorkommen, die sich in ihren Schmelzpunkten um ca. 5° C unterscheiden. Die niedriger schmelzenden Modifikationen kristallisieren nach dem Schmelzen wieder und zeigen dann den Schmelzpunkt der zweiten Modifikation.

Der Austausch der Äthoxygruppe in {VIIi} , {VIIIi} und {VIIIi} gegen andere Reste ist bisher nur sehr unvollständig gelungen.

Ebenso wie die 1.2-Bis-hydrazone {I-III} reagiert auch Acenaphthenchinon-bis-hydrazone {IX} mit Orthocarbonsäureestern und Imidoester-hydrochloriden zu den Di-hydro-1.2.4.5.8.9.11.12-octaaza-[14]-annulenen {Xa-c} (Tabelle 2):



a: R=H; b: R=CH₃; c: R=C₂H₅

	R	Farbe	Schmelzpunkt
Xa	H	braun	320°
Xb	CH ₃	braun	320°
Xc	C ₂ H ₅	braun	320°

Herrn Professor Dr. W. Franke danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der BASF danken wir für großzügige Hilfe mit Cycloheptanon und Cyclooctanon. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau W. Litzius danken wir für ihre geschickte experimentelle Mitarbeit.

1. 1. Mitt. E. Neunhoeffler und L. Motitschke, Tetrahedron L., 1970, 655-658