

HETEROCYCLOTETRAAROMATEN AUS AZOLID-ANALOGEN VORSTUFEN (1)

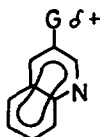
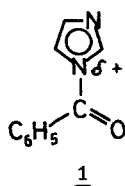
Thomas Kauffmann*, Dieter Tigler und Annegret Woltermann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,

Orléans-Ring 23, 4400 Münster (Western Germany)

(Received in Germany 10 January 1977; received in UK for publication 27 January 1977)

In Azoliden, z.B. 1, übt der Azolrest auf die Carbonylgruppe einen -I-Effekt aus, was zu hoher, säurehalogenid-ähnlicher Carbonylaktivität führt (2). Wir konnten am Beispiel des Chinolin-Systems nachweisen, daß auch die Reaktivität elektrophiler Heteroaromaten durch anhaftende Azolreste gesteigert wird, und azolid-analoge Diaromaten durch Einwirkung von Lithiumdiisopropylamid cyclisch dimerisieren.



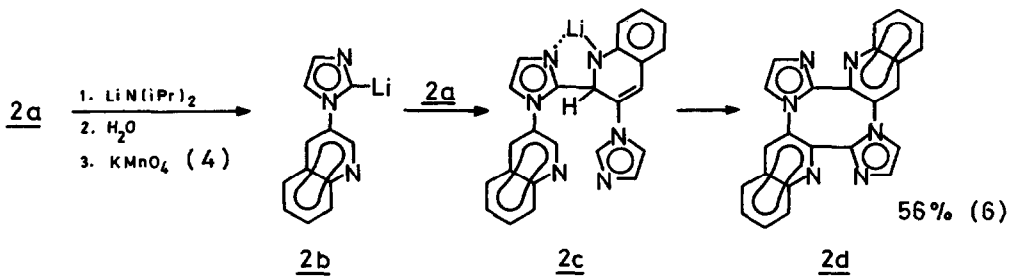
2a G = 1-Imidazolyl

3a G = 1-Benzimidazolyl

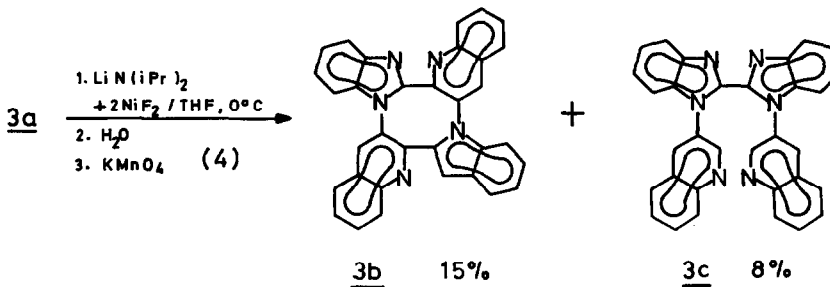
4a G = 1-Pyrazolyl

2a (Fp. 149°C), durch Umsetzung von 3-Bromchinolin mit Imidazol in 55 proz. Ausbeute zugänglich (2), reagiert unter den in der Arbeitsvorschrift genannten Bedingungen zu 2d (Fp. 370-372°C). Die Aktivität in der α-Position des Chinolinrestes von 2a oder 2b ist so groß, daß die Zwischenstufe 2b wegen schneller Reaktion mit 2a oder 2b durch Zusatz von Chinolin (4) nicht abgefangen werden konnte.

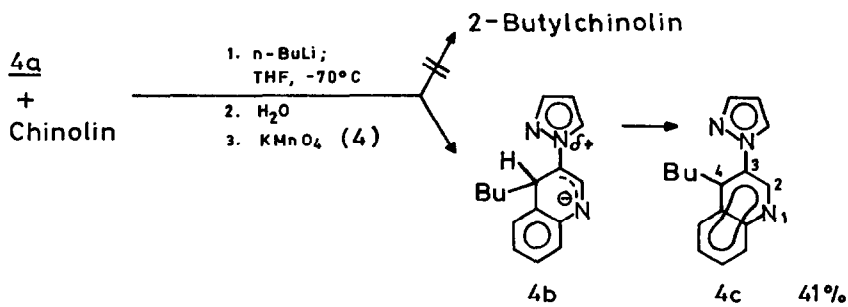
Bei der Synthese von 2d dürfte die im Addukt 2c gezeichnete Chelat-Bindung eine Rolle spielen, da sie die terminalen Kerne in enge Nachbarschaft bringt.



Bei der analogen Synthese von 3b (Fp. 383–385°C) aus 3a (Fp. 136–137°C) (3) macht sich ausbeutesenkend bemerkbar, daß das relativ elektrophile Benzimidazol-System einem Angriff des lithiierten 3a zugänglich ist, der zu 3c (Fp. 268–270°C) führt. Ohne den angegebenen NiF_2 -Zusatz betrug die Ausbeute an 3b nur 3 %.



Die im Vergleich zu 2a deutlich geringere Acidität des Pyrazol-Derivates 4a (Fp. 128°C) (3) erlaubte den formulierten, zu 4c (Öl, Pikrat Fp. 164–165°C) führenden Konkurrenzversuch (4). Der Azolrest steigert also auch hier die elektrophile Aktivität des Chinolylrestes drastisch. Zu 2 % entstand das zu 4c analoge 2-Butyl-Derivat (Öl, Pikrat Fp. 143–145°C). Die vorwiegende Bildung von 4c dürfte auf günstige Ladungsstabilisierung in dem zu 4b führenden Übergangszustand zurückgehen.



Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Elementaranalysen und Spektren (MS, IR, ¹H-NMR). Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

Arbeitsvorschrift: Unter N₂ läßt man einer auf 0°C gekühlten Lösung von 5.85 g (30 mmol) 2a in 100 ml trockenem THF unter Rühren 35 mmol Lithiumdiisopropylamid in 20 ml THF (aus 3.54 g (35 mmol) Diisopropylamin und der äquimolaren Menge n-Butyllithium frisch bereitet) zutropfen und beläßt noch 3 h bei 0°C. Man hydrolysiert mit 10 ml Wasser, zieht das THF im Vakuum ab und nimmt mit ca. 100 ml CHCl₃ auf. Die Lösung wird mit einer wäßrigen KMnO₄-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung geschüttelt. Überschüssiges KMnO₄ und gebildetes MnO₂ werden mit Kaliumhydrogensulfit-Lösung zerstört. Eindampfen der getrockneten CHCl₃-Phase, säulenchromatographische Abtrennung von Ausgangs- und Nebenprodukten (Kieselgel; Ether/Methanol, zuerst [85:15], dann [60:40]), Umkristallisieren (lösen in Methylenchlorid, Toluol zufügen, Methylenchlorid im Vakuum abziehen) und Trocknen bei 200°C bei 5 · 10⁻² Torr ergeben 3.22 g (56 %) Dichinolino[2,3-a:2',3'-e]diimidazo[1,2-c:1',2'-g]=[1,5]diazocin 2d als farblose Kristalle mit Fp. 370-372°C.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Heterocyclopolyaromaten, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: Th. Kauffmann und R. Otter, Angew. Chem. 88, 513 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 500 (1976).
- (2) H.A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 351 (1962).
- (3) Darstellung analog M.A. Khan und J.B. Polya, J. Chem. Soc. C 1970, 85.
- (4) Molverhältnis bei den Konkurrenzversuchen Heterocyclus I : Heterocyclus II : Li-Base jeweils 1:1:1.
- (5) Oxidation ist erforderlich, da Tetra- bzw. Dihydro-Derivate anfallen.
- (6) Ausbeuteverbesserung von 35 auf 56 % durch H. Rohkrämer, Diplomarbeit Universität Münster, voraussichtlich 1977.