

Dibenzo[b,g]heterocin-5,7-dione

Dibenzo[b,g]heterocine-5,7-diones

Dieter Hellwinkel*, Peter Ittemann
und Siegbert BohnetOrganisch-Chemisches Institut der
Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
D-6900 Heidelberg 1Z. Naturforsch. **40b**, 858–859 (1985);
eingegangen am 13. Februar 1985Dibenzo[b,g]heterocine-5,7-diones, Synthesis,
NMR Spectra, Stereochemistry, Ring InversionDibenzo[b,g]heterocine-5,7-diones are syn-
thesized by intramolecular ester condensations.
Ring inversions of their distorted boat con-
formations occur with activation barriers of
10–15(42–62) kcal(kJ)/mole.

Mit Ester- bzw. Acetyl-Gruppen *ortho*-substitu-
ierte Triphenylamine sind nicht nur wegen ihrer
komplexen dynamischen Stereochemie [1], sondern
auch als Ausgangsmaterial zur Synthese neuartiger
Heterocyclen vom Chino[3,2,1-de]acridin- [2] und
Benzo[1,9]chinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin-Typ
[2, 3] von Interesse.

Wir haben nun gefunden, daß sich mit den glei-
chen Ausgangsverbindungen und analogen Chalco-
gen-Derivaten auch eine sehr allgemeine Synthese
von Heterocyclen des bisher unbekanntem Dibenzo-
[b,g]heterocin-5,7-dion-Typs **3–6** realisieren läßt.
Die zufällig aufgefundene direkte Methode – Um-
setzung der Diester **1** mit Methyllithium [4] – konnte
zwar fallweise bis zu Ausbeuten von ca. 13% hoch-
optimiert werden, lieferte aber generell noch Sekun-
därprodukte. Besser bewährt hat sich dann eine indi-
rektere Methode, bei der die oben als Zwischenpro-
dukte postulierten und unabhängig synthetisierten
Acetylderivate **2** mit Natriumhydrid in Toluol
glatt die neuen Heterocyclen **3–6** lieferten, bei aller-
dings längeren Reaktionszeiten von einigen Stunden
(Tab. I).

Durch elektrophile Substitution können im N-
Arylrest mit Akzeptor-Gruppen versehene Dibenzo-
[b,g]azocin-Abkömmlinge wie **3d** und **e** erhalten
werden; zuweilen tritt bei der Einwirkung saurer Ka-
talytoren wie z. B. AlCl₃/HCl jedoch Ringverren-
gung zu N-Arylacridonen der Art **7** ein, wobei for-
mal Ketten extrudiert wird. Mit Alkoholaten läßt sich
Rückspaltung zu den Vorstufen **2** erreichen.

Nach Aussage der NMR- (Tab. II) und IR-Spek-
tren liegen alle Verbindungen **3–6** ausschließlich in

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Hellwinkel.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/0600–0858/\$ 01.00/0

Tab. I. Synthese der Dibenzo[b,g]heterocin-5,7-dione
3a–c, **4–6** aus **2** und NaH in Toluol bzw. durch Nitrierung
(**3d**) und Acetylierung (**3e**) von **3a**.

	X	R	Ausb. ^a [%]	Schmp. [°C]
3a	<i>p</i> -R–C ₆ H ₄ –N	H	81	182
3b	<i>p</i> -R–C ₆ H ₄ –N	Me	84	133
3c	<i>p</i> -R–C ₆ H ₄ –N	Me ₂ N	80	164
3d	<i>p</i> -R–C ₆ H ₄ –N	NO ₂	74	207
3e	<i>p</i> -R–C ₆ H ₄ –N	MeCO	84	179
4	O	–	82	151
5	S	–	65	109
6	Se	–	35	123

^a Alle Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen.

Tab. II. Dynamische ¹H-NMR-Daten (rel. TMS) für die
Dibenzo[b,g]heterocin-5,7-dione **3–6**.

	δ-Werte bei ~ –50 °C	δν(J) ^a [Hz]	T _c ^b [°C]	ΔG [‡] [kcal(kJ)/mol]
3a	3,63; 5,06	129,5 (12,9)	38	14,7 (61,6)
3b	3,73; 5,09	122,3 (13,3)	29	14,3 (59,8)
3c	3,68; 5,12	129,7 (13,5)	5	13,1 (54,8)
3d	3,73; 4,83	99,0 (13,4)	93	17,6 (73,7)
3e	3,68; 4,91	111,4 (13,2)	85	17,1 (71,7)
4	3,98; 5,66	504 (11,5)	4	12,3 (51,5)
5	3,75; 6,01	678 (15,2)	–25	10,8 (45,2)
6	3,72; 6,11	717 (15,9)	–39	10,1 (42,4)

^a **3a–e**: 90 MHz; **4–6**: 300 MHz;

^b Solvens: **3a**, **b**, **c**, **4** (CDCl₃); **3d**, **e** (C₂D₂Cl₄); **5**, **6**
(CD₂Cl₂).

