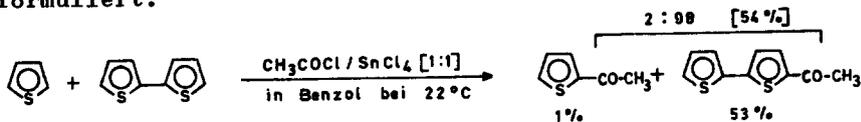


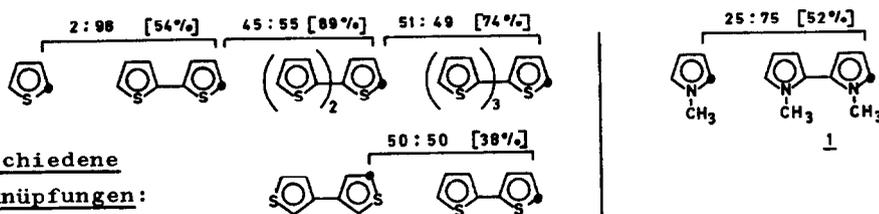


die beiden Monosubstitutionsprodukte (in eckigen Klammern:  $\Sigma$  Ausbeuten dieser Produkte) anfielen. Zur Verdeutlichung ist einer der Konkurrenzversuche nachstehend formuliert.



**Tabelle 1.** Nucleophilie von  $(\text{Het}_{\text{Nu}})_n$ -Kombinationen gegen  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{SnCl}_4$  (in Benzol bei  $\approx 20^\circ\text{C}$ ) (3).

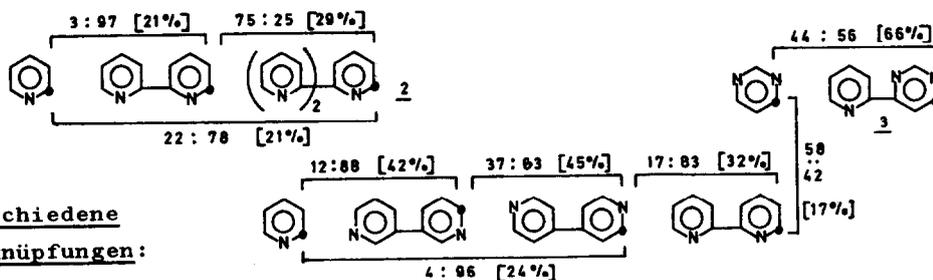
$\alpha$ . $\alpha$ -Verknüpfung:



Verschiedene Verknüpfungen:

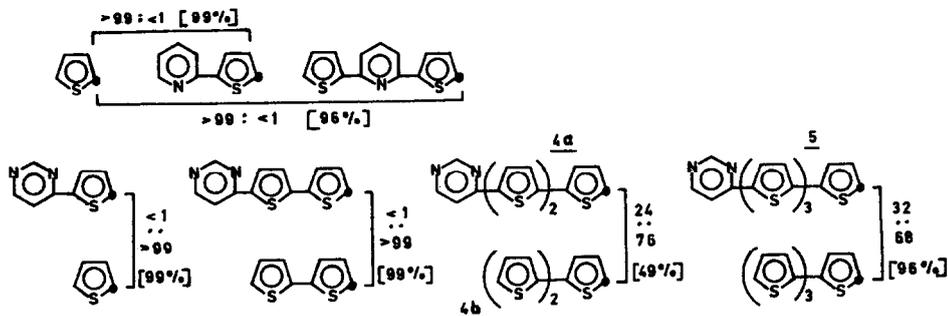
**Tabelle 2.** Elektrophilie von  $(\text{Het}_{\text{E}})_n$ -Kombinationen gegen n-Butyllithium (in Ether bei  $\approx 20^\circ\text{C}$ ; Versuch mit 2 bei  $-30^\circ\text{C}$ ).

$\alpha$ . $\alpha$ -Verknüpfung:

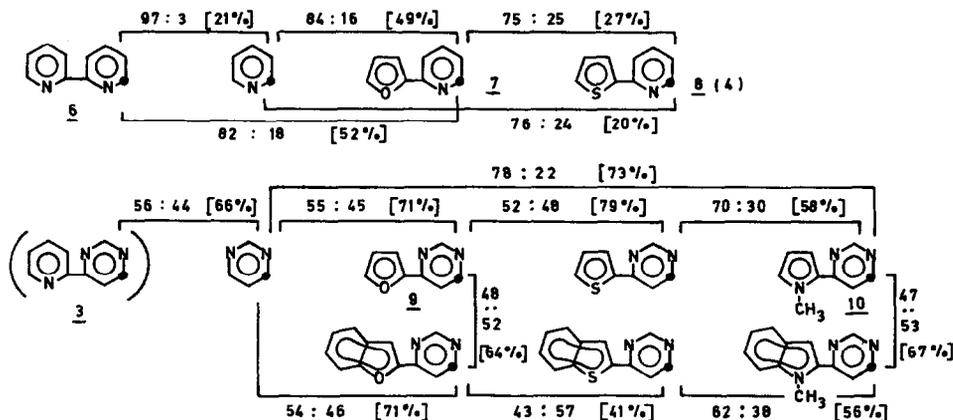


Verschiedene Verknüpfungen:

**Tabelle 3.** Nucleophilie von  $\text{Het}_{\text{Nu}}-\text{Het}_{\text{E}}$ -Kombinationen gegen  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{SnCl}_4$  (in Benzol bei  $\approx 20^\circ\text{C}$ ; Versuch mit 5 in Nitrobenzol/Benzol [5:1]).



**Tabelle 4.** Elektrophilie von Het<sub>Nu</sub>-Het<sub>E</sub>-Kombinationen gegen n-Butyllithium  
(in Ether bei  $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ; Versuch mit 3 bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ).

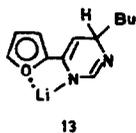
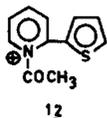
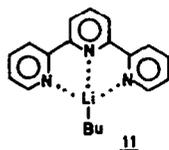


Aus den ermittelten Zahlenwerten folgt:

**Tabelle 1:** Die Verknüpfung nucleophiler Kerne führte zur deutlichen Verstärkung der Nucleophilie. Diese schwächte sich mit zunehmender Kernzahl ab. Die Verknüpfungsart hatte keinen Einfluß. - **Tabelle 2:** Die Verknüpfung elektrophiler Kerne führte zur deutlichen Verstärkung der Elektrophilie, wobei die Verknüpfungsart erheblichen Einfluß hat. - Der aus der Reihe fallende Reaktivitätsabfall beim Übergang von 2,2'-Bipyridyl zu 2 dürfte durch die Bildung des Komplexes 11 sowie die m-Stellung der Substituenten am mittleren Ring bedingt sein. - **Tabelle 3:** Die Verknüpfung nucleophiler Kerne mit elektrophilen Kernen führte zur drastischen Abschwächung der Nucleophilie. Man erkennt, daß sich der Effekt über zwei weitere  $\alpha$ - $\alpha$ -verknüpfte Thiophen-Kerne fortpflanzt, auch wenn man berücksichtigt, daß 4a nur einen, 4b aber zwei terminale Thiophen-Kerne besitzt. - Die auffallend geringe Nucleophilie der Kombinationen im Vergleich zu Thiophen läßt vermuten, daß der Reaktivitätsschwund hauptsächlich durch primäre Bildung einer N-Acetylverbindung (z.B. 12) verursacht wird, in der der elektronenanziehende Effekt des elektrophilen Kerns wesentlich verstärkt ist. - **Tabelle 4:** Die Het<sub>Nu</sub>-Het<sub>E</sub>-Kombinationen zeigten erwartungsgemäß deutlich geringere Elektrophilie im Vergleich zu 6 bzw. 3. Im Vergleich zu Pyridin und Pyrimidin (jeweils 2 reaktive  $\alpha$ -Positionen) ist aber ihre Elektrophilie - besonders was die Pyrimidin-Derivate betrifft - unerwartet, wenn auch nicht unverständlich (5) hoch (Chelatstabi-

lisierung der Addukte gemäß oder analog 13 ?); die erwartete Abstufung der Elektrophilie 6 > Pyridin > 7, 3 > Pyrimidin > 10 sowie 9 > 10 scheint jedoch gegeben.

Abgesehen von Besonderheiten bei Tabelle 4 sind somit die Verhältnisse phänomenologisch recht ähnlich, wie bei den Kombinationen funktioneller Gruppen, was keineswegs gleichartige Ursachen impliziert. - Aufgrund der geschil-



derten Ergebnisse läßt sich die Reaktivität vieler noch nicht dargestellter Hetaren-Kombinationen abschätzen.

#### DANK

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

#### LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Protophane und Polyaromaten, 23. Mitteilung. - 22. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. König und A. Woltermann, Chem. Ber., im Druck.
- (2) Unter den gewählten Bedingungen entstanden fast nur Monosubstitutionsprodukte. Soweit untersuchbar, erwiesen sich diese unter den Versuchsbedingungen als stabil. Bei den nucleophilen Substitutionen war Stabilitätsprüfung nicht möglich, da im eigentlichen Konkurrenzversuch in der Regel nicht isolierbare anionische Produkte anfallen, die erst bei Hydrolyse + Oxidation in Substitutionsprodukte übergehen. Am ehesten sind Sekundärreaktionen bei den Pyrimidin-Derivaten zu erwarten, aber gerade hier sprechen die hohen Produktausbeuten dagegen.
- (3) Beim Konkurrenzversuch mit 1 zwang dessen Empfindlichkeit zur Anwendung von Acetanhydrid (in Ether bei  $-40$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$ ) als Reagenz.
- (4) Bei den Konkurrenzversuchen mit 8 dürften die auffällig geringen Ausbeuten teilweise auf Lithierung des Thiophen-Kerns zurückgehen. Vgl. Th. Kauffmann, E. Wienhöfer und A. Woltermann, Angew. Chem. 83, 796 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 741 (1971).
- (5) Nach Berechnungen (Pariser-Parr-Pople-Methode) von M. Klessinger und T. Ischebeck (Diplomarbeit Univ. Münster 1974) verhalten sich nucleo- und elektrophile Hetarene wie gleichwertige Aromaten, d. h. die Nucleo- und Elektrophilie einer  $\text{Het}_{\text{Nu}}\text{-Het}_{\text{E}}$ -Kombination sollte im Vergleich zu den Einzelkernen jeweils wachsen.