

via Kupferorganyle meist gut zugänglich sind und wir mit der Synthese von (16) [Ausbeute 66%, $F_p = 77^\circ\text{C}$] zeigen konnten, daß bei dieser Verknüpfungsart lange Alkylreste kaum stören.

Die dargestellten Verbindungen, deren Strukturformeln mit Elementaranalysen und Spektren (MS, NMR, UV, IR)

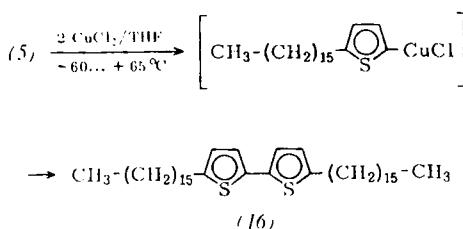


Tabelle 1. Arenologieprinzip bei funktionellen Gruppen (Beispiele) [6].

Stufe	nucleophile Gruppen	elektrophile Gruppen
10- π		
6- π		
2 {p/ π }	-S-H	

in Übereinstimmung stehen, schmelzen durchweg scharf und meist in einem günstigen Bereich, sie sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und kristallisieren gut. Das Arbeiten mit solchen arenofunktionellen Verbindungen unterscheidet sich im Schwierigkeitsgrad nur wenig (Chromatographie statt Destillation) vom Arbeiten mit normalen funktionellen Verbindungen.

Ein eingegangen am 5. Juli 1972 [Z 677a]

[1] Protophane und Polyarene, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung, Th. Kauffmann, Tetrahedron, im Druck; 5. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. Jackisch,

H.-J. Streithuber u. E. Wienhöfer, Angew. Chem. 83, 799 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 744 (1971).

[2] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 83, 798 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 743 (1971). Erweiterte Fassung: Th. Kauffmann, Chimia, im Druck.

[3] A. Albert (Heterocyclic Chemistry, 2. Aufl., Athlone Press, London 1968; Chemie der Heterocyclen, Verlag Chemie, Weinheim 1962) erkannte die beiden Hauptkategorien der Heterarene und kennzeichnete sie durch den Zusatz „ π -Elektronenüberschub“ und „ π -Elektronenmangel“. Wir ziehen, sofern die Heterarene als funktionelle Gruppen dienen, die Kennzeichnungen „nucleophil“ und „elektrophil“ vor. Diese Ausdrücke gelten nicht absolut, sondern geben den jeweils vorherrschenden Charakter an.

[4] Erstmals bei Einwirkung von Li-diisopropylamid auf (1) in Äther bei 35°C beobachtet (Ausbeute 85%): H. Fischer, Dissertation, Universität Münster 1972.

[5] Wird durch 2-Lithiothiophen an der Methylgruppe metalliert: C. G. Screttas, J. F. Estham u. C. W. Kamienski, Chimia 24, 109 (1970).

[6] Bei den nucleophilen Substitutionen mit Chinolin-Derivaten wurde nach der Hydrolyse jeweils mit Nitrobenzol auf 60°C erwärmt, um die Rearomatisierung sicherzustellen.

[7] J. Jackisch, Dissertation, Universität Münster 1972.

[8] Darstellung nach E. Campagne u. J. L. Diedrich, J. Amer. Chem. Soc. 70, 391 (1948), Metallierung mit n-BuLi.

[9] Th. Kauffmann, E. Wienhöfer u. A. Woltermann, Angew. Chem. 83, 796 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 741 (1971).

[10] W. Brinkwerth, Diplomarbeit, Universität Münster 1972.

Protophane durch oxidative Kupplung „transponierter Dithiole“^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann, Jörg Jackisch,
Annegret Woltermann und Peter Röwemeier^[1]

Nach dem Arenologieprinzip^[2, 3] können klassische funktionelle Gruppen der organischen Chemie wie $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{S}-\text{H}$, $-\text{CO}-\text{X}$, $-\text{CS}-\text{X}$ usw. als Anfangsglieder homologer Reihen aufgefaßt werden, deren höhere Glieder ($6-\pi$ -, $10-\pi$ -Elektronenstufe usw.) durch „arenofunktionelle Gruppen“, d. h. durch nucleophile oder elektrophile

Hetarylreste mit passenden Substituenten (H, $\text{X}^{[3]}$) gebildet werden (Beispiele: Tabelle 1). Die höheren Glieder gleichen in wesentlichen Eigenschaften^[3] den um eine oder mehrere $4-\pi$ -Elektroneneinheiten (fettgedruckt in

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. J. Jackisch,
A. Woltermann und P. Röwemeier
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

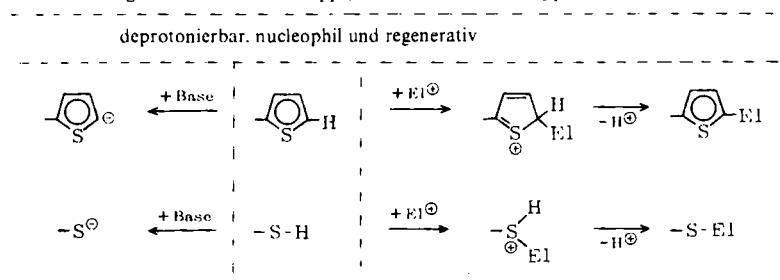
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1) ärmeren Anfangsgliedern (Beispiel: Tabelle 2). Es erscheint daher sinnvoll, wichtige Verbindungstypen, die funktionelle Gruppen enthalten, in höhere π -Elektronenstufen zu „transponieren“^[4] und die Anwendungsmöglichkeiten so erhaltener Verbindungen zu erkunden. – Wegen der überragenden Bedeutung der funktionellen Gruppen in der organischen Chemie ist die Möglichkeit der „Umpolung“ solcher Gruppen wertvoll^[5], die hier genannte, weit breiter angelegte Möglichkeit (Modifizierung unter Erhaltung des nucleophilen oder elektrophilen Grundcharakters) aber sicher nicht minder.

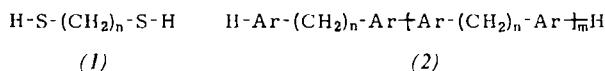
zwischen der zentralen aliphatischen Brücke und den peripheren Brücken^[9]. Dies gilt auch für die Protophane (7), n=6 und 9 (Signale bei τ =7.8 und 8.7).

Anders als bei den Verbindungen (3) wird das *trans*-1,2-Dithienyläthylen (8)^[10] durch n-BuLi (1 mol in THF bei 0 bis 5°C) praktisch ausschließlich monolithiert (Metallierungsgrad ca. 80%). Die Kupplung mit 3 mol CuCl₂ bei -65°C führte daher – außer zu Harzen – nur zu (9) (*trans,trans*: in KBr Out-of-Plane-Schwingung wie bei (8) bei 950 cm⁻¹).

Tabelle 2. Vergleich funktionelle Gruppe/arenofunktionelle Gruppe.



Transponieren der Dithiole (1) in die 6- π -Elektronenstufe führt zu α,ω -Dithienylalkanen (3). Da die einem Alkylrest anhaftende Thienylgruppe^[21] wie die Thiolgruppe der oxidativen Kupplung leicht zugänglich ist, haben wir α,ω -Dithienylalkane zunächst so gekuppelt und dabei erstmals Vertreter des Protophan-Typs (2) erhalten, der mit Ar=nucleophiles Hetaren zu den am leichtesten darstellbaren Protophan-Typen gehören dürfte.



Im einzelnen wurden die Dithienylalkane (3), n=2^[7], n=6^[8] und n=9 (Tabelle 3), in THF bei 0 bis 5°C mit 1 mol n-BuLi und anschließend bei -65°C mit 3 mol CuCl₂ umgesetzt. Da bei der Lithierung jeweils nebeneinander die Mono- (4) und die Dilithiumverbindungen (5) entstehen, führte die Kupplung jeweils zu einem Gemisch von Protophanen, von denen durch Extraktion der vom Lösungsmittel befreiten festen Reaktionsprodukte mit Äthanol die tetranuclearen (6) und mit Benzol die hexanuclearen (7) abgetrennt werden konnten (Tabelle 3).

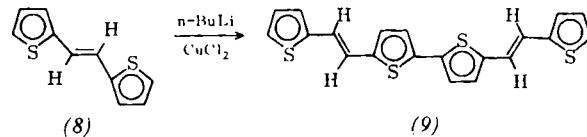
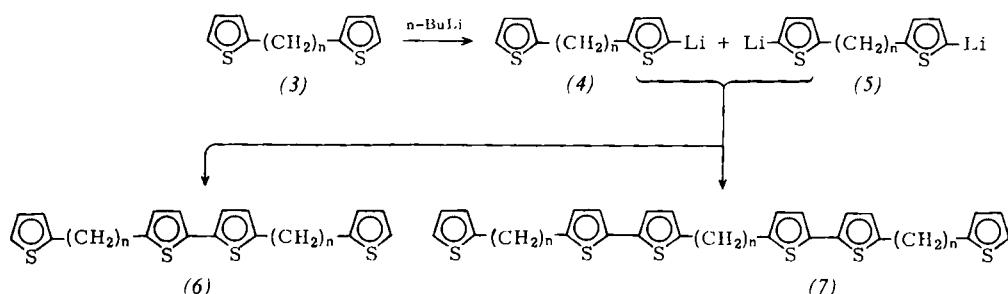


Tabelle 3. Neu dargestellte Verbindungen.

	Fp [°C] Kp [C/Torr]	Ausb. [%]
(6), n=2	108-109	32
(7), n=2	145-146	7
(6), n=6	68-70	40
(7), n=6	107-109	7
(3), n=9	185-189/0.5	63
(6), n=9	47-48	33
(7), n=9	77	6
(9)	216-217	28

Konstitution und Konfiguration der neu dargestellten Verbindungen stehen in Übereinstimmung mit den Elementaranalysen und Spektren (NMR, IR, UV, MS).



Im NMR-Spektrum (Varian T 60; CDCl₃; TMS) von (7), n=2, fallen die Signale der aliphatischen Protonen wie bei (6), n=2, zu einem Singulett bei τ =7.0 zusammen. Es besteht also in dieser Hinsicht kein merklicher Unterschied

Eingegangen am 5. Juli 1972 [Z 677 b]

[1] Protophane und Polyarene, 8. Mitteilung. - 7. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann u. A. Woltermann, Angew. Chem. 84, 824 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 9 (1972).

- [3] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 83, 798 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 743 (1971).
- [4] „Transponieren“ (in der Musik: Übertragung von einer Tonart in eine andere) sei verstanden als Übertragung einer funktionellen oder arenofunktionellen Gruppe von einer π -Elektronenstufe ($2[p/\pi]$ -, $6-\pi$ -, $10-\pi$ - usw.) in eine andere, ohne daß dabei im nucleophilen oder elektrophilen Zentrum der Gruppe (z. B. $-\text{O}-$ oder Furankern) Heteroatome ausgetauscht oder neu eingeführt werden.
- [5] E. J. Corey, Pure Appl. Chem. 14, 19 (1967); D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969).
- [6] Gruppen wie $-\text{S}-\text{H}$ und >C=N- sind mit gleichem Recht als $2-\text{p}$ - bzw. $2-\pi$ -Elektronensysteme zu bezeichnen, wie Thiophen oder Pyridin als $6-\pi$ -Elektronensysteme; hinsichtlich des Substituenten X vgl. [3]; die freie Valenz, die den Gruppencharakter verdeutlicht, ist willkürlich dort eingezeichnet, wo ein Alkylrest besonders leicht anbringbar erscheint.
- [7] F. F. Blicke u. J. H. Burckhalter, J. Amer. Chem. Soc. 64, 477 (1942).
- [8] S. Z. Taitz u. Y. L. Goldfarb, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1963, 1289; Chem. Abstr. 59, 13990 (1963).
- [9] Abweichende Verhältnisse bei Pyridino-protophanen mit zentralen und peripheren Äthylenbrücken: W. Jenny u. H. Holzrichter, Chimia 23, 158 (1969).
- [10] Y. K. Yurev u. D. Eckhardt, Zh. Obshch. Khim. 31, 3536 (1961); Chem. Abstr. 57, 4621 (1962).

Synthese und Eigenschaften von Azol-Pyridin-Kombinationen; Problem der hydrolytisch spaltbaren Hetaren-Kombinationen^{[11][**]}

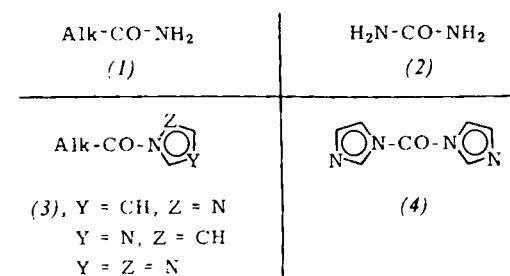
Von Thomas Kauffmann, Jochen Legler,
Elisabeth Ludorff und Heinz Fischer^[*]

Die bisher verwendeten arenofunktionellen Gruppen (vgl. [2]) haben gegenüber vergleichbaren klassischen funktionellen Gruppen einen wesentlichen Nachteil: Die Bindung zwischen direkt verknüpften arenofunktionellen Gruppen ist nicht ohne weiteres hydrolytisch spaltbar. Es muß daher nach heterocyclischen Gruppen gesucht werden, die in dieser Hinsicht günstiger sind.

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.

	Fp [°C]	Ausb. [%]		Fp [°C]	Ausb. [%]
(6), Z=CH	152	28	(9), Y=CH, Z=N	136-137	21
(6), Z=N	217	21	(9), Y=N, Z=CH	138	18
			(9), Y=Z=N	143	18
(8), Y=N, Z=CH	158	46	(11) (gelb)	235-237	82
(8), Y=Z=N	184	70	(12) (gelb)	270-273	25

Interessant in diesem Zusammenhang sind die Azolide^[3]. Sie zeigen, daß der Ersatz der Aminogruppe in (1) und (2)

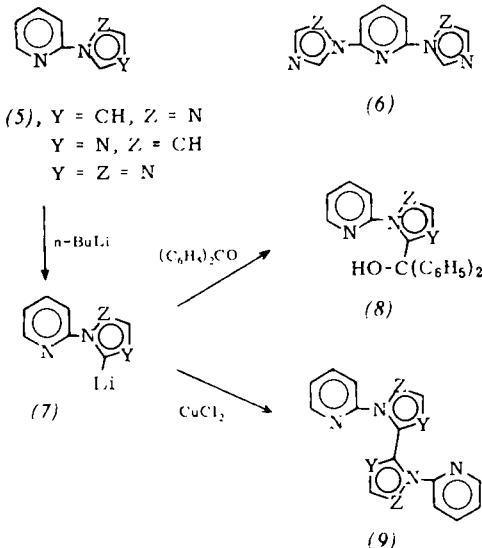


[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dr. J. Legler, E. Ludorff und
Dipl.-Chem. H. Fischer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

durch Azolreste mit zwei und mehr N-Atomen [z. B. Verbindungen (3) und (4)] zu einer drastischen Erhöhung der Hydrolyseempfindlichkeit führt.

Die Diarene (5), die als Arenologe der Azolide (3) aufgefaßt werden können, sind beschrieben, aber nicht näher untersucht worden^[4]. Um die Hydrolysebarkeit zu prüfen, haben wir diese Verbindungen – einfacher als beschrieben – durch Umsetzung von 2-Chlorpyridin mit den Azolen auf 190°C (Autoklav, ohne Lösungsmittel) dargestellt^[5]. Außerdem wurden analog aus 2,6-Dichlorpyridin die noch nicht bekannten farblosen Triarene (6) (Tabelle 1) synthetisiert.



Alle diese Verbindungen erwiesen sich als gegen 2 n NaOH oder 2 n HCl bei 100°C beständig. Auch das stark nucleophile n-Butyllithium bewirkte keine Spaltung der inter-

nuclearen CN-Bindung. Die Diarene (5) wurden von diesem Reagens (in Äther oder Äther/THF [1:1] bei 20°C) zu (7) lithiiert. Dies erlaubte die Synthese der farblosen Tetraarene (9) durch oxidative Kupplung von (7) mit 2 mol CuCl₂ (in Äther/THF [1:1] bei 0 bis 50°C), außerdem die Darstellung (in Äther bei 20°C) der Alkohole (8) (Tabelle 1).

Die Resistenz der Diarene (5) und der Triarene (6) gegen siedende Natronlauge und Salzsäure, die wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der vergleichbaren Azolide^[3] zunächst überrascht, führen wir darauf zurück, daß das Pyridin-System im Gegensatz zur Carbonylgruppe schwache Nucleophile nicht zu addieren vermag. Hierfür spricht, daß das bekannte Diaren (10)^[6], dessen elektrophile Gruppe (s-Triazin) in der elektrophilen Aktivität der Carbonylgruppe kaum nachsteht, bereits bei ca. 0°C durch verdünnte Natronlauge oder bei 20°C sogar durch Anilin gespalten wird^[6]. Da Azolide mit Nucleophilen in der