

Heterocyclopolyaromaten, IX¹⁾

4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylen und 4,4',4''',4''''',6,6',6''',6'''''-Octaazahexa-*m*-phenylen

Bernd Muke und Thomas Kauffmann*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 3. Dezember 1979

Die Synthese der Titelverbindungen **4** und **9** wird beschrieben. Im Gegensatz zum bekannten Hexa-*m*-phenylen (**6**) ist 4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylen (**4**) planar. Dies wird auf geringere Pitzer-Spannung in der äußeren Sphäre von **4** zurückgeführt. Von **4** wurde eine Tetranitroverbindung (**7c**) erhalten.

Heterocyclopolyaromatics, IX¹⁾

4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylene and 4,4',4''',4''''',6,6',6''',6'''''-Octaazahexa-*m*-phenylene

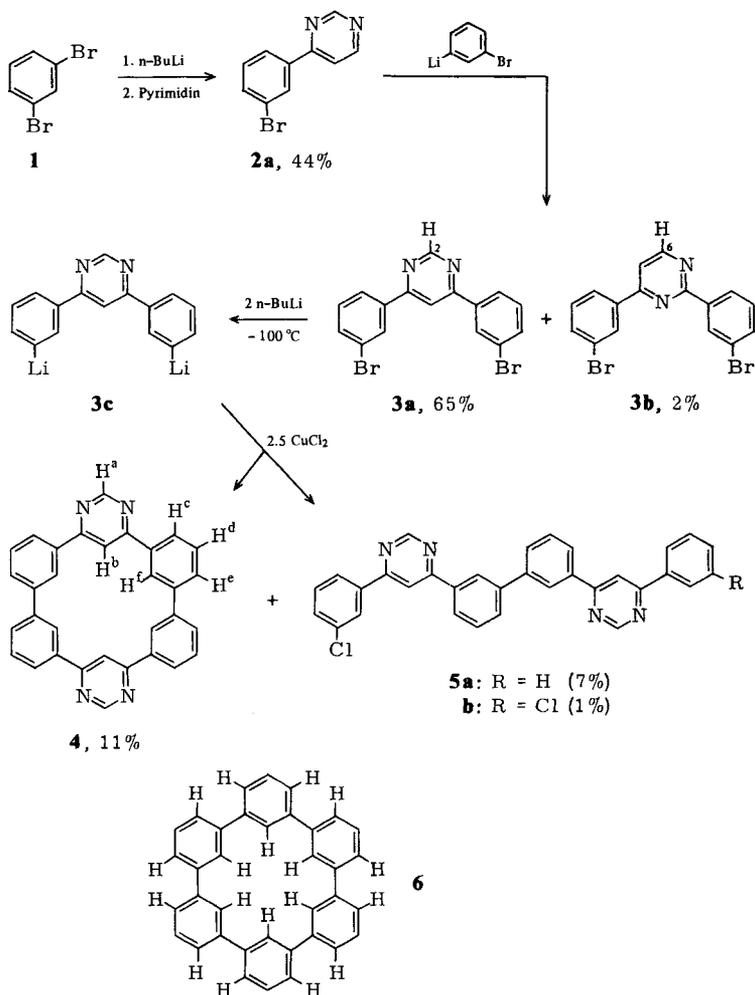
The synthesis of the title compounds **4** and **9** is described. In contrast to hexa-*m*-phenylene (**6**) 4,4''',6,6'''-tetraazahexa-*m*-phenylene (**4**) is planar. This is explained by less Pitzer strain in the outer sphere of **4**. From **4** a tetranitro derivative (**7c**) was obtained.

Cyclopolyaromaten mit sechs isocyclischen aromatischen Ringgliedern (Hexa-*o*-phenylen²⁾, *o,m,o,o,m,o*-Hexaphenylen³⁾, Hexa-*m*-phenylen⁴⁾ (**6**) sind schon lange bekannt. Wir konnten in geringer Ausbeute zwei Vertreter darstellen⁵⁾, die iso- und heterocyclische Ringglieder nebeneinander enthalten.

A) 4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylen (**4**)

Die Synthese erfolgte nach **1** → **2a** → **3a** → **3c** → **4** in einer Gesamtausbeute von 3.2%^{6,7)}. In der zweiten Stufe wurde **2a** vorgelegt; bei umgekehrter Reaktionsführung betrug die Ausbeute an **3a** statt 65% nur 26%. Die Stellung des neu eingeführten Bromphenylrests am Pyrimidinkern von **3a** sowie dem Nebenprodukt **3b** ergibt sich eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum, da das von den übrigen Signalen der aromatischen Protonen zu tiefem Feld hin deutlich abgesetzte Singulett des 2-H-Pyrimidin-Protons erscheint bzw. nicht erscheint.

Der doppelte Br/Li-Austausch an **3a** muß wegen der konkurrierenden *n*-Butyllithium-Addition an den Pyrimidinkern bei extrem tiefer Temperatur erfolgen. Bei der Kupplung von **3c** zum Heterocyclohexaaromaten **4** erwies sich die Anwendung von 2.5 Moläquivalenten CuCl₂ am günstigsten. Bei höheren CuCl₂-Konzentrationen nahm die Bildung von **4** zugunsten der offenkettigen chlorierten Hexaaromaten **5a** und **b** ab. Die Konstitutionen dieser Nebenprodukte stützen sich auf Elementaranalyse, Massenspektrum (Isotopenverteilung zeigt eindeutig ein bzw. zwei Chloratome an) und ¹H-NMR-Spektrum.



Da bei der Kupplungsreaktion von **3c** schwerlösliche, wasserbeständige Kupferkomplexe entstehen, mußte das Reaktionsgemisch mit Kaliumhydroxid/Kaliumcyanid-Lösung hydrolysiert werden. Verlustreiche Hochvakuum-Sublimation (Ausbeuteminderung von 22 auf 11%) des kristallinen, farblosen Rohprodukts führte zur Reindarstellung von **4** (Schmp. 475–477 °C), dessen aus Elementaranalyse, ¹H-NMR- und Massenspektrum abgeleitete Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ bestätigt wurde.

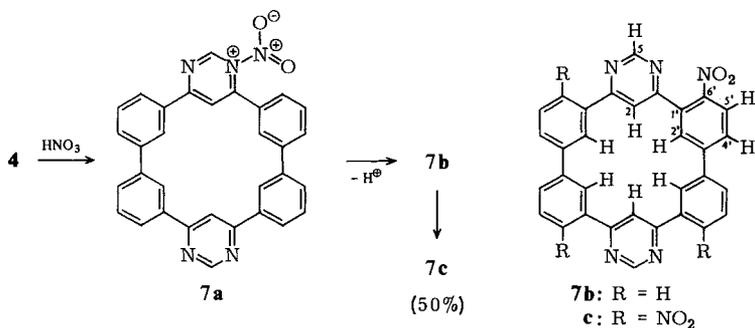
Während in Hexa-*m*-phenylen (**6**) die Ebenen benachbarter Benzolringe um ca. 30° gegeneinander verdreht sind⁹⁾, beträgt laut Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ der entsprechende Winkel bei **4** höchstens 1°. Dies ist verständlich, da bei **6** in der äußeren Sphäre sechs Paare von *o,o'*-Protonen die Einebnung sterisch hindern, bei der Tetraazaverbindung **4** dagegen nur zwei Paare. Intramolekulare H-Brücken von den Benzolkernen zu den

N-Atomen könnten ebenfalls wirksam sein. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt auch⁹⁾, daß es bei den Bindungen des inneren Ringes, der formal einem [18]Annulieren-Ring entspricht, zu keinem Längenausgleich kommt. Erwartungsgemäß ist also der aromatische Charakter der einzelnen Benzolringe nicht zugunsten eines aromatischen [18]Annulieren-Systems abgeschwächt.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Hexa-*m*-phenylens (**6**) erscheinen die Signale der inneren Protonen bei $\delta = 8.85$. Die entsprechenden Signale von **4** bei $\delta = 9.42$ (H^f) und 9.51 (H^b) sind demgegenüber deutlich tieffeldverschoben. Die stärkere gegenseitige Bedrängung (van der Waals-Wechselwirkung) infolge stärkerer Einebnung des Systems dürfte hierfür verantwortlich sein.

B) 4'',4''''',6',6''''-Tetranitro-4,4''',6,6''-tetraazahexa-*m*-phenylen (**7c**)

Unter Bedingungen¹⁰⁾, die zur Sulfonierung reaktionsträger nucleophiler Aromaten angewandt werden, blieb **4** unangegriffen. Auch 10stündiges Erhitzen in Oleum auf 220 °C oder Umsetzen mit Chlorsulfonsäure bei 120 °C waren erfolglos, was hauptsächlich auf die Protonierung der Pyrimidinkerne von **4** zurückgehen dürfte (drastische Erhöhung des π -Elektronenmangelcharakters). Nach diesen Befunden überraschte, daß **4** durch Nitriersäure bereits bei Raumtemperatur zu einem Tetranitroprodukt (Ausbeute 50%) nitriert wird. Die Leichtigkeit dieser Reaktion deutet auf einen speziellen Substitutionsmechanismus hin.



Die Tetranitroverbindung ist so schwerlöslich, daß auch nach über 700 „Scans“ nur ein ¹H-NMR-Spektrum mit ungünstigem Signal-Rausch-Verhältnis erhalten wurde, aus dem das Integrationsverhältnis der Protonensignale nicht bestimmbar ist. Die δ -Werte lassen sich jedoch genau angeben. Man findet zwei Signalgruppen: Die bei tiefem Feld liegende Gruppe ist den inneren Protonen zuzuordnen sowie dem Proton an C-5 (Indizierung gemäß **7c**) der Pyrimidinkerne (Singulett); die andere Signalgruppe wird durch die übrigen äußeren Protonen verursacht. Würden die Nitrogruppen an C-5' der Benzolkerne haften, sollten die Signale der dazu *o*-ständigen Protonen als schwach aufgespaltene Singulets erscheinen, da nur *m*-Kopplung ($J = 1 - 3$ Hz) möglich wäre. Beobachtet werden aber zwei entartete Dubletts ($J = 8$ Hz) mit einem Dacheffekt, was auf benachbarte Protonen schließen läßt. Bei diesen handelt es sich höchstwahrscheinlich gemäß **7c** um die Protonen an C-4' und C-5' der Benzolkerne. Die Al-

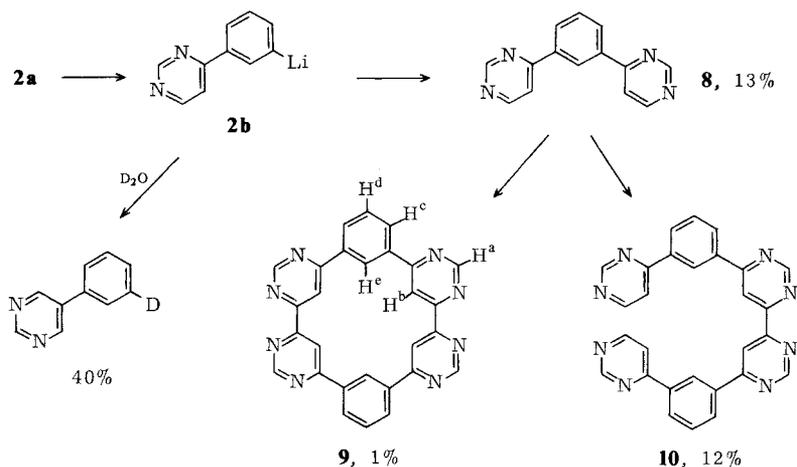
ternative, Nitrogruppen an C-4' der Benzolkerne, ist unwahrscheinlich, da eine sehr starke sterische Spannung zwischen den dann benachbarten Nitrogruppen resultieren müßte.

Wir vermuten, daß nach primärer Nitrierung des Pyrimidin-Stickstoffs, wofür Beispiele bekannt sind¹¹⁾, von dort aus die Nitrogruppe gemäß **7a** → **7b** auf die jeweilige benachbarte *o*-Position eines Benzolkerns übertragen wird. Hierfür spricht die bevorzugte Nitrierung des 4-Phenylpyrimidins mit Salpetersäure-Trifluoracetanhydrid-Gemisch in *o*-Stellung zum Pyrimidinylrest (*o* : *m* : *p*-Nitrierung = 45 : 29 : 26)¹¹⁾. Daß bei **4** die Nitrierung anscheinend nur in *o*-Stellung zu den Pyrimidinkernen erfolgt, mag auf die annähernd coplanare Lage der aromatischen Ringglieder zurückgehen.

Die NMR-Signale der inneren Protonen von **7c** sind im Vergleich zu denen von **4** hochfeldverschoben (Differenz ≈ 0.13 ppm). Dies ist plausibel, da infolge der Rauffülle der Nitrogruppe die Kerne von **7c** wesentlich stärker als in **4** gegeneinander verdrillt sind, was geringere gegenseitige Bedrängung der inneren Protonen bedingt.

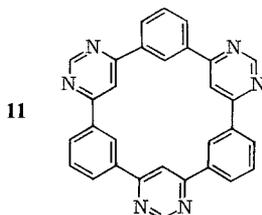
C) 4,4',4''',4''''',6,6',6''',6'''''-Octaazahexa-*m*-phenylen (**9**)

Die Synthese erfolgte nach **2a** → **2b** → **8** → **9** in einer Gesamtausbeute von 0.13%.



Für die geringe Ausbeute an der Vorstufe **8** (13%) ist zum Teil maßgebend, daß die Lithiumverbindung **2b** zur Oligomerisierung neigt. Die „Lithiumdiisopropylamid-Kupplung“¹¹⁾, die sich bei der Synthese eines Cyclotetrapyrimidins gut bewährt hatte¹²⁾, führte bei Anwendung auf **8** nur in 1prozentiger Ausbeute zum gewünschten Cyclohexaaromaten **9**, dessen Konstitution sich zweifelsfrei aus einem hochaufgelösten Massenspektrum und dem linienarmen ¹H-NMR-Spektrum ergibt. In weit höherem Maße entstand der offenkettige Hexaaromat **10**. Da sich in der äußeren Sphäre von **9** überhaupt keine benachbarten *o,o'*-Protonen befinden, darf man annehmen, daß die Verbindung wie **4** planar ist. Hierfür spricht auch, daß die Signale der inneren Protonen von **9** noch stärker als bei **4** tieffeldverschoben sind. Die Verschiebung im Vergleich zu **4** dürfte auf die elektronenanziehende Wirkung der acht Stickstoffatome zurückgehen.

Die Lithiumverbindung **2b** enthält sowohl ein stark elektrophiles als auch ein stark nucleophiles Zentrum. Es interessierte daher, ob durch Erwärmen ihrer Lösung und anschließende Oxidation mit KMnO_4 der Heterocylohexaaromat **11** entsteht. In dem komplizierten Produktgemisch war jedoch dem Massenspektrum zufolge die Verbindung **11** nicht enthalten.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung und Prof. Dr. H. G. von Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für eine Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Metallierungsreagenz diente n-Butyllithium (n-BuLi) in Hexan (ca. 2M). Die bei Säulentrennungen angegebenen Maße bedeuten Länge und Durchmesser der Säule. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137. – $^1\text{H-NMR}$: Varian A 56/60, HA 100 und FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$). – MS: Varian CH-7 bei 70 eV. – UV: Unicam S. P. 800 (Leitz).

1. Synthese von 4

1.1. *4-(3-Bromphenyl)pyrimidin (2a)*: 23.6 g (0.10 mol) 1,3-Dibrombenzol wurden nach Gilman⁶ bei -35°C in Ether mit 0.10 mol n-BuLi zu 4-(3-Lithiophenyl)pyrimidin umgesetzt. Bei gleicher Temp. ließ man die Lösung von 8.0 g (0.10 mol) Pyrimidin in 100 ml Ether zutropfen und rührte noch 20 min. Nach Hydrolyse mit 30 ml Wasser wurde die wäßrige Phase mehrmals mit Ether und einmal mit CHCl_3 ausgeschüttelt. Der beim Eindampfen der getrockneten organischen Phasen erhaltene Rückstand wurde in Aceton gelöst. Es wurde mit acetonischer Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Violettfärbung versetzt, 10 min unter Rückfluß erhitzt, das Mangandioxid abfiltriert und mit Ethanol eluiert. Eindampfen der vereinigten Filtrate ergab 12.0 g gelbbraunen, kristallinen Rückstand. Zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton lieferte 10.3 g (44 %) **2a** mit Schmp. $90-91^\circ\text{C}$.

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 270 (4.19), 250 nm (4.03). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.60$ (m, 1H), 7.80 (dd, $J = 6$ Hz; 1H), 8.18 (m, 1H), 8.26 (m, 1H), 8.43 (d, $J = 2$ Hz; 1H), 8.96 (d, $J = 6$ Hz; 1H), 9.34 (s, 1H); (CDCl_3): $\delta = 7.35$ (t, $J = 16$ Hz; 1H), 7.62 (dd, $J = 8$ Hz; 1H), 7.66 (dd, $J = 6$ Hz; 1H), 7.99 (d, $J = 8$ Hz; 1H), 8.28 (d, $J = 2$ Hz; 1H), 8.75 (d, $J = 6$ Hz; 1H), 9.27 (s, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 237$ (13 %), 236 (M^+ , 100), 234 (M^+ , 98), 182 (12), 180 (11), 155 (65), 128 (21), 102 (15), 101 (28), 76 (12), 75 (28), 74 (15), 53 (10), 52 (12), 51 (14), 50 (18).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrN}_2$ (235.1) Ber. C 51.09 H 3.00 N 11.92 Gef. C 51.32 H 2.94 N 11.52

Pikrat: Schmp. 180 °C (aus Ethanol).

[C₁₀H₈BrN₂]₂C₆H₂N₃O₇ (464.3) Ber. C 41.35 H 2.15 N 15.05 Gef. C 42.13 H 2.33 N 15.21

1.2. *4,6-Bis(3-bromphenyl)pyrimidin (3a)*: Die nach Gilman⁶⁾ dargestellte etherische Lösung des 1-Brom-3-lithiobenzols aus 11.80 g (50.0 mmol) 1,3-Dibrombenzol und 50.0 mmol n-BuLi wurde bei -60 °C vorsichtig mit Stickstoff durch einen Teflonschlauch in einen Tropftrichter gepreßt und von dort unter Rühren bei 0 °C zu der Lösung von 11.75 g (50.0 mmol) **2a** in 150 ml Ether/THF (4:1) zugetropft. Man ließ noch 90 min bei Raumtemp. reagieren, bevor die rotbraune Lösung bei 0 °C mit 100 ml Wasser unter Entfärbung hydrolysiert wurde. Nach Phasentrennung und Ausschütteln der wäßrigen Phase mit CHCl₃ wurde aus den organischen Phasen durch Abziehen des Lösungsmittels ein braunes Öl gewonnen, das analog 1.1. in Aceton mit KMnO₄ oxidiert wurde. Wegen der Schwerlöslichkeit der entstandenen Produkte mußte das Mangandioxid mehrmals mit Ethanol und schließlich mit CHCl₃ eluiert werden. Durch Abziehen des Lösungsmittels wurden 18.7 g braunes, kristallines Rohprodukt gewonnen. Umkristallisieren aus Aceton/Ethanol (3:1) erbrachte 12.68 g (65 %) blaßgelbes, kristallines **3a** mit Schmp. 195 °C.

UV(CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 290 (4.31), 250 nm (4.36). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 60 °C): δ = 7.57 (t, 2H), 7.78 (dd, 2H), 8.40 (dd, 2H), 8.56 (dd, 2H), 8.68 (d, 1H), 9.33 (s, 1H); ([D₆]DMSO, 120 °C, Aceton): δ = 7.63 (t, *J* = 16 Hz; 2H), 7.83 (dd, *J* = 8 Hz; 2H), 8.42 (dd, *J* = 8 Hz; 2H), 8.59 (dd, *J* = 8 Hz; 2H), 8.65 (d, *J* = 8 Hz; 1H), 9.39 (s, 1 H). - MS (70 eV): *m/e* = 393 (10%), 392 (51), 391 (20), 390 (M⁺, 100), 389 (12), 388 (51), 311 (44), 309 (45), 284 (19), 282 (20), 229 (13), 203 (31), 127 (12), 105 (10), 102 (16), 101 (40), 76 (14), 75 (31), 74 (12), 51 (13), 50 (13), 28 (22).

C₁₆H₁₀Br₂N₂ (390.2) Ber. C 49.26 H 2.58 N 7.18 Gef. C 49.16 H 2.71 N 7.17

1.3. *4,6-Bis(3-lithiophenyl)pyrimidin (3c) in Lösung und Protolyse*: Eine bei 50 °C hergestellte Lösung von 0.78 g (2.0 mmol) **3a** in 50 ml THF wurde auf -100 °C abgekühlt und unter Rühren langsam mit 40 mmol n-BuLi-Hexanlösung versetzt, die mit 10 ml Ether verdünnt und auf -50 °C gekühlt war. Dann wurde noch 50 min bei -100 °C gerührt. - Nach Zusatz von 40 ml Methanol, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Ethanol/Wasser wurde in 54proz. Ausb. 4,6-Diphenylpyrimidin mit Schmp. 93.5 °C (Lit.^{13,14)} 79 - 87 °C, 102 - 103 °C erhalten. *Pikrat* (aus Ethanol): Schmp. 167 °C (Lit.¹⁴⁾ 168 - 169 °C).

1.4. *4,4''',6,6'''-Tetraaza-*m*-hexaphenylen (4)*: Eine analog 1.3. aus 1.56 g (4.0 mmol) **3a** dargestellte Lösung von **3c** wurde unter Rühren bei -100 °C mit einer Suspension von 1.34 g (10.0 mmol) wasserfreiem CuCl₂ in 50 ml THF versetzt. Man ließ durch Wegnahme des Kältebades langsam auf Raumtemp. kommen (Farbumschlag von grün nach orange), erhitze dann 30 min unter Rückfluß und hydrolysierte bei 40 °C mit einer Lösung aus 50 ml 50proz. Kalilauge und 50 ml gesättigter Kaliumcyanidlösung. Bei der Phasentrennung im Scheidetrichter fiel ein organischer, brennbarer Niederschlag (vermutlich höhermolekulare Produkte; 220 mg) aus, der abfiltriert wurde (grobes Filterpapier). Die wäßrige Phase wurde 3mal mit je 250 ml CHCl₃ ausgeschüttelt. Aus dem Lösungsmittelgemisch der vereinigten, ungetrockneten organischen Phasen fiel über Nacht ein zweiter amorpher Niederschlag (200 mg) aus, der im Gegensatz zum „ersten amorphen Niederschlag“ dem Massenspektrum zufolge das Hexaphenylen **4** enthielt. Das Filtrat der vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet, mit 5 g Al₂O₃ versetzt und im Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das adsorbierte Substanzgemisch wurde auf eine Säule aufgetragen und chromatographiert (25 × 2.5 cm; Al₂O₃; 1. 600 ml Benzol, 2. CHCl₃). Die Fraktionen verließen in folgender Reihenfolge die Säule:

1. 95 mg (6%) unumgesetzte Ausgangssubstanz
2. 15 mg öliges Substanzgemisch
3. 12 mg einer kristallinen Substanz
4. 200 mg amorphes, festes Substanzgemisch, das das Hexaphenylen **4** enthielt.

Die amorphe 4. Fraktion wurde bei Raumtemp. mit 250 ml THF digeriert und der ungelöste Rückstand (30 mg) zusammen mit dem oben erwähnten „zweiten amorphen Niederschlag“ bei ca. 180°C in 10 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Nach Erkalten der filtrierten Lösung konnten 205 mg (22%) einer kristallinen Substanz isoliert werden, die bei ca. 330°C langsam sublimierte und oberhalb 450°C unter Zersetzung schmolz. Das linienarme Massenspektrum zeigte zu 100% rel. Intensität den Molekülpeak von 4. Analysenrein und chromatographisch einheitlich (zweidimensionale Dünnschichtchromatographie auf Silicagel jeweils mit CHCl_3/THF (10:1)) war die Substanz erst nach verlustreicher Sublimation bei 350°C/0.01 Torr. Reinausb. 105 mg (11%) farblose Nadeln mit Schmp. 475–477°C (Zers.).

IR (KBr): 3050 (CH), 1580, 1520 (CC und CN), 1370 (CC), 1230 (CH), 1080 (CH), 870 (CH), 793 (CH), 768 (CH), 728 (CH), 685 cm^{-1} (CC). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 291.5 (4.55), 251.5 nm (5.01). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.71 (t, J = 8 Hz; H^d), 8.15 (d, J = 8 Hz; H^e), 8.34 (d, J = 8 Hz; H^c), 9.36 (s, H^a), 9.42 (s, H^f), 9.51 (s, H^b). – MS (70 eV): m/e = 462 (8%), 461 (41), 460 (M^+ , 100), 459 (7), 433 (6), 432 (12), 405 (5), 230 (M^{++} , 5), 85 (12), 83 (15), 44 (13).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (460.5) Ber. C 83.45 H 4.35 N 12.19 Gef. C 83.39 H 4.41 N 12.21

1.5. Nebenprodukt 3-[6-(3-Chlorphenyl)-4-pyrimidinyl]-3'-(6-phenyl-4-pyrimidinyl)biphenyl (5a): Das beim Digerieren der unter 1.4. erwähnten 4. Fraktion erhaltene Eluat wurde auf 5 ml eingengt. Die nach Zugabe von 25 ml Aceton bei längerem Stehenlassen gebildeten Kristalle schmolzen nach Umkristallisieren aus Aceton und dann aus Ethanol/Wasser (50:1) im Bereich 165–195°C (70 mg, 7%). Die Substanz war dünnschichtchromatographisch einheitlich. Aufgrund der Bildungsweise und der analytischen Daten der offenbar nicht ganz reinen Substanz handelt es sich sehr wahrscheinlich um 5a.

MS (70 eV): m/e = 498 (28%), 497 (28), 496 (M^+ , 76), 463 (34), 462 (100), 461 (29), 460 (23), 434 (11), 400 (8), 231 (16), 128 (10), 102 (26).

$\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{ClN}_4$ (496.9) Ber. C 77.31 H 4.23 N 11.28 Gef. C 77.26 H 3.23 N 10.59

1.6. Nebenprodukt 3,3'-Bis[6-(3-chlorphenyl)-4-pyrimidinyl]biphenyl (5b): Durch Umkristallisieren der 3. Fraktion der Säulentrennung (siehe 1.4.) aus Aceton erhielt man 10 mg (1%) farblose Kristalle mit Schmp. 208°C. Im Massenspektrum gibt die charakteristische Isotopenverteilung zuverlässigen Hinweis auf die Anwesenheit von zwei Chloratomen. Aufgrund des Molekülpeaks, der Elementaranalyse, des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und der Bildungsweise dürfte es sich um den doppelt chlorierten linearen Hexaaromaten 5b handeln.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.60 (m, 5'''-H), 7.77 (d, J = 8 Hz; 4'''-H), 8.00 (d, J = 8 Hz; 6-H), 8.4 (m, 4-H, 2'''-H, 6'''-H), 8.70 (s, 5''-H), 8.80 (s, 2-H), 9.34 (s, 2''-H). – MS (70 eV): m/e = 535 (5%), 534 (16), 533 (27), 532 (M^+ , 70), 531 (45), 530 (M^+ , 100), 529 (11), 502 (5), 498 (5), 497 (6), 496 (10), 495 (8), 468 (7), 266 (12), 265 (17), 128 (7).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4$ (531.3) Ber. C 72.34 H 3.78 N 10.16 Gef. C 72.05 H 3.75 N 10.23

1.7. Substitutionsprodukt 4'',4''',6',6'''-Tetranitro-4,4''',6,6'''-tetraaza-hexa-m-phenylen (7c): 29 mg (0.060 mmol) 4 wurden unter Magnetrühren bei Eiskühlung mit 5 ml Nitriersäure [10 ml (0.23 mol) 100proz. Salpetersäure (D = 1.5) und 14 ml konz. Schwefelsäure] versetzt. Die gelbbraune Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt und dann 3 h gerührt. Schließlich wurde vorsichtig auf 30 g Eisgrieß gegossen, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert, mit 15 ml 10proz. Natronlauge digeriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und schließlich getrocknet (24 mg). Im DC (SiO_2 , CHCl_3/THF 10:1) ließ sich keine Ausgangssubstanz erkennen. Die sehr schwerlösliche Substanz kristallisierte aus heißem Dimethylsulfoxid in blaßgelben rechteckigen Plättchen (20 mg, 50%), die sich bei ca. 350°C zersetzten. Da sich die Substanz auch i. Vak. vor dem Verdampfen zersetzt, war die Aufnahme eines herkömmlichen Massenspektrums un-

möglich. Felddesorptions-Massenspektroskopie¹⁵⁾, Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektrum zeigten das Vorliegen von **7c**.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.32 (d, *J* = 8 Hz; 4'-H), 8.58 (d, *J* = 8 Hz; 5'-H), 9.28 (s, 2'-H), 9.35 (s, 2-H), 9.38 (s, 5-H). – Felddesorptions-MS (30–35 mA): *m/e* = 642 (10%), 641 (37), 640 (M⁺, 100), 625 (7), 624 (10), 611 (7), 610 (12).

C₃₂H₁₆N₈O₈ (640.5) Ber. C 60.22 H 2.50 N 17.48 Gef. C 60.14 H 2.62 N 16.84

2. Synthese von **9**

2.1. *1,3-Di(4-pyrimidinyl)benzol (8)*: Bei –100 °C wurde zur Lösung von 2.35 g (10.0 mmol) **2a** und 0.88 g (11.0 mmol) Pyrimidin in 100 ml Ether/THF (1:1) unter gutem Rühren die auf –50 °C gekühlte Lösung von 8.0 mmol *n*-BuLi in 60 ml Ether so langsam aus einem Tropftrichter (mit Kühlmantel) gegeben, daß –100 °C nicht überschritten wurden. Nach 40 min wurde langsam auf 20 °C erwärmt. Man rührte noch 1 h, hydrolysierte mit 50 ml Wasser und schüttelte die wäßrige Phase 2mal mit je 150 ml CHCl₃ aus. Der beim Eindampfen der vereinigten, getrockneten organischen Phasen erhaltene ölige Rückstand wurde in Aceton mit ca. 1.0 g KMnO₄ bei 20–50 °C oxidiert, das ausgefallene Mangandioxid abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Bei der Säulenchromatographie des öligen Rückstands (2.5 g) (30 × 3.5 cm; Al₂O₃; CH₂Cl₂) erhielt man neben 250 mg (11%) unumgesetzter Ausgangssubstanz als 2. Fraktion 350 mg öliges Substanzgemisch.

Die 2. Fraktion wurde erneut chromatographiert (20 × 3 cm; Kieselgel; THF/CHCl₃ 1:1) und die Hauptkomponente bei 130 °C/20 Torr sublimiert. Man erhielt 290 mg (16%, bezogen auf *n*-BuLi) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 146–148 °C. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 272 (4.53), 250 nm (4.34). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.68 (m, 1H), 7.80 (dd, *J* = 6 Hz; 2H), 8.24 (dd, *J* = 8 Hz; 2H), 8.79 (d, *J* = 8 Hz; 2H), 8.87 (dd, *J* = 6 Hz; 1H), 9.31 (s, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 235 (16%), 234 (M⁺, 100), 233 (7), 207 (16), 206 (23), 180 (10), 156 (6), 155 (8), 153 (10), 127 (9), 126 (9), 76 (6), 53 (9), 52 (9).

C₁₄H₁₀N₄ (234.3) Ber. C 71.78 H 4.30 N 23.92 Gef. C 70.90 H 4.33 N 23.10

2.2. *4,4',4''',4''''',6,6',6''',6''''-Octaazahexa-*m*-phenylen (9)*: Das in 30 ml Ether aus 303 mg (3.0 mmol) Diisopropylamin und 3.0 mmol *n*-BuLi bereitete Lithiumdiisopropylamid wurde bei Raumtemp. mit der Lösung von 350 mg (1.5 mmol) **8** in 120 ml Ether/THF (1:1) versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Im Laufe der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatogramme (SiO₂, CHCl₃/Methanol 25:1 bzw. Al₂O₃, CHCl₃) die zunehmende Bildung des offenkettigen Hexa-aromaten **10** und einiger Substanzen mit kleineren *R_F*-Werten festgestellt. Man hydrolysierte durch Zusatz von 1 ml Wasser, löste den gebildeten Niederschlag durch Erwärmen auf 40 °C und setzte 5.0 g Al₂O₃ zu. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das adsorbierte Substanzgemisch auf eine Säule (25 × 3 cm; Kieselgel; 1. 2 l CHCl₃, 2. CHCl₃/Methanol 50:1) aufgetragen. Die Fraktionen verließen in folgender Reihenfolge die Säule:

1. 30 mg öliges Gemisch aus **8** und **10**
2. 12 mg (3%) **10**
3. 9 mg kristallines Gemisch aus **10** und unbekannter Substanz
4. 3 mg (1%) kristallines **9**
5. 2 mg öliges Gemisch aus **9** und dem zu **10** analogen Trimerisierungsprodukt.

Massen- und ¹H-NMR-Spektrum der 4. Fraktion (Schmp. 460 °C (Zers.)) beweisen die Bildung von **9**. Da die Substanzmenge zur Analyse nicht ausreichte, wurde die relative Molekülmasse durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.86$ (t, $J = 7.9 - 7.6$ Hz; H^{d}), 8.57 (d, $J = 7.9$ Hz; H^{c}), 9.53 (s, H^{a}), 9.75 (s, H^{e} , H^{b}). – MS (70 eV): $m/e = 466$ (7%), 465 (35), 464 (M^+ , 100), 463 (5), 437 (15), 436 (8), 409 (6), 232 (M^{2+} , 10).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_8$ Ber. 464.1498 Gef. 464.1554 (hochaufgelöstes MS)

Das Massenspektrum der 5. Fraktion zeigt ebenfalls zu 100% den Molekülpeak von **9**. Das zu 4% relativer Intensität auftretende Signal bei $m/e = 698$ zeigt eine Verunreinigung durch das zu **10** analoge Dehydrotrimerisierungsprodukt von **8** an.

2.3. Nebenprodukt 6,6'-Bis[3-(4-pyrimidinyl)phenyl]-4,4'-bipyrimidin (**10**): Die Lösung von aus 1.0 mmol n-BuLi und 101 mg (1.0 mmol) Diisopropylamin in 20 ml Ether bereitetem Lithiumdiisopropylamid wurde bei -80°C aus einem kühlbaren Tropftrichter zu der Suspension von 234 mg (1.0 mmol) **8** in 150 ml Ether getropft. Dann wurde langsam erwärmt, wobei Farbveränderung von gelb über grün nach violett erfolgte. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert und der gebildete Niederschlag nach 12 h abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (50 mg farblose Kristalle mit Rohschmp. $310 - 320^\circ\text{C}$). Beim Einengen der zentrifugierten organischen Lösung auf 10 ml fiel ein weiterer Niederschlag aus (30 mg), der mit dem ersten vereinigt wurde. Bei der Sublimation dieser Substanz bei $310^\circ\text{C}/0.1$ Torr setzten sich am Kühlfinger feine Nadeln (45 mg, 19%) ab, die bei 346°C schmolzen.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.84$ (t, $J = 8$ Hz; $5''\text{-H}$), 8.27 (d, $J = 5$ Hz; $5'''\text{-H}$), 8.5 (m, $4''\text{-H}$, $6''\text{-H}$), 8.98 (d, $J = 5$ Hz; $6'''\text{-H}$), 9.10 (s, 5-H), 9.16 (s, $2''\text{-H}$), 9.35 (s, $2'''\text{-H}$), 9.56 (s, 2-H). – MS (70 eV): $m/e = 467$ (31%), 466 (M^+ , 100), 465 (91), 439 (14), 438 (19), 411 (6), 233 (M^{2+} , 19), 206 (10), 179 (6), 153 (8), 126 (7), 83 (7).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (484.6) Ber. C 69.42 H 4.14 N 23.18 Gef. C 69.85 H 4.14 N 22.61

Im Sublimationskolben ragte aus dem schwarzen harzigen Sublimationsrückstand ein farbloses Kristallbüschel hervor. Das Massenspektrum dieser bei $400 - 405^\circ\text{C}$ schmelzenden Substanz (5 mg, 2%) läßt auf das Vorliegen des zu **10** analogen Dehydrotrimerisierungsprodukts 1,3-Bis[6'-[3-(4-pyrimidinyl)phenyl]-4,4'-bipyrimidin-6-yl]benzol schließen. Aus Substanzmangel und wegen der Schwerlöslichkeit war eine weitere Reinigung nicht möglich.

MS (70 eV): $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_{12}$ (698.9) $m/e = 700$ (12%), 699 (46), 698 (M^+ , 100), 697 (61), 672 (5), 671 (12), 670 (16), 619 (5), 466 (23), 438 (5), 349 (M^{2+} , 9).

Literatur

- VIII. Mittel.: Th. Kauffmann, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).
- G. Wittig und G. Lehmann, Chem. Ber. **90**, 875 (1957); G. Wittig und G. Klar, Liebigs Ann. Chem. **704**, 91 (1967).
- G. Wittig, S. Fischer und G. Reiff, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 495.
- H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. **100**, 293 (1967); H. Bräunling, F. Binnig und H. A. Staab, ebenda **100**, 880 (1967).
- Th. Kauffmann, B. Muke, R. Otter und D. Tigler, Angew. Chem. **87**, 746 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 714 (1975); B. Muke, Dissertation, Univ. Münster 1976.
- Die Lithiierung **1** \rightarrow 1-Brom-3-lithiobenzol erfolgt nach H. Gilman und T. S. Soddy, J. Org. Chem. **23**, 1584 (1958), mindestens zu 72%. Da die entsprechende Mono-Grignard-Verbindung aus **1** nach den gleichen Autoren mindestens zu 83% entsteht, wurde die Synthese von **3a** auch über diese Verbindung probiert. Die auf 1,3-Dibrombenzol bezogene Ausbeute betrug jedoch nur 29%.
- Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Arylierungen von Pyrimidin-Kernen wurde mit H_2O hydrolysiert und das Pyrimidinsystem zur Rearomatisierung mit KMnO_4 (in Aceton) oxidiert. Diese Operationen sind in den Formelschemata jeweils nicht angegeben.

- 8) G. Sawitzki und H. G. von Schnering, Chem. Ber. **112**, 3104 (1979).
- 9) H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1132 (1970).
- 10) Organikum, Autorenkollektiv, 8. Aufl., S. 288, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.
- 11) B. M. Lynch und L. Poon, Can. J. Chem. **45**, 1431 (1967).
- 12) Th. Kauffmann, B. Greving, R. Kriegesmann, A. Mitschker und A. Woltermann, Chem. Ber. **111**, 1330 (1978).
- 13) V. P. Mamaev, Biol. Aktivn. Soedin., Akad. Nauk SSSR **1965**, 38 [Chem. Abstr. **63**, 18081 f (1965)].
- 14) H. Bredereck, R. Gompper und G. Morlock, Chem. Ber. **90**, 942 (1957).
- 15) Das Felddesorptionsmassenspektrum wurde von Herrn M. Küpper, Organisch-Chemisches Institut, Münster, bei der Fa. Varian, Bremen, gemessen.

[407/79]