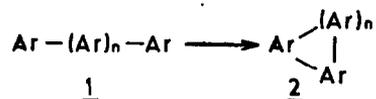


NEUE RINGSYSTEME DURCH PHOTOCYCLISIERUNG HETEROCYCLISCHER TRIARENE (1)

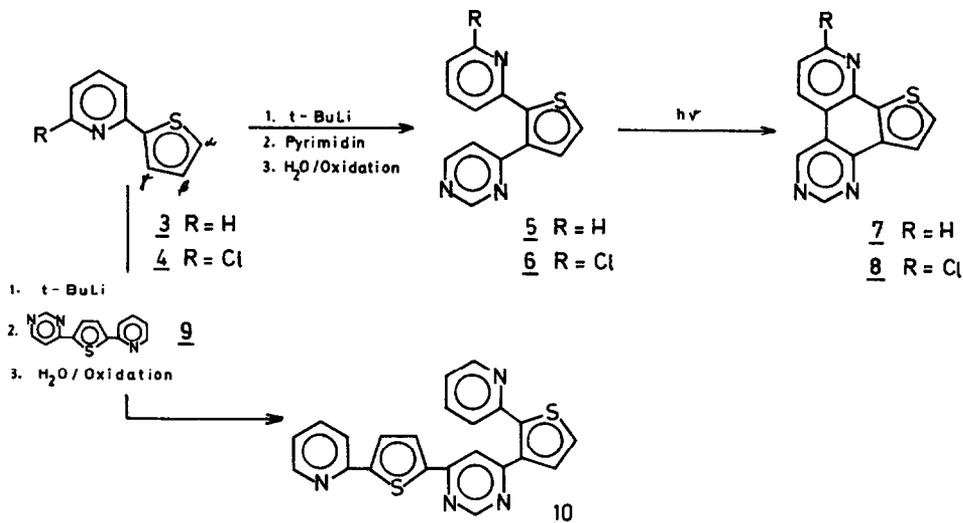
Alfred Mitschker, Ulrike Brandl und Thomas Kauffmann^{*}
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
44 Münster, Orléans-Ring 23 (Western Germany)

(Received in Germany 16 April 1974; received in UK for publication 23 May 1974)

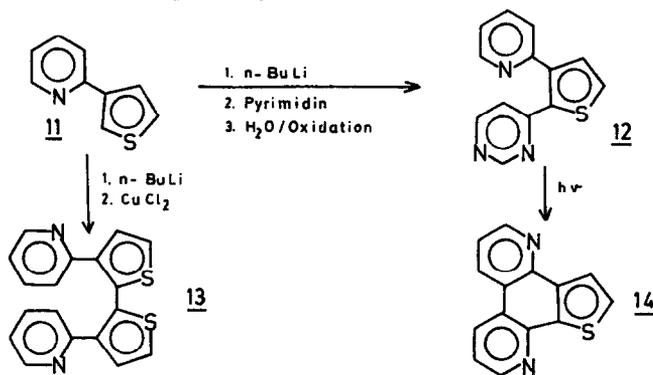
Auf metallorganischem Wege können Heteroarene relativ leicht zu Oligoarenen verknüpft werden, wie besonders die Darstellung eines Penta- und Hexarens aus 5 bzw. 6 verschiedenen Arenen zeigt (2). Da es eine Vielzahl von Heteroarenen gibt und diese in der Regel an verschiedenen Stellen verknüpfbar sind, ist die Zahl der ohne besondere Schwierigkeiten zugänglichen Oligoarene groß. Ständen Methoden zu ihrer Cyclisierung gemäß 1 → 2 zur Verfügung, wären somit auch viele neue komplizierte heterocyclische Systeme zugänglich. - Wir berichten hier über die Photocyclisierung von Triarenen, die jeweils 3 verschiedene heteroaromatische Kerne enthalten.



Durch selektive "γ-Lithiierung" von 2-(2'-Thienyl)-pyridin 3 und anschließende Umsetzung mit Pyrimidin konnte kürzlich das Triaren 5 dargestellt werden (3). Analog wurde ausgehend von 4 (4) das Chlorderivat 6 (Fp. 146,8°C) gewonnen. Durch Bestrahlen der beiden Triarene in verdünnter ätherischer Lösung entstand die anscheinend noch nicht bekannte heterocyclische Base Thieno[3,2-e]pyrido[2,3-g]chinazolin 7 (Fp. 242,5°C, farblos) bzw. deren 3-Chlorderivat 8 (Fp. 254°C, farblos). Die Umsetzungsbedingungen und Ausbeuten sind in der Tabelle angegeben.



Analog wurde das zu 5 isomere Triaren 12 (Fp. 114–115°C), das auf dem formulierten Weg aus 2-(3'-Thienyl)-pyridin 11 (5) dargestellt wurde, zu der noch nicht bekannten heterocyclischen Base Thieno[2,3-*e*]pyrido[2,3-*g*]chinazolin 14 (Fp. 249,5°C, farblos) photocyclisiert.



Die entsprechende Behandlung des Pentaarens 10, Tetraarens 13 und ähnlicher Polyarene (6) führte dagegen nicht zur Photocyclisierung. Die Struktur der neu dargestellten Verbindungen ist durch Elementaranalysen und Spektren (MS, ¹H-NMR, UV, IR) gesichert.

Tabelle

Umsetzung ^{a)}	Bedingungen	Ausbeute (%) an
<u>5</u> → <u>7</u> <u>6</u> → <u>8</u> <u>12</u> → <u>14</u>	ca. 10 ⁻³ molare ätherische Lösung, 20°C, (24 h), Hg-Lampe "Hanau TQ 150"	<u>7</u> 33,5 <u>8</u> 22 <u>14</u> 31,5
<u>4</u> → <u>6</u>	t-BuLi, Äther, -65°C (30 Min.); + Pyri- midin, 20°C (2 h) ^{b)}	<u>6</u> 27
<u>2</u> → <u>10</u>	t-BuLi, Äther, -60°C (30 Min.); + <u>2</u> , 0 bis 20°C (2 h) ^{b)}	<u>10</u> 28
<u>11</u> → <u>12</u>	n-BuLi, Äther, 0°C (15 Min.); + Pyri- midin, 20°C (1 h) ^{b)}	<u>12</u> 55
<u>11</u> → <u>13</u>	n-BuLi, THF, 0°C (15 Min.); + 2 mol CuCl ₂ bei -60°C, dann 65°C (3 h)	<u>13</u> 45
a) Molverhältnis jeweils 1:1, falls nichts anderes angegeben. b) Nach Hydrolyse mit H ₂ O Oxidation mit KMnO ₄ in Aceton bei ca. 20°C zur Rearomatisierung gebildeter Dihydroverbindungen.		

DANK

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Protophane und Polyarene, 17. Mitteilung. - 16. Mitteilung: B. Greving, A. Woltermann und Th. Kauffmann, voraussichtlich Angew. Chem.
- (2) E. Wienhöfer und Th. Kauffmann, Tetrahedron Lett. (1974), nachstehend.
- (3) Th. Kauffmann und A. Mitschker, Tetrahedron Lett. (1973), 4039. Die Selektivität der "γ-Lithiierung" wird durch Verwendung von t-Butyllithium

- statt n-Butyllithium (in Äther bei -65°C) stark erhöht. Mit diesem Reagenz wird 3 zu 79 % in der γ -Stellung und nur zu 1 % in der α -Stellung lithiiert; 4 wird zu 44 % in der γ -Stellung und zu 9 % in der α -Stellung lithiiert (A. Mitschker, Dissertation Universität Münster, voraussichtlich 1974).
- (4) Th. Kauffmann, E. Wienhöfer und A. Woltermann, Angew. Chem. 83, 796 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 741 (1971).
- (5) H. Wynberg, T. J. van Bergen und R. M. Kellogg, J. Org. Chem. 34, 3175 (1969).
- (6) "Aren" ist ein Synonym für "aromatischer Kohlenwasserstoff" (IUPAC-Regel A - 12.4 (7)), die Beschränkung auf Kohlenwasserstoffe wird jedoch in der Literatur nicht streng eingehalten. Da in der Polyarenchemie dringend ein allgemeiner Ausdruck benötigt wird, der sich besser als die Bezeichnung "Aromat" für zusammengesetzte Namen (wie z. B. Triaren, Triarenyl-Rest, Cyclopolyaren) eignet, erscheint es uns empfehlenswert, die Bezeichnung "Aren" im übergeordneten Sinn auch auf heterocyclische Aromaten anzuwenden. Dies wird auch dadurch nahegelegt, daß im chemischen Sprachgebrauch die Stoffbezeichnung "Arin", die Gruppenbezeichnung "Aryl" und deren Abkürzung "Ar" nicht nur auf carbocyclische Verbindungen bzw. Gruppen angewandt werden. Soll bei einem carbocyclischen Aromaten [z. B. Benzolkern von 9 in l. c. (2)] der carbocyclische Charakter betont werden, könnte die Bezeichnung "Carbaren" (Gruppenbezeichnung "Carbaryl") verwendet werden (vgl. die Begriffe Carbanion, Carbkation, Carbophane). Zur Verdeutlichung des heteroaromatischen Charakters eines Kerns stehen die eingeführten Bezeichnungen Heteroaren/Heteroaryl oder Hetaren/Hetaryl zur Verfügung.
- (7) International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Organic Chemistry, Section A und B (3rd Edition), London 1969.