

Heterocyclopolyaromaten, XIII¹⁾**Synthese von Heterocyclotetraaromaten mit Chinoxalin, Thiophen und Benzo[b]thiophen als aromatischen Ringgliedern**Thomas Kauffmann* und Rolf Otter²⁾Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. Juni 1982

Ausgehend von lithiierten Di-, Tri- und Tetraaromaten wurden durch zwei- oder einfache nucleophile aromatische Substitution fünf Heterocyclotetraaromaten (**4**, **6**, **12c**, **13c**, **14e**) synthetisiert, die zwei oder drei verschiedene aromatische Ringglieder enthalten. In einem Fall wurde die Ausbeute an Cyclotetraaromat durch CuF_2 -Zusatz zum Reaktionsgemisch drastisch gesteigert, in anderen Fällen war der CuF_2 -Zusatz für die Bildung des Cyclotetraaromaten unerlässlich. Zwei als Nebenprodukte erhaltene Phenazin-Derivate (**13d**, **14e**) wurden unabhängig durch oxidative Cyclisierung dilithierter Triaromaten synthetisiert.

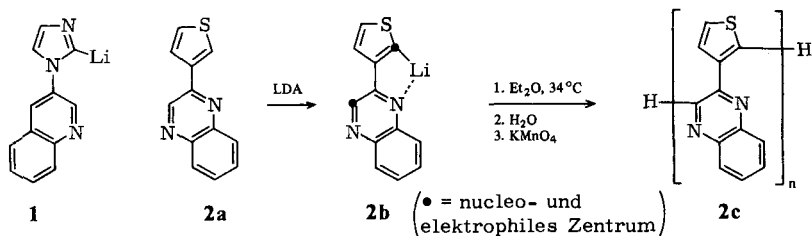
Heterocyclopolyaromatics, XIII¹⁾**Synthesis of Heterocyclotetraaromatics with Quinoxaline, Thiophene, and Benzo[b]thiophene as Aromatic Ring Members**

Starting from lithiated di-, tri-, and tetraaromatics five heterocycloaromatics (**4**, **6**, **12c**, **13c**, **14e**), having two or three different aromatic ring members, were synthesized by twofold or single nucleophilic aromatic substitution. In one case the yield of the heterocyclotetraaromatic was improved drastically by addition of CuF_2 . In other cases addition of CuF_2 was "conditio sine qua non" for the formation of the cyclotetraaromatic. Two phenazine derivatives (**13d**, **14e**), obtained as byproducts, were prepared independently by oxidative cyclisation of dilithiated triaromatics.

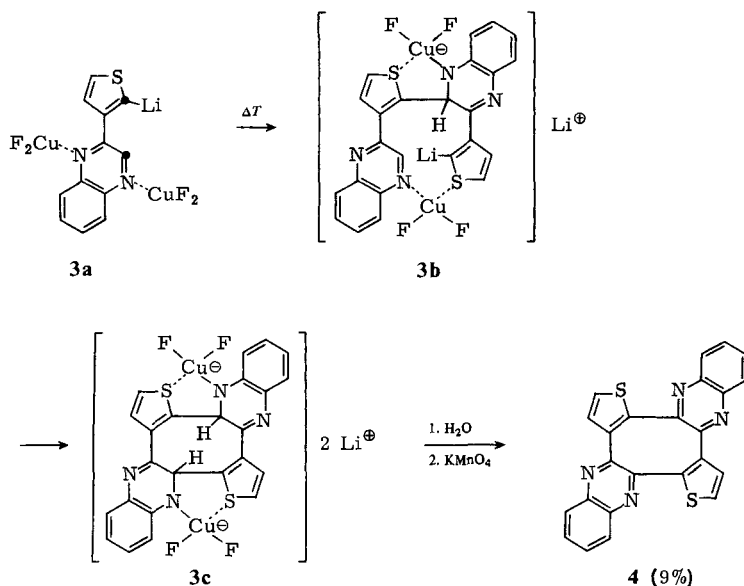
Von den in unserem Laboratorium synthetisierten Heterocyclopolyaromaten³⁾ enthalten fünf Vertreter als aromatische Ringglieder das Chinoxalin-System. Über die Synthese dieser Verbindungen⁴⁾ wird hier ausführlich berichtet.

A) Synthese von 4 und 6 aus Diaromaten

Anders als das lithiierte Imidazolderivat **1**¹⁾ reagiert die Lithiumverbindung **2b**, die aus 2-(3-Thienyl)chinoxalin⁵⁾ (**2a**) durch Einwirkung von Lithium-diisopropylamid (LDA) praktisch quantitativ entsteht, beim Erwärmen in Ether oder THF statt zu einem Cyclotetraaromaten zu den gelben offenkettigen Oligomeren **2c** ($n = 2-6$: Ausbeuten 10, 12, 13, 9, 5%), die durch Säulenchromatographie getrennt und rein dargestellt werden konnten^{6,7)}

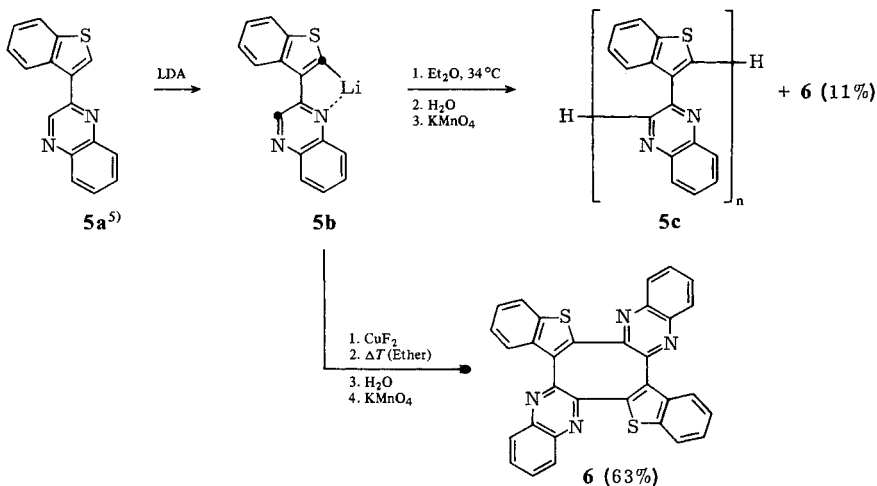


Die gewünschte Cyclisierung zum *Cyclotetraaromaten* **4** (Ausbeute 9%) trat erst ein, als die Ether-Lösung von **2b** mit 2 Äquivalenten CuF_2 versetzt wurde. Der Effekt des CuF_2 kann damit erklärt werden, daß die N-Atome des Chinoxalin-Systems gemäß **3a** komplexiert werden, was die Fixierung der „falschen“ Konformation von **2b** aufheben und gleichzeitig die Elektrophilie der CN-Doppelbindung erhöhen sollte. Außerdem könnte sich vorteilhaft auswirken, daß durch Komplexierung nach **3b** die für die Cyclisierung günstige *cisoid*e Stellung der terminalen Ringe fixiert und durch Komplexierung nach **3c** das Cyclisierungsprodukt stabilisiert wird.

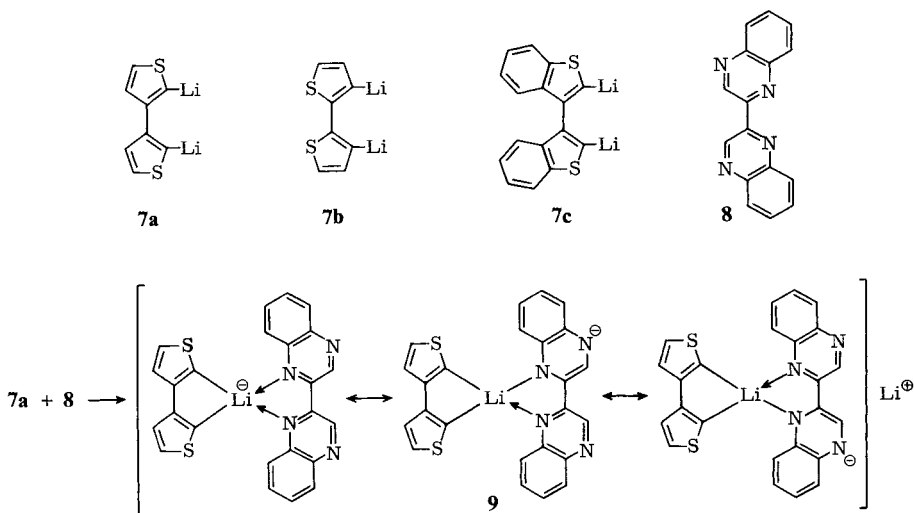


Die zu **2b** benzohomologe Verbindung **5b** cyclisiert beim Erwärmen in Ether auch ohne CuF_2 -Zusatz. Offenkettige Oligomere, Verbindungen des Typs **5c**, sind aber auch hier die Hauptprodukte. Zugabe von 2 Äquivalenten wasserfreiem CuF_2 oder NiF_2 ^{2,3} erhöhte die Ausbeute an *Cyclotetraaromat* **6** von 11 auf 63 bzw. 26%.

63% ist die Rekordausbeute bei den bisherigen Heterocyclopolyaromaten-Synthesen. Es ist bezeichnend, daß sie und auch die zweitbeste Ausbeute¹⁾ (56%) durch $\text{Ar}_{\text{Nu}}-\text{Ar}_{\text{E}}$ -Verknüpfung erzielt wurden, d. h. durch eine Verknüpfungsart, die sich bei der Synthese offenkettiger Systeme als besonders günstig erwies³⁾.

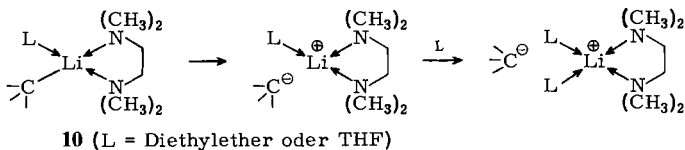


Die Verbindungen **4** und **6** sind blaßgelbe, kristalline Substanzen mit Schmp. 372–374 bzw. 419–420°C.



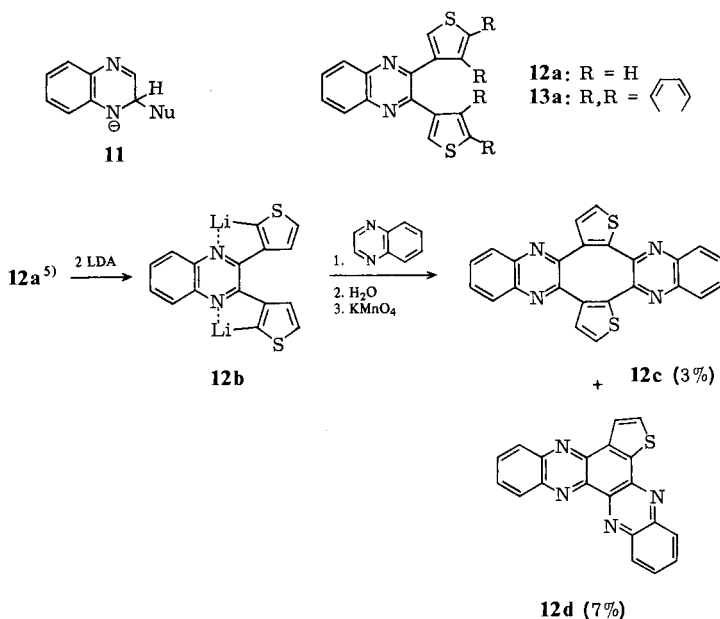
Die Umsetzung der dilithiierten nucleophilen Diaromaten **7a–c** mit dem elektrophilen Diaromaten **8** erschien zunächst als Methode zur Synthese von Heterocyclotetraaromaten besonders aussichtsreich. Aber alle Versuche schlugen fehl. Da von uns mehrfach beobachtet wurde, daß Organolithiumverbindungen durch elektrophile, als gute Komplexbildner bekannte Diaromaten, z. B. 2,2'-, 3,3'-Bipyridin, 5,5'-Bipyrimidin und **8**, drastisch desaktiviert werden^{3,8)}, sehen wir die Ursache der Mißerfolge in der Desaktivierung der Dilithiumverbindungen **7a–c** durch Komplexbildung, z. B. gemäß $7a + 8 \rightarrow 9$.

Die besondere Stabilität von Komplexen wie **9** dürfte dadurch bedingt sein, daß die negative Ladung des zentralen Lithium-Atoms, die dort infolge Ausbildung der beiden Bindungen zum nucleophilen Diaromaten auftritt, durch den elektrophilen Komplexpartner delocalisiert wird, wie es bei der Formulierung von **9** verdeutlicht ist. Das 2,2'-Bichinoxalin wirkt somit bei dieser Komplexierung außer als Elektronendonator auch als Elektronenakzeptor. Hierdurch wird verhindert, daß wie bei Komplexen des Tetramethylethyldiamins (TMEDA) mit Organolithiumverbindungen am Lithium eine relativ hohe Elektronendichte auftritt, die, wie bei **10** formuliert, zur Abstoßung eines Carbanions (Bildung eines Kontakt- oder solvensgetrennten Ionenpaares) und damit zur Induzierung hoher carbanionischer Aktivität führt.

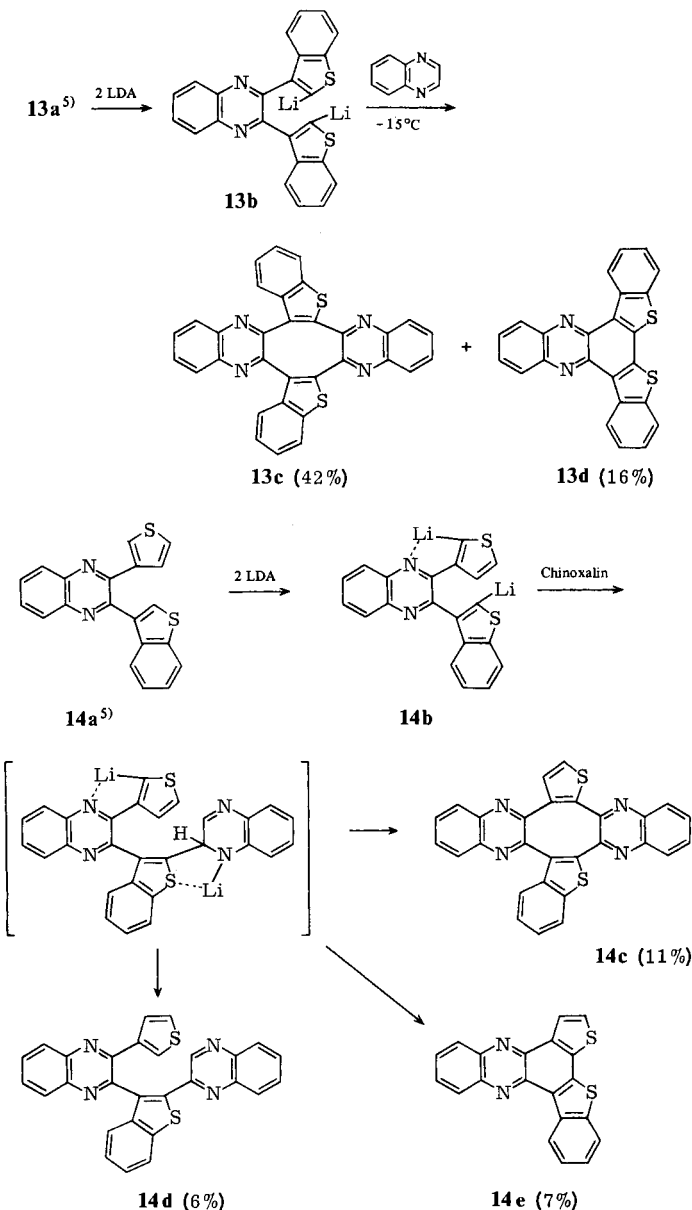


B) Synthese von **12c**, **13c** und **14c** aus Triaromaten

Das Chinoxalin-System, das schon wegen der beiden benachbarten elektrophilen Zentren als günstige Baugruppe für Cyclotetraaromaten-Synthesen erscheinen muß, ist bei Cyclotetraaromaten-Synthesen für den kritischen Cyclisierungsschritt besonders vorteilhaft. Wird nämlich eines der beiden elektrophilen Zentren unter Bildung eines Addukts **11** angegriffen, so steigt die Elektrophilie des zweiten Zentrums an, da aus der „aromatischen“ CN-Doppelbindung eine „normale“ CN-Doppelbindung wird.



Es bedarf daher besonderer Maßnahmen (Vorlegen des Chinoxalins, langsame Zugabe des Nucleophils⁵⁾), wenn man statt der doppelten eine einfache nucleophile Addition am Chinoxalin-System erreichen will. Dennoch führte die Umsetzung des aus **12a** erhaltenen dilithiierten Triaromaten **12b** mit Chinoxalin nur in 3proz. Ausbeute zum *Cyclotetraaromaten* **12c** (blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 368 °C). In einer interessanten Nebenreaktion (siehe Abschnitt C) entstand das Phenazin-Derivat **12d**.



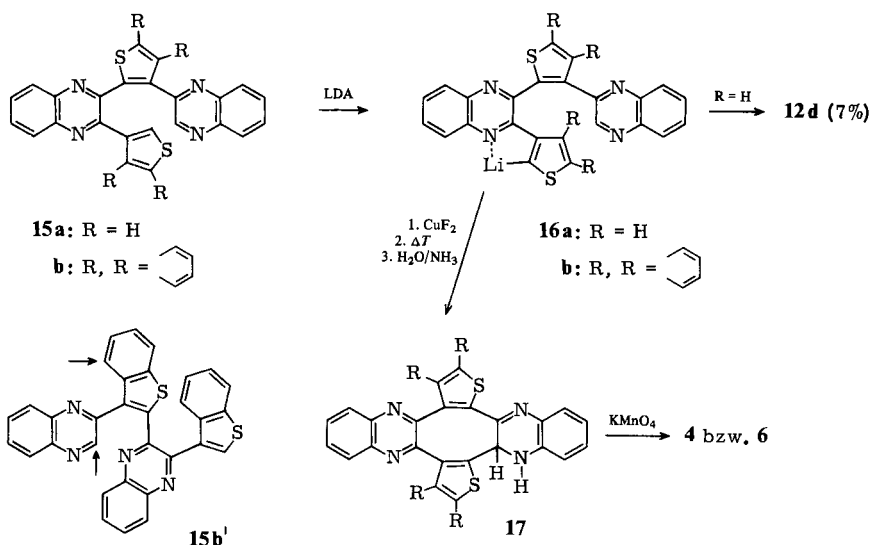
Eine weit vorteilhaftere Ausgangskomponente ist die aus **13a** analog synthetisierte Dilithiumverbindung **13b**, bei der eine chelatisierte Konformation analog **12b** nicht möglich ist. Die Reaktionstemperatur beeinflusst das Produktverhältnis deutlich: Während bei -15°C der *Cyclotetraaromat* **13c** und das Phenazin **13d** zu 42 bzw. 16% entstehen, führt die Umsetzung bei $+20^{\circ}\text{C}$ zu einer Ausbeute von 18% **13c** und 69% **13d**.

Der Cyclotetraaromat **13c** neigt wie alle in der vorliegenden Arbeit erwähnten Cyclotetraaromaten zum Einschluß von Lösungsmitteln. Diese können durch Erhitzen auf ca. 250°C im Hochvakuum entfernt werden. Aus Chloroform/Ethanol umkristallisiertes **13c** enthält laut Röntgenstrukturanalyse⁹⁾, die die erwartete Doppelwannestruktur bestätigt, $1/2$ Moläquivalent Ethanol.

Durch Umsetzen des dilithiierten Triaromaten **14b** mit Chinoxalin entstand der *Heterocyclotetraaromat* **14c**, der erste Vertreter dieser Stoffklasse mit drei verschiedenen aromatischen Ringgliedern. Das Nebenprodukt **14d** erlaubt den Schluß, daß zunächst der Benzothienyl-Rest mit dem Chinoxalin verknüpft wird. Dies entspricht der Erwartung, denn beim Thienyl-Rest von **14a** ist eine die Nucleophilie senkende Chelat-Fixierung (gemäß **14b**) an ein N-Atom des Chinoxalin-Systems aus sterischen Gründen wahrscheinlicher als beim Benzothienyl-Rest.

C) Synthese von **4** und **6** durch Cyclisierung von Tetraaromaten

Die leicht zugänglichen alternierenden Tetraaromaten **15a** bzw. **15b**⁶⁾ wurden bei -50°C in THF mit der äquimolaren Menge LDA lithiiert, mit der doppelmolaren Menge CuF_2 versetzt und 20 h bei -20°C gehalten. Nach Hydrolyse und Oxidation konnten die im Abschnitt A erwähnten Cyclotetraaromaten **4** und **6** in 5 bzw. 7proz. Ausbeute (Rückgewinnung des Edukts: 10 bzw. 56%) isoliert werden. Analoge Versuche ohne CuF_2 -Zusatz aber unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (8 h bei 30°C) führten nicht zu **4** oder **6**, aber – ausgehend von **15a** – zum Phenazin **12d** (7%).



Die Synthese der Cyclotetraaromaten **4** und **6** aus offenkettigen Tetraaromaten ist somit ausbeutemäßig deutlich ungünstiger als die unter A beschriebene Synthese aus Diaromaten. Dies widerspricht der Erwartung, da ausgehend von **15a** und **15b** nur eine C – C-Bindung zu knüpfen ist. Als Gründe für die schlechten Ausbeuten lassen sich anführen:

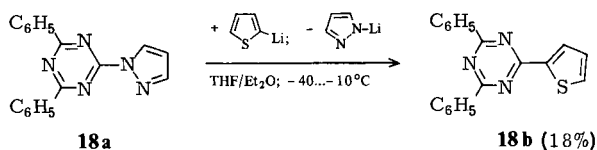
α) Tetraaromaten wie **15a** und **15b** sind mehrbasische Säuren. Möglicherweise hat daher eine regiospezifische Lithiierung zu **16a** bzw. **16b** nicht stattgefunden. (Lithiierungsort und -grad konnten nach Deuterolyse $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht ermittelt werden.) Am Beispiel von **15b** sind im Formelbild **15b'** Stellen aufgezeigt, an denen eine Lithiierung ebenfalls unter Chelatbildung stattfinden könnte.

β) Durch die in **16a** und **16b** formulierte Chelatbrücke ist eine für die Cyclisierung ungünstige Konformation stabilisiert.

γ) Bei den von den Tetraaromaten **15a** und **15b** ausgehenden Synthesen führt die Cyclisierung jeweils zu einem Dihydroderivat des Cyclotetraaromaten **4** bzw. **6**. Bei den im Abschnitt A geschilderten Synthesen entsteht dagegen jeweils ein Tetrahydroderivat. Letztere sind Kalottenmodellen (Stuart-Briegleb) zufolge spannungsärmer.

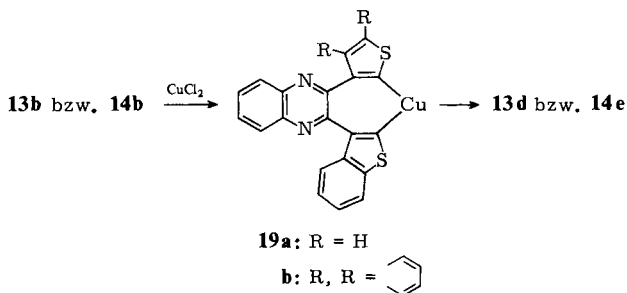
δ) Ausbeutesenkend wirkte auch die zum Phenazin **12d** führende ungewöhnliche intramolekulare nucleophile Substitution an **16a**, bei der ein 3-Thienyl- gegen einen 2-Chinoxalinylnyl-Rest ausgetauscht wird.

Ein analoger Kern-Kern-Austausch wurde von uns nur noch in einem weiteren Fall beobachtet: Das im Abschnitt B erwähnte Nebenprodukt **14e** muß auf diese Weise entstanden sein. Daß entsprechende Reaktionen intermolekular möglich sind, zeigt der 1-Pyrazolyl-/2-Thienyl-Austausch³⁾ **18a** → **18b**. – Diesen Substitutionen, die nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus erfolgen dürften, ist gemeinsam, daß sie an einem stark elektrophilen Kern stattfinden.



D) Unabhängige Synthese der Phenazin-Derivate **13d** und **14e**

Zur Struktursicherung bot es sich an, die als Nebenprodukte erhaltenen Phenazine **13d** und **14e** durch oxidative Kupplung der dilithiierten Triaromaten **13b** und **14b** mit



überschüssigem CuCl_2 zu synthetisieren. Bei diesen Umsetzungen entstanden – sehr wahrscheinlich über die Metallacyclen **19a** bzw. **19b** – die erwarteten Produkte in 49- bzw. 31proz. Ausbeute.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, und Frau Dr. G. Sawitzki.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung ($\approx 2\text{M}$) eingesetzt. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 298. – UV: Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer 551, Unicam S. P. 800 (Leitz). – $^1\text{H-NMR}$: Varian HA 100 und FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Abkürzung: LDA = Lithium-diisopropylamid.

1. Synthese von Heterocyclotetraaromaten

1.1. *Bis*[2',3'-3,4:2'',3''-7,8]cycloocta[1,2-b:5,6-b']dichinoxalin (**4**): 2.12 g (10.0 mmol) 2-(3-Thienyl)chinoxalin⁵⁾ (**2a**) in 100 ml Ether wurden durch Zutropfen zu 10.0 mmol LDA in 100 ml Ether bei -50°C innerhalb von 30 min lithiiert. (Eine bei gleichem Ansatz durchgeführte Deuterolyse mit D_2O ergab für dieses Verfahren einen Lithiierungsgrad von mehr als 90% in der 2-Thienyl-Position [$\delta = 8.05$].) Zur roten Lösung wurden unter Braunfärbung bei -50°C 2.02 g (20.0 mmol) wasserfreies CuF_2 gegeben. Nach 20 h Rühren bei -20°C , Hydrolyse mit 100 ml Wasser und Zugabe von 30 ml konz. Ammoniak (zur Zerstörung von Kupferkomplexen) wurde die organische Phase abgetrennt und mit KMnO_4 in Aceton versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Man zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhielt durch Säulenchromatographie (2×80 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 5:1) neben 120 mg (5.7%) Ausgangsverbindung **2a** nach Kristallisieren aus Chloroform/Ethanol (2:1) und Entfernen der Lösungsmittelreste bei $150^\circ\text{C}/0.001$ Torr 180 mg (8.7%) **4** in blaßgelben Kristallen mit Schmp. $372-374^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36$ (d, $J = 2.6$ Hz; 2H), 7.62 (d, $J = 2.6$ Hz; 2H), 7.68–7.83 (m; 8H). – MS (70 eV): $m/e = 422$ (30%), 421 (44), 420 (100, M^+), 419 (32), 384 (14), 210 (19), 85 (19), 83 (32).

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$ (420.5) Ber. C 68.55 H 2.88 N 13.32 Gef. C 68.10 H 3.03 N 13.21

1.2. *Bis*[1]benzothienol[2',3'-3,4:2'',3''-7,8]cycloocta[1,2-b:5,6-b']dichinoxalin (**6**): 1.31 g (5.0 mmol) 2-(3-Benzo[*b*]thienyl)chinoxalin⁵⁾ (**5a**) wurden analog 1.1. bei -50°C in ≈ 50 ml Ether lithiiert (Lithiierungsgrad $>90\%$ in der Benzo[*b*]thien-2-yl-Position [$\delta = 8.10$]). Zu der roten Lösung wurden bei -50°C 1.01 g (10.0 mmol) wasserfreies CuF_2 gegeben. Dann wurde einschließlich der Säulenchromatographie wie bei 1.1. weitergearbeitet. Man erhielt neben 11% unveränderter Ausgangsverbindung **5a** nach Umkristallisieren des Rohprodukts aus Chloroform/Ethanol (2:1) und Trocknen bei $180^\circ\text{C}/0.001$ Torr 820 mg (63%) **6** als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. $419-420^\circ\text{C}$. Bei Anwendung von nur 1 Moläquivalent CuF_2 betrug die Ausb. an **6** nur 21%. – UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 253 (4.81), 294 (4.46), 342 (4.28), 380 nm (4.13). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34-7.49$ (m; 4H), 7.62–7.93 (m; 8H), 8.06–8.23 (m; 4H). – MS

(70 eV): $m/e = 522$ (19%), 521 (44), 520 (100, M^+), 519 (22), 488 (12), 487 (13), 392 (20), 260 (15), 197 (15), 78 (43).

$C_{32}H_{16}N_4S_2$ (520.6) Ber. C 73.82 H 3.10 N 10.76 Gef. C 73.83 H 3.08 N 10.50

1.3. *Bisthieno*[2',3'-3,4:3'',2''-7,8]*cycloocta*[1,2-b:5,6-b']*dichinoxalin* (**12c**) und *Chinoxalino*-[2,3-*a*]*thieno*[2,3-*c*]*phenazin* (**12d**): 1.47 g (5.0 mmol) 2,3-Di(3-thienyl)chinoxalin⁵⁾ (**12a**) wurden analog 1.1. mit 10.0 mmol LDA in 50 ml THF bei -40°C dilithiiert. Die weiterhin auf -40°C gekühlte Lösung wurde dann synchron mit einer Lösung von 0.65 g (5.0 mmol) Chinoxalin in 50 ml THF bei 20°C zum gleichen Volumen THF getropft, wobei das Reaktionsgemisch stark gerührt wurde. Nach 6 h setzte man der braunen Lösung 20 ml Wasser zu, trennte die organische Phase ab, schüttelte die wäßrige zweimal mit je 30 ml Chloroform aus und versetzte die vereinigten organischen Phasen mit KMnO_4 , bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach Einengen wurde der erhaltene feste Rückstand mit Chloroform extrahiert und säulenchromatographiert (3×80 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 40:1).

1. Fraktion: 250 mg (17%) Ausgangsverbindung **12a**.

2. Fraktion: 119 mg (7.1%) **12d** in orangegelben Kristallen mit Schmp. 327°C nach Kristallisation aus Ethanol und Sublimation bei $250^\circ\text{C}/0.005$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80 - 7.99$ (m; 5H), 8.30 – 8.44 (m; 3H), 8.55 – 8.69 (m; 2H). – MS (70 eV): $m/e = 340$ (22%), 339 (47), 338 (100, M^+), 337 (36), 236 (14), 170 (13), 169 (36), 102 (22).

$C_{20}H_{10}N_4S$ (338.4) Ber. C 70.99 H 2.98 N 16.56

Gef. C 70.70, 70.83 H 2.98, 2.97 N 16.43, 16.52

3. Fraktion: 65 mg (3.1%) **12c** in blaßgelben Kristallen mit Schmp. 368°C nach Kristallisation aus Chloroform/Essigester und Sublimation bei $280^\circ\text{C}/0.001$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (d, $J = 2.6$ Hz; 2H), 7.62 (d, $J = 2.6$ Hz; 2H), 7.66 – 7.82 (m; 4H), 8.02 – 8.16 (m; 4H). – MS (70 eV): $m/e = 422$ (15%), 421 (36), 420 (100, M^+), 419 (26), 388 (15), 376 (10), 375 (10), 210 (15).

$C_{24}H_{12}N_4S_2$ (420.5) Ber. C 68.55 H 2.88 N 13.32 Gef. C 68.13 H 2.89 N 13.17

1.4. *Bis*[*l*]benzothieno[2',3'-3,4:3'',2''-7,8]*cycloocta*[1,2-b:5,6-b']*dichinoxalin* (**13c**) und *Bis*[*l*]benzothieno[3,2-*a*:2',3'-*c*]*phenazin* (**13d**): 3.94 g (10.0 mmol) 2,3-Di(3-benzo[*b*]thienyl)chinoxalin⁵⁾ (**13a**) wurden analog 1.3. in 100 ml THF bei -40°C dilithiiert. (Eine unabhängig durchgeführte Deuterolyse und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Auswertung [$\delta = 7.3$] ergab im Rahmen der Meßgenauigkeit [$\pm 5\%$] eine quantitative Dilithiierung zu **13b**.) In drei Reaktionsansätzen wurden jeweils 0.79 g (2.0 mmol) **13a** wie oben angegeben lithiiert. Diese Lösungen (-40°C) wurden wie unter 1.3. beschrieben synchron mit je 260 mg (2.0 mmol) Chinoxalin in 50 ml THF zu weiteren 50 ml THF getropft. Die Menge des zur Lithiierung verwendeten LDA, die Temp. des vorgelegten THF sowie die Reaktionszeiten sind der Tabelle zu entnehmen. Nach der Umsetzung wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert und die organische Phase mit KMnO_4 in Aceton oxidiert. Das Gemisch wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und mit Benzol extrahiert. Aus der Extraktionslösung kristallisierte das Phenazin **13d** (siehe 2.1.) aus. Umkristallisieren aus Benzol ergab Kristalle mit Schmp. 333°C . Die restliche Lösung wurde eingeeengt und an einer Säule (5×60 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 40:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthielt restliches **13d**, dann folgte die Ausgangsverbindung **13a**. Aus der 3. Fraktion konnte **13c** nach Kristallisation aus Benzol/Ethanol (3:1) und Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol (2:1) in farblosen Kristallen mit Schmp. $424 - 427^\circ\text{C}$ erhalten werden. **13c** neigt zu Einschlüssen von Lösungsmitteln, die durch Erhitzen auf 250°C (6 h; 0.001 Torr) entfernt werden konnten. Die bei den drei Reaktionsansätzen erzielten Ausbeuten sind in der Tabelle angegeben.

Tab. Reaktion des dilithiierten Triaromaten **13b** mit Chinoxalin

Variante	Moläquivalente LDA	Reaktionszeit [h]	Temp. [°C]	Ausbeute in mg (%) an		
				13c	13d	Ausgangssubstanz 13a
A	3	28	-15	440 (42)	131 (16)	90 (12)
B	2	6	-10	178 (17)	211 (27)	352 (45)
C	2	6	+20	190 (18)	540 (69)	<37 (<5)

13c: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30-7.50$ (m; 4H), 7.60–7.95 (m; 8H), 8.05–8.28 (m; 4H). – MS (70 eV): $m/e = 522$ (17%), 521 (38), 520 (100, M^+), 519 (21), 488 (15), 487 (15), 392 (14), 260 (15).

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$ (520.6) Ber. C 73.82 H 3.10 N 10.76 Gef. C 73.87 H 3.21 N 10.66

1.5. [1]Benzothieno[2',3'-3,4]thieno[3'',2''-7,8]cycloocta[1,2-b:5,6-b']dichinoxalin (**14c**), 2-[2-(2-Chinoxaliny)-3-benzo[b]thienyl]-3-(3-thienyl)chinoxalin (**14d**) und [1]Benzothieno[3,2-a]thieno[2,3-c]phenazin (**14e**): 1.72 g (5.0 mmol) 2-(3-Benzo[b]thienyl)-3-(3-thienyl)chinoxalin⁵⁾ (**14a**) in 50 ml THF wurden durch Zutropfen zu 10.0 mmol LDA in 50 ml THF bei -40°C in 30 min dilithiiert. (Deuterolyse mit D_2O und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Auswertung eines analogen Parallelansatzes zeigten quantitative Lithiierung sowohl in der 2-Benzo[b]thienyl- als auch in der 2-Thienyl-Position an [$\delta = 7.3-7.5$].) Die Lösung wurde unter gleichen Bedingungen wie bei 1.3. mit 0.65 g (5.0 mmol) Chinoxalin umgesetzt und aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie (3×80 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 10:1) erhielt man:

1. Fraktion: 120 mg (6.9%) **14e** mit Schmp. 222°C (siehe 2.2.).

2. Fraktion: 150 mg (8.7%) Ausgangsverbindung **14a**.

3. Fraktion: 140 mg (5.9%) **14d** in orangegelben Kristallen, Schmp. 213°C (aus Chloroform/Essigester 1:1). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.96-7.10$ (m; 3H), 7.31–8.29 (m; 12H), 8.51 (s; 1H). – MS (70 eV): $m/e = 473$ (16%), 472 (63, M^+), 471 (9), 439 (10), 389 (27), 362 (19), 345 (13), 344 (26), 343 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$ (472.6) Ber. C 71.16 H 3.41 N 11.86 Gef. C 70.62 H 3.45 N 11.49

4. Fraktion: 260 mg (11%) **14c** in blaßgelben Kristallen mit Schmp. $316-318^\circ\text{C}$ nach Kristallisation aus Chloroform/Essigester (1:1) und Entfernen eingeschlossener Lösungsmittelreste bei $200^\circ\text{C}/0.001$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38$ (d, $J = 2.6$ Hz; 1H), 7.40–8.21 (m; 13H). – MS (70 eV): $m/e = 471$ (36%), 470 (100, M^+), 469 (23), 438 (10).

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ (470.6) Ber. C 71.47 H 3.00 N 11.91 Gef. C 71.13 H 3.08 N 11.87

1.6. Cyclisierung von 2-[3-(2-Chinoxaliny)-2-thienyl]-3-(3-thienyl)chinoxalin (**15a**) zum Cyclo-tetraaromaten **4**: 1.27 g (3.0 mmol) **15a**⁶⁾ in 80 ml THF wurden unter Rotfärbung bei -50°C zu 4.0 mmol LDA in 50 ml THF getropft. (Beim umgekehrten Zutropfverfahren entstand **4** nicht.) Nach 30 min Rühren bei -50°C wurden 0.61 g (6.0 mmol) wasserfreies CuF_2 zugesetzt, worauf das Gemisch noch 20 h bei -20°C gerührt wurde. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 50 ml konz. Ammoniak wurde die organische Phase abgetrennt, mit KMnO_4 in Aceton oxidiert, eingengt und mit Chloroform aufgenommen. Aus dieser Lösung erhielt man durch Säulenchromatographie (3×100 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 5:1) neben 130 mg (10%) Ausgangsverbindung **15a** 64 mg (5.0%) des unter 1.1. beschriebenen **4**.

1.7. Chinoxalino[2,3-a]thieno[2,3-c]phenazin (**12d**) aus 2-[3-(2-Chinoxaliny)-2-thienyl]-3-(3-thienyl)chinoxalin (**15a**): 1.27 g (3.0 mmol) **15a**⁶⁾ in 50 ml Ether wurden bei -50°C zu 4.0 mmol

LDA in 50 ml Ether getropft. Anschließend ließ man die Lösung aus dem weiterhin gekühlten Vorratsgefäß innerhalb 8 h in ein Rührgefäß mit 100 ml 30°C warmem Ether tropfen. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Zugabe von 20 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, mit KMnO_4 in Aceton oxidiert, eingengt und mit Chloroform aufgenommen. Aus dieser Lösung erhielt man durch Säulenchromatographie (3×80 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 40:1) 117 mg (7%) **12d** mit Schmp. 326°C. Die Identifizierung mit der nach 1.3. erhaltenen Substanz **12d** erfolgte durch Misch.-Schmp.

1.8. *Cyclisierung von 2-(3-Benzo[b]thienyl)-3-[3-(2-chinoxaliny)-2-benzo[b]thienyl]chinoxalin (15b) zum Cyclo-tetraaromaten 6*: 0.52 g (1.0 mmol) **15b**⁶) wurden wie bei 1.6. mit 1.0 mmol LDA und 0.20 g (2.0 mmol) wasserfreiem CuF_2 umgesetzt. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser und Zugabe von 20 ml konz. Ammoniak wurde die organische Phase abgetrennt, mit KMnO_4 in Aceton oxidiert und eingengt. Aus dem Rohprodukt erhielt man säulenchromatographisch (2×60 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 50:1) 37 mg (7.1%) des unter 1.2. beschriebenen **6**. Daneben konnten 290 mg (56%) der Ausgangsverbindung **15b** zurückgewonnen werden.

2. Synthesen von Phenazin-Derivaten durch Umsetzung dilithierter Triaromaten mit CuCl_2

2.1. *Bis[1]benzothieno[3,2-a:2',3'-c]phenazin (13d)*: Die Lösung von 3.94 g (10.0 mmol) **13a**⁵) in 100 ml THF wurde zu 20.0 mmol LDA in 100 ml THF bei -40°C getropft. (Eine unabhängig durchgeführte Deuterolyse und ^1H -NMR-spektroskopische Auswertung [$\delta = 7.3$] ergab im Rahmen der Meßgenauigkeit [$\pm 5\%$] eine quantitative Dilithierung.) Zur erhaltenen roten Lösung wurden 4.71 g (35.0 mmol) CuCl_2 unter Schwarzfärbung gegeben. Das Gemisch wurde innerhalb von 10 h auf $+10^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich aus der grünen Lösung gelbe Kristalle abschieden. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und 50 ml konz. Ammoniak wurde filtriert, die organische Phase abgetrennt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen eingengt. Durch Kristallisation aus THF und Umkristallisieren aus Toluol erhielt man 1.95 g (49%) **13d** in leuchtend gelben Kristallen mit Schmp. 333°C, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. – ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56 - 7.76$ (m; 4H), 7.92 – 8.09 (m; 4H), 8.45 – 8.57 (m; 2H), 9.96 – 10.05 (m; 2H). – MS (70 eV): $m/e = 394$ (23%), 393 (38), 392 (100, M^+), 391 (14), 196 (10).

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ (392.5) Ber. C 73.44 H 3.08 N 7.14 Gef. C 72.85 H 3.06 N 7.15

2.2. *[1]Benzothieno[3,2-a]thieno[2,3-c]phenazin (14e)*: 1.72 g (5.0 mmol) **14a**⁵) in 50 ml THF wurden durch Zutropfen zu 10.0 mmol LDA in 50 ml THF bei -40°C in 30 min dilithiert. (Deuterolyse und ^1H -NMR-spektroskopische Auswertung zeigten quantitative Lithierung sowohl in der 2-Benzo[b]thienyl- als auch in der 2-Thienyl-Position an [$\delta = 7.3 - 7.5$].) Zur roten Lösung der Lithiumverbindung wurden 2.69 g (20.0 mmol) CuCl_2 gegeben. Nach 15 h Rühren bei -20°C , Hydrolyse mit 20 ml Wasser und Zusatz von 50 ml konz. Ammoniak wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingengt und säulenchromatographisch (2×60 cm, SiO_2 , Benzol/Essigester 50:2) von Nebenprodukten befreit. Nach Kristallisation aus Ethanol und Sublimation bei $150^\circ\text{C}/0.001$ Torr erhielt man 0.53 g (31%) **14e** in gelben Kristallen mit Schmp. 222°C. – ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51 - 7.70$ (m; 2H), 7.84 – 8.04 (m; 3H), 8.31 – 8.55 (m; 4H), 9.89 – 9.97 (m; 1H). – MS (70 eV): $m/e = 344$ (12%), 343 (26), 342 (100, M^+), 341 (14), 172 (17), 149 (9).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ (342.4) Ber. C 70.15 H 2.94 N 8.18 Gef. C 69.98 H 2.96 N 7.78

- 1) XII. Mitteil.: *Th. Kauffmann, D. Tigler* und *A. Woltermann*, Chem. Ber. **115**, 452 (1982).
- 2) Ergebnisse aus der Dissertation *R. Otter*, Univ. Münster 1978.
- 3) Übersicht: *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).
- 4) Kurzmitteilungen: ^{4a)} *Th. Kauffmann* und *R. Otter*, Angew. Chem. **88**, 513 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 500 (1976). – ^{4b)} *Th. Kauffmann, B. Muke, R. Otter* und *D. Tigler*, Angew. Chem. **87**, 746 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 714 (1975).
- 5) *Th. Kauffmann, M. Ghanem* und *R. Otter*, Chem. Ber. **115**, 459 (1982).
- 6) *Th. Kauffmann* und *R. Otter*, Chem. Ber. **115**, 1825 (1982).
- 7) *Th. Kauffmann, R. Otter, B. Greving, J. König, A. Mitschker* und *E. Wienhöfer*, Chem. Ber. **116**, 479 (1983).
- 8) Analog wie elektrophile Diaromaten wirken auch Diphosphan- und Diarsan-Liganden, deren Donoratome Elektronen in leere d-Orbitale aufnehmen können, nach unseren Beobachtungen auf Organolithiumverbindungen desaktivierend. Mit Versuchen, durch desaktivierende Zusätze („Moderatoren“) die Selektivität von Organolithiumverbindungen gegenüber Nucleophilen oder die Beständigkeit gegenüber etherischen Lösungsmitteln zu erhöhen, sind wir beschäftigt.
- 9) *H. G. von Schnering* und *G. Sawitzki*, persönliche Mitteilung 1977.

[181/82]