

Protophane und Polyaromaten, XXVI<sup>1)</sup>**Synthese und Eigenschaften von Dehydrooligomeren von 2-(3-Thienyl)- und 2-(Benzo[*b*]thien-3-yl)chinoxalin**

Thomas Kauffmann\* und Rolf Otter

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

Eingegangen am 6. Oktober 1981

Monolithiiertes 2-(3-Thienyl)- (**1a'**) und 2-(Benzo[*b*]thien-3-yl)chinoxalin (**2a'**) reagieren jeweils durch Selbstaddition zu Polyaddukten, aus denen durch Hydrolyse und anschließende Oxidation Polyaromaten entstehen. Aus den Reaktionsgemischen konnten offenkettige Polyaromaten mit 4–12 Aromateneinheiten (**1b–f**, **2b–d**) isoliert werden. Aus **2a'** entstand zusätzlich zu den offenkettigen Polyaromaten in geringer Ausbeute der Cyclotetraaromat **7**.

**Protophanes and Polyaromatics, XXVI<sup>1)</sup>****Synthesis and Properties of Dehydrooligomers of 2-(3-Thienyl)- and 2-(Benzo[*b*]thien-3-yl)quinoxaline**

Monolithiated 2-(3-thienyl)- (**1a'**) and 2-(benzo[*b*]thien-3-yl)quinoxaline (**2a'**) react in each case by selfaddition to polyadducts from which polyaromatics can be prepared by hydrolysis and subsequent oxidation. From the reaction mixtures open-chain polyaromatics with 4 to 12 aromatic units (**1b–f**, **2b–d**) were isolated. Starting from **2a'**, in addition to open-chain polyaromatics the cyclotetraaromatic **7** has been obtained in low yield.

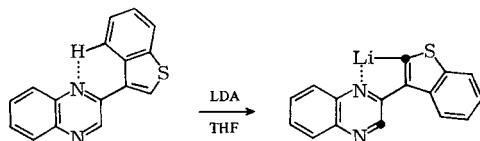
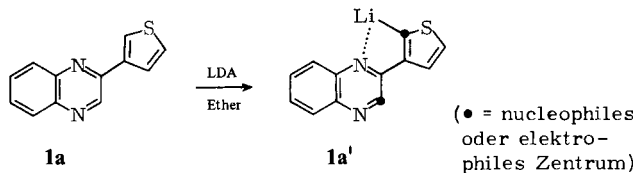
Es war zu erwarten<sup>2)</sup>, daß metallierte heterocyclische Diaromaten, die wie **1a'** neben einem stark nucleophilen Zentrum ein stark elektrophiles Zentrum besitzen, beim Erwärmen in Polyaddukte übergehen, aus denen durch Oxidation Polyaromaten (= Polykondensationsprodukte der Ausgangsverbindungen) entstehen. Wir überprüften dies an den von uns synthetisierten Chinoxalin-Derivaten **1a** und **2a**<sup>3)</sup>.

**A) Lithiierung der Heterodiaromaten 1a und 2a**

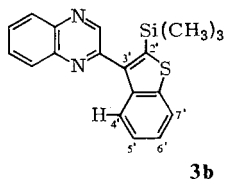
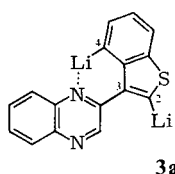
Zunächst mußten diese Verbindungen in der 2-Thienyl- bzw. Benzo[*b*]thien-2-yl-Position spezifisch oder wenigstens selektiv lithiiert werden. Analoge Lithiierungen an 3-substituierten Thiophenen waren erfolgreich, wenn der Substituent elektronenanziehend oder zur intramolekularen Komplexierung des Lithiums befähigt ist<sup>4)</sup>. Beide Voraussetzungen erfüllt der 2-Chinoxalinyln-Rest von **1a** und **2a**.

Die Lithiierung **1a** → **1a'** ließ sich in Ether bei –50°C mit der äquimolaren Menge Lithiumdiisopropylamid (LDA) praktisch quantitativ erreichen. Bei der entsprechenden Umsetzung bei +30°C traten bereits Folgereaktionen ein. **2a** konnte dagegen in Ether weder mit Lithiumdiisopropylamid noch mit Lithiumdicyclohexylamid lithiiert

werden, in Tetrahydrofuran lief die Lithiierung aber unter sonst gleichen Bedingungen zu mehr als 90% ab.



LDA = LiN(iPr)<sub>2</sub> **2a**



Bei Anwendung von 2 Moläquivalenten Lithiumdiisopropylamid wurde neben quantitativer Lithiierung in der Benzo[*b*]thien-2-yl- auch 25proz. Lithiierung in der Benzo[*b*]thien-4-yl-Position festgestellt, es entsteht also teilweise die Dilithiumverbindung **3a**. Daß im Gegensatz zu Dibenzothiophen<sup>5)</sup> nicht in *peri*-Stellung zum S-Atom, sondern in der 4-Position lithiiert wird, dürfte auf die bei **3a** gezeichnete Chelatbrücke zurückgehen. Die Bestimmung des Lithiierungsgrades und -ortes erfolgte an den Lithiumverbindungen **1a'** und **2a'** nach Deuterolyse <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. **2a'** wurde außer mit D<sub>2</sub>O auch mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt (bei -20°C), wobei **3b** (57%) entstand, in dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Signal des 4'-Protons anders als bei **2a** nicht tieffeldverschoben ist, wenn mit Benzo[*b*]thiophen verglichen wird. Dies kann damit erklärt werden, daß infolge der sperrigen Trimethylsilylgruppe die beiden aromatischen Einheiten nicht mehr planar angeordnet sind.

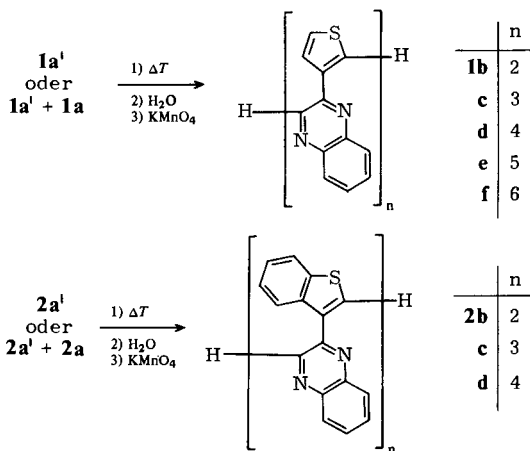
## B) Polykondensation der lithiierten Heterodiaromaten

Bei den Umsetzungen von **1a'** (oder **1a'** + **1a**) und von **2a'** (oder **2a'** + **2a**) nach Schema 1 wurden jeweils offenkettige Polyaromaten erhalten. Aus **2a'** entstand daneben in geringem Maße ein Cyclotetraaromat. Tab. 1 orientiert über die Ergebnisse und Versuchsbedingungen.

Daß fast ausschließlich offenkettige Polyaromaten entstanden, führen wir auf die Chelatbrücken in **1a'** und **2a'** sowie **4** und analogen höhermolekularen Zwischenpro-

dukten zurück, da diese die beiden aktiven Zentren (durch Punkte markiert) in der für die Cyclisierung ungünstigen *trans*-Stellung fixieren.

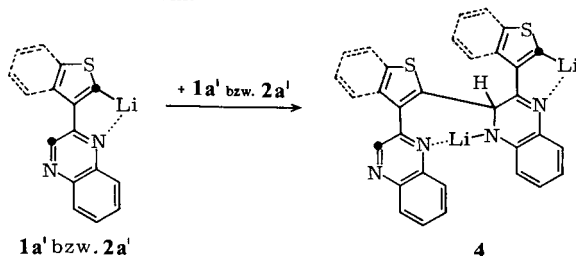
Schema 1



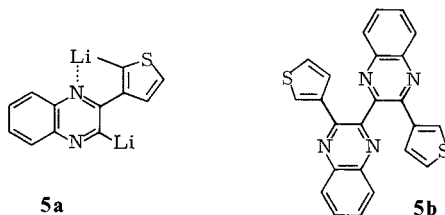
Tab. 1. Ausbeuten (%) bei der Polykondensation von 3-Thienyl- (**1a**) und Benzo[*b*]thien-3-ylchinoxalin (**2a**)

aus <b>1a</b> erhaltene Verbindungen	Reaktions- bedingungen			aus <b>2a</b> erhaltene Verbindungen	Reaktions- bedingungen	
	A)	B)	C)		D)	E)
Ausgangsver- bindung <b>1a</b>	24	12	50	Ausgangsver- bindung <b>2a</b>	50	36
Kupplungs- produkt <b>5b</b>	4.0	5.0	–	Cyclotetra- aromat <b>7</b>	11	8.7
Tetraaromat <b>1b</b>	10	14	22	Tetraaromat <b>2b</b>	1.9	24
Hexaaromat <b>1c</b>	12	8.1	5.0	Hexaaromat <b>2c</b>	1.0	11
Octaaromat <b>1d</b>	13	2.1	–	Octaaromat <b>2d</b>	–	3.8
Decaaromat <b>1e</b>	8.6	–	–			
Dodecaaromat <b>1f</b>	4.8	–	–			

A) **1a'** 3 h in Ether auf 36°C erwärmt. – B) **1a'** 5 h in Tetrahydrofuran bei – 30°C gehalten. – C) Äquimolare Mengen von **1a'** und **1a** 6 h in Ether bei 0°C gehalten. – D) **2a'** 5 h in Tetrahydrofuran bei + 30°C gehalten. – E) Äquimolare Mengen von **2a'** und **2a** in Tetrahydrofuran in 6 h von – 50 auf + 30°C erwärmt.



**Polykondensation von 2-(3-Thienyl)chinoxalin (1a):** Bei einer vergleichenden Betrachtung der Ergebnisse fällt zunächst auf, daß unter den Bedingungen A, bezogen auf umgesetzte Ausgangssubstanz ca. 70% definierte Produkte erhalten wurden, unter den Bedingungen B dagegen nur ca. 33%. Die Stabilität der lithiierten Ausgangsverbindung **1a'** oder der Folgeprodukte erscheint daher bei Verwendung des polaren Lösungsmittels Tetrahydrofuran deutlich herabgesetzt. Das unter beiden Versuchsbedingungen entstandene Kupplungsprodukt **5b** dürfte durch Radikaldimerisierung entstanden sein; denkbar wäre aber auch die Bildung durch Reaktion von **1a** mit dem hypothetischen Umlithiierungsprodukt **5a**.

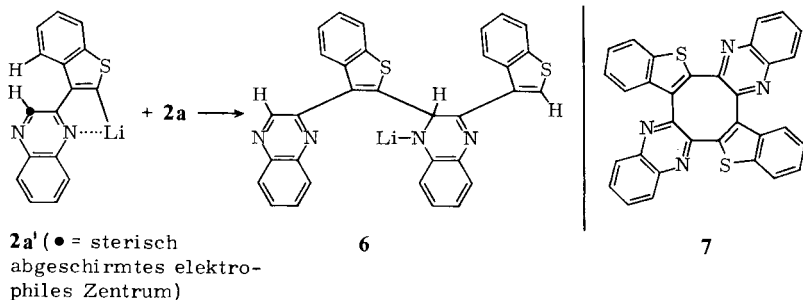


Wie theoretisch zu erwarten, blieb die Bildung höherer Polyaromaten unter den Bedingungen C (**1a'** + **1a**, relativ niedrige Reaktionstemperatur) nahezu aus. Diese Bedingungen sind aber günstig für die gezielte Synthese des Tetraaromaten **1b** (44% Ausbeute, bezogen auf umgesetzte Substanz).

**Polykondensation von 2-(Benzo[b]thien-3-yl)chinoxalin (2a):** Im Gegensatz zum Verhalten von **1a'** erfolgte die Polyaddition des lithiierten Benzo[b]thiophen-Derivats **2a'** nur in geringem Maße (Tab. 1, Bedingungen D), aber auf Zusatz der entsprechenden nichtlithiierten Verbindung **2a** stieg die Ausbeute an Polyaromaten deutlich (Bedingungen E).

Dieses überraschende Verhalten kann mit den sterischen Unterschieden zwischen **2a** und **2a'** erklärt werden: Während bei **2a** <sup>1</sup>H-NMR-Befunden zufolge (Tiefeldverschiebung des Benzo[b]thien-4H-Signals verglichen mit Benzo[b]thiophen) das Molekül vorwiegend mit der Benzo[b]thien-4-Position zur 1-Position der Chinoxalin-Einheit orientiert ist, dürfte bei der Lithiumverbindung **2a'** der Benzo[b]thienyl-Rest unter Ausbildung einer Chelat-Brücke um 180° gedreht sein. Hierdurch wird aber eine sterische Abschirmung der stark elektrophilen 3-Chinoxalin-Position bewirkt, so daß sie einem nucleophilen Angriff schwerer zugänglich wird.

Dies führt, wenn sich kein anderer elektrophiler Partner anbietet (Bedingungen D), zu einem hohen Anteil an nichtverbraucher Ausgangsverbindung. Unter den Bedingungen E kann dagegen das unlithiierte **2a** als Elektrophil dienen und somit die Addition zu **6** ablaufen lassen, was sich im Anstieg der Ausbeute des Tetraaromaten **2b** von 1.9% auf 24% bemerkbar macht. Da neben **2b** in beträchtlichem Maße die höheren Polyaromaten **2c** und **d** entstehen, muß angenommen werden, daß die aus **2a** gebildeten Addukte – z. B. **6** – durch Umlithiierungsprozesse in der 2-Position des terminalen Benzo[b]thienyl-Restes lithiiert und dadurch aktiviert werden. Das als Lösungsmittel verwendete Tetrahydrofuran ist solchen Umlithiierungsprozessen zweifellos förderlich.



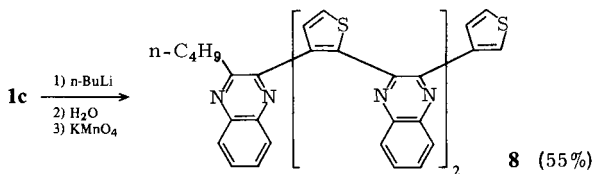
Der mit maximal 11proz. Ausbeute erhaltene Cyclotetraaromat **7** konnte wie berichtet<sup>6)</sup> in 65proz. Ausbeute synthetisiert werden, als dem Reaktionsgemisch vor der Hydrolyse CuF<sub>2</sub> zugesetzt wurde. Über diese Verbindung und ihre verbesserte Synthese wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die Konstitutionen der oben beschriebenen neuen Verbindungen sowie des Butylierungsprodukts **8** sind durch Elementaranalysen, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Massenspektren untermauert.

### C) Eigenschaften der erhaltenen Heteropolyaromaten

Zur exemplarischen Überprüfung der *elektrophilen Reaktivität* wurde der Hexaaromat **1c** nach Schema 2 in Ether bei 20°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium umgesetzt, was zum Butylierungsprodukt **8** führte. Die Höhe der Ausbeute (55%) übertrifft die Erwartungen, da bei Heteropolyaromaten – bedingt durch die Bildung von Lithium-Komplexen – häufig Reaktionshemmung gegenüber Organolithiumverbindungen beobachtet wurde<sup>7,8)</sup>.

Schema 2



Wie bei einem von uns beschriebenen Pentaaromaten, bestehend aus Chinoxalin-, Thiophen- und Benzo[*b*]thiophen-Einheiten<sup>9)</sup>, treten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der aus **1a** und **2a** erhaltenen Polyaromaten sehr auffällige Hochfeldverschiebungen auf. Diese deuten auf eine Spiralstruktur der *all-ortho*-verknüpften Polyaromaten hin, da so die Protonen über oder zwischen die Ebenen aromatischer Ringe gelangen.

In Abb. 1 sind  $\delta$ -Werte für das bei höchstem Feld liegende Thiophenprotonen-Signal und das bei tiefstem Feld liegende Chinoxalinprotonen-Signal (3-H der nur einfach verknüpften Chinoxalin-Einheit) von **1a** und dessen Polykondensaten gegen die Anzahl der verknüpften Aromaten eingetragen. Man erkennt zunehmende Hochfeldverschiebung mit steigender Zahl der aromatischen Kettenglieder mit abnehmenden Zuwächsen. Bei den Polykondensaten von **2a** tritt abgeschwächt ein analoger Effekt auf.

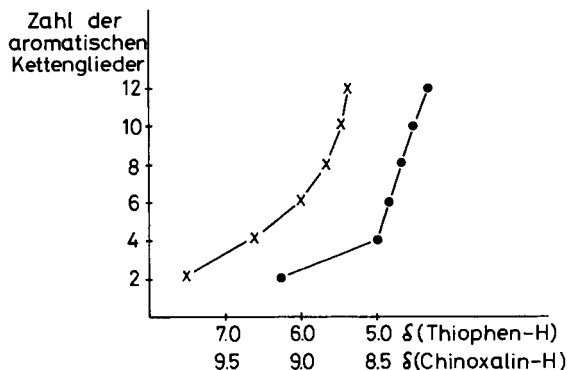


Abb. 1. Resonanzlagen ( $\delta_{\text{TMS}}$ ) von Thiophen- (x) und Chinoxalinprotonen (•) in Dehydrooligomeren von 2-(3-Thienyl)chinoxalin (1a)

Die *Massenspektren* der erhaltenen Polyaromaten zeigen interessante Abbauewege, wobei die bisher nur selten beobachtete Spaltung von Bindungen *zwischen* den aromatischen Kettengliedern<sup>1,10</sup> eine große Rolle spielt. Diese Fragmentierungen werden zusammen mit der Fragmentierung anderer Heteropolyaromaten in einer gesonderten Arbeit behandelt werden.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/30) und den *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter  $\text{N}_2$  in trockenen,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexan-Lösung ( $\approx 2 \text{ M}$ ) eingesetzt. – UV: Unicam S.P. 800 (Leitz). –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian A 56/60, HA 100 und FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00 \text{ ppm}$ ). – MS: Varian CH-7 bei 70 eV. Abkürzung: LDA = Lithiumdiisopropylamid.

### 1. Polykondensation von 2-(3-Thienyl)chinoxalin (1a)

#### 1.1. Umsetzungen

*Variante A:* 4.22 g (20.0 mmol) **1a** in 100 ml Ether wurden bei  $0^\circ\text{C}$  zu 20.0 mmol LDA in 100 ml Ether<sup>11</sup>) getropft und anschließend 3 h bei  $36^\circ\text{C}$  erhitzt. Die schwarzbraune Lösung wurde zur Hydrolyse mit 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige zweimal mit je 50 ml  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis zur bleibenden Violett-färbung bei ca.  $20^\circ\text{C}$  mit in Aceton gelöstem Permanganat versetzt und eingengt. Das Rohprodukt wurde mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und säulenchromatographiert ( $\text{SiO}_2$ ). Die erhaltenen Substanzen und Ausbeuten sind in Tab. 1 angegeben. Als Laufmittel wurden bei der Säulenchromatographie folgende  $\text{CHCl}_3$ /Essigester-Gemische verwendet: 1:0 (Isolierung von **5b**), 10:1 (Isolierung von **1a**, **1b**), 5:1 (Isolierung von **1c**, **1d**), 3:1 (Isolierung von **1e**, **1f**).

*Variante B:* 4.22 g (20.0 mmol) **1a** in 50 ml THF wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  zu 20.0 mmol LDA in 50 ml THF<sup>11</sup>) getropft. Nach 5 h bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde mit 20 ml Ethanol und 10 ml Wasser hydrolysiert. Nach Einengen wurden die organischen Bestandteile mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Die Oxidation und weitere Aufarbeitung erfolgten analog Variante A. Ergebnisse: Tab. 1.

*Variante C:* 10.0 mmol LDA<sup>11)</sup> in 50 ml Ether wurden bei 0°C zu einer Lösung von 4.22 g (20.0 mmol) **1a** in 100 ml Ether getropft und 6 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog Variante A. Ergebnisse: Tab. 1.

### 1.2. Produkte (Ausbeuten siehe Tab. 1)

a) *Tetraaromat 3,3'-Di(3-thienyl)-2,2'-bichinoxalin (5b):* Rote Kristalle mit Schmp. 248–250°C (aus CHCl<sub>3</sub>/Ethanol). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 243 (4.5), 274 (4.4), 368 (4.3), 444 nm (3.9). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.80–7.22 (m; 6H), 7.40–8.20 (m; 8H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 423 (12%), 422 (37, M<sup>+</sup>), 341 (20), 340 (63), 339 (100), 236 (9), 211 (12), 102 (12), 83 (12).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (422.5) Ber. C 68.22 H 3.34 N 13.26  
Gef. C 68.47, 68.42 H 3.38, 3.37 N 13.42, 13.41

b) *Tetraaromat 2-[3-(2-Chinoxaliny)-2-thienyl]-3-(3-thienyl)chinoxalin (1b):* Nach Kristallisation aus Cyclohexan und Sublimation bei 140°C/0.05 Torr hellgelbe Kristalle mit Schmp. 170°C. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 (4.6), 270 (4.5), 356 nm (4.2). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.64–7.00 (m; 3H), 7.44–8.22 (m; 10H), 8.52 (s; 1H, –N=CH–). – MS (70 eV):  $m/e$  = 423 (28%), 422 (100, M<sup>+</sup>), 421 (14), 385 (21), 384 (65), 339 (56), 312 (11), 293 (40), 212 (13), 211 (14), 142 (25), 98 (20), 77 (40), 56 (58).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (422.5) Ber. C 68.22 H 3.34 N 13.26  
Gef. C 68.41, 68.52 H 3.39, 3.42 N 12.92, 12.86

c) *Hexaaromat 3-[3-(2-Chinoxaliny)-2-thienyl]-2-[2-[3-(3-thienyl)-2-chinoxaliny]-3-thienyl]-chinoxalin (1c):* Nach Kristallisation aus Hexan und Sublimation bei 150°C/0.005 Torr gelbe Kristalle mit Schmp. 183°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.01–6.14 (m; 1H), 6.58–7.14 (m; 4H), 7.20–8.20 (m; 14H), 8.52 (s; 1H, –N=CH–). – MS (70 eV):  $m/e$  = 634 (19%), 633 (36), 632 (79, M<sup>+</sup>), 631 (11), 600 (16), 599 (36), 549 (9), 340 (13), 339 (30), 338 (20), 327 (16), 326 (38), 316 (12), 149 (21), 111 (54), 97 (96), 85 (100), 83 (100).

C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (632.8) Ber. C 68.33 H 3.19 N 13.28 Gef. C 68.45 H 3.35 N 13.34

d) *Octaaromat 1-(3)Thiena-3,5,7-tri-(2,3)thiena-2,4,6-tri-(2,3)chinoxalina-8-(2)chinoxalina-octan<sup>12)</sup> (1d):* Gelbe Kristalle, Schmp. 196–198°C (aus Ethanol/Hexan). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.82 (m; 1H), 6.25 (mc; 1H), 6.55 (d,  $J$  = 5.5 Hz; 1H), 6.70–6.95 (m; 2H), 7.06 (d,  $J$  = 5.5 Hz; 1H), 7.35 (mc; 1H), 7.40–8.25 (m; 18H), 8.41 (s; 1H, –CH=N–). – MS (70 eV):  $m/e$  = 844 (25%), 843 (50), 842 (100, M<sup>+</sup>), 841 (52), 809 (16), 759 (19), 631 (15), 422 (14), 421.5 (11), 421 (29), 340 (15), 339 (37), 338 (37), 327 (35), 293 (16).

C<sub>48</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (843.0) Ber. C 68.39 H 3.11 N 13.29 Gef. C 68.30 H 3.17 N 13.27

e) *Decaaromat 1-(3)Thiena-3,5,7,9-tetra-(2,3)thiena-2,4,6,8-tetra-(2,3)chinoxalina-10-(2)chinoxalina-decan<sup>12)</sup> (1e):* Gelbe Kristalle, Schmp. 227°C (aus Ethanol/*n*-Hexan). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.53–5.63 (m; 2H), 6.05 (d,  $J$  = 5.5 Hz; 1H), 6.18 (d,  $J$  = 5.0 Hz; 1H), 6.53 (d,  $J$  = 5.0 Hz; 1H), 6.83–6.90 (m; 1H), 7.04 (d,  $J$  = 5.5 Hz; 1H), 7.25–8.02 (m; 24H), 8.34 (s; 1H, –CH=N–). – MS (70 eV):  $m/e$  = 1055 (24%), 1054 (50), 1053 (78), 1052 (100, M<sup>+</sup>), 1051 (16), 1021 (17), 1020 (28), 1019 (33), 969 (21), 841 (17), 759 (22), 631 (22), 526 (33), 421 (16), 327 (55), 326 (69), 134 (26).

C<sub>60</sub>H<sub>32</sub>N<sub>10</sub>S<sub>5</sub> (1053.3) Ber. C 68.42 H 3.06 N 13.30 Gef. C 68.12 H 3.05 N 13.04

f) *Dodecaaromat 1-(3)Thiena-3,5,7,9,11-penta-(2,3)thiena-2,4,6,8,10-penta-(2,3)chinoxalina-12-(2)chinoxalina-dodecan<sup>12)</sup> (1f):* Gelbe Kristalle mit Schmp. 242–244°C (aus Ethanol/Hexan). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.22–5.35 (m; 2H), 5.88 (m; 1H), 6.45 (d,  $J$  = 5.0 Hz; 1H), 6.70–7.00 (m; 3H), 7.28–8.11 (m; 30H), 8.27 (s; 1H, –CH=N–). – MS (70 eV):  $m/e$  = 1265

(32%), 1264 (66), 1263 (88), 1262 (100, M<sup>+</sup>), 1230 (32), 1051 (19), 969 (23), 841 (18), 759 (16), 631 (34), 326 (58).

C<sub>72</sub>H<sub>38</sub>N<sub>12</sub>S<sub>6</sub> (1263.6) Ber. C 68.44 H 3.03 N 13.30 Gef. C 68.56 H 2.96 N 12.67

1.3. *Synthese von 2-[3-(3-Butyl-2-chinoxaliny)-2-thienyl]-3-[2-[3-(3-thienyl)-2-chinoxaliny]-3-thienyl]chinoxalin (8) durch Butylierung von 1c*: Zu 0.63 g (1.0 mmol) **1c** in 100 ml Ether ließ man bei ≈ 20 °C 1.0 mmol *n*-BuLi in *n*-Hexan-Lösung (≈ 2 M) tropfen, hydrolysierte nach 1 h mit 50 ml Wasser und oxidierte die abgetrennte organische Phase analog 1.1. mit Permanganat. Nach Einengen und Aufnehmen mit CHCl<sub>3</sub> wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>/Essigester, 10:1) von Verunreinigungen befreit und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 0.38 g (55%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 204 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23–1.53 (m; 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.87 (m; 2H, N=C–CH<sub>2</sub>), 5.90 (d, *J* = 5.5 Hz; 1H), 6.58–6.70 (m; 1H), 6.75–6.82 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6.0, *J*<sub>2</sub> = 0.5 Hz; 2H), 6.96–7.01 (dd, *J*<sub>1</sub> = 3.5, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz; 1H), 7.09 (d, *J* = 5.5 Hz; 1H), 7.45–8.10 (m; 13H). – MS (70 eV): *m/e* = 692 (26%), 691 (53), 690 (100, M<sup>+</sup>), 659 (10), 656 (18), 647 (14), 632 (29), 631 (64), 422 (10), 84 (45).

C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (688.7) Ber. C 69.74 H 4.10 N 12.20 Gef. C 69.61 H 4.15 N 12.17

## 2. Polykondensation von 2-(Benzo[*b*]thien-3-yl)chinoxalin (**2a**)

### 2.1. Lithiierung von **2a**

a) *1 Moläquivalent Lithiumdiisopropylamid; Synthese von 2-[2-(Trimethylsilyl)benzo[*b*]thien-3-yl]chinoxalin (3b)*: 0.26 g (1.0 mmol) **2a** in 20 ml THF wurden durch Zutropfen zu 1.0 mmol LDA in 20 ml THF<sup>11)</sup> in 30 min bei –50 °C unter Rotfärbung der Lösung lithiiert. Nach Deuterolyse mit D<sub>2</sub>O und Einengen ergab sich durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Auswertung ein Lithiierungsgrad von mehr als 90% in der Benzo[*b*]thien-2-Position (δ = 8.10).

In einem weiteren Ansatz wurden 5.24 g (20.0 mmol) **2a** in 100 ml THF analog 1.1., Variante A, lithiiert und dann bei –20 °C 10 h mit 2.17 g (20 mmol) Chlortrimethylsilan umgesetzt, wobei Entfärbung eintrat. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser, Abtrennen der organischen Phase und Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>/Benzol/Essigester, 100:1) gereinigt. Nach Kristallisation aus Ethanol und Umkristallisation aus *n*-Hexan erhielt man 3.81 g (57%) **3b** als farblose Kristalle mit Schmp. 96 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.40 (s; 9H, SiCH<sub>3</sub>), 7.38–7.62 (m; 2H), 7.66–8.25 (m; 6H), 9.12 (s; 1H, –N=CH–). – MS (70 eV): *m/e* = 334 (12%, M<sup>+</sup>), 321 (11), 320 (27), 319 (100), 289 (19).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SSi (334.5) Ber. C 68.22 H 5.42 N 8.37

Gef. C 68.01, 67.90 H 5.49, 5.44 N 8.36, 8.36

b) *2 Moläquivalente Lithiumdiisopropylamid*: 0.13 g (0.50 mmol) **2a** wurden durch 1.0 mmol LDA<sup>11)</sup> analog 1.1., Variante A, lithiiert und aufgearbeitet. Bei der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Auswertung analog 2.1. a) wurde neben quantitativer Lithiierung in der Benzo[*b*]thien-2-Stellung noch zu 25% Zweitlithiierung in der Benzo[*b*]thien-4-Position festgestellt (im <sup>1</sup>H-NMR δ = 8.90). Wie bei 2.1. a) und 2.1. c) waren die deuterierten Verbindungen dünnenschichtchromatographisch einheitlich.

c) *1/2 Moläquivalent Lithiumdiisopropylamid (Variante E von Tab. 1)*: 0.52 g (2.0 mmol) **2a** in 20 ml THF wurden durch Zutropfen von 1.0 mmol LDA<sup>11)</sup> in 20 ml THF in 30 min bei –50 °C lithiiert. Nach Aufarbeitung und Auswertung analog 2.1. a) wurde ein Lithiierungsgrad von 45 ± 5% in der Benzo[*b*]thien-2-Position ermittelt.

### 2.2. Polykondensation

a) *Durch Umsetzung von 2-(2-Lithiobenzo[*b*]thien-3-yl)chinoxalin (2a') mit 2-(Benzo[*b*]thien-3-yl)chinoxalin (2a) (Reaktionsbedingungen E von Tab. 1)*: 2.62 g (10.0 mmol) **2a** wurden analog 2.1. c) in insgesamt 100 ml THF mit 5.0 mmol LDA<sup>11)</sup> lithiiert und innerhalb von 6 h von –50



auf +30°C erwärmt. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser wurde die abgetrennte wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden analog 1.1., Variante A, oxidiert. Durch Einengen, Extraktion mit 100 ml Benzol und Kristallisation erhielt man 0.11 g (4.3%) des Makrocyclus **7** als Rohprodukt. Die in der Mutterlauge verbliebenen Produkte wurden säulenchromatographiert (70 × 3 cm, SiO<sub>2</sub>/Benzol/Essigester, 50:1), wobei als 1. Fraktion 0.94 g (36%) des Edukts **2a** anfielen.

2. Fraktion: 0.63 g (24%) Tetraaromat 2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-[3-(2-chinoxaliny)benzo[b]thien-2-yl]chinoxalin (**2b**) als farblose Kristalle mit Schmp. 231°C (aus Ethanol). – UV (CDCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 245 (4.7), 296 (4.2), 383 nm (3.9). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.62–6.92 (m; 2H), 7.15 (s; 1H, –SCH=), 7.33–8.32 (m; 14H), 8.36 (s; 1H, –N=CH–). – MS (70 eV): m/e = 523 (16%), 522 (39, M<sup>+</sup>), 521 (12), 395 (14), 394 (32), 393 (100), 392 (11), 159 (12), 118 (12), 108 (69), 107 (13).

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (522.7) Ber. C 73.54 H 3.47 N 10.72 Gef. C 73.19 H 3.49 N 10.71

3. Fraktion: 0.14 g (5.4%) Cyclotetraaromat **7**<sup>6)</sup>.

4. Fraktion: 0.29 g (11%) Hexaaromat 2-[2-(3-(Benzo[b]thien-3-yl)-2-chinoxaliny)benzo[b]thien-3-yl]-3-[3-(2-chinoxaliny)benzo[b]thien-2-yl]chinoxalin (**2c**) als gelbe Kristalle mit Schmp. 348–349°C (aus CHCl<sub>3</sub>/Ethanol). Lösungsmittelreste konnten nur durch Trocknen bei 180°C/0.005 Torr entfernt werden. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 242 (4.8), 258 (4.8), 410 nm (4.2). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.71–8.13 (m; 25H), 8.46 (s; 1H, –N=CH–). – MS (70 eV): m/e = 785 (14%), 784 (32), 783 (61), 782 (100, M<sup>+</sup>), 781 (37), 653 (9), 394 (12), 393 (31), 392 (25), 391 (21), 390 (39), 389 (36), 362 (12).

C<sub>48</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (783.0) Ber. C 73.63 H 3.35 N 10.73 Gef. C 73.32 H 3.39 N 10.73

5. Fraktion: 0.10 g (3.8%) Octaaromat 1-(3)Benzo[b]thiena-3,5,7-tri-(2,3)benzo[b]thiena-2,4,6-tri-(2,3)chinoxalina-8-(2)chinoxalina-octan<sup>12)</sup> (**2d**) als gelbe Kristalle mit Schmp. 449–452°C (aus CHCl<sub>3</sub>/Ethanol). Die Entfernung der Lösungsmittel-Einschlüsse erfolgte durch Trocknen bei 250°C/0.005 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.71–8.05 (m; 33H), 8.22 (s; 1H, –N=CH). – MS (70 eV): m/e = 1045 (25%), 1044 (50), 1043 (86), 1042 (100, M<sup>+</sup>), 911 (10), 654 (24), 653 (41), 521 (33), 390 (14), 389 (35), 388 (26), 362 (40).

C<sub>64</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (1043.4) Ber. C 73.68 H 3.28 N 10.74

Gef. C 73.57, 73.41 H 3.36, 3.36 N 10.58, 10.71

b) Durch Erwärmen von **2a'** (Reaktionsbedingungen D von Tab. 1): 2.62 g (10.0 mmol) **2a** wurden in insgesamt 100 ml THF analog 2.1. a) lithiiert und anschließend 5 h bei 30°C erhitzt. Nach Aufarbeitung analog 2.2. a) wurden bei der Säulenchromatographie die folgenden Produkte erhalten: 1. Fraktion: 1.31 g (50%) Ausgangsverbindung **2a**; 2. Fraktion: 0.05 g (1.9%) Tetraaromat **2b**; 4. Fraktion: 0.03 g (1.0%) Hexaaromat **2c**. 3. Fraktion: 0.19 g Cyclotetraaromat **7**, identisch mit dem nach der Extraktion erhaltenen kristallinen Produkt. Die Gesamtausbeute betrug nach Umkristallisation aus Ethanol/CHCl<sub>3</sub> 0.29 g (11%). Das blaßgelbe **7**<sup>6)</sup> mit Schmp. 419–420°C wird in einer gesonderten Arbeit näher beschrieben werden<sup>15)</sup>.

1) XXV. Mitteil.: I. c.<sup>9)</sup>.

2) Siehe Arenoanalgie-Prinzip: Th. Kauffmann, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).

3) Teil der Dissertation R. Otter, Univ. Münster 1977.

4) S. Gronowitz, Ark. Kemi **13**, 295 (1959); S. Gronowitz, B. Cederlund und A. B. Hornfeldt, Chimica Scripta **5**, 217 (1974); D. W. Slocum und P. L. Gierer, J. Chem. Soc. D **1971**, 305.

- 5) R. A. Benkeser und C. E. DeBoer, *J. Org. Chem.* **21**, 281 (1956).
- 6) Th. Kauffmann und R. Otter, *Angew. Chem.* **88**, 513 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 500 (1976).
- 7) W. Brinkwerth, Dissertation, Univ. Münster 1975.
- 8) B. Greving, Dissertation, Univ. Münster 1976.
- 9) Th. Kauffmann, M. Ghanem und R. Otter, *Chem. Ber.* **115**, 459 (1982).
- 10) Th. Kauffmann und A. Mitschker, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 393.
- 11) Lithiumdiisopropylamid wurde jeweils durch Umsetzen von *n*-Butyllithium mit der äquimolaren Menge Diisopropylamin frisch bereitet.
- 12) Da die IUPAC-Nomenklatur für die aus **1a** und **2a** erhaltenen höheren Polyaromaten praktisch nicht mehr anwendbar ist, wurde die a[Aren]-Nomenklatur<sup>13)</sup>, eine Nodal-Nomenklatur<sup>14)</sup>, verwendet.
- 13) Th. Kauffmann, *Tetrahedron* **28**, 5183 (1972).
- 14) Prinzip der Nodal-Nomenklatur: N. Lozac'h, A. L. Goodson und W. H. Powell, *Angew. Chem.* **91**, 951 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 887 (1979).
- 15) Th. Kauffmann und R. Otter, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

[352/81]