

LINEARE VERKNÜPFUNG VON 5 UND 6 VERSCHIEDENEN ARENEN (1)

Ekkehard Wienhöfer und Thomas Kauffmann*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,

44 Münster, Orleans-Ring 23 (Western Germany)

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

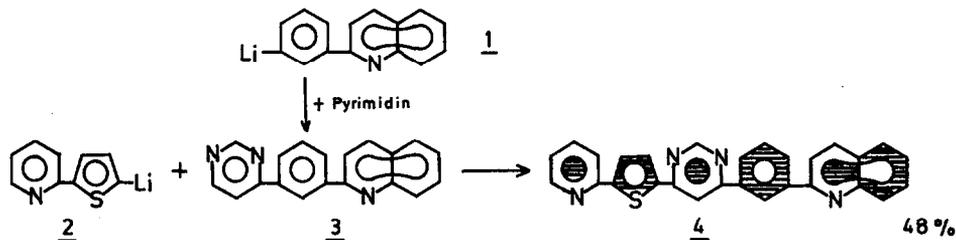
Synthetisches Arbeiten mit Arenen als Bausteinen wird dadurch erheblich erleichtert, daß bei diesen Verbindungen eine Serie nucleophiler Typen (Nu) einer Serie elektrophiler Typen (El) gegenübersteht (2).

Zur Entwicklung einer hochstehenden Synthesetechnik synthetisieren wir durch mehrfache nucleophile aromatische Substitution (AE-Mechanismus) lineare Polyarene, in denen jedes enthaltene Aren-System nur einmal vorkommt, und berichten hier über die Synthese des Pentaarens 4 (3) und Hexaarens 9 (3), in denen wegen der leichten Herstellung von Nu-El-Bindungen jeweils alternierende Systeme von nucleophilen (2) (Formeln mit weißem Innenkreis) und elektrophilen Kernen (Formeln mit schraffiertem Innenkreis) vorliegen.

Pentaaren 4 (4):

Bei der ringverknüpfenden Synthese eines Pentaarens kann der letzte und schwierigste Verknüpfungsschritt nach dem Prinzip $1 + 4 = 5$ oder $2 + 3 = 5$ erfolgen. Wegen der relativ geringen Löslichkeit von Tetraarenen und ihrer Tendenz, das Lithierungsreagenz n-Butyllithium oder als Bausteine eingesetzte Oligoarenyl-lithiumverbindungen durch Komplexbildung zu deaktivieren, wurde nach $2 + 3 = 5$ verfahren: In der bereits beschriebenen nucleophilen Komponente 2 (5) ist die elektrophile Aktivität des Pyridinkerns durch internuclearen π -Elektronenausgleich so reduziert, daß es nicht zur Selbstaddition kommt. Die elektrophile Komponente 3 (Fp. 129°C , farblos), durch Umsetzung der literaturbekannten

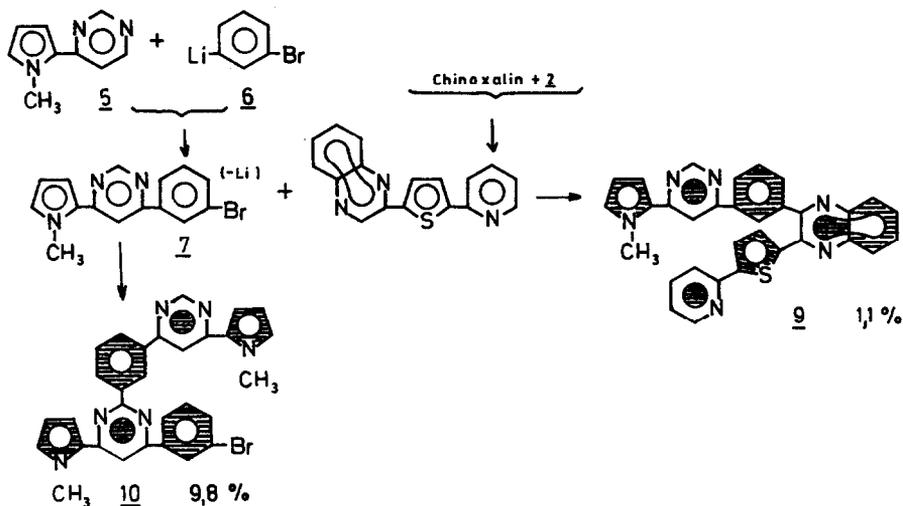
Lithiumverbindung 1 (6) mit Pyrimidin dargestellt, enthält Endgruppen deutlich unterschiedlicher Elektrophilie, damit die Reaktion zu 4 (Fp. 217-219°C, blaßgelb) möglichst selektiv erfolgt.



Hexaaren 9:

Das für 3 gesagte gilt auch für die aus 2 und Chinoxalin dargestellte elektro-
phile Komponente 8 (Fp. 176°C, zitronengelb). In der aus 4-(2-[N-Methylpyr-
rolyl])-pyrimidin 5 (7) und 1-Brom-3-lithiobenzol 6 (6) synthetisierten nucleo-
philen Komponente 7 (Fp. 112°C, farblos) erlaubt das Bromatom eine selektive
Lithierung durch Halogen-Metall-Austausch; die geringe CH-Acidität des N-Meth-
ylpyrrol-Kerns verhindert eine unerwünschte Umlithierung. Trotz dieser gün-
stigen Umstände entstand das angestrebte Hexaaren 9 (Fp. 243-245°C, orange gelb)
in sehr bescheidener Ausbeute. Anscheinend ist die nur in ortho-Position mög-
liche Zweitsubstitution am Chinoxalin-Kern sterisch gehindert. Daher bildet
sich infolge Selbstaddition das verzweigte Hexaaren 10 (Fp. 202-203°C; nach
Erstarren reproduzierbar Fp. 224-225°C [Dimorphie], farblos), obgleich die
Elektrophilie des Pyrimidin-Kerns von 7 durch die anhaftenden Kerne stark re-
duziert ist. - Temperaturerhöhung bei diesem Reaktionsschritt führte lediglich
zur vermehrten Bildung von 10, während die Ausbeute an 9 zurückging. Chinox-
alin, das infolge seiner hohen Elektrophilie mit zwei einzelnen lithiierten
Arenkernen leicht verknüpft werden kann, erwies sich somit als ungünstiges
Bindeglied zwischen zwei Oligoarenyl-Resten.

Bei den hier erstmals beschriebenen Arenverknüpfungen mußte nach der Zu-
gabe von Wasser zur Rearomatisierung der entaromatisierten Kerne jeweils oxi-
diert werden. Die Bedingungen bei der Arenverknüpfung und der anschließenden
Oxidation sind aus der Tabelle ersichtlich.



Tabelle

Umsetzung ^{a)}	Bedingungen	Ausbeute an
<u>1</u> + Pyrimidin → <u>3</u>	Äther, -40°C (0,5 h) ^{b)}	<u>3</u> 43 %
<u>2</u> + <u>3</u> → <u>4</u>	THF, -10°C (1 h) ^{b)}	<u>4</u> 48 %
<u>5</u> + <u>6</u> → <u>7</u>	Äther, -30°C (0,5 h) ^{b)}	<u>7</u> 47 %
<u>2</u> + Chinoxalin → <u>8</u>	THF, -10°C (0,5 h) ^{c)}	<u>8</u> 52 %
Br-Verbind. <u>7</u> + <u>8</u> → <u>9</u> + <u>10</u>	<u>7</u> + n-BuLi, THF, -30°C (0,5 h; danach Lithierungsgrad 40 %); + <u>8</u> , THF, -30°C (0,5 h) ^{c)}	<u>9</u> 1,1 % <u>10</u> 9,8 %
Br-Verbind. <u>7</u> + <u>8</u> → <u>10</u>	<u>7</u> + n-BuLi, THF, -30°C (1 h) ^{c)} + <u>8</u> , THF, -30 bis +10°C (1 h) ^{c)}	<u>9</u> 0 % <u>10</u> 25 %

a) Molverhältnis jeweils 1 : 1
 b) Nach Hydrolyse mit H₂O Oxidation mit KMnO₄ in Aceton bei 25°C
 c) Nach Hydrolyse mit H₂O Oxidation mit Nitrobenzol bei 25°C

Bei den beschriebenen Umsetzungen sind theoretisch stets nur wenige Arten der Arenverknüpfung möglich. Die Verknüpfungsstellen sowie Zahl und Art der enthaltenen Kerne ergeben sich bei den bisher nicht bekannten Verbindungen 3, 4, 7, 8, 9 und 10 aus den Massen-, ¹H-NMR-, UV- und IR-Spektren sowie den Ele=

mentaranalysen. Letzte Sicherheit über die Struktur von 4 und 9 kann vermutlich nur durch Synthesen auf unabhängigem Wege erbracht werden.

Massenspektren (70 eV):

4: m/e = 442 (100 %), 443 (30 %), 284 (20 %), 283 (43 %), 282 (28 %), 255 (21%)

9: m/e = 523 (42 %), 522 (100 %), 521 (37 %), 489 (20 %), 334 (46 %)

10: m/e = 548 (73 %), 547 (100 %), 546 (75 %), 545 (77 %), 468 (70 %), 467 (69 %)

DANK

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

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Protophane und Polyarene, 18. Mitteilung. - 17. Mitteilung: A. Mitschker, U. Brandl und Th. Kauffmann, Tetrahedron Lett. (1974) vorstehend.
- (2) Vgl. Th. Kauffmann, Chimia 26, 511 (1972). - Die Ausdrücke nucleophil und elektrophil kennzeichnen in dieser Arbeit das vorherrschende Verhalten bei der Summe der bekannten Reaktionen. - Das elektrophil leicht angreifbare Benzol gehört zu den nucleophilen Arenen.
- (3) E. Wienhöfer, Dissertation Universität Münster, voraussichtlich 1974.
- (4) Nomenklatur, die die Bezeichnung auch sehr komplizierter Polyarene erlaubt: Th. Kauffmann, Tetrahedron 28, 5183 (1972).
- (5) Th. Kauffmann, E. Wienhöfer und A. Woltermann, Angew. Chem. 83, 796 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 741 (1971).
- (6) H. Gilman und T. S. Soddy, J. Org. Chem. 23, 1584 (1958).
- (7) Th. Kauffmann, P. Bandi, W. Brinkwerth und B. Greving, Angew. Chem. 84, 830 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 848 (1972).