

Heterocyclopolyaromaten, VI¹⁾**Heterocyclotetraaromaten mit gleichartigen aromatischen Ringgliedern**Thomas Kauffmann*, Bernd Greving, Reinhard Kriegesmann,
Alfred Mitschker und Annegret WoltermannOrganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

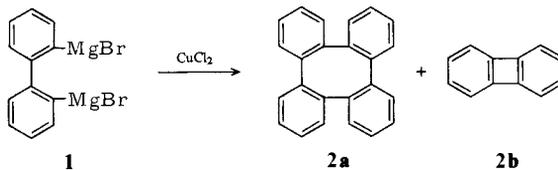
Eingegangen am 1. Juli 1977

Heterocyclotetraaromaten waren bisher unbekannt. Es wurden 4 Vertreter (**6a**, **7**, **9**, **11**) mit nucleophilen aromatischen Ringgliedern und 1 Vertreter (**13b**) mit elektrophilen aromatischen Ringgliedern dargestellt. Mit einer Ausnahme erfolgte die Cyclisierung der Vorstufen durch oxidative Kupplung.

Heterocyclopolyaromatics, VI¹⁾**Heterocyclotetraaromatics Containing Similar Kinds of Nuclei**

Heterocyclotetraaromatics have been unknown hitherto. Now were prepared 4 representatives (**6a**, **7**, **9**, **11**) with nucleophilic and 1 representative (**13b**) with electrophilic aromatic ring members. With one exception the cyclisation of the precursors occurred by oxidative coupling.

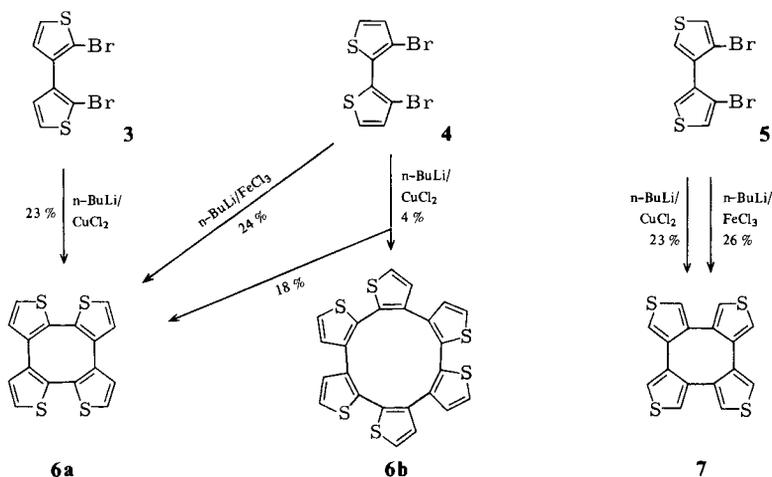
1943 stellten Rapson, Shuttleworth und van Niekerk²⁾ wie angegeben das Tetraphenylen **2a** und damit den ersten Cyclotetraaromaten dar. Analoge Synthesen, die von der zu **1** analogen Dilithium-Verbindung ausgingen, beschrieben Wittig und Mitarbb.^{3,4)} Als Intermediärprodukte wurden dabei at-Komplexe nachgewiesen.

**1. Synthesen**

Die bei der Darstellung von **2a** und höheren Homologen³⁾ bewährte Methode der oxidativen Kupplung mit Übergangsmetallhalogeniden konnte, wie aus dem Formelschema

¹⁾ V. Mitteil.: Th. Kauffmann, D. Tigler und A. Woltermann, Tetrahedron Lett. 1977, 741.²⁾ W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth und J. N. van Niekerk, J. Chem. Soc. 1943, 326.³⁾ G. Wittig und G. Lehmann, Chem. Ber. 90, 875 (1957); G. Wittig und G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 704, 91 (1967).⁴⁾ G. Wittig und K.-D. Rümpler, Liebigs Ann. Chem. 751, 1 (1971).

und dem experimentellen Teil hervorgeht, auf analoge heterocyclische Dilithiumverbindungen übertragen werden⁵⁾. Ausgehend von den literaturbekannten Dibromverbindungen **3**⁶⁾, **4**⁷⁾, **5**⁷⁾, wurden durch Br/Li-Austausch und oxidative Kupplung die Tetra-thienylene **6a** und **7** erhalten⁸⁾. Als Nebenprodukt fiel bei der Umsetzung von **4** das Hexathienylen **6b** an; Dithienylene, also zu **2b** analoge Produkte, konnten nicht nachgewiesen werden. Während bei den oben erwähnten Kupplungen von Wittig und Mit-arbb. bei Verwendung von FeCl₃ statt CuCl₂ vermehrt Hexa-*o*-phenylen gebildet wurde, war dies bei der Kupplung der dilithiierten Bithiophene nicht der Fall.



Die Vorstufe **8** des Tetrafurylens **9** wurde erstmals dargestellt; bei der Synthese der literaturbekannten⁹⁾ Vorstufe **10** des Tetrathionaphthylens **11** konnte die Ausbeute von 11% auf 52% gesteigert werden.

Im Gegensatz zur Synthese von **6a**, **6b**, **7**, **9** und **11**, die als Ringglieder nucleophile Aromaten enthalten, wurden bei der Synthese des aus elektrophilen Aromaten zusammengesetzten Tetrapyrimidinylens **13b** nicht alle vier Bindungen zwischen den aromatischen Kernen durch oxidative Kupplung mit Übergangsmetallhalogeniden geknüpft. Zwei dieser Bindungen wurden durch Umsetzung des bislang unbekanntes 5,5'-Bipyrimidins (**12a**) mit Lithiumdiisopropylamid in einem Ether-Tetrahydrofuran-Gemisch¹⁰⁾ her-

⁵⁾ Kurzmittteilung dieser Synthesen: B. Greving, A. Woltermann und Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **86**, 475 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 467 (1974); Th. Kauffmann, B. Greving, J. König, A. Mitschker und A. Woltermann, *Angew. Chem.* **87**, 745 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 713 (1975).

⁶⁾ R. M. Kellogg, A. P. Schaap und H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **34**, 343 (1969).

⁷⁾ S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.* **15**, 1393 (1961).

⁸⁾ Bei den Formelbildern wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit darauf verzichtet, die Mengen des eingesetzten Lithierungsmittels und Übergangsmetallhalogenids (siehe experimenteller Teil) anzugeben. Die Ausbeuteangaben sind auf ganze Zahlen ab- oder aufgerundet.

⁹⁾ L. J. Pandya, D. S. Rao und B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res., Sect. B* **18**, 516 (1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 17391d (1960)].

¹⁰⁾ Kupplung von Pyridin, Chinolin und Isochinolin mit Lithiumdiisopropylamid in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriämid zu Dehydrodimeren: A. J. Clarke, S. McNamara und O. Meth-Cohn, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2373.

2. Sterische Anordnung der Kerne

Von dem Tetrathienylen **7** wurde eine Röntgenstrukturanalyse¹³⁾ durchgeführt, die ihm die räumliche Struktur **7'** zuweist. Der Winkel zwischen den Ebenen benachbarter aromatischer Kerne beträgt 53.7° und ist damit deutlich kleiner als beim Tetraphenylen **2a** (ca. 70°)¹⁴⁾. Dies entspricht der Erwartung, denn zur Einebnung von **7** bedarf es einer etwas geringeren Deformation der Valenzwinkel als bei **2a**. Für die übrigen erhaltenen Heterocyclotetraaromaten sind analoge nichtebene Strukturen anzunehmen.

Das ¹H-NMR-Spektrum des erhaltenen Hexathienylens **6b** stimmt nahezu völlig mit dem des Tetrathienylens **6a** überein. Ersterer Verbindung dürfte daher die räumliche Struktur **6b'** und nicht eine schraubenförmige Struktur zukommen¹⁵⁾.

Über spezielle Eigenschaften sowie Reaktionen der dargestellten Heterocyclopolyaromaten wird später berichtet werden.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Irngartinger, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, danken wir für die Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. — Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter intensivem Rühren unter N₂ in trockenem, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer Infracord 137. — ¹H-NMR: Varian A 56/60 und HA 100 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$). — MS: Varian CH-7 bei 70 eV. — UV: Unicam S. P. 800 (Leitz). — Verwendete spezielle Abkürzung: BuLi = n-Butyllithium.

1. Cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen (**6a**)¹⁶⁾

1.1. Aus 3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen (**4**)

1.1.1. *FeCl₃ als Kupplungsreagenz*: Zu 11 mmol BuLi in 20 ml Ether wurden bei -80°C 1.62 g (5.0 mmol) **4**⁷⁾ in 80 ml Ether/THF (1:1) getropft, das in einem kühlbaren Tropftrichter auf -40°C vorgekühlt war. Nach 15 min wurde das rotbraune Lithiierungsprodukt unter N₂-Druck so zu 5.0 g (31 mmol) trockenem FeCl₃ in 100 ml Ether gegeben, daß etwa -70°C als Reaktionstemp. eingehalten wurde. Es bildete sich ein gelbbrauner Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 90 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 2stdg. Rühren wurde bei 0°C bis zur vollständigen Lösung des Niederschlags mit 1 N HCl versetzt. Nach je 2maligem Ausschütteln mit Ether und Chloroform wurden die vereinigten, getrockneten organischen Phasen zur Trockne eingedampft. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Chloroform (Aktivkohlezusatz) und schließlich aus CHCl₃/Ether (1:1) konnten 0.19 g (24%) blaßgelbes **6a** mit Schmp. 255–256°C isoliert werden.

¹³⁾ H. Irngartinger, 1976, Privatmitteilung. Die Ergebnisse werden in extenso gesondert veröffentlicht.

¹⁴⁾ Der Wert ist einem Molekülmodell entnommen⁴⁾, das auf Elektronenbeugungsuntersuchungen von I. L. Karle und L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1974 (1944), basiert.

¹⁵⁾ Vgl. die analoge Alternative für das Hexa-*o*-phenylen: Lit.⁴⁾, sowie L. Ernst, A. Mannschreck und K.-D. Rümpler, Org. Magn. Reson. **5**, 125 (1973).

¹⁶⁾ B. Greving, Dissertation, Univ. Münster 1976.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 242 (4.04), 278 nm (4.26). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.93 (d, 4H), 7.34 (d, 4H). — MS: 330 (22%), 329 (24), 328 (100, M⁺), 283 (37), 251 (18), 141.5 (6), 93 (20), 69 (29), 45 (78).

C₁₆H₈S₄ (328.5) Ber. C 58.50 H 2.45 Gef. C 58.21 H 2.41

1.1.2. CuCl₂ als Kupplungsreagenz; Hexathienylen **6b** als Nebenprodukt: Nach Lithiierung von 5.0 mmol **4**⁷⁾ analog 1.1.1. (in 80 ml THF statt in Ether/THF) wurde die Lösung bei -60°C zu einer Suspension von 2.41 g (18 mmol) CuCl₂ in 60 ml Ether gegeben. Innerhalb 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt. Es wurde 2 h bei dieser Temp. gerührt, dann mit alkalischer Kaliumcyanidlösung (15 g KCN in 100 ml 20 Gew.-% wäbriger KOH-Lösung) bei 0°C hydrolysiert (stark exotherm). Um vollständige Komplexierung der Kupferionen zu erreichen, wurde noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach je 2 maligem Ausschütteln mit Ether und Chloroform wurden die vereinigten, getrockneten organischen Phasen zur Trockne eingedampft. Durch SC des öligen Rohprodukts (Al₂O₃; Aktivitätsstufe II nach Brockmann; Benzin¹⁷⁾; Säule 2 × 75 cm) konnten neben 0.12 g (15%) 2,2'-Bithiophen 0.24 g (18%) **6a** mit Schmp. 253–255°C isoliert werden. Mit heißem Benzol/Benzin¹⁷⁾ (2:1) wurden daraus 0.05 g (4%) einer rotgelben kristallinen Substanz (Zers. ab 420°C) isoliert, der die Struktur **6b** zugeschrieben wird. Es gelang nicht, die schwerlösliche Substanz durch Umkristallisieren oder Chromatographie völlig rein zu erhalten.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 252 nm (4.42). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.96 (d, 6H), 7.36 (d, 6H). — MS: 495 (5%), 494 (30), 493 (35), 492 (96, M⁺), 447 (26), 426 (36), 414 (15), 413 (35), 403 (38), 389 (26), 358 (29), 354 (100), 344 (46), 325 (43), 265 (46), 247 (16), 246 (74), 213 (60), 104 (44), 45 (93).

C₂₄H₁₂S₆ (492.7) Ber. C 58.50 H 2.45 Gef. C 57.97 H 2.36

1.2. Aus 2,2'-Dibrom-3,3'-bithiophen (**3**)¹⁸⁾: 1.62 g (5.0 mmol) **3**⁶⁾ wurden in 100 ml Ether/THF bei -70°C mit 10 mmol BuLi lithiiert. Nach 20 min wurden der rotgelben Lösung 1.74 g (13 mmol) CuCl₂ hinzugefügt. Innerhalb von 1 h wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und 2 h darauf analog 1.1.2. mit alkalischer Kaliumcyanidlösung hydrolysiert und aufgearbeitet. Nach der SC (Al₂O₃; Benzin¹⁷⁾; Säule 2 × 75 cm) wurden 0.18 g (23%) **6a** mit Schmp. 253–256°C isoliert.

2. Tetra(3,4-thienylen) (**7**) = Cycloocta[1,2-c:3,4-c':5,6-c'':7,8-c''']tetrathiophen¹⁶⁾

2.1. FeCl₃ als Kupplungsreagenz: 1.62 g (5.0 mmol) 4,4'-Dibrom-3,3'-bithiophen (**5**) wurden analog 1.1.1. lithiiert. Kupplung mit FeCl₃ und Aufarbeitung erfolgten ebenfalls analog 1.1.1. Nach SC (Al₂O₃; Benzin¹⁷⁾; Säule 2 × 75 cm) und Umkristallisieren aus CHCl₃/Ether (2:1) konnten 0.21 g (26%) farbloses **7** mit Schmp. 300–301°C isoliert werden.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 242 (4.41), 258 nm (4.34). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.18 (s, 8H). — MS: 330 (22%), 329 (24), 328 (100, M⁺), 283 (37), 251 (18), 164 (8), 141 (6), 93 (20), 69 (29), 45 (78).

C₁₆H₈S₄ (328.5) Ber. C 58.50 H 2.45 Gef. C 58.28 H 2.42

2.2. CuCl₂ als Kupplungsreagenz: 1.62 g (5.0 mmol) **5**⁹⁾ wurden analog zu 1.1.2. lithiiert. Kupplung mit CuCl₂ und Aufarbeitung erfolgten ebenfalls analog 1.1.2. Durch Reinigung analog 2.1. wurden 0.18 g (23%) **7** mit Schmp. 300–301°C erhalten.

3. Cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrafuran (**9**)¹⁹⁾

3.1. Darstellung von 3,3'-Dibrom-2,2'-bifuran (**8**): Einer Lösung von 8.0 g (54 mmol) 3-Bromfuran (über CaCl₂ getrocknet und frisch destilliert) in 200 ml THF ließ man aus einem auf -20°C

¹⁷⁾ Siedebereich 60–90°C.

¹⁸⁾ A. Woltermann, Univ. Münster, im Detail unveröffentlichter Versuch 1974.

¹⁹⁾ R. Kriegesmann, Diplomarbeit, Univ. Münster 1976; A. Mitschker, Univ. Münster, unveröffentlichte Versuche 1975.

gekühlten Tropftrichter bei -70°C eine frisch bereitete Lösung von 54 mmol Lithiumdiisopropylamid zutropfen. Dann wurde 1 h bei -70°C gerührt (Lithierungsgrad, ermittelt durch Deuterolyse einer Probe mit D_2O und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie des Deuterolyseprodukts: 56% in 2- und 17% in 5-Stellung des Furankerns). Es wurden 14.6 g (109 mmol) trockenes CuCl_2 portionsweise zugefügt, wobei die Temp. auf -55°C anstieg. Es wurde 1 h bei -60°C und 3 h bei -10°C gerührt. Die schwarze Lösung wurde bei -10°C mit 50 ml konz. Ammoniaklösung hydrolysiert und die wäßrige Phase 3 mal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der getrockneten Chloroformauszüge hinterblieben 5.2 g Kristalle. Durch SC (Kieselgel; Benzin¹⁷⁾; Säule 3×30 cm) und Umkristallisieren aus Benzin¹⁷⁾ erhielt man 4.1 g (51%) **8** mit Schmp. 94°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.53$ (d, $J = 10$ Hz, CH^{β}), 7.44 (d, $J = 10$ Hz, CH^{α}). — MS: 295 (3%), 294 (54), 293 (6), 292 (100, M^+), 290 (54), 263 (8), 185 (21), 183 (21), 76 (10), 75 (42), 74 (20), 29 (12).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ (291.9) Ber. C 32.91 H 1.38 Gef. C 33.10, 33.10 H 1.42, 1.39

3.2. *Cyclisierung zu 9*: Einer Lösung von 5.0 g (17 mmol) **8** in 60 ml Ether ließ man bei -70°C 34 mmol BuLi (ca. 2 M Lösung in n-Hexan) zutropfen. Nach 1 h Rühren bei -70°C ließ man dann eine Lösung von 11.1 g (68 mmol) trockenem FeCl_3 in 40 ml Ether langsam zutropfen und rührte noch 1 h bei -70°C sowie 2 h bei -10°C . Es wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase 3 mal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Der beim Eindampfen der vereinigten, getrockneten organischen Phasen erhaltene ölige Rückstand (1.5 g) wurde säulenchromatographiert (Kieselgel; Chloroform/Benzin¹⁷⁾ (1:2); Säule 3×50 cm). Als 2. aus der Säule ablaufende Fraktion (1. Fraktion: 740 mg (32%) 2,2'-Bifuran) wurden nach Umkristallisieren aus Benzin¹⁷⁾ 295 mg (13.6%) **9** mit Schmp. 233°C erhalten²⁰⁾.

UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 267 (4.43), 241 nm (4.06, sh). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.28$ (d, $J = 1.75$ Hz, CH^{β}), 7.51 (d, $J = 1.75$ Hz, CH^{α}). — MS: 266 (8%), 265 (51), 264 (100, M^+), 235 (22), 234 (82), 210 (10), 208 (36), 180 (12), 179 (29), 152 (51), 151 (33), 150 (47), 132 (31), 76 (21), 75 (30), 74 (13), 63 (14), 43 (16).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$ (264.2) Ber. C 72.72 H 3.06 Gef. C 72.87 H 3.07

4. *Cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathionaphthen (11)*¹⁸⁾: Zu 1.33 g (5.0 mmol) 3,3'-Bi(benzo[b]thiophen) (**10**)⁹⁾ in 50 ml absol. Ether ließ man 5 ml BuLi-Lösung (2 M in n-Hexan) bei 0°C tropfen. Nach 30 min wurden 2.01 g (15 mmol) CuCl_2 zur auf -60°C abgekühlten Reaktionslösung gegeben. Da nach 2 h Erwärmen unter Rückfluß dünnschichtchromatographisch keine neue Substanz nachweisbar war, destillierte man den Ether ab, setzte 50 ml THF zu und erwärmte 4 h auf 65°C . Zur Vervollständigung der Reaktion leitete man dann 1 h Sauerstoff durch das siedende Reaktionsgemisch. Es wurde analog 1.1.2. hydrolysiert und aufgearbeitet. Durch SC (Kieselgel; Petrolether²¹⁾/Ether-Gemisch (4:1); Säule 3×40 cm) und anschließendes Umkristallisieren aus Chloroform erhielt man 0.14 g (10%) farblose Kristalle, die sich ab 410°C zersetzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.3$ (m, 12H), 7.8 (d, 4H). — MS: 530 (27%), 529 (42), 528 (100, M^+), 496 (87), 493 (6), 494 (12), 464 (4), 462 (5), 451 (6), 418 (5), 266 (5), 264 (6), 85 (16), 83 (24).

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{S}_4$ (528.7) Ber. C 72.64 H 3.10 Gef. C 73.04 H 3.05

5. *Cycloocta[1,2-d:4,3-d':5,6-d'':8,7-d''']tetrapyrimidin (13b)*¹⁶⁾

5.1. *Darstellung von 5,5'-Bipyrimidin (12a)*: Einer auf -70°C gekühlten Lösung von 12 mmol BuLi in 10 ml Ether ließ man aus einem auf -70°C gekühlten Tropftrichter eine Lösung von 1.59 g (10 mmol) 5-Brompyrimidin in 80 ml Ether/THF (1:10) so langsam zutropfen, daß die Reaktionstemp. -90°C nicht überstieg. Nach 15 min fügte man 2.68 g (20 mmol) trockenes CuCl_2 zu, erwärmte innerhalb von 3 h auf Raumtemp., ließ noch 2 h rühren und arbeitete analog 1.1.2. auf. SC (Al_2O_3 ; CHCl_3) des öligen Rohprodukts und Umkristallisieren aus Ethanol erbrachten 0.45 g (57%) farbloses **12a** mit Schmp. $196 - 197^{\circ}\text{C}$.

²⁰⁾ Bei der analogen Kupplung mit 4 Moläquivalenten CuCl_2 betrug die Ausbeute 9.3%.

²¹⁾ Siedebereich $40 - 60^{\circ}\text{C}$.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 242 (4.19), 255 nm (4.06, sh). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.01 (s, 4H), 9.34 (s, 2H). — MS: 159 (11%), 158 (100, M⁺), 104 (78), 77 (31), 76 (29), 75 (17), 52 (10), 49 (10), 28 (14).
C₈H₆N₄ (158.4) Ber. C 60.74 H 3.82 N 35.42 Gef. C 60.21 H 3.81 N 35.61

5.2. Kupplung zu **13b** und 5,5':4,4'':5''':5''''-Quaterpyrimidin (**13a**): Zu 0.79 g (5.0 mmol) **12a** in 100 ml THF wurden bei -70°C eine frisch bereitete Lösung von 10 mmol Lithiumdiisopropylamid in Ether gegeben, die in einem kühlbaren Tropftrichter auf -40°C abgekühlt war. Nach 30 min wurde die blaugrüne Reaktionslösung innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmt und noch 1 h bei dieser Temp. belassen. Es wurde bei 0°C mit wenig Methanol protolysiert. Die wäßrige Phase wurde je 2 mal mit Ether und Chloroform extrahiert und die vereinigten, getrockneten organischen Phasen zur Trockne eingedampft. Durch 2fache SC (Al₂O₃; CHCl₃/Methanol (100:1); SiO₂; CHCl₃/Methanol (80:1)) erhielt man 0.09 g (12%) farbloses kristallines **13b** (ab 360°C Zers.), das nach Umkristallisieren aus Ethanol bei 355–360°C (Zers.) schmolz.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 263 nm (4.17). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.78 (s, 4H), 9.45 (s, 4H). — MS: 313 (24%), 312 (100, M⁺), 285 (18), 258 (18), 232 (5), 231 (19), 204 (16), 177 (11).

C₁₆H₈N₈ (312.3) Ber. C 61.52 H 2.56 N 35.86 Gef. C 61.28 H 2.49 N 35.35

Als weitere Fraktion fiel neben 0.35 g (45%) 5,5'-Bipyrimidin eine farblose, mit **13b** verunreinigte Verbindung an. Säulenchromatographisch (SiO₂; CH₂Cl₂/Methanol (90:1)) konnten daraus 0.28 g (36%) dünnstichtchromatographisch reines, farbloses **13a** mit Schmp. 250–253°C abgetrennt werden. Umkristallisieren aus Ethanol erhöhte den Schmp. auf 253–255°C.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (4.30), 255 nm (4.19, sh). — ¹H-NMR (90 MHz; CDCl₃): δ = 8.39 (s, 4H), 8.82 (s, 2H), 9.20 (s, 2H), 9.32 (s, 2H). — MS: 315 (7%), 314 (34, M⁺), 313 (15), 287 (12), 286 (11), 260 (20), 259 (13), 236 (16), 235 (100), 208 (10), 206 (10), 205 (11), 118 (12).

C₁₆H₁₀N₈ (314.3) Ber. C 61.14 H 3.20 N 35.88 Gef. C 60.41, 60.84 H 3.26, 3.31 N 34.77

5.3. Cyclisierung von **13a** zu **13b**: 180 mg (0.60 mmol) **13a** in 80 ml THF wurden bei -60°C mit einer frisch bereiteten Lösung von 1.2 mmol Lithiumdiisopropylamid in Ether versetzt, die in einem kühlbaren Tropftrichter auf -30°C vorgekühlt war. Nach 60 min wurde das dunkelrote, trübe Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und nach weiteren 60 min mit wenig Methanol protolysiert. Durch Aufarbeitung analog 5.2. und anschließende SC (SiO₂; CH₂Cl₂/Methanol (90:1)) erhielt man neben 115 mg (58%) Ausgangsverbindung **13a** 30 mg (15%) **13b** mit Schmp. 355–360°C (Zers.).