

Protophane und Polyaromaten, XXVII<sup>1)</sup>**Fragmentierungen bei der Massenspektrometrie von Heteropolyaromaten, neue Beispiele für den massenspektrometrischen *ortho*-Effekt***Thomas Kauffmann\** und *Rolf Otter*; mitbearbeitet von *Bernd Greving*, *Johann König*, *Alfred Mitschker* und *Ekkehard Wienhöfer*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

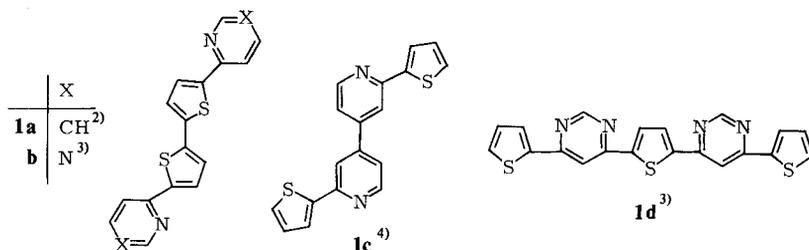
Eingegangen am 5. Mai 1982

Heteropolyaromaten, bei denen die nichtterminalen Aromateneinheiten jeweils mit zwei *ortho*-ständigen aromatischen Kettengliedern verknüpft sind (**2a–e**, **3a**, **b**, **4a–e**, **5a–c**, **8**), erleiden im Massenspektrometer in hohem Maße Spaltung zwischen den Aromateneinheiten. Hierfür wird ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus postuliert, der zur Ausbildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes im kationischen Fragment führt und durch eine spiralförmige Sekundärstruktur der Polyaromaten begünstigt ist. – Die Synthese von sechs Heterotetraaromaten (**2a–e**, **3a**) wird beschrieben.

**Protophanes and Polyaromatics, XXVII<sup>1)</sup>****Fragmentation in the Mass Spectrometry of Heteropolyaromatics; New Examples of the Mass Spectrometric *ortho*-Effect**

Heteropolyaromatics, the nonterminal aromatic units of which are connected in *ortho*-position with other aromatic members of the chain (**2a–e**, **3a**, **b**, **4a–e**, **5a–c**, **8**), suffer in the mass spectrometer fission between the aromatic units in high degree. An addition-elimination mechanism is postulated which brings about a new six-membered ring in the cationic fragment and is favored by a helical secondary structure of the polyaromatics. – The synthesis of six heterotetraaromatics (**2a–e**, **3a**) is described.

In den Massenspektren (70 eV) von Heteropolyaromaten werden Fragment-Ionen, die durch Sprengung der Bindungen zwischen den Ringen entstehen, nach unseren Er-

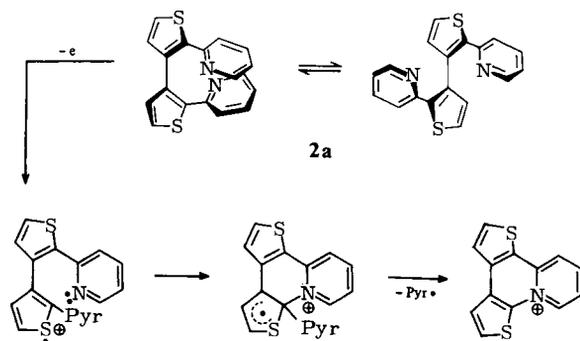


fahrungen in der Regel nicht gefunden. Beispiele hierfür sind die Massenspektren der Verbindungen **1a** – **d**<sup>2-4</sup>). Eine Ausnahme machen, wie bereits mitgeteilt, *all- $\alpha$* -Poly(*N*-alkyl)pyrrole<sup>5</sup>) sowie Heterotetraaromaten, bei denen die nichtterminalen Aromaten-Einheiten, wie z. B. bei **2a**, *ortho*-verknüpft sind<sup>6</sup>). Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Fragmentierung solcher Tetraaromaten sowie über jetzt gefundene analoge Spaltungen höherer Heteropolyaromaten.

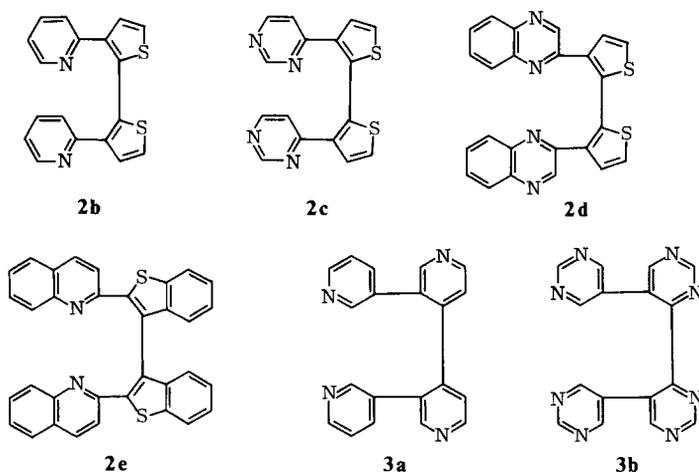
### A) Tetraaromaten; Abspaltung von Hetaryl-Radikalen

In den Massenspektren der in Tab. 1 aufgeführten Tetraaromaten tritt jeweils ein intensiver ( $M^+ - \text{Hetaryl}$ )-Peak auf, der häufig Basispeak ist. Aus der Massenzahl der ( $M^+ - \text{Hetaryl}$ )-Fragmente geht hervor, daß jeweils ein *terminaler* Kern eliminiert wird.

Schema 1 (Pyr = 2-Pyridyl)



Bei den Tetraaromaten **2a** wird die Fragmentierung wohl dadurch eingeleitet, daß von einem der Thiophenkerne (Ionisierungspotential sehr wahrscheinlich kleiner als das der terminalen Pyridinkerne) ein Elektron abgespalten wird. Der so aktivierte Kern löst



dann den in Schema 1 formulierten Additions-Eliminierungs-Mechanismus aus, in dessen zweiter Phase einer der beiden terminalen Kerne als Radikal austritt. – Analog kann auch bei den Verbindungen **2b** – **e** (Tab. 1) unter C–N-Verknüpfung ein vollaromatisches Kation entstehen.

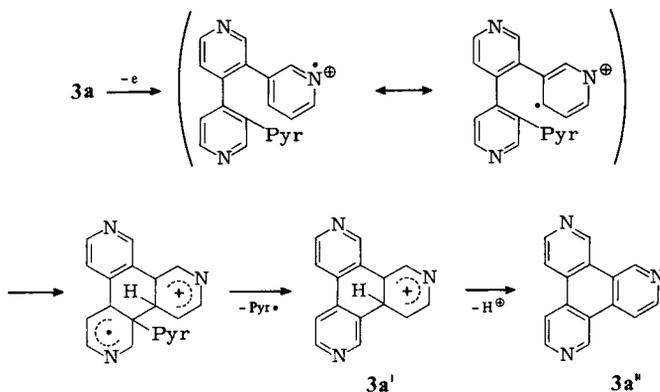
Tab. 1. ( $M^+$  – Hetaryl)-Peaks in den Massenspektren (70 eV) von Tetraaromaten mit *ortho*-verknüpften nichtterminalen Kernen (Synthese von **2a** – **e** und **3a**: Abschnitt D)

Substanz	Nr.	Relat. Intensität (%)		
		( $M^+$ )	( $M^+ - 1$ )	( $M^+ - \text{Hetaryl}$ )
2,2'-Di-2-pyridyl-3,3'-bithiophen	<b>2a</b> <sup>7)</sup>	9	2	100
3,3'-Di-2-pyridyl-2,2'-bithiophen	<b>2b</b> <sup>7)</sup>	6	–	100
3,3'-Di-4-pyrimidinyl-2,2'-bithiophen	<b>2c</b> <sup>3)</sup>	18	–	100
3,3'-Di-2-chinoxaliny-2,2'-bithiophen	<b>2d</b> <sup>8)</sup>	64	5	100
2,2'-Di-2-chinoliny-3,3'-bi(benzo[ <i>b</i> ]-thiophen)	<b>2e</b> <sup>9)</sup>	23	–	100
3,3': 4',4'': 3'',3'''-Quaterpyridin	<b>3a</b> <sup>10)</sup>	87	100	87
5,5': 4',4'': 5'',5'''-Quaterpyrimidin	<b>3b</b> <sup>3)</sup>	35	15	100
2-[3-(2-Chinoxaliny)-2-thienyl]-3-(3-thienyl)chinoxalin	<b>4a</b> <sup>1)</sup>	100	14	56 <sup>a)</sup> , 40 <sup>b)</sup>
2-(Benzo[ <i>b</i> ]thien-3-yl)-3-[3-(2-chinoxaliny)benzo[ <i>b</i> ]thien-2-yl]chinoxalin	<b>5a</b> <sup>1)</sup>	39	12	100 <sup>b)</sup>

a) Abspaltung eines Thienyl-Restes. – b) Abspaltung eines Chinoxaliny-Restes.

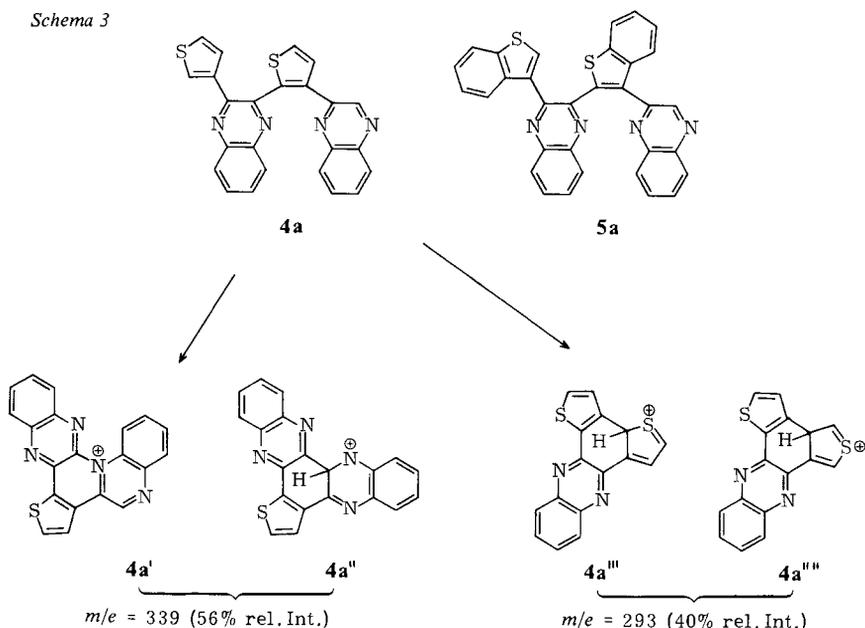
Bei den Tetraaromaten **3a** und **b** (Tab. 1) ist ein entsprechender Mechanismus nicht möglich, da die terminalen Kerne in *ortho*-Stellung zur Ar–Ar-Bindung kein freies Elektronenpaar aufweisen. Da im Massenspektrum dennoch ein starker ( $M^+$  – Hetaryl)-Peak gefunden wird, ist der in Schema 2 am Beispiel von **3a** formulierte Mechanismus, der unter CC-Verknüpfung zu einem nur *partiell* aromatischen Kation führt, offenbar nicht ungünstig.

Schema 2 (Pyr = 3-Pyridyl)

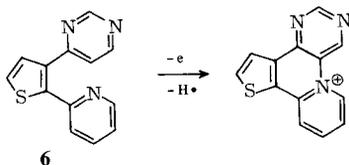


Das in Schema 2 formulierte Fragmentierungsprinzip muß auch in Betracht gezogen werden, wenn ein Mechanismus nach dem Prinzip von Schema 1 möglich ist. Daß tatsächlich eine Fragmentierung analog Schema 2 zum Zuge kommt, wenn daneben eine analog Schema 1 möglich ist, zeigt die Fragmentierung der unsymmetrischen Tetraaromaten **4a** und **5a**, denn die Abspaltung der terminalen Chinoxalin-Einheit, die nur analog Schema 2 erfolgen kann, wird in hohem Maße beobachtet (Tab. 1). – Insgesamt sind für die Abspaltung der beiden verschiedenen terminalen Aromaten-Einheiten von **4a** vier Reaktionswege in Betracht zu ziehen, nämlich die Bildung von **4a'** analog Schema 1 sowie die Bildung von **4a''**, **4a'''** und **4a''''** analog Schema 2.

Schema 3

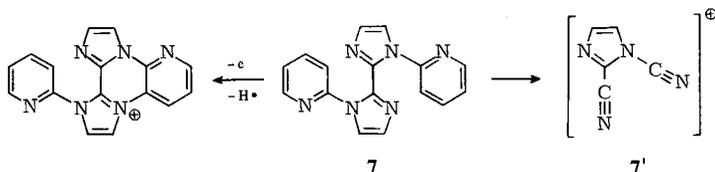


Für die Cyclisierung bei derartigen Prozessen spricht, daß bei Tetraaromaten ein intensiver ( $M^+ - \text{Hetaryl}$ )-Peak nur dann auftritt, wenn theoretisch die Cyclisierung unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes möglich ist (also nicht bei den Verbindungen **1a-d**). Als weiteres Argument kann angeführt werden, daß bei der Massenspektrometrie von Triaromaten<sup>11)</sup> nach unseren Erfahrungen intensive ( $M^+ - 1$ )-Peaks nur dann erscheinen, wenn – wie bei **6** – infolge der *ortho*-Stellung der peripheren Kerne theoretisch die Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes möglich ist. Das Auftreten eines intensiven ( $M^+ - 1$ )-Peaks im Massenspektrum von  $\beta$ -(2-Pyridyl)styrol wird mit einer analogen Cyclisierung erklärt<sup>12)</sup>.



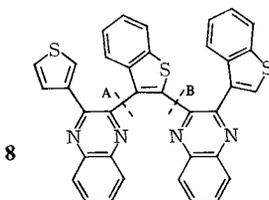
Bisher wurde stillschweigend angenommen, es würde jeweils ein kompletter Hetarylrest abgespalten. Die Alternative eines stufenweisen Zerfalls eines solchen Restes ist bei dem Tetraaromaten **2a** – Analoges gilt für andere Tetraaromaten – deshalb unwahrscheinlich, weil im Massenspektrum kein ( $M^+ - \text{HCN}$ )-Peak ( $\text{HCN} = \text{typisches Fragment beim Zerfall von Pyridin-Derivaten}$ ), aber in geringem Maße ein Peak mit der Massenzahl eines Pyridyl-Restes (8% relat. Intensität) auftritt.

Bei den in Tab. 1 aufgeführten Tetraaromaten sind die Bindungen zwischen dem Mittelteil des Moleküls und den peripheren Kernen jeweils CC-Bindungen. Bei Tetraaromaten, bei denen wie in **7** statt dessen CN-Bindungen vorliegen, kommt es ebenfalls zur Abspaltung eines terminalen aromatischen Restes. Die ( $M^+ - \text{Hetaryl}$ )-Peaks sind aber wegen konkurrierender günstigerer Zerfallswege (H-Abspaltung, HCN-Abspaltung, Bildung von Fragmenten wie **7'**) relativ schwach<sup>6)</sup>.



## B) Pentaaromat **8**; Abspaltung von Dihetaryl-Radikalen

Im Massenspektrum des Pentaaromaten **8** ist die Spaltung der Bindungen A und B, die zum ( $M^+ - \text{Thienylchinoxaliny}$ l)-Peak und ( $M^+ - \text{Benzo}[b]\text{thienyl-chinoxaliny}$ l)-Peak (87 bzw. 100% relat. Intensität) führt, dominierend<sup>13)</sup>. Diese Fragmentierungen dürften analog der von **4a** erfolgen, nur daß ein Dihetaryl- statt eines Hetaryl-Radikals abgespalten wird.



Neben den beiden ( $M^+ - \text{Dihetaryl}$ )-Peaks zeigte das Massenspektrum von **8** keine ( $M^+ - \text{Hetaryl}$ )-Peaks. Dies steht im Gegensatz zu den Massenspektren der ähnlich strukturierten höheren Polyaromaten **4b – d** (siehe Tab. 2).

## C) Hexaaromaten **4b** und **5b** und höhere Homologe mit gerader Zahl von Aromaten-Einheiten

### α) Thiophen-Derivate **4b – e**

Die Massenspektren dieser Polyaromaten enthalten wie die des Tetraaromaten **4a** einen ( $M^+ - 1$ )-Peak (auffallend stark beim Octaaromaten **4c**), im Gegensatz zu **4a** jedoch keinen ( $M^+ - \text{Chinoxaliny}$ l)-Peak. Im übrigen finden sich Peaks (Tab. 2) nahezu

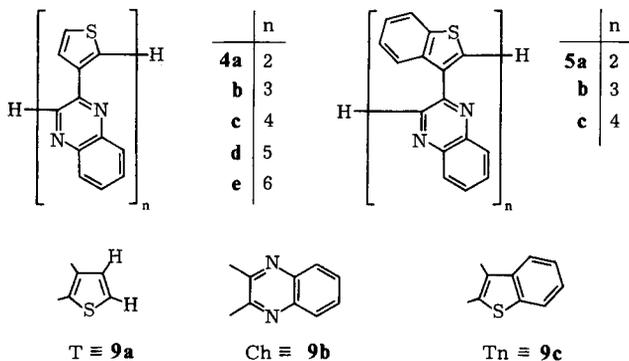
Tab. 2. Fragmentierung der Verbindungen **4a** – **e** im Massenspektrometer (70 eV) durch Sprengung internuclearer Bindungen (T ≡ **9a**, Ch ≡ **9b**; in Klammern % relat. Intensität)

Abgespal- tene Kerne	gefundene Fragmente	<b>4a</b> H[T - Ch] <sub>2</sub> H	<b>4b</b> H[T - Ch] <sub>3</sub> H	<b>4c</b> H[T - Ch] <sub>4</sub> H	<b>4d</b> H[T - Ch] <sub>5</sub> H	<b>4e</b> H[T - Ch] <sub>6</sub> H
0	M <sup>+</sup>	Ar <sub>4</sub> (100)	Ar <sub>6</sub> (79)	Ar <sub>8</sub> (100)	Ar <sub>10</sub> (100)	Ar <sub>12</sub> (100)
0	M <sup>+</sup> - 1	Ar <sub>4</sub> (14)	Ar <sub>6</sub> (11)	Ar <sub>8</sub> (52)	Ar <sub>10</sub> (16)	
1	M <sup>+</sup> - (H - T)	Ar <sub>5</sub> (56)	Ar <sub>5</sub> (9)	Ar <sub>7</sub> (19)	Ar <sub>9</sub> (21)	
1	M <sup>+</sup> - (H - Ch)	Ar <sub>5</sub> (40)				
2	M <sup>+</sup> - (H[T - Ch])	Ar <sub>2</sub> (14) <sup>a)</sup>	Ar <sub>4</sub> (7)	Ar <sub>6</sub> (15)	Ar <sub>8</sub> (17)	Ar <sub>10</sub> (19)
3	M <sup>+</sup> - (H - T - Ch - T)		Ar <sub>3</sub> (30)	Ar <sub>5</sub> (15)	Ar <sub>7</sub> (22)	Ar <sub>9</sub> (23)
3	M <sup>+</sup> - (H - Ch - T - Ch)		Ar <sub>3</sub> (13)	Ar <sub>5</sub> (9)	Ar <sub>7</sub> (11)	
4	M <sup>+</sup> - (H[T - Ch] <sub>2</sub> )		Ar <sub>2</sub> (16)	Ar <sub>4</sub> (29) <sup>a)</sup>	Ar <sub>6</sub> (22)	Ar <sub>8</sub> (18)
5	M <sup>+</sup> - (H - T[Ch - T] <sub>2</sub> )			Ar <sub>3</sub> (37)	Ar <sub>5</sub> (7)	Ar <sub>7</sub> (16)
5	M <sup>+</sup> - (H - Ch[T - Ch] <sub>2</sub> )			Ar <sub>5</sub> (16)	Ar <sub>5</sub> (6)	
6	M <sup>+</sup> - (H[T - Ch] <sub>3</sub> )			Ar <sub>2</sub> (9)	Ar <sub>4</sub> (16)	Ar <sub>6</sub> (34) <sup>a)</sup>
7	M <sup>+</sup> - (H - T[Ch - T] <sub>3</sub> )				Ar <sub>3</sub> (17)	
7	M <sup>+</sup> - (H - Ch[T - Ch] <sub>3</sub> )				Ar <sub>3</sub> (6)	
8	M <sup>+</sup> - (H[T - Ch] <sub>4</sub> )				Ar <sub>2</sub> (11)	Ar <sub>4</sub> (6)

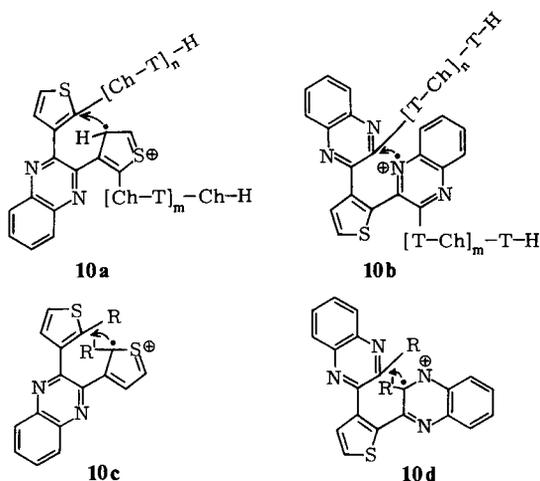
<sup>a)</sup> Da die Massenzahl des Fragments mit der des M<sup>2+</sup>-Teilchens zusammenfällt, ist dieser Peak wenig aussagekräftig.

aller Fragmente, die theoretisch durch Spaltung der Bindungen zwischen den Aromaten-Einheiten entstehen können.

Die einfachste Deutung dieser Befunde ist, daß nach Abspaltung eines Elektrons aus irgendeinem S- oder N-Atom der Polyaromatenkette die so aktivierte Aromaten-Einheit einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus auslöst, wie bei den Tetraaromaten von Tab. 1 und dem Pentaaromaten **8** postuliert. Es wird dadurch ein Polyaromaten-Radikal  $\cdot[\text{Ar}]_n - \text{H}$  eliminiert, das z. B. bei dem Decaaromaten **4d** maximal acht Aromaten-Einheiten enthält (siehe Tab. 2). Diese Radikale besitzen die Zusammensetzung  $\cdot[\text{Ch} - \text{T}]_n - \text{H}$ ,  $\cdot[\text{T} - \text{Ch}]_n - \text{H}$ ,  $\cdot[\text{T} - \text{Ch}]_n - \text{T}$ ,  $-\text{H}$  oder  $\cdot[\text{Ch} - \text{T}]_n - \text{Ch}$ ,  $-\text{H}$ , wobei  $\text{T} \equiv \mathbf{9a}$  und  $\text{Ch} \equiv \mathbf{9b}$  ist.



Auffällige Hochfeldverschiebungen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polyaromaten **4b–e** lassen darauf schließen, daß sich die betreffenden Protonen zwischen aromatischen Kernen befinden, was eine spiralförmige Sekundärstruktur nahelegt<sup>1,14a</sup>). Von den denkbaren Ringschlußreaktionen, die zur Eliminierung eines Bruchstücks führen, sind daher solche unwahrscheinlich, die wie bei **10a** und **b** eine Konformation voraussetzen, in der die Seitenketten der reagierenden Kerne voneinander abgewandt sind.



Wahrscheinlicher ist, daß die zur Eliminierung führenden Ringschlüsse innerhalb der intakten Spirale, d. h. aus Konformationen (**10c, d**) mit einander zugewandten Seitenketten an den reagierenden Aromaten-Einheiten erfolgen<sup>14b</sup>).

Als allgemeiner Trend ist erkennbar, daß mit zunehmender Zahl von Aromaten-Einheiten solche Fragmente („[Ar]<sub>n</sub><sup>+</sup>-Fragmente“), die durch Spaltung internuclearer Bindungen entstehen, größeren Anteil am Gesamtionenstrom gewinnen (Tab. 3). Dies könnte darauf zurückgehen, daß mit steigender Kettenlänge die angenommene spiralförmige Sekundärstruktur immer stabiler wird. Auf diesen Stabilisierungseffekt deuten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hin<sup>1</sup>).

Tab. 3. Anteil am Gesamtionenstrom von Fragmenten, die durch Spaltungen internuclearer Bindungen entstehen

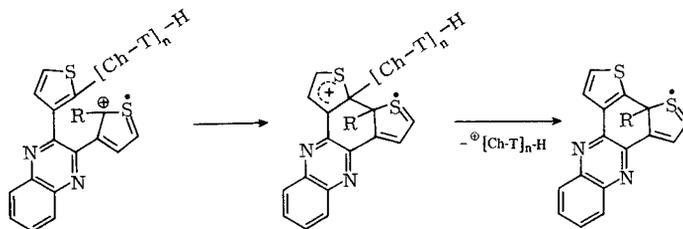
Polyaromat	Anteil der [Ar] <sub>n</sub> <sup>+</sup> -Fragmente am Gesamtionenstrom (%)
<b>4a</b>	3.9
<b>b</b>	3.0
<b>c</b>	13.7
<b>d</b>	19.1
<b>e</b>	22.7

Tab. 4. Fragmentierung der Verbindungen **5a – c** im Massenspektrometer durch Sprengung internuclearer Bindungen (Tn ≡ **9c**, Ch ≡ **9b**; in Klammern % relat. Intensität)

Abgespaltene Kerne	gefundene Fragmente	<b>5a</b> H[Tn – Ch] <sub>2</sub> H	<b>5b</b> H[Tn – Ch] <sub>3</sub> H	<b>5c</b> H[Tn – Ch] <sub>4</sub> H
0	M <sup>+</sup>	Ar <sub>4</sub> (39)	Ar <sub>6</sub> (100)	Ar <sub>8</sub> (100)
0	M <sup>+</sup> – 1	Ar <sub>4</sub> (12)	Ar <sub>6</sub> (37)	
1	M <sup>+</sup> – (H – Tn)			
1	M <sup>+</sup> – (H – Ch)	Ar <sub>3</sub> (100)	Ar <sub>5</sub> (9)	Ar <sub>7</sub> (10)
2	M <sup>+</sup> – (H[Tn – Ch])	Ar <sub>2</sub> (14) <sup>a)</sup>	Ar <sub>4</sub> (9)	
3	M <sup>+</sup> – (H – Tn – Ch – Tn)		Ar <sub>3</sub> (36)	
3	M <sup>+</sup> – (H – Ch – Tn – Ch)		Ar <sub>3</sub> (40)	Ar <sub>5</sub> (41)
4	M <sup>+</sup> – (H[Tn – Ch] <sub>2</sub> )		Ar <sub>2</sub> (14)	Ar <sub>4</sub> (33) <sup>a)</sup>
5	M <sup>+</sup> – (H – Tn[Ch – Tn] <sub>2</sub> )			Ar <sub>3</sub> (17)
5	M <sup>+</sup> – (H – Ch[Tn – Ch] <sub>2</sub> )			Ar <sub>3</sub> (8)

<sup>a)</sup> Da die Massenzahl des Fragments mit der des M<sup>2+</sup>-Teilchens zusammenfällt, ist dieser Peak wenig aussagekräftig.

Schema 4



Die naheliegende Möglichkeit, daß die bei der Fragmentierung der Polyaromaten **4b** – **e** stattfindenden Cyclisierungen statt zu Kationen (unter Eliminierung von Radikalen) zu Radikalen (unter Eliminierung von Kationen) führen, z. B. gemäß Schema 4, kann nicht ausgeschlossen werden. Hiergegen spricht jedoch, daß bei den erwähnten Tetra- und Polyaromaten höchstens intensitätsschwache Peaks gefunden werden, die auf die kleinen Fragmente (Hetaryl)<sup>+</sup> oder (Dihetaryl)<sup>+</sup> hindeuten (siehe Tab. 2 und 4).

### β) Benzol[b]thiophen-Derivate **5b** und **c**

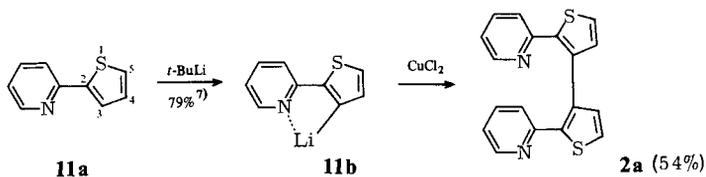
Man findet hier erwartungsgemäß ganz ähnliche Verhältnisse (Tab. 4) wie bei den analogen Thiophen-Derivaten **4b** – **e**.

## D) Synthese der untersuchten Heteropolyaromaten

Die Synthese der Polyaromaten **3b**<sup>15</sup>, **4a** – **e**<sup>1</sup>) sowie **5a** – **c**<sup>1</sup>) haben wir unter Angabe massenspektroskopischer Daten bereits beschrieben<sup>1</sup>). Die Herstellung der Tetraaromaten **2a** – **e** sowie **3a** wird im exp. Teil geschildert.

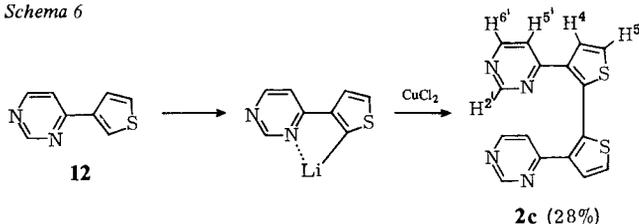
Bei der Synthese von **2a** nach Schema 5 wurde die Beobachtung genutzt, daß 2-(2-Thienyl)pyridin (**11a**)<sup>16,17</sup>) in Ether durch *n*-Butyllithium<sup>11</sup>) und besser noch durch *tert*-Butyllithium<sup>7</sup>) selektiv in der 3-Stellung des Thiophenrestes lithiiert wird. – Analog wurde das Benzo[*b*]thiophen-Derivat **2e** erhalten.

Schema 5



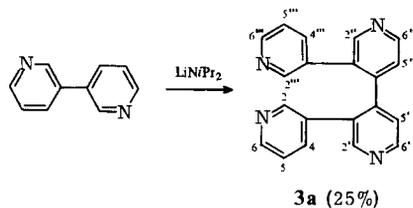
Die Synthese der Tetraaromaten **2b** – **d** ging jeweils von 3-Lithiothiophen aus. Durch Umsetzung mit elektrophilen Heteroaromaten wurden daraus Diaromaten gewonnen, die spezifisch in der 2-Stellung des Thiophenkerns lithiiert und mit CuCl<sub>2</sub> gekuppelt werden konnten (Beispiel: Schema 6).

Schema 6



Das Quaterpyridin **3a** wurde in Analogie zur Synthese des Quaterpyrimidins **3b**<sup>15</sup>) nach Schema 7 erhalten. Die Struktur konnte vor allem aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abgeleitet werden; das gemessene und berechnete Spektrum sind in der Abbildung

Schema 7



gegenübergestellt. Das Auftreten eines starken ( $M^+$  – Hetaryl)-Peaks bestätigt die angenommene Verknüpfung der Pyridinringe.

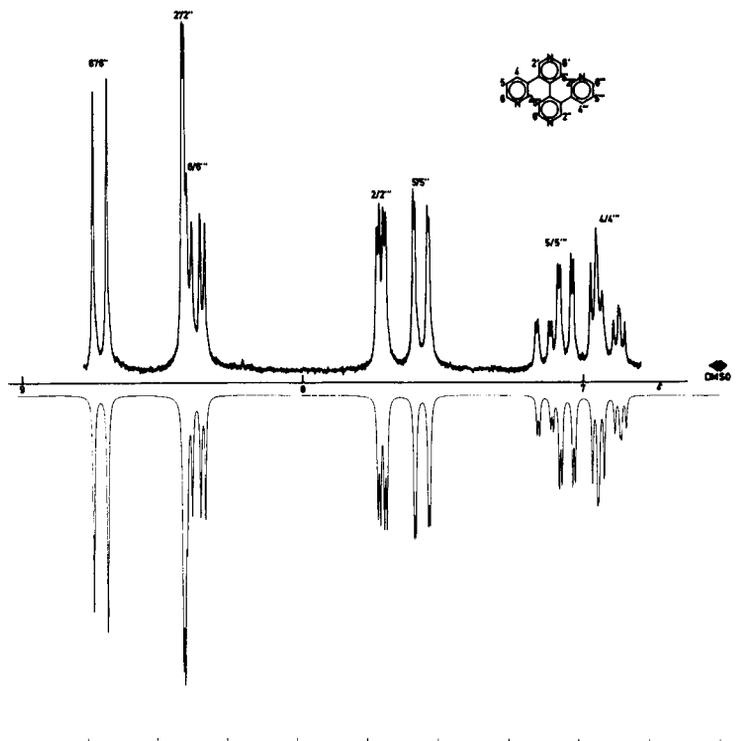


Abbildung. Gemessenes und berechnetes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,3':4',4'':3'',3'''-Quaterpyridin (**3a**) (100 MHz, 0.17 M DMSO-Lösung, innerer Standard DMSO,  $\delta = 2.52$ )

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen oder Lithium-diisopropylamid wurden unter  $N_2$  in trockenen  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*- und *tert*-Butyllithium wurden als ca. 2 M *n*-Hexanlösung eingesetzt. – UV: Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer 551. –  $^1H$ -NMR: Varian HA 100 und FT Bruker WM 300 (innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00$  ppm; sofern nicht anders angegeben). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Abkürzung: LDA = Lithium-diisopropylamid. – Benzin: Siedebereich 60–90°C.

### 1. Synthese von Tetraaromaten durch metallorganische oxidative Kupplung

1.1. 2,2'-Di-2-pyridyl-3,3'-bithiophen<sup>7)</sup> (**2a**): 1.61 g (10.0 mmol) 2-(2-Thienyl)pyridin (**11a**)<sup>18)</sup> in 80 ml Ether wurden innerhalb 5 min bei –70°C mit 10.0 mmol *tert*-Butyllithium versetzt, wobei zu ca. 80% 2-(3-Lithio-2-thienyl)pyridin (**11b**) entsteht<sup>19)</sup>. Die erhaltene Lösung wurde bei  $\approx -60^\circ C$  portionsweise mit 2.69 g (20.0 mmol) wasserfreiem  $CuCl_2$  versetzt. Es wurde noch 1 h bei gleicher Temp. gerührt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und schließlich 4 h unter Rückfluß gekocht. Bei der Hydrolyse mit 25 ml Wasser fiel ein ockerfarbener Niederschlag aus, der sich auch nach Zugabe von 30 ml konz. Ammoniaklösung (zur Lösung von Kupferkomplexen) nicht auflöste. Durch Absaugen konnten so 720 mg Rohprodukt mit Schmp. 165–170°C isoliert werden. Das Filtrat wurde 2mal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat erhielt man beim Abziehen des Lösungsmittels 310 mg Kristalle, in denen **2a** in hohem Maße enthalten war. Umkristallisieren der zusammengefaßten Fraktionen ergab 865 mg (54%) **2a** als gelbe Kristalle mit Schmp. 170.4°C (Cyclohexan). –  $^1H$ -NMR (100 MHz,  $[D_6]Aceton$ ):  $\delta = 6.95 - 7.12$  (m; 6H), 7.48 (dt,  $J = 7.6$  und 1.9 Hz; 2H), 7.60 (d,  $J = 5.1$  Hz; 2H), 8.42 (m; 2H). – MS (70 eV):  $m/e = 322$  (1%), 321 (2), 320 (9,  $M^+$ ), 319 (2), 275 (3), 244 (8), 243 (13), 242 (100), 78 (8), 28 (15).

$C_{18}H_{12}N_2S_2$  (320.8) Ber. C 67.39 H 3.77 N 8.73 Gef. C 67.30 H 3.83 N 8.61

1.2. 3,3'-Di-2-pyridyl-2,2'-bithiophen<sup>7)</sup> (**2b**): 1.61 g (10.0 mmol) 2-(3-Thienyl)pyridin<sup>16)</sup> in 40 ml THF wurden bei 0°C 15 min mit 11.0 mmol *n*BuLi (in 22 ml *n*-Hexan) umgesetzt. Dann wurde analog 1.1. mit 20.0 mmol (3.69 g) wasserfreiem  $CuCl_2$  gekuppelt und aufgearbeitet. Man erhielt 1.80 g rotbraunes Öl, aus dem durch Säulenchromatographie (2.3 × 50 cm,  $Al_2O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ /Benzin 2:1 + 1% Methanol) neben 100 mg (6%) des eingesetzten 2-(3-Thienyl)pyridins 820 mg (51%) farbloses **2b** mit Schmp. 133°C (Cyclohexan) isoliert wurden. –  $^1H$ -NMR (100 MHz,  $[D_6]Aceton$ ):  $\delta = 6.99 - 7.20$  (m; 4H), 7.38–7.66 (m; 6H), 8.31–8.52 (m; 2H). – MS (70 eV):  $m/e = 321$  (1%), 320 (6,  $M^+$ ), 287 (1), 285 (1), 244 (10), 243 (17), 242 (100), 241 (2), 160 (1), 78 (5), 28 (5).

$C_{18}H_{12}N_2S_2$  (320.8) Ber. C 67.39 H 3.77 N 8.73 Gef. C 67.36 H 3.76 N 8.54

1.3. 3,3'-Di-4-pyrimidinyl-2,2'-bithiophen<sup>3)</sup> (**2c**): 0.81 g (5.0 mmol) 4-(3-Thienyl)pyrimidin (**12**)<sup>20)</sup> in 40 ml Ether/THF (1:2) wurden bei –60°C mit 10 mmol frisch vorbereitetem LDA umgesetzt. Nach 15 min wurde der Lithierungsgrad (Deuterolyse eines unabhängig durchgeführten Ansatzes mit  $D_2O$  und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie) zu  $\approx 80\%$  ermittelt. Nach 20 min wurde die hellgelbe Suspension bei –60°C unter  $N_2$ -Druck so zu einer Suspension von 1.60 g (12.0 mmol)  $CuCl_2$  in 60 ml Ether getropft, daß –60°C nicht wesentlich überstiegen wurden. Die Kühlung wurde entfernt, wodurch sich das Reaktionsgemisch innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmte (Farbumschlag von dunkelgrün nach rotbraun). Nach weiteren 60 min wurde zur Zerstörung von Kupferkomplexen mit 20 ml konz. Natriumcyanidlösung versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde 3mal ausgeethert. Dann wurde wie bei 1.1. weitergearbeitet. Säulenchromatographie (2.3 × 50 cm,  $Al_2O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ) des kristallinen Rohprodukts lieferte neben 0.16 g (10%) des eingesetzten **12** 0.45 g (28%) farbloses **2c** mit Schmp. 234–235°C ( $CHCl_3$ /Ether 1:2). – UV ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$

(lg  $\epsilon$ ) = 240 (4.35), 275 nm (4.58). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.99 (d,  $J_{5',6'}$  = 3 Hz; 2H, 5'-H), 7.52 (d,  $J_{4,5}$  = 2.8 Hz; 2H, 4-H), 7.70 (d,  $J_{5,4}$  = 2.8 Hz; 2H, 5-H), 8.44 (d,  $J_{6',5'}$  = 3 Hz; 2H, 6'-H), 9.05 (s; 2H, 2'-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 323 (4%), 322 (18,  $\text{M}^+$ ), 244 (68), 243 (100), 216 (12), 215 (7), 172 (19), 140 (14), 84 (12), 52 (15), 45 (14).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$  (322.4) Ber. C 59.60 H 3.12 N 17.37 Gef. C 59.22 H 2.95 N 16.90

1.4. 3,3'-Di-2-chinoxaliny-2,2'-bithiophen<sup>8)</sup> (**2d**): 4.24 g (20.0 mmol) 2-(3-Thienyl)chinoxalin<sup>13)</sup> in 100 ml Ether wurden durch Zutropfen zu 20 mmol frisch bereitetem LDA in 100 ml Ether bei  $-50^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min lithiiert (durch Deuteriolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  eines unabhängig durchgeführten Ansatzes wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch  $> 90\%$  Lithierung in der 2-Thienyl-Position [ $\delta$  = 8.05] festgestellt). Zur gelben Reaktionslösung wurden 8.1 g (60.0 mmol) wasserfreies  $\text{CuCl}_2$  zugegeben, wobei die Färbung nach grünschwarz umschlug. Anschließend wurde 14 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührt. Hydrolyse mit Ethanol/Wasser (1:2), Zugabe von 50 ml konz. Ammoniak, Abtrennen und Neutralwaschen der organischen Phase mit Wasser ergab nach Einengen ein braunes Öl. Durch Säulenchromatographie (3  $\times$  100 cm,  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Essigester 10:1) erhielt man neben 0.58 g (14%) des eingesetzten 2-(3-Thienyl)chinoxalins 2.03 g (48%) **2d** in gelben Kristallen mit Schmp.  $165^\circ\text{C}$  (Ethanol). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 (4.6), 269 (4.5), 341 nm (4.2). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.41–7.71 (m; 10H), 7.80–8.01 (dd,  $J$  = 4.5 und 1 Hz; 2H), 8.60 (s; 2H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 423 (21%), 422 (64,  $\text{M}^+$ ), 390 (21), 389 (35), 294 (20), 293 (100), 76 (11).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$  (422.5) Ber. C 68.22 H 3.34 N 13.26

Gef. C 68.30, 68.52 H 3.33, 3.27 N 13.27, 13.34

1.5. 2,2'-Di-2-chinolinyl-3,3'-bibenzo[b]thiophen<sup>9)</sup> (**2e**): 2.61 g (10.0 mmol) 2-(2-Chinolinyl)benzo[b]thiophen<sup>21)</sup> in 100 ml THF wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 10.0 mmol  $n\text{BuLi}$  in 20 ml THF versetzt, was zu einer tiefvioletten Lösung führte. Nach 0.5 h Rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  wurden 2.76 g (20.0 mmol) wasserfreies  $\text{CuCl}_2$  zugegeben, und die Kühlung wurde entfernt. Die entstandene klare Lösung wurde langsam auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 h unter Rückfluß gehalten. Nach der Hydrolyse mit Wasser bei  $10^\circ\text{C}$  wurde der hauptsächlich aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  bestehende Niederschlag abfiltriert und die getrocknete Etherphase eingengt, wobei gelbe Kristalle vom Schmp.  $257\text{--}260^\circ\text{C}$  ausfielen. Mehrmaliges Ausfrieren der Substanz aus der etherischen Lösung und einmaliges Umkristallisieren ergab 0.67 g (26%) farblose Kristalle mit Schmp.  $283^\circ\text{C}$  ( $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.12–7.48 (m; 10H), 7.53–7.78 (m; 6H), 8.01 (d,  $J$  = 8.7 Hz; 2H), 8.10 (d,  $J$  = 8.7 Hz; 2H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 521 (10%), 520 (23,  $\text{M}^+$ ), 394 (9), 393 (30), 392 (100), 391 (9), 390 (9), 128 (5), 87 (6), 85 (33).

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$  (520.7) Ber. C 78.42 H 3.87 N 5.38 Gef. C 78.07 H 3.68 N 5.17

2. 3,3':4',4'':3'',3'''-Quaterpyridin<sup>10)</sup> (**3a**): Eine frisch bereitete Lösung von 20.0 mmol LDA in 40 ml Ether/ $n$ -Hexan (3:1) wurde mit 3.5 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (20.0 mmol) versetzt und unter Rühren langsam zu einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.65 g (10.0 mmol) 3,3'-Bipyridin in 150 ml Ether getropft. Nach 1 h Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf Raumtemp. färbte sich die anfangs leuchtend rote Lösung braun. Die bei der Hydrolyse mit Wasser erhaltene gelbe etherische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die Lösung des Rückstands in 50 ml Aceton wurde mit acetonischer Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, und säulenchromatographisch (2.3  $\times$  50 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol/Ethanol 95:5) aufgetrennt. Dabei wurden neben Spuren einer nicht identifizierten Substanz (1. Fraktion) und 18% Ausgangsverbindung als 3. Fraktion 380 mg (25%) **3a** als farblose Kristalle mit Schmp.  $153\text{--}154^\circ\text{C}$  (Benzin) erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz, DMSO, innerer Standard DMSO,  $\delta$  = 2.52):  $\delta$  = 6.92 (ddd,  $J_{4,5} = J_{4''',5''} = 7.89$ ,  $J_{4,2} = J_{4'',2''} = 2.41$ ,  $J_{4,6} = J_{4''',6''} = 1.66$  Hz; 2H, 4-H, 4'''-H), 7.09 (ddd,  $J_{5,4} = J_{5''',4''} = 7.89$ ,  $J_{5,6} = J_{5''',6''} = 4.91$ ,  $J_{5,2} = J_{5''',2''} = 0.87$  Hz; 2H, 5-H, 5'''-H), 7.58 (dd,  $J_{5',6'} = J_{5'',6''} = 5.05$ ,  $J_{5',2'} = J_{5'',2''} = 0.65$  Hz;

2H, 5'-H, 5''-H), 7.72 (dd,  $J_{2,4} = J_{2'',4''} = 2.41$ ,  $J_{2,5} = J_{2'',5''} = 0.87$  Hz; 2H, 2-H, 2'''-H), 8.38 (dd,  $J_{6,5} = J_{6'',5''} = 4.91$ ,  $J_{6,4} = J_{6'',4''} = 1.66$  Hz; 2H, 6-H, 6'''-H), 8.42 (d,  $J_{2',5'} = J_{2''',5'''} = 0.65$  Hz; 2H, 2'-H, 2''-H), 8.72 (d,  $J_{6',5'} = J_{6'',5''} = 5.05$  Hz; 2H, 6'-H, 6''-H) (vgl. Abb. im theoretischen Teil). – MS (70 eV):  $m/e = 311$  (20%), 310 (87,  $M^+$ ), 309 (100), 282 (27), 233 (17), 232 (87), 106 (20), 105 (30), 92 (20), 79 (32), 78 (20), 51 (23), 44 (20), 39 (27).

$C_{20}H_{14}N_4$  (310.4) Ber. C 77.40 H 4.55 N 18.05 Gef. C 76.68 H 4.40 N 18.16

- 1) XXVI. Mitteil.: *Th. Kauffmann* und *R. Otter*, Chem. Ber. **115**, 1825 (1982).
- 2) *H.-J. Streitberger*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1971.
- 3) *B. Greving*, Dissertation, Univ. Münster 1976.
- 4) *F. R. Sapi*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.
- 5) *Th. Kauffmann* und *H. Lexy*, Chem. Ber. **114**, 3674 (1981).
- 6) *Th. Kauffmann* und *A. Mitschker*, Tetrahedron Lett. **1977**, 393.
- 7) *A. Mitschker*, Dissertation, Univ. Münster 1975.
- 8) *R. Otter*, Dissertation, Univ. Münster 1978.
- 9) *E. Wienhöfer*, Dissertation, Univ. Münster 1974.
- 10) *J. König*, Dissertation, Univ. Münster 1977.
- 11) Vgl. z. B. *Th. Kauffmann* und *A. Mitschker*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4039.
- 12) *R. A. W. Johnstone* und *S. D. Ward*, J. Chem. Soc. C **1968**, 2540; zum Thema „ortho-Effekt“ in der Massenspektroskopie siehe *H. Schwarz*, Top. Curr. Chem. **73**, 231 (1978). Die auf S. 257–259 dieser Übersicht zitierten Fragmentierungen sind den von uns beobachteten verwandt.
- 13) *Th. Kauffmann*, *M. Ghanem* und *R. Otter*, Chem. Ber. **115**, 459 (1982).
- 14) 14a) Eine Röntgenstrukturanalyse konnte noch nicht angefertigt werden, da sich keine geeigneten Kristalle erhalten ließen. – 14b) Die Ringschlußreaktionen wurden abgesehen von Schema 1 stets als radikalischer Angriff auf den übernächsten Kern formuliert. Wo dieser übernächste Kern wie beim Ringschluß **10c** einem elektrophilen Angriff leicht zugänglich ist, könnte die Ringschlußreaktion auch – analog Schema 1 – durch elektrophilen Angriff erfolgen. Während bei dem in **10c** formulierten radikalischen Ringschluß in der Folge das Radikal  $\cdot R$  eliminiert wird, würde einem entsprechenden elektrophilen Ringschluß die Eliminierung des Radikals  $\cdot R'$  folgen.
- 15) *Th. Kauffmann*, *B. Greving*, *R. Kriegesmann*, *A. Mitschker* und *A. Woltermann*, Chem. Ber. **111**, 1330 (1978).
- 16) *H. Wynberg*, *T. J. van Bergen* und *R. M. Kellog*, J. Org. Chem. **34**, 3175 (1969).
- 17) *Th. Kauffmann*, *E. Wienhöfer* und *A. Woltermann*, Angew. Chem. **83**, 796 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 741 (1971).
- 18) *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).
- 19) Über Lithierungen von **11a** unter verschiedenen Bedingungen und die Bestimmung des Lithierungsgrades wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden: *Th. Kauffmann* und *A. Mitschker*, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 20) *S. Gronowitz* und *J. Böler*, Ark. Kemi **28**, 587 (1968).
- 21) *H. Gilman* und *R. D. Gorsich*, J. Org. Chem. **22**, 687 (1957).

[142/82]