

Synthese von Oligo(*p*-phenylen-*m*-pyridindiylen)

Herbert Meier* und Angelina Hormaza

Mainz, Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität

Eingegangen am 25. April 2000

Synthesis of Oligo(*p*-phenylene-*m*-pyridindiylen)s

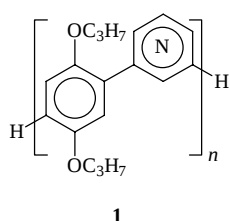
Herrn Prof. Dr. R. C. Schulz mit den besten Wünschen zum 80. Geburtstag gewidmet

Keywords: Cyclizations, Heterocycles, Oligomers, Cross-conjugation, Pyridine

Abstract. Oligomers (**7**, **9**, **11**, and **13a–c**), which consist of an alternate sequence of 1,4-linked benzene rings and 2,4-linked pyridine rings, were prepared from the corresponding oligochalcones. Each enone segment reacts with phenacylpyridinium bromide (**3**) and ammonium acetate (**4**) to yield a pyridine building block. Propoxy sidechains attached on the

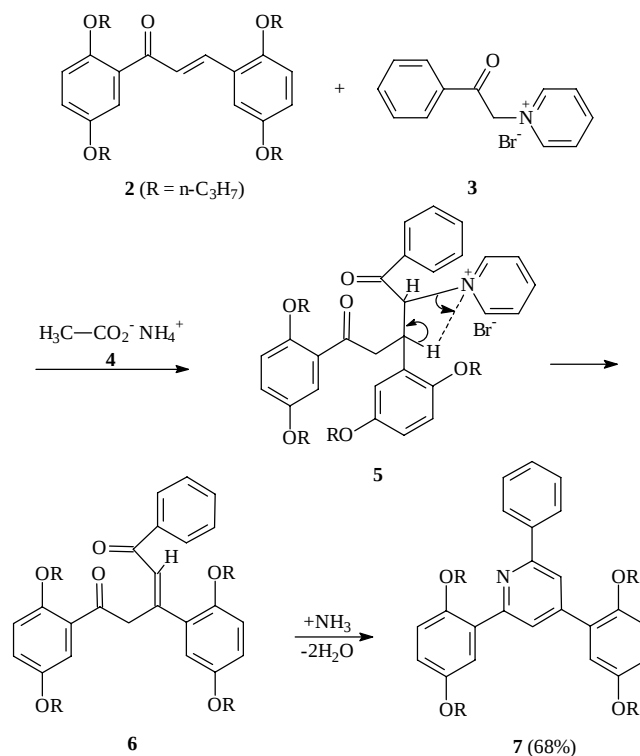
benzene rings of the chalcones reduce to some extent the yield of the cyclization reactions (40–68%) but enhance the solubility of the oligomers. Cross conjugation leads to a moderate bathochromic shift of the absorption with increasing number of repeating units.

Oligomere und Polymere aus Arylen- und Hetarylen-Bausteinen stellen ein aktuelles Gebiet der organischen Synthese und Materialforschung dar [1, 2]. Vor kurzer Zeit berichteten wir über gekreuzt konjugierte Oligomere aus Chalkonbausteinen [3, 4]. Enon-Gruppen eignen sich in vielfältiger Weise für den Aufbau von 5-, 6- und 7-Ring-Heterocyclen. So kann man z.B. aus 2-Propenonen Pyrrol- [5, 6], Pyridin- [5, 7] und 1,4-Diazipin-Derivate [8] herstellen. Aus den Oligochalkonen sollten somit Oligohetarylene entstehen. Stickstoffatome in Hetarylenbausteinen haben den Vorteil, eine einfache Ionenbildung zu erlauben. Eine (partielle) Protonierung gewährleistet einen Ladungstransfer in der Kette und ein "Protonen-Hopping" zwischen den Ketten. Die Protonierung stellt somit eine "Dotierung" dar. Vor einiger Zeit haben wir Oligo- und Poly(pyridin-2,5-diylvinylene) hergestellt und entsprechende Untersuchungen durchgeführt [9–11]. In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von Oligo(*p*-phenylen-*m*-pyridindiylen) **1** mit gekreuzter Konjugation beschrieben. Zur Verbesserung der Löslichkeit haben wir die Benzolbausteine mit 2,5-ständigen Propoxyketten ausgestattet. Dieses Substitutionsmuster und diese Seitenkettenlänge haben sich bei Leitfähigkeitsuntersuchungen besonders bewährt [12].



Schema 1 Zielstruktur Oligo(*p*-phenylen-*m*-pyridindiylen)

Die Pyridinbildung aus Benzylidenacetophenon nach der von Zecher und Kröhnke beschriebenen Methode [7] verläuft mit ausgezeichneten Ausbeuten. Wir haben zunächst festgestellt, daß auch das entsprechende Enon **2** mit vier Propoxyketten sich in befriedigenden Ausbeuten mit Phenacylpyridiniumbromid (**3**) und Ammoniumacetat (**4**) in Eisessig umsetzen läßt. Die aktivierte Methylenkomponente **3** addiert sich im ersten Schritt in einer Michael-artigen Reaktion an das Enon. Durch



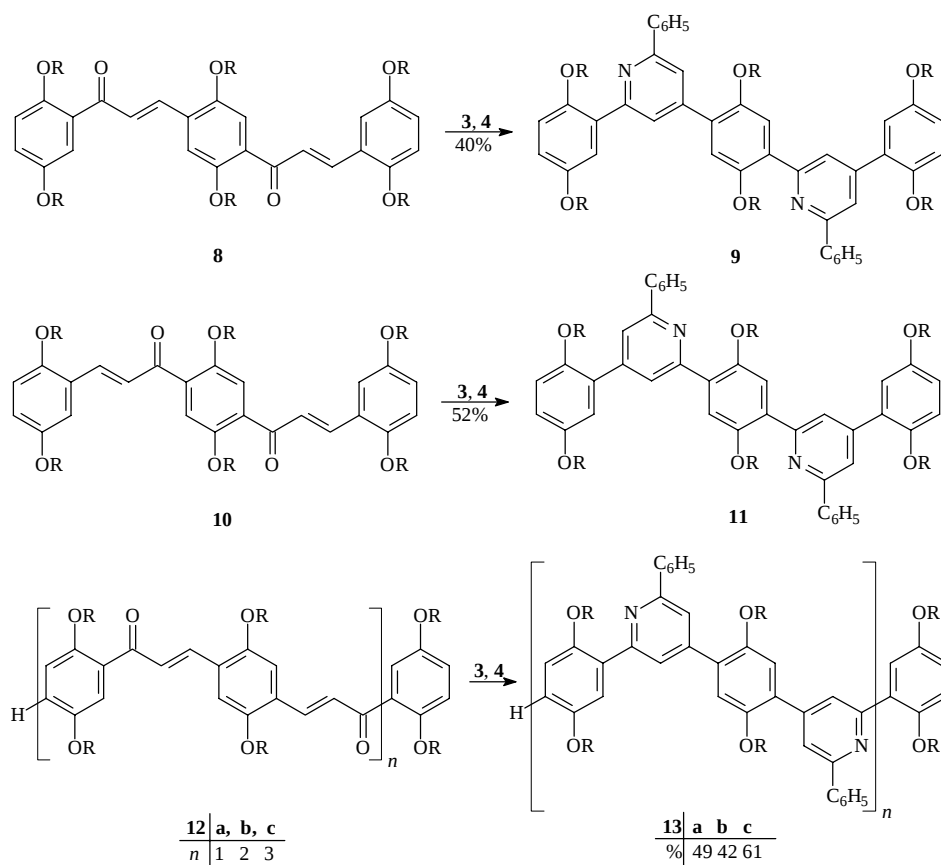
Schema 2 Überführung des Enons **2** in das Pyridinderivat **7**

Abspaltung von Pyridiniumbromid aus dem Primäradukt **5** bildet sich das 1,3,5-Triaryl-pent-2-en-1,5-dion **6**, das mit dem im Gleichgewicht von **4** vorhandenem Ammoniak zum 2,4,6-Triarylpyridin **7** cyclisiert wird. In einem Eintopfprozess erhält man ohne Isolierung der Zwischenstufen die Zielverbindung **7** in 68%iger Ausbeute.

Wir haben dann die zweifachen Enone **8**, **10** und **12a** diesem Prozeß unterworfen und die entsprechenden Produkte **9**, **11** und **13a** isoliert. Die beiden jeweils vorhandenen Enongruppen in den drei Ausgangsverbindungen **8**, **10** und **12a** nehmen die drei möglichen Orientierungen ein, was allerdings auf den Reaktionsablauf nur einen geringen Einfluß hat. Die Produkte **9**, **11** und **13a** besitzen jeweils eine Kette aus fünf Ringen. Zur Erweiterung auf 9 und 13 alternierend in der Kette angeordnete Benzol- und Pyridinringe haben wir das entsprechende Tetrakis(enon) **12b** und das Hexakis(enon) **12c** eingesetzt. Die Ausbeuten an den Produkten **13b** und **13c** liegen zwischen 49 und 61%. Die gute Löslichkeit der Verbindungen **13a–c** sollte auch den Aufbau von noch wesentlich längeren Ketten aus *p*-substituierten Benzolringen und *m*-substituierten Pyridinringen gewährleisten.

Die erhaltenen Ringsysteme sind unserer Kenntnis nach neu, lediglich bei **7** und **11** existieren die Grundkörper 2,4,6-Triphenylpyridin [13] und 2,4-Diphenyl-6-[4-(4,6-diphenylpyrid-2-yl)phenyl]pyridin [14]. Zur Charakterisierung von **7**, **9**, **11** und **13a–c** wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen einschließlich von NOE-, INDOR-, ^1H , ^{13}C -HETCOR- und ^1H , ^{13}C -long range-HETCOR-Messungen durchgeführt (Tabellen 1 und 2). Die Protonen an den Pyridinringen bilden jeweils AB-Spin-Systeme mit $\delta = 8,0 \pm 0,2$ und $^4J = 1,5 \pm 0,2$ Hz, die Phenylreste AA'BB'C-Systeme, die Dipropoxyphenylengruppe bei **9** ein AB-System ($^5J < 1,0$ Hz) die übrigen Dipropoxyphenylengruppen näherungsweise A_2 -Systeme und die endständigen Dipropoxyphenylreste ABC-Systeme mit *ortho*-Kopplungen von $9,0 \pm 0,3$ Hz, *meta*-Kopplungen von $2,9 \pm 0,3$ Hz und *para*-Kopplungen unter 1,0 Hz. Die Propoxygruppensignale werden bei $\delta = 4,00 \pm 0,15$ (OCH_2), $1,80 \pm 0,20$ (CH_2) und $1,00 \pm 0,10$ (CH_3) gefunden. Exemplarisch ist im Schema 4 eine exakte Korrelation der chemischen Verschiebungen mit den einzelnen Kernen des "Bausteins" **7** dargestellt.

Eine Kristallstrukturanalyse von **7**, über die an anderer Stelle berichtet wird, zeigt, daß die vier aromatischen



Schema 3 Herstellung von Di- und Oligo(*p*-phenylen-*m*-pyridindiy)len

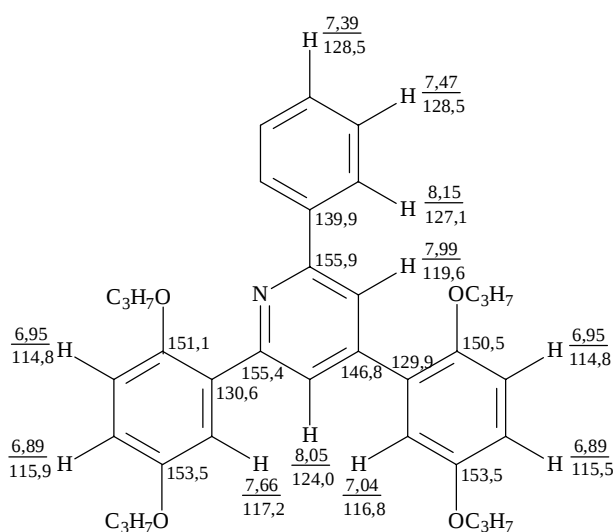
Tab. 1 ¹H-NMR Daten der Verbindungen **7**, **9**, **11**, **13a–c** (δ -Werte in CDCl₃ bezogen auf TMS als internem Standard)

Verb.	Pyridinringe (AB)	Phenylreste (AA'BB'C)			Substituierte Benzolringe (ABC)		Propoxygruppen		
		<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>p</i> -H		A ₂ bzw. AB	OCH ₂ (m)	CH ₂ (m)	CH ₃ (m)
7	8,05 (1 H) 7,99 (1 H)	8,15 (2 H)	7,47 (2 H)	7,39 (1 H)	7,66 (1 H) 7,04 (1 H) 6,95 (2 H) 6,89 (2 H)	– –	3,92 (8 H)	1,78 (8 H)	1,03 (6 H) 0,90 (6 H)
9	8,22 (1 H) ,17 (1 H) 8,13 (1 H) 8,08 (1 H)	8,23 (4 H)	7,54 (4 H)	7,47 (2 H)	7,75 (1 H) 7,11 (1 H) 6,98 (4 H)	7,91 (1 H) 7,20 (1 H)	3,96 (12 H)	1,85 (12 H)	1,05 (18 H)
11	8,19 (2 H) 8,00 (2 H)	8,17 (4 H)	7,49 (4 H)	7,41 (2 H)	7,07 (2 H) 6,96 (2 H) 6,90 (2 H)	7,86 (2 H)	4,09 (4 H) 3,93 (4 H) 3,89 (4 H)	1,80 (8 H) 1,71 (4 H)	1,04 (6 H) 0,98 (6 H) 0,92 (6 H)
13a	8,09 (2 H) 8,04 (2 H)	8,19 (4 H)	7,49 (4 H)	7,44 (2 H)	7,67 (2 H) 6,96 (2 H) 6,91 (2 H)	7,14 (2 H)	3,98 (4 H) 3,94 (8H)	1,76 (12 H)	1,01 (6 H) 0,94 (6 H) 0,93 (6 H)
13b	8,26 (2 H) 8,11 (2 H) 8,08 (2 H) 8,06 (2 H)	8,21 (4 H) 8,18 (4 H)	7,52 (4 H) 7,50 (4 H)	7,44 (2 H) 7,42 (2 H)	7,67 (2 H) 6,96 (2 H) 6,92 (2 H)	7,90 (2 H) 7,19 (2 H) 7,16 (2 H)	4,14 (4 H) 3,99 (4 H) 3,97 (8 H) 3,95 (4 H)	1,82 (20 H)	1,07 (6 H) 1,01 (6 H) 0,96 (18 H)
13c	8,28 (4 H) 8,11 – 8,07 (8 H)	8,24 – 8,17 (12 H)	7,53 (4 H) 7,49 (4 H) 7,47 (4 H)	7,45 – 7,41 (6 H)	7,69 (2 H) 6,96 (2 H) 6,92 (2 H)	7,92 (4 H) 7,21 (2 H) 7,20 (2 H) 7,17 (2 H)	4,16 (8 H) 4,01 – 3,97 (20 H)	1,93 – 1,73 (28 H)	1,10 – 0,96 (42 H)

Tab. 2 ¹³C-NMR Daten der Verbindungen **7**, **9**, **11**, **13a–c** (δ -Werte in CDCl₃ bezogen auf TMS als internem Standard)

Verb.	Pyridinringe (AB)		Phenylreste		Substituierte Benzolringe			Propoxygruppen ^{a)}					
	C _q	CH	C _q	CH	C _q	C _q O	CH	OCH ₂	CH ₂	CH ₃			
7	155,9	124,0	139,9	128,5	130,6	153,5	117,2	71,4	22,8	10,7			
	155,4	119,6		128,5		153,5	116,8				71,3	22,7	10,6
	146,8					127,1	151,1				115,9	70,3	10,5
							150,5				115,5	70,2	
											114,8		
			114,8										
9	156,1	124,2	140,1	128,7	130,7	153,6	117,4	71,6	23,0	10,7			
	156,1	123,9	140,0	128,7	130,7	153,6	117,0	71,5		10,7			
	155,5	119,9		128,6	129,9	151,3	116,5	71,3		10,7			
	155,0	119,8		128,6	129,8	151,2	116,0	71,2		10,6			
	147,0			127,1		150,7	116,0	70,3					
	146,7			127,0		150,5	115,5	70,3					
							114,8						
						114,7							
11	155,9	124,2	140,1	128,6	130,4	153,5	116,8	71,3	22,9	10,7			
	155,1	119,6		128,6	130,0	151,3	116,4	71,2	22,8	10,6			
	146,8				127,0		150,5	115,5	70,3		10,5		
								114,7					
13a	156,1	123,8	139,9	128,7	130,6	153,6	117,3	71,5	22,9	10,7			
	155,6	119,6		128,6	130,0	151,1	116,0	70,2	22,8	10,6			
	146,3				127,1		150,7	116,0		22,7			
								114,8					
13b	155,9	123,9	139,8	128,6	130,5	153,6	117,3	71,5	22,9	10,6			
	155,9	123,8	139,8	128,6	130,5	151,3	117,3	71,5	22,8	10,5			
	155,5	119,6		128,5	130,1	151,1	116,6	71,3	22,8	10,5			
	155,1	119,5		128,5	130,1	150,7	116,1	70,3	22,7	10,5			
	146,4			127,0		150,7	116,0	70,3	22,7	10,4			
	146,4			127,0			116,0						
							114,9						
13c	156,1	124,1	140,0	128,7	130,6	153,6	117,3	71,5	23,0	10,8			
	156,1	124,1	140,0	128,7	130,5	151,3	116,5	71,2	22,9	10,7			
	156,1	123,9	139,9	128,7	130,5	151,3	116,5	70,2	22,8	10,7			
	155,6	119,7		128,7	130,1	151,1	116,0		22,7				
	155,3	119,7		128,7	130,1	150,7	116,0						
	155,3	119,6		128,7	129,9	150,7	116,0						
	146,4			127,1		150,7	116,0						
	146,4			127,1			114,8						
	146,3			127,1									

^{a)} Bedingt durch starke Überlagerung ist die Zahl der Signale häufig geringer als es der Molekülsymmetrie entspricht.



Schema 4 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale bei **7**

Ringe stark gegeneinander verdreht sind. Bezogen auf die Ebene des zentralen Pyridinrings sind die Benzolringe um 29 bis 46° herausgedreht [15]. Die gekreuzte Konjugation wird dadurch verschlechtert; trotzdem tritt in der Reihe **13a–c** ähnlich wie bei den gekreuzt konjugierten Ausgangschalkonen **12a–c** [16] eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorption ein. Die Maxima der Banden von **13a**, **13b** und **13c** liegen in Chloroform bei 328, 336 und 340 nm.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. A. H. dankt dem DAAD für ein Promotionsstipendium.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an den Bruker-Geräten AM 400 und AC 200. Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Finnigan MAT 95-Spektrometer. Die UV/Vis-Spektren wurden an dem Gerät Perkin Elmer Lambda 20 gemessen.

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen **2**, **8**, **10** und **12a–c** erfolgte nach Literaturangaben [3, 4].

Bildung der Pyridin-Verbindungen **7**, **9**, **11** und **13a–c** (Allgemeine Vorschrift)

Das Chalkon **2** (bzw. **8**, **10** oder **12a–c**) wird zusammen mit Phenacylpyridiniumbromid (**3**) und Ammoniumacetat (**4**) in Eisessig 6–19 h unter Rückfluß erhitzt. Pro mmol **2** (**8**, **10**, **12a–c**) setzt man 2n mmol **3** und 12–15 mmol **4** ein, wobei

n die Anzahl der Enoneinheiten in dem Ausgangschalkon darstellt. Wenn das Volumen an Eisessig klein gehalten wird (ca. 6 ml pro g Chalkon), fällt das Reaktionsprodukt **7** (**9**, **11**, **13a–c**) schon während des Erhitzens aus. Man kontrolliert den Reaktionsablauf mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Toluol/ Essigsäureethylester 19 : 1). Nach der für das einzelne Produkt angegebenen Reaktionszeit filtriert man das Rohprodukt ab und kristallisiert **7** aus Methanol, die Rohprodukte **9**, **11** und **13a–c** aus Dioxan/ Ethanol 3 : 1 um. Die angegebenen Ausbeuten sind Reinausbeuten.

2,4-Bis(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyridin (**7**)

Reaktionszeit: 6 h, Ausb. 68%, *Fp.* 94 °C. – FD-MS: m/z (%) = 539 (100) M^+ .

$\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{NO}_4$ Ber.: C 77,89 H 7,66 N 2,60 (539,7) Gef.: C 77,91 H 7,63 N 2,57.

2-(2,5-Dipropoxyphenyl)-4-{2,5-dipropoxy-4-[4-(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyrid-2-yl]phenyl}-6-phenylpyridin (**9**)

Reaktionszeit: 9,5 h, Ausb. 40%, *Fp.* 152 °C. – FD-MS: m/z (%) = 885 (100) M^+ .

$\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$ Ber.: C 78,70 H 7,29 N 3,16 (885,2) Gef.: C 78,52 H 7,36 N 3,03.

4-(2,5-Dipropoxyphenyl)-2-{2,5-dipropoxy-4-[4-(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyrid-2-yl]phenyl}-6-phenylpyridin (**11**)

Reaktionszeit: 6 h, Ausb. 52%, *Fp.* 161 °C. – FD-MS: m/z (%) = 885 (100) M^+ .

$\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$ Ber.: C 78,70 H 7,29 N 3,16 (885,2) Gef.: C 78,65 H 7,39 N 3,01.

2-(2,5-Dipropoxyphenyl)-4-{2,5-dipropoxy-4-[2-(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyrid-4-yl]phenyl}-6-phenylpyridin (**13a**)

Reaktionszeit: 6 h, Ausb. 49%, *Fp.* 150 °C. – FD-MS: m/z (%) = 885 (100) M^+ . – UV (CHCl_3): λ_{max} = 328 nm ($\lg \epsilon$ = 4,46).

$\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$ Ber.: C 78,70 H 7,29 N 3,16 (885,2) Gef.: C 78,28 H 7,49 N 2,99.

4-{2,5-Dipropoxy-4-[2-(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyrid-4-yl]phenyl}-2-{2,5-dipropoxy-4-[4-(2,5-dipropoxy-4-[2-(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyrid-4-yl]phenyl}-6-phenylpyrid-2-yl]phenyl}-6-phenylpyridin (**13b**)

Reaktionszeit: 8,5 h, Ausb. 42%, *Fp.* 236 °C. – FD-MS: m/z (%) = 1576 (100) M^+ . – UV (CHCl_3): λ_{max} = 336 nm ($\lg \epsilon$ = 4,79).

$\text{C}_{104}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_{10}$ Ber.: C: 79,26 H 7,03 N 3,55 (1576,0) Gef.: C 79,58 H 7,37 N 3,73.

2-{2,5-Dipropoxy-4-[4-{2,5-dipropoxy-4-[2-(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyrid-4-yl]phenyl}-6-phenylpyrid-2-yl]phenyl}-4-{2,5-dipropoxy-4-[2,5-dipropoxy-4-[4-{2,5-dipropoxy-4-[2-(2,5-dipropoxyphenyl)-6-phenylpyrid-4-yl]phenyl}-6-phenylpyrid-2-yl]phenyl}-6-phenylpyrid-4-yl]phenyl}-6-phenylpyridin (**13c**)

Reaktionszeit: 19,5 h, Ausb. 61%, *Fp.* 241 °C. – FD-MS: m/z (%) = 2268 (100) M^+ . – UV (CHCl_3): λ_{max} = 340 nm ($\lg \epsilon$ = 4,92).

$\text{C}_{150}\text{H}_{158}\text{N}_6\text{O}_{14}$ Ber.: C 79,41 H 7,02 N 3,70 (2268,9) Gef.: C 79,01 H 7,32 N 3,40.

Literatur

- [1] W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, *Conjugated Polymers and Related Materials*, University Press, Oxford 1993
- [2] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim 2000
- [3] H. Meier, H. Aust, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 466
- [4] H. Aust, D. Ickenroth, H. Meier, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 523
- [5] A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry Vol. 2 and Vol. 4*, Pergamon Press, Oxford 1984
- [6] Vgl. z.B. W. G. Terry, A. H. Jackson, G. W. Kenner, G. Komis, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4389
- [7] W. Zecher, F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 690
- [8] B. Insuasty, A. Pérez, D. González, J. Quiroga, H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 193 und dort zitierte Literatur
- [9] M. Lang, H. Kretzschmann, H. Meier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *253*, 11
- [10] H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *80*, 393
- [11] Dissertation M. Lang, Universität Mainz 1994
- [12] H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, W. Fraß, C. Albrecht, K. März, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 297
- [13] A. T. Balaban, C. Toma, *Tetrahedron Suppl.* **1960**, *7*, 1
- [14] A. Kurfürst, P. Lhoták, M. Petru, J. Kuthan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, *54*, 462
- [15] A. Hormaza, D. Schollmeyer, H. Meier, Veröffentlichung in Vorbereitung
- [16] H. Meier, H. Aust, D. Ickenroth, H. Kolshorn, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 529

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Herbert Meier
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Organische Chemie
Duesbergweg 10-14
D-55099 Mainz
Fax: Internat. code (0) 6131 39 25396
e-Mail: hmeier@mail.uni-mainz.de