

Heterocyclopolyaromaten, XIV¹⁾**2-Lithio-(all- α S)cyclotetrathiophen: Synthese und präparative Anwendungen**

Thomas Kauffmann * und Hans Peter Mackowiak

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

Eingegangen am 28. Mai 1984

(all- α S)Cyclotetrathiophen (**1**) wurde mit Butyllithium in Tetrahydrofuran in hoher Ausbeute (> 79%) zu **2** monolithiiert. Über **2** gelang die Einführung von Substituenten (Trimethylsilylgruppe, Hetarylgruppen) in 2-Position (zu **3**, **5a**, **6**, **7a**) sowie die Verknüpfung von zwei Cyclotetrathiophen-Einheiten sowohl direkt (**4**) als auch über ein heteroaromatisches Bindeglied (**5b**, **7b**).

Heterocyclopolyaromatics, XIV¹⁾**2-Lithio-(all- α S)cyclotetrathiophene: Synthesis and Preparative Applications**

(all- α S)Cyclotetrathiophene (**1**) was monolithiated to **2** with butyllithium in tetrahydrofuran in high yield (> 79%). Via **2** the introduction of substituents (trimethylsilyl group, hetaryl residues) was possible in 2-position (**3**, **5a**, **6**, **7a**) and also the connection of two cyclotetrathiophene units either directly (**4**) or by an other group (**5b**, **7b**).

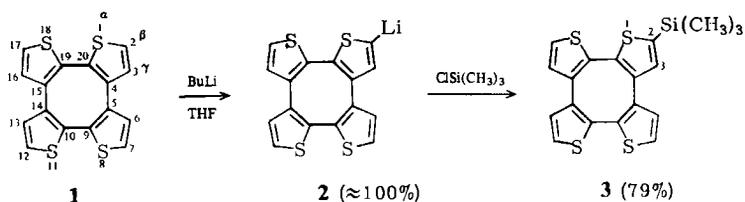
Von uns wurde erstmals das Cyclotetrathiophen **1** synthetisiert^{2,3)}, das wir wegen seines unhandlichen IUPAC-Namens (Cycloocta[1,2-*b*:4,3-*b'*:5,6-*b''*:8,7-*b'''*]tetrathiophen) als (all- α S)-Cyclotetrathiophen bezeichnen⁴⁾. Wir fanden, daß dieses Ringsystem leicht monosubstituiert werden kann³⁾, und berichten hierüber jetzt ausführlich.

A) Darstellung von 2-Lithio-(all- α S)cyclotetrathiophen (2)

Bei der Umsetzung des Cyclotetrathiophens **1** mit einem Moläquivalent Butyllithium und anschließend mit D₂O konnte ¹H-NMR-spektroskopisch \approx 100proz. Lithiierung nachgewiesen werden. Um zu klären, ob nur das Monolithierungsprodukt **2** oder ein Gemisch von **2** und Mehrfachlithierungsprodukten entstanden ist, wurde mit Chlortrimethylsilan umgesetzt. Diese Art der Lithiierungsortbestimmung wurde von *Benkeser*⁵⁾ erfolgreich bei Thiophen angewandt. Dabei wurde die Silylverbindung **3** als chromatographisch einheitliche Substanz in 79proz. Ausbeute erhalten. Die Struktur ist aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe C) und der Elementaranalyse gesichert. Dünnschichtchromatographisch konnte im Rohprodukt ein weiteres Produkt – laut Massenspektrometrie eine Disilylverbindung – nur in Spuren nachgewiesen werden.

Nach den bisherigen Erfahrungen mit dilithiierten Thiophen-Derivaten^{3,6)} darf angenommen werden, daß ein Dilithium-Derivat von **1** an beiden carbanionischen Zentren

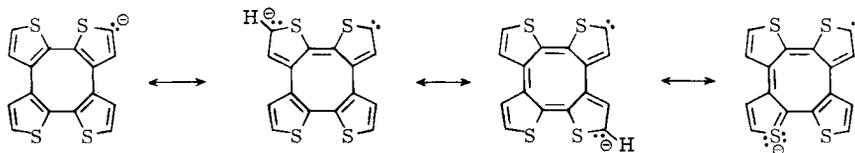
silyliert worden wäre. Somit ist es kaum zweifelhaft, daß bei der Umsetzung mit einem Moläquivalent Butyllithium fast ausschließlich Monolithierung stattfand.



Daß die Zweitlithiierung von **2** erschwert ist, zeigt auch klar ein Versuch, bei dem **2** in Tetrahydrofuran mit je zwei Moläquivalenten Butyllithium und Chlortrimethylsilan umgesetzt wurde: Statt der in überwiegender Menge erwarteten Disilylverbindungen wurden neben 51% Monosilylverbindung **3** nur 21% Disilylverbindungen und 3% nichtumgesetztes **1** isoliert. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen, chromatographisch einheitlichen Disilyl-Fraktion geht hervor, daß es sich um ein 5:1-Gemisch zweier Isomerer handelt. Die Stellung der zweiten Silylgruppe in diesen Verbindungen konnte nicht zweifelsfrei ermittelt werden.

In der Monolithiumverbindung **2**, die in Tetrahydrofuran hauptsächlich als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegen dürfte, ist der lithiierte Thiophenkern besonders elektronenreich. Da die Zweitlithiierung deutlich erschwert ist, wirkt sich diese negative Aufladung offenbar auf alle übrigen Thiophenkerne aus. Vermutlich führt die Lithiierung zu einer gewissen Einebnung des deutlich unebenen Moleküls **1** (Winkel zwischen den Ebenen benachbarter Ringe 53.7°²⁾), so daß eine beträchtliche Ladungsdelokalisierung (Schema 1) möglich ist.

Schema 1



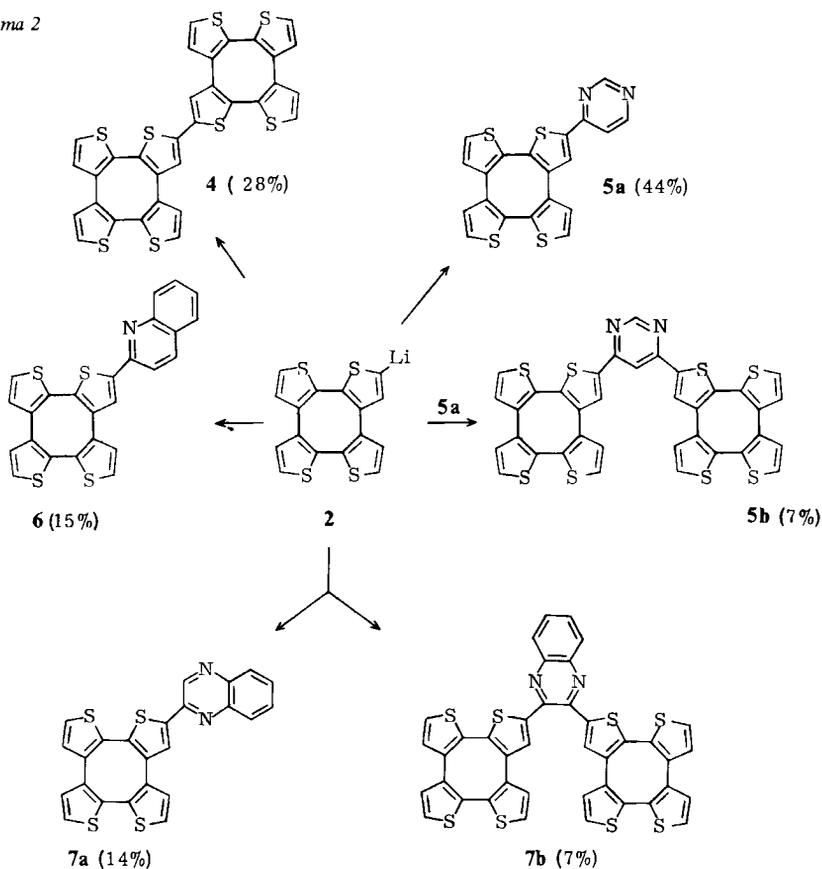
In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß – anders als bei Thiophen (nur 3% Dilithiierung bei Anwendung von zwei Moläquivalenten Butyllithium-Tetramethylethylendiamin-Komplex⁷⁾) – bei 2,2'-Bithiophen die Dilithiierung relativ leicht erfolgt (71% Dilithierungs- neben 25% Monolithierungsprodukt bei Anwendung von zwei Moläquivalenten Butyllithium³⁾). Offenbar wird in dem makrocyclischen System **1** eine dort eingebrachte negative Ladung besser delokalisiert als bei 2,2'-Bithiophen und erschwert so die Dilithiierung. Interessant ist in diesem Zusammenhang außerdem, daß auch bei (all-αO)Cyclotetrauran^{2,3)}, dessen Heteroatome im Gegensatz zu **1** einer Aufweitung des Elektronenoktetts nicht zugänglich sind, bei der Umsetzung mit einem Moläquivalent Butyllithium praktisch nur Monolithierung beobachtet wird⁸⁾.

B) Präparative Anwendung von 2-Lithio-(all-αS)cyclotetrathiophen⁴⁾ (**2**)

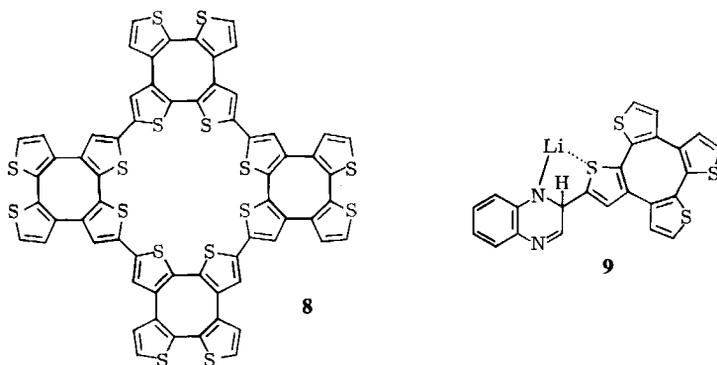
a) Homokupplung

Die Bindungen zwischen den Thiophenkernen von **1** wurden alle durch Homokupplung via Kupferverbindungen hergestellt²⁾. Es war daher interessant, ob dieser Syntheschritt noch ein weiteres Mal möglich ist. Daher wurde eine Tetrahydrofuran-

Schema 2



Lösung der Monolithiumverbindung **2** mit vier Moläquivalenten Kupfer(II)-chlorid versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Hydrolyse mit alkalischer Natriumcyanid-Lösung (zur Zerstörung von Kupferkomplexen) wurde das erwartete 2,2'-Bi-(all- α -S-



cyclotetrathiophen (**4**) in 28proz. Ausbeute isoliert. Bei Anwendung von zwei Moläquivalenten Kupfer(II)-chlorid wurde **4** nur zu 18% erhalten.

Das Homokupplungsprodukt **4** kann als potentielle Vorstufe für das noch hypothetische „Supercyclopolyhetaren“ **8** – unser Synthesziel – angesehen werden, in dem die Ringglieder jeweils durch eine Cyclotetrathiophen-Einheit gebildet werden.

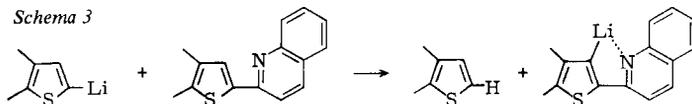
β) Substitutionsreaktionen mit elektrophilen Hetarenen

2-Lithiothiophen eignet sich gut für nucleophile Substitutionsreaktionen an elektrophilen Hetarenen³⁾. Wir prüften daher, ob die Lithiumverbindung **2** entsprechende Reaktionen mit Pyrimidin, Chinolin sowie Chinoxalin eingeht, und erhielten erwartungsgemäß die in Schema 2 angegebenen Produkte **5a**, **6**, **7a** und **b**, nachdem die gebildeten anionischen Addukte nach Wasserzusatz zur Rearomatisierung des elektrophilen Hetarylrestes mit Kaliumpermanganat oxidiert worden waren.

Bei der näher untersuchten Reaktion mit *Pyrimidin* konnte die Ausbeute an Substitutionsprodukt **5a** durch Übergehen vom normalen zum inversen Zutropfverfahren (Pyrimidin vorgelegt) von 33 auf 44% gesteigert werden. Entsprechend den Erfahrungen bei der Synthese anderer monosubstituierter Pyrimidine⁹⁾ werden somit Nebenreaktionen auf diese Weise zurückgedrängt.

Bei der Reaktion von **2** mit *Chinoxalin* wurde mit dem Ziel, die verbrückte Verbindung **7b** zu erhalten, das normale Zutropfverfahren angewandt, bei dem in der Anfangsphase eine hohe Konzentration an Lithiumverbindung **2** einer geringen Konzentration an Chinoxalin gegenübersteht. Unter analogen Bedingungen reagiert 2-Lithiothiophen mit Chinoxalin praktisch ausschließlich zum disubstituierten Chinoxalin¹⁰⁾. Bei der oben erwähnten Umsetzung war dagegen das monosubstituierte Chinoxalin **7a** Hauptprodukt (14%) und **7b** Nebenprodukt (7%). Die Erklärung hierfür ist, daß der sperrige Cyclotetrathiophenyl-Rest des Addukts **9** das elektrophile C-3 des Dihydrochinoxalin-Restes sterisch stark abschirmt. – Eine zu **7b** analoge Verbindung, das Pyrimidin-Derivat **5b**, wurde durch Umsetzung von **2** mit **5a** und oxidative Aufarbeitung erhalten.

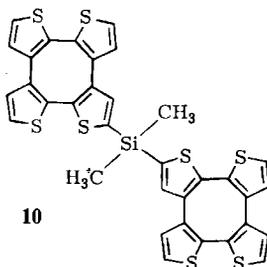
Die Ausbeuten (Schema 2) der hetarylsubstituierten Cyclotetrathiophene **5b**, **6** (Rückgewinnung von 46% **2**), **7a** und **b** sind im Vergleich zum hohen Lithiierungsgrad von **1** sowie zur Ausbeute des pyrimidinylsubstituierten Cyclotetrathiophens **5a** (44%) auffallend gering. Dies dürfte hauptsächlich auf sterische Hinderung zurückgehen. Ausbeutesenkend könnte auch sein, daß das jeweils entstandene anionische Addukt durch Hydridabspaltung z. T. in das entsprechende Polyhetaren überging, das dann infolge seiner höheren CH-Acidität die Lithiumverbindung **2** durch Umlithiierung nach Schema 3 desaktivierte. Die jeweiligen aromatisierten Produkte waren nämlich schon vor der Oxidation dünnschichtchromatographisch nachweisbar. Analoge Umlithiierungsreaktionen wurden bei der Umsetzung von 2-(2-Thienyl)pyridin^{3,11)} beobachtet.



Die in Schema 2 aufgeführten Produkte wurden als gelbe Kristalle erhalten, die aus Chloroform oder Dichlormethan umkristallisierbar sind und oberhalb 200°C schmelzen. In Ether oder Benzin sind sie schwerlöslich.

γ) Verknüpfung mit Dichlordimethylsilan

In überraschend geringer Ausbeute (12%) wurde durch Umsetzung von **2** mit einem halben Moläquivalent Dichlordimethylsilan die Siliciumverbindung **10** gewonnen, deren Verhalten im Massenspektrometer im folgenden Abschnitt erwähnt ist.

**C) Spektroskopische Befunde****a) $^1\text{H-NMR}$**

Im Spektrum der in CD_2Cl_2 gelösten *Silylverbindung* **3** ist das Signal von 3-H (Singulett; Indizierung siehe **1**) im Vergleich zum entsprechenden Signal des unsubstituierten Grundkörpers erwartungsgemäß tieffeldverschoben (um 0.11 ppm). Die drei β -Protonen (α -ständig zum S-Atom: 7-, 12-, 17-Position) geben lediglich ein Dublett; bei Messung in dem stärker polaren Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ beobachtet man dagegen zwei Dubletts der β -Protonen im Integrationsverhältnis 2:1. Von welchem das etwas tieffeldverschobene Signal mit der Integration 1 verursacht wird, ist noch unklar.

Bei den *2-Hetaryl-(all- α S)cyclotetrathiophenen* **5a**, **6** und **7a** wirkt sich der Elektronensog der π -Elektronenmangel-Hetarylreste hauptsächlich in der 3-Stellung des Cyclotetrathiophen-Systems aus. Das entsprechende Protonenresonanzsignal ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, im Vergleich zum analogen Signal in **1** um 0.6–0.7 ppm tieffeldverschoben, wobei sich der Chinoxalinyln-Rest am stärksten auswirkt. Während zwei Signale der übrigen drei γ -H-Atome des Cyclotetrathiophen-Systems (6-, 13-, 16-H; jeweils Dubletts) nur geringfügig tieffeldverschoben sind, und zwar bei allen drei Derivaten in gleichem Maße, ist ein Signal jeweils stärker tieffeldverschoben (in der Tabelle kursiv). Wieder ist unklar, welche Position sich hier vor den beiden ande-

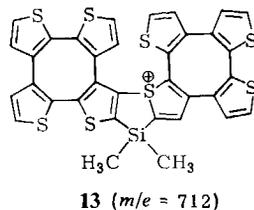
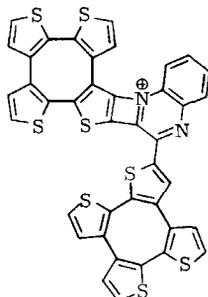
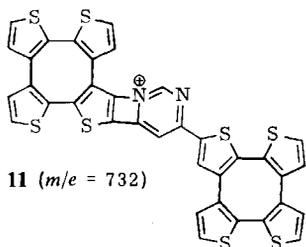
Tab. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (abgesehen von 3-H keine Zuordnung!) hetarylsubstituierter (all- α S)Cyclotetrathiophene und des Grundkörpers **1** (in CDCl_3 ; δ_{TMS}). Indizierung siehe Formel **1**

Verbin- dung	Substituent in 2-Position	3-	γ -H			β -H		
			6-, 13-, 16-	7-, 12-, 17-	7-, 12-, 17-	7-, 12-, 17-		
1	H	6.96	6.96			7.37		
5a		7.62	6.98	6.99	<i>7.01</i>	7.40	7.42	7.44
6		7.58	6.98	6.99	<i>7.06</i>	7.37	7.41	7.41
7a		7.69	6.98	6.99	<i>7.09</i>	7.39	7.42	7.43

ren auszeichnet. – Die Signale der β -H-Atome des Cyclotetrathiophen-Systems von **5a**, **6** und **7a** sind im Vergleich zu denen des Grundkörpers durch den Elektronensog der stickstoffhaltigen Substituenten fast durchweg tieffeldverschoben.

β) Massenspektren

In den Massenspektren der über ein Bindeglied verbrückten Cyclotetrathiophene **5b**, **7b** und **10** ist der $(M - 1)$ -Peak jeweils Basis-Peak. Dies deutet darauf hin, daß das Molekül-Ion unter Verlust eines Wasserstoffatoms jeweils ein cyclisches Fragment bildet, für das am ehesten die Strukturen **11** – **13** in Betracht kommen.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* („Heterocyclopolyaromaten“) sowie dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹²⁾

Schmelzpunkte: Korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt. – IR: Perkin-Elmer-Infracord Typ 137 und 257. – UV: Unicam S.P. 800 (Leitz). – 1H -NMR: FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). – MS: Varian MAT SM-1 oder CH-7. – Spezielle Abkürzung: TMEDA = Tetramethylethylendiamin.

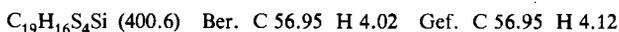
1. *Lithiierung von (all- α S)Cyclotetrathiophen (Cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen (1)*

1.1. *Mit 1 Moläquivalent BuLi*: Zur Lösung von 328 mg (1.00 mmol) **1** in 30 ml THF wurden bei $0^\circ C$ innerhalb von 2 min 0.60 ml (1.08 mmol) BuLi-Lösung getropft. Die Lösung färbte sich dabei blaßgelb. Es wurde noch weitere 15 min bei $0^\circ C$ gerührt. Eventuelle Zeitabweichungen für die Nachreaktion bei $0^\circ C$ sind bei den einzelnen Reaktionen angeben.

1.2. *Mit 2 Moläquivalenten BuLi*: Zur Lösung von 151 mg (0.46 mmol) **1** in 20 ml THF wurden bei $0^\circ C$ unter Rühren innerhalb von 2 min 0.60 ml (1.08 mmol) BuLi-Lösung getropft. Die Lösung färbte sich dabei blaßgelb. Zur Nachreaktion wurde noch 15 min bei $0^\circ C$ gerührt.

1.3. *Ermittlung des Lithiierungsgrades durch Silylierung; Synthese von 2-(Trimethylsilyl)-(all- α S)cyclotetrathiophen (2-(Trimethylsilyl)cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen¹³⁾ (3)*: Zu der unter 1.1. beschriebenen Lösung wurden nach 30 min 110 mg (1.00 mmol) Chlortrimethylsilan getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde noch 30 min zu schwa-

chem Sieden erwärmt. Anschließend wurde mit 1 ml Wasser hydrolysiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in CHCl_3 aufgenommen, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand säulenchromatographiert (40×2.5 cm, Al_2O_3 , Benzin/ CHCl_3 5:1). Dabei wurden gelbliche Kristalle erhalten, die im Kugelrohr destilliert (Sdp. $85 - 100^\circ\text{C}/0.2$ Torr) und anschließend aus Methanol umkristallisiert wurden. Man erhielt so 264 mg (79%) fast farbloses, kristallines 3 mit Schmp. 148°C , das in CCl_4 , Ether und CHCl_3 gut und in Methanol weniger gut löslich ist. – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 240, 284 nm (4.43). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 0.32 (s; 9H), 6.97 (d, J = 5.28 Hz; 2H), 7.00 (d, J = 5.28 Hz; 1H), 7.09 (s; 1H), 7.41 (d, J = 5.28 Hz; 3H); ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 0.30 (s; 9H), 7.07 (d, J = 5.27 Hz; 1H), 7.08 (d, J = 5.27 Hz; 1H), 7.11 (d, J = 5.27 Hz; 1H), 7.21 (s; 1H), 7.75 (d, J = 5.27 Hz; 2H), 7.76 (d, J = 5.27 Hz; 1H). – MS (70 eV): m/e = 402 (28%), 401 (35), 400 (100, M^+), 385 (61).



1.4. *Bis(trimethylsilyl)-(all- α)cyclotetrathiophene A und B*: Zu der unter 1.2. beschriebenen Lösung wurden 110 mg (1.00 mmol) Chlortrimethylsilan getropft, dann wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der grünliche Rückstand (270 mg) in feuchtem Ether aufgenommen. Nach Abfiltrieren und Waschen mit heißem CHCl_3 wurde die Lösung eingeeengt. Das Rohprodukt, 211 mg, wurde säulenchromatographiert (16×3.5 cm, SiO_2 , Benzin/ CHCl_3 5:1). Es wurden erhalten: 1. Fraktion: 46 mg (21%) blaßgelbe, kristalline Disilylverbindungen A und B im Verhältnis 1:5 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt) mit Schmp. $204 - 206^\circ\text{C}$ (aus Methanol). Trotz mehrfach angewandter Reinigungsoperationen gelang die Trennung der beiden Isomeren A und B¹⁴) nicht, die in CCl_4 und CHCl_3 gut löslich, in Ether weniger gut und in Methanol erst in der Hitze löslich sind. – $^1\text{H-NMR}$ (A) (CD_2Cl_2): δ = 0.35 (s; 18H), 6.97 (d, J = 5.27 Hz; 2H), 7.12 (s; 2H), 7.42 (d, J = 5.27 Hz; 2H); ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 0.31 (s; 18H), 7.07 (d, J = 5.27 Hz; 2H), 7.25 (s; 2H), 7.74 (d, J = 5.27 Hz; 2H). – (B) (CD_2Cl_2): δ = 0.34 (s; 18H), 7.01 (d, J = 5.27 Hz; 2H), 7.09 (s; 2H), 7.42 (d, J = 5.27 Hz; 2H); ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 0.31 (s; 18H), 7.11 (d, J = 5.27 Hz; 2H), 7.21 (s; 2H), 7.74 (d, J = 5.27 Hz; 2H). – MS (70 eV, A und B): m/e = 474 (31%), 473 (37), 472 (100, M^+), 457 (19), 221 (19).



2. Fraktion: 94 mg (51%) 3. 3. Fraktion: ca. 5 mg (3%) Ausgangsverbindung 1.

2. *Reaktionen mit 2-Lithio-(all- α)cyclotetrathiophen (2-Lithiocycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen) (2)*

2.1. *Homokupplung zu 2,2'-Bi-(all- α)cyclotetrathiophen (2,2'-Bi[cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen]) (4)*

Zu der unter 1.1. beschriebenen Lösung wurden unter heftigem Rühren bei 0°C 540 mg (4.01 mmol)¹⁵ wasserfreies Kupfer(II)-chlorid gegeben. Anschließend wurde die bräunliche Suspension noch 2.5 h zu schwachem Sieden erhitzt. Nach Hydrolyse mit 10proz. alkalischer Natriumcyanid-Lösung wurde die organische Phase abgetrennt, eingeeengt, der braune Rückstand in CHCl_3 aufgenommen, die Lösung mit Wasser neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Aus der eingeeengten Lösung konnten durch Säulentrennung (40×4 cm, SiO_2 , Benzin) 76 mg (23%) 1 zurückgewonnen werden. Mit CHCl_3 als Eluens wurden 93 mg (28%) gelbes, kristallines 4 mit Zers.-P. ab 355°C (aus CHCl_3) isoliert. 4 ist in Ether und Benzin schwerlöslich, dagegen in CHCl_3 mäßig löslich. – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 242 (4.6), 276 (4.5), 328 (4.3), 372 nm (4.1). – MS (70 eV): m/e = 657 (21%), 656 (50), 655 (46), 654 (100, M^+), 283 (18). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.14 (d, J = 5.27 Hz), 7.16 (d, J = 5.27 Hz), 7.18 (d, J = 5.27 Hz),

7.19 (d, $J = 5.27$ Hz) (insgesamt 6H), 7.41 (s; 2H), 7.81 (d, $J = 5.27$ Hz; 2H), 7.82 (d, $J = 5.27$ Hz; 2H), 7.83 (d, $J = 5.27$ Hz; 2H).

$C_{32}H_{14}S_8$ (654.9) Ber. C 58.68 H 2.15 S 39.16 Gef. C 58.55 H 2.18 S 39.03

2.2. 2-(4-Pyrimidinyl)-(all- α S)cyclotetrathiophen (2-(4-Pyrimidinyl)cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen) (5a): 656 mg (2.00 mmol) 1 wurden wie unter 1.1. beschrieben lithiiert. Die Lösung wurde langsam bei 20°C zu 200 mg (2.50 mmol) Pyrimidin in 5 ml THF getropft. Dabei trat spontane Braunfärbung auf. Anschließend wurde noch etwa 2 h bei Raumtemp. gerührt und etwa 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die über Nacht stehengelassene Lösung wurde mit 5 ml Wasser hydrolysiert, wobei sie sich aufhellte. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen. Nach Abtrennen der Wasserphase wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und in 15 ml Aceton aufgenommen. Zur Oxidation wurde mit gesättigter $KMnO_4$ /Aceton-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung tropfenweise versetzt. Nach kurzem Erhitzen wurde vom ausgefallenen Mangandioxid abfiltriert, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Säulenchromatographie (35 × 3 cm, SiO_2 , $CHCl_3$) des braunen, öligen Rückstands ergab: 1. Fraktion: 108 mg (16%) nicht umgesetztes 1. 2. Fraktion: 361 mg (44%) gelbes, kristallines 5a mit Schmp. 248°C (aus Ethanol/ $CHCl_3$ 1:1) (Lit.¹⁶) 245–247°C). DC und IR-Spektrum stimmten mit einer authentischen Probe völlig überein. Der Misch.-Schmp. zeigte keine Depression. 5a ist in Ether und Benzin nur wenig löslich, in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ gut und in Ethanol erst in der Hitze löslich. – UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ϵ) = 239 (4.2), 272 (4.3), 323 (4.2), 360 nm (3.9). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.98$ (d, $J = 4.99$ Hz; 1H), 6.99 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.01 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.40 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.42 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.44 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.52 (dd, $J_1 = 1.47$, $J_2 = 5.28$ Hz; 1H), 7.62 (s; 1H), 8.69 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 9.13 (d, $J = 1.47$ Hz; 1H). – MS (70 eV): $m/e = 408$ (22%), 407 (28), 406 (100, M^+), 361 (12).

$C_{20}H_{10}N_2S_4$ (406.5) Ber. C 59.07 H 2.47 N 6.88 Gef. C 58.99 H 2.43 N 6.78

2.3. 2-(2-Chinolinyl)-(all- α S)cyclotetrathiophen (2-(2-Chinolinyl)cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen) (6): Wie unter 1.1. beschrieben wurden 362 mg (1.10 mmol) 1 in 30 ml THF mit 0.61 ml (1.10 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Anschließend wurde die Lösung von 142 mg (1.10 mmol) frisch destilliertem Chinolin in 3 ml THF zugetropft. Die gelbliche Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht weitergerührt. Nach Hydrolyse mit 5 ml Wasser wurde noch 10 min gerührt und danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der gelbliche, ölige Rückstand wurde wie unter 2.2. beschrieben aufgearbeitet und anschließend säulenchromatographiert (30 × 2.5 cm, Al_2O_3 , Benzin/ $CHCl_3$ 4:1). Dabei wurden erhalten: 1. Fraktion: 133 mg (46%) nicht umgesetztes 1. 2. Fraktion: 78 mg (15%) gelbes, kristallines 6 mit Schmp. 244°C (aus $CHCl_3$), das in Ether und Benzin schlecht, in $CHCl_3$ gut und in Ethanol auch in der Hitze nur schwach löslich ist. – UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ϵ) = 238.5 (4.5), 265 (4.6), 283 nm (4.5). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.98$ (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 6.99 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.06 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.38 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.42 (d, $J = 5.28$ Hz; 2H), 7.58 (s; 1H), 7.40–7.61 (m; 1H), 7.68–7.80 (m; 3H), 8.0–8.2 (m; 2H). – MS (70 eV): $m/e = 457$ (26%), 456 (38), 455 (100, M^+), 410 (18), 205 (24).

$C_{25}H_{13}NS_4$ (455.6) Ber. C 65.90 H 2.87 N 3.07 Gef. C 65.65 H 2.88 N 2.97

3. Fraktion: 13 mg (2%) nicht näher charakterisierte Dichinolinylverbindung (MS: $m/e = 582$) mit Zers.-P. 210°C. Die dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/ $CHCl_3$) einheitlichen Kristalle erwiesen sich bei der 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung als ein Substanzgemisch.

2.4. 2-(2-Chinoxaliny)-(all- α S)cyclotetrathiophen (2-(2-Chinoxaliny)cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen) (7a) und 2,2'-(2,3-Chinoxalindiy)di-(all- α S)cyclotetrathiophen (2,2'-(2,3-Chinoxalindiy)di(cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen)) (7b): Zu der

unter 1.1. beschriebenen Lösung wurden nach 30 min Reaktionsdauer bei 0°C 131 mg (1.00 mmol) Chinoxalin in 2 ml THF getropft. Dabei färbte sich die Lösung dunkel. Bei Raumtemp. wurde noch 1 h gerührt und dann mit 3 ml Wasser hydrolysiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in CHCl_3 aufgenommen und die Wasserphase abgetrennt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, wie unter 2.2. beschrieben aufgearbeitet und eingeeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographiert (40×3 cm, SiO_2 , Benzin). Dabei wurden 118 mg (35%) **1** zurückgewonnen. Mit CHCl_3 als Eluens konnten 29 mg (7%) gelbes, kristallines **7b** mit Zers.-P. 272°C (aus CHCl_3) gewonnen werden. **7b** ist in Ether und Benzin wenig und in CHCl_3 mäßig löslich. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.68$ (d, $J = 5.28$ Hz; 2H), 6.98 (d, $J = 5.28$ Hz; 2H), 7.33 (d, $J = 5.28$ Hz; 4H), 7.38 (s; 2H), 7.39 (d, $J = 5.28$ Hz; 2H), 7.43 (d, $J = 5.28$ Hz; 2H), 7.64–7.78 (m; 2H), 7.97–8.08 (m; 2H). – MS (70 eV): $m/e = 785$ (22%), 784 (46), 783 (53, M^+), 782 (100), 456 (27).

$\text{C}_{40}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_8$ (783.0) Ber. C 61.35 H 2.31 N 3.57 Gef. C 61.11 H 2.59 N 3.73

Als weitere Fraktion wurden 62 mg (14%) gelbes, kristallines **7a** mit Schmp. 319°C (aus CHCl_3) erhalten. **7a** ist in Ether und Benzin wenig und in CHCl_3 gut löslich. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.98$ (d, $J = 5.27$ Hz; 1H), 6.99 (d, $J = 5.27$ Hz; 1H), 7.09 (d, $J = 5.27$ Hz; 1H), 7.39 (d, $J = 5.27$ Hz; 1H), 7.42 (d, $J = 5.27$ Hz; 1H), 7.43 (d, $J = 5.27$ Hz; 1H), 7.65–7.82 (m; 2H), 7.69 (s; 1H), 7.97–8.11 (m; 2H), 9.17 (s; 1H). – MS (70 eV): $m/e = 458$ (28%), 457 (38), 456 (100, M^+), 283 (12).

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ (456.6) Ber. C 63.13 H 2.65 N 6.13 Gef. C 62.44 H 2.72 N 5.96

(Aus Substanzmangel war eine Wiederholung der Analyse, deren Werte durch weiteres Umkristallisieren verschlechtert wurden, nicht möglich.)

3. 2,2'-(4,6-Pyrimidindiyldi-(all- α S)cyclotetrathiophen (2,2'-(4,6-Pyrimidindiyldi(cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen)) (**5b**)): 172 mg (0.52 mmol) **1** wurden wie unter 1.1. beschrieben mit 0.29 ml (0.52 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 20 min wurden 174 mg (0.43 mmol) **5a** in 5 ml THF zugetropft. Die zunächst olivgrüne Lösung wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt; dabei verfärbte sie sich ins Rötliche. Anschließend erfolgte Hydrolyse mit 5 ml Wasser. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in CHCl_3 aufgenommen und die Wasserphase abgetrennt. Die CHCl_3 -Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der braune, ölige Rückstand wurde in THF/Aceton (2:1) gelöst und die Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung mit gesättigter KMnO_4 /Aceton-Lösung versetzt. Die nach Aufarbeitung gemäß 2.2. erhaltene Lösung wurde eingeeengt und der braune Rückstand säulenchromatographiert (40×3.5 cm, SiO_2 , CHCl_3). Dabei wurden erhalten: 1. Fraktion: 20 mg (11%) 1. 2. Fraktion: 54 mg (7%) gelbes, kristallines **5b** mit Zers.-P. 254°C (aus Benzin/ CHCl_3 2:1). **5b** ist in Ether und Benzin wenig, dagegen in CHCl_3 gut löslich. – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 239, 274 (4.44), 378 nm (4.10). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.01$ (d, $J = 5.28$ Hz; 2H), 7.03 (d, $J = 5.28$ Hz; 2H), 7.06 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.07 (d, $J = 5.28$ Hz; 1H), 7.41–7.52 (4 d, $J = 5.28$ Hz; 6H), 7.71 (s; 2H), 7.80 (d, $J = 1.5$ Hz; 1H), 8.99 (d, $J = 1.46$ Hz; 1H). – MS (70 eV): $m/e = 735$ (20%), 734 (50), 733 (52, M^+), 732 (100), 283 (87).

$\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_8$ (733.0) Ber. C 58.98 H 2.20 N 3.82 Gef. C 59.24 H 2.30 N 3.73

4. 2,2'-(Dimethylsilandiyldi-(all- α S)cyclotetrathiophen (2,2'-(Dimethylsilandiyldi(cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen)) (**10**)): Wie unter 1.1. beschrieben wurden 353 mg (1.08 mmol) **1** in 20 ml THF mit 0.60 ml (1.08 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 15 min Rühren bei 0°C erfolgte Zugabe von 70 mg (0.54 mmol) Dichlordimethylsilan. Nach ca. 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde die gelbliche Lösung mit 1 ml Wasser hydrolysiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in ca. 20 ml CHCl_3 aufgenommen. Die über Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde anschließend eingeeengt. Säulentrennung (45×2.5 cm, Al_2O_3 ,

CHCl₃/Benzin 1 : 5) ergab: 44 mg (12%) blaßgelbes, kristallines **10**. Durch Umkristallisieren aus Methanol und zuletzt aus CHCl₃/Methanol (2 : 1) wurden fast farblose Kristalle mit Schmp. 194 – 196 °C erhalten. **10** ist in CHCl₃ und CCl₄ löslich, in Methanol dagegen weniger gut löslich. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.65 (s; 6H), 6.97 (d, *J* = 5.27 Hz; 2H), 6.98 (d, *J* = 5.27 Hz; 2H), 6.99 (d, *J* = 5.27 Hz; 2H), 7.19 (s; 2H), 7.41 (d, *J* = 5.27 Hz; 4H), 7.42 (d, *J* = 5.27 Hz; 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 715 (34%), 714 (77), 713 (51, M⁺), 712 (100), 697 (26).

C₃₄H₂₀S₈Si (713.1) Ber. C 57.26 H 2.83 Gef. C 57.31 H 2.84

- 1) XIII. Mitteil.: Th. Kauffmann und R. Otter, Chem. Ber. **116**, 980 (1983).
- 2) Th. Kauffmann, B. Greving, R. Kriegesmann, A. Mitschker und A. Woltermann, Chem. Ber. **111**, 1330 (1978).
- 3) Th. Kauffmann, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).
- 4) Das ebenfalls synthetisierte Isomere von **1**²⁾ wird als (all-βS)Cyclotetrathiophen bezeichnet. – Für aus gleichen Ringsystemen zusammengesetzte, offenkettige und unverzweigte Ketten schreibt die IUPAC-Regel A-54.1 die numerischen Präfixe bi, ter, quater, quinque, sexi usw. vor. Da die Mehrzahl der möglichen Polyaromaten diese Voraussetzungen nicht erfüllt, verwenden wir, um eine möglichst einheitliche Namensgebung zu gewährleisten, wie bisher (frühere Publikationen der Reihe „Heterocyclopolyaromaten“) für Cyclopolyaromaten die üblichen Präfixe di, tri, tetra usw. – Für ein Cyclohexapyridin wurde kürzlich die Bezeichnung „Sexipyridine“ (G. R. Newkome, H.-W. Lee, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5956 (1983)) und für Derivate dieser Verbindung die Bezeichnung „Cyclohexipyridine“ (J. L. Toner, Tetrahedron Lett. **1983**, 2707) verwendet.
- 5) R. A. Benkeser und R. B. Currie, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1780 (1948). Vgl. auch R. H. Meen und H. Gilman, J. Org. Chem. **20**, 73 (1955).
- 6) J. Jackisch, Dissertation, Univ. Münster 1973; H.-J. Streitberger, Dissertation, Univ. Münster 1975.
- 7) R. E. Atkinson und P. R. H. Speakman, J. Chem. Soc. B **1971**, 2077.
- 8) R. Kriegesmann, Diplomarbeit, Univ. Münster 1976.
- 9) B. Greving, Dissertation, Univ. Münster 1976.
- 10) Th. Kauffmann, M. Ghanem und R. Otter, Chem. Ber. **115**, 459 (1982); M. Ghanem, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.
- 11) Th. Kauffmann, A. Mitschker und A. Woltermann, Chem. Ber. **116**, 992 (1983).
- 12) Alle Experimente der vorliegenden Arbeit wurden von H. P. Mackowiak, Dissertation, Univ. Münster 1977, durchgeführt.
- 13) Die IUPAC-Bezeichnungen der übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Monosubstitutionsprodukte des (all-αS)Cyclotetrathiophens werden analog wie die IUPAC-Bezeichnung von **3** gebildet.
- 14) Die Stellung des 2. Substituenten in den Disilylverbindungen ist noch nicht gesichert.
- 15) Bei Verwendung von 270 mg (2.00 mmol) Kupfer(II)-chlorid betrug die Ausbeute an Dehydrodimeren **4** lediglich 18%.
- 16) B. Greving, A. Woltermann und Th. Kauffmann, Angew. Chem. **86**, 475 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 467 (1974).

[178/84]