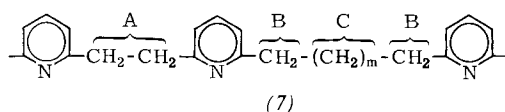


Protophane Typ	n	Ausb. (%)	Fp (°C)	Umsetzungsbedingungen
(3)	3	35–38	88	1. (1) + 2 mol n-BuLi in THF [a] bei –70°C (30 min) 2. Zusatz von 1 mol 2-Chlormethylpyridin und Erwärmen auf 20°C 3. Hydrolyse mit H <sub>2</sub> O
	5	36–40	75–76	
	6	37–39	76–77	
	8	41–44	78–80	
(5)	3	40–42	111–112	1. (1) + 1 mol n-BuLi in THF [a] bei –70°C (30 min) 2. Zusatz von 1 mol CuCl, Erwärmen auf 60°C (2 Std.) 3. Hydrolyse mit wäßriger Lösung von 60 g KCN in 200 ml 25-proz. Kalilauge
	5	36–39	79	
	6	32–35	86	
	8	38–40	84	
(6) [b]	3	12–16	142–143	1. Wie bei (5) 2. Zusatz von 1 mol 1,2-Dibromäthan 3. Nach 30 min Erwärmung auf 20°C und Hydrolyse mit Wasser
	5	18–20	110–111	
	6	22–26	113	
	8	18–19	129–130	

[a] Das THF enthielt ca. 10% n-Hexan, das mit dem n-Butyllithium eingeschleppt wurde.

[b] Daneben entstehen in 20- bis 27-proz. Ausbeute die Protophane (5).

Nomenklatur, die in der  $\alpha$ -Nomenklatur von Stelzner (z. B. Chinolin=1-Azanaphthalin) ein bewährtes Vorbild hat, ist z. B. (3), n=4 zu bezeichnen als 1,12-Di(2)pyrida-4,9-



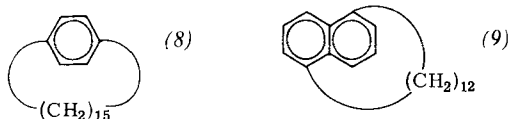
di(2,6)pyrida-n-dodecan. Von besonderem Vorteil ist, daß nach Festlegung einiger Regeln cyclische Phane sowie Polyarene analog benannt werden können.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473 b]

[1] Protophane und Polyarene, 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt [2].

[2] Th. Kauffmann, G. Beißner, W. Sahn u. A. Woltermann, *Angew. Chem.* 82, 815 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 808 (1970).

[3] Der Begriff Cyclophan wurde für Verbindungen eingeführt [4], in denen zwei Benzolkerne cyclisch über  $p$ -ständige Alkylenbrücken verknüpft sind, und später [5] sinnvoll auf solche ausgedehnt, in denen Benzolkerne jeder Zahl cyclisch über Alkylenbrücken verbunden sind. Smith [6] führte „phan“ (ohne vorheriges „cyclo“) als Endsilbe für Cyclophane ein, die andere Arenkerne als Benzol enthalten. Nach ihm wird z. B. (8) als [15]Paracyclophan, (9) dagegen als [12](1,5)Naphthalenophan bezeichnet (besser wäre: [15](1,4)Benzenocyclophan und [12](1,5)Naphthalenocyclophan). Vögtle und Neumann [7] definieren generell Phane als cyclisch überbrückte Arene und möchten auch Cyclopolyarene dazu gezählt wissen, obgleich diesen das charakteristische Nebeneinander von aromatischen („ph“ in phan) und aliphatischen Teilen („an“ in phan) fehlt, was völlig andere chemische Eigenschaften bedingt.



[4] D. J. Cram u. H. Steinberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 5691 (1951).

[5] W. M. Schubert, W. A. Sweeney u. K. H. Latourette, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 5462 (1954).

[6] B. H. Smith: *Bridged Aromatic Compounds*. Academic Press, New York 1964, S. 8.

[7] F. Vögtle u. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5329; *Tetrahedron* 1970, 5847.

[8] Dargestellt durch Umsetzung von 2-Lithiomethyl-6-methylpyridin mit  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen in siedendem Äther (bei n=3,5,6,8 Ausbeuten 31, 38, 36, 41%; Fp=38–39, 28–30, 27–29, 33–34°C).

[9] W. Jenny u. H. Holzrichter, *Chimia* 23, 158 (1969).

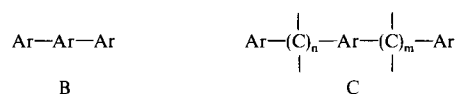
[10] Ein auf diesem Prinzip beruhender detaillierter Nomenklaturvorschlag wird von uns in Kürze veröffentlicht werden.

## Synthesen von Thiophen-Pyridin-Kombinationen<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Ekkehard Wienhöfer und Annegret Woltermann<sup>[\*]</sup>

Arenkerne können kondensiert (Typ A=Ringsysteme), über Einfachbindungen direkt verknüpft (Typ B=Ringkombinationen<sup>[3]</sup>, Polyarene<sup>[4]</sup>) oder über nicht zu Arenkernen gehörende Atome verbrückt sein (Typ C, vgl.<sup>[2]</sup>).

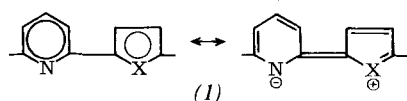
Während Typ A eingehend bearbeitet wurde, ist über Verbindungen des Typs B und C noch wenig bekannt.



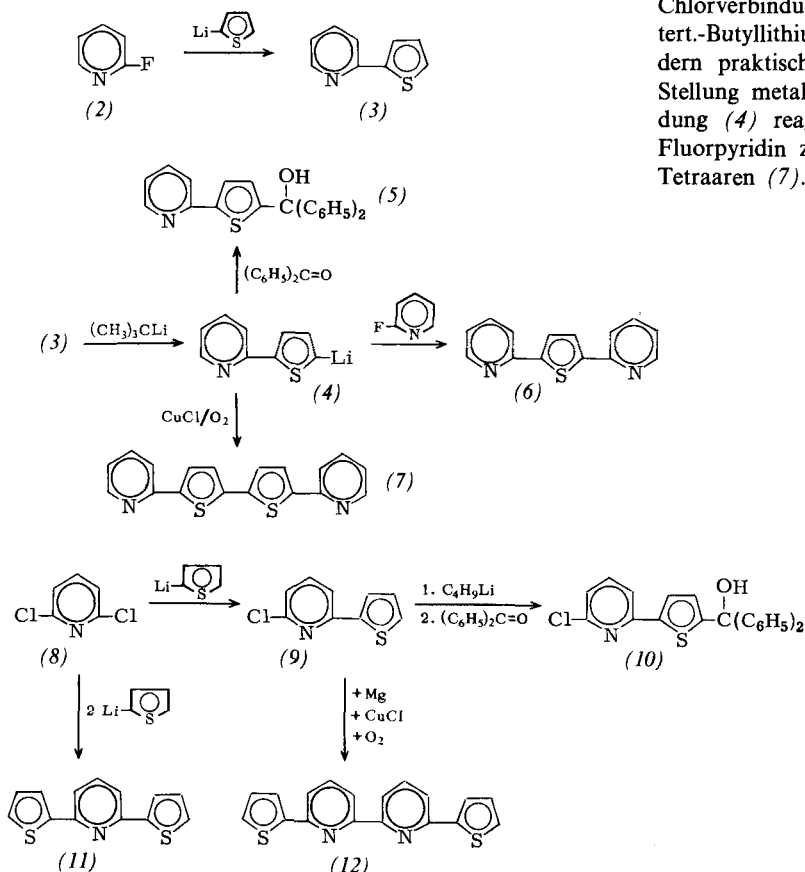
[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. E. Wienhöfer und A. Woltermann  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orleans-Ring 23

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Dies erstaunt besonders bei Typ B: Es müßte doch brennend interessieren, inwieweit die verschieden strukturierten Arenkerne – also die durch besonders niedrigen



Energieinhalt ausgezeichneten cyclischen Atomgruppen der organischen Chemie – gemäß B zu längeren, unverzweigten oder verzweigten Ketten sowie Ringen mit wech-



Wir haben zunächst Verbindungen des Typs B synthetisiert, bei denen es aufgrund der Mesomeriemöglichkeit (1) zu einem gewissen Ausgleich zwischen  $\pi$ -Elektronenüberschuß-Kernen und  $\pi$ -Elektronenmangel-Kernen und damit zu einer veränderten Reaktivität der Kerne kommen sollte.

Von den elementaren Ringkombinationen (1) mit  $X = O, S, NCH_3$  ist anscheinend nur das Thiophen-Derivat (3) (Ausbeute  $< 4\%$ <sup>[9]</sup>) bekannt. Wir konnten diese Verbindung durch Umsetzung von 2-Lithiothiophen (2) mit einem mol 2-Fluorpyridin in 48-proz. Ausbeute darstellen. Entsprechend entstand aus 2,6-Dichlorpyridin die Chlorverbindung (9). Beide Bisaryle wurden von n- und tert.-Butyllithium nicht am Pyridinkern angegriffen, sondern praktisch ausschließlich am Thiophenkern in  $\alpha$ -Stellung metalliert<sup>[10]</sup>. Die so erhaltene Lithiumverbindung (4) reagierte mit Benzophenon zu (5), mit 2-Fluorpyridin zum Triaren (6) und mit  $CuCl/O_2$  zum Tetraaren (7). Entsprechend lieferte die aus (9) erhält-

Reaktion	Metallierung	Umsetzung des metall. Produktes	Produkt	
			Ausb. (%)	Fp (°C)
(2) → (3) [a]	n-BuLi (+ Thiophen); 0°C	2 Std., + 35°C	48	64 [d]
(3) → (4) → (5) [b]	t-BuLi; -60°C	2 Std., + 20°C	87	116–117 [d]
(3) → (4) → (6) [b]	t-BuLi; -60°C	in Anisol [c], 5 Std., + 154°C	7	162–163 [e]
(3) → (4) → (7) [b]	t-BuLi; -60°C	3 Std., + 65°C	63	225–226 [e]
(8) → (9) [a]	n-BuLi (+ Thiophen); 0°C	3 Std., + 35°C	36	[f]
(8) → (11) [a]	n-BuLi (+ Thiophen); 0°C	5 Std., + 35°C	18	79 [d]
(9) → (10) [b]	t-BuLi; -60°C	2 Std., + 20°C	83	104–105 [d]
(9) → (12) [b]	Mg + CuCl; + 60°C	mit O <sub>2</sub> 2.5 Std., + 60°C	5	206–208 [e]

[a] Lösungsmittel Äther (+ ca. 10% mit Butyllithium eingeschlepptes n-Hexan).

[b] Lösungsmittel THF (+ ca. 10% mit Butyllithium eingeschlepptes n-Hexan).

[c] Nach Abdestillieren des THF.

[d] Farblos.

[e] Bläßgelb.

[f] Kp = 112–114°C/0.1 Torr.

selnden Ketten – oder Ringgliedern vereinigt werden können, zumal die einheitlich aus Benzolkernen, Pyridinkernen (maximal 6<sup>[7]</sup>) oder Thiophenkernen (maximal 7<sup>[8]</sup>) bestehenden Polyarene thermisch sehr stabil sind.

liche Lithiumverbindung bei der Umsetzung mit Benzophenon den Alkohol (10). Die Umsetzung von (8) mit überschüssigem 2-Lithiothiophen führte zum Triaren (11), während die Einwirkung einer Magnesium/CuCl-

Mischung und anschließend von O<sub>2</sub> auf (9) das zu (7) isomere Tetraarene (12) ergab.

Über die Umsetzungsbedingungen sowie Ausbeuten und Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen, deren Konstitution durch Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren sowie die Art der Darstellung gesichert erscheint, orientiert die Tabelle. Die dort angegebenen Verbindungen sind mit Ausnahme von (3) anscheinend noch nicht beschrieben.

Aus den Massenspektren der Tetraarene (7) und (12) geht hervor, daß die Bindungen zwischen einem Pyridin- und einem Thiophenkern etwa gleich fest sind wie die zwischen zwei Pyridin- oder zwei Thiophenkernen. Dies läßt erwarten, daß entsprechend den einheitlich aus Thiophen- oder Pyridinkernen aufgebauten Polyarenen<sup>[7,8]</sup> auch langkettige, „gemischte“ Polyarene thermisch sehr stabil sind.

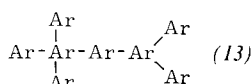
Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473c]

[1] Protophane und Polyarene, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, G. Beißner u. R. Maibaum, Angew. Chem. 83, 795 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

[3] Zur Unterscheidung von den Ringsystemen (kondensiert) und um auf die enormen Kombinationsmöglichkeiten hinzuweisen (z.B. sind aus einem Pyridinkern und zwei Imidazolkernen 81 Kombinationen möglich), bezeichnen wir Moleküle, in denen eine kleine Anzahl von aromatischen oder nichtaromatischen Ringen über Einfachbindungen verknüpft sind, als Ringkombinationen.

[4] Die Nomenklatur der Polyarene ist unbefriedigend: offenkettige werden als Polyaryle oder Polyarene, cyclische dagegen als Polyarylene bezeichnet, wenn man die speziellen Namen [5, 6] verallgemeinert. „Polyaren“ scheint uns für die offenkettigen Verbindungen mit mehr als zwei Arenkernen die bessere Bezeichnung zu sein, da nur sie hinsichtlich des Bindungszustandes der Arenkerne neutral ist. Dieser



kann, wie (13) mit 1-, 2-, 3- und 4-bindigen Arenkernen zeigt, stark wechseln. Makrocyclen, deren Ringglieder nur aus Arenkernen bestehen, sollten u. E. als Cyclopolyarene bezeichnet werden.

[5] Vgl. z.B. „Polythienyls“, H. D. Hartough: Thiophen and Its Derivatives, S. 465, bzw. „Polypyridines“, L. E. Tenenbaum: Pyridine and Its Derivatives, Part Two, S. 224. Beide in A. Weissberger: „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“, Interscience, New York 1952 bzw. 1961; IUPAC-Regeln A-51 und A-52.

[6] Vgl. z.B. „Hexa-m-phenylen“, F. Binning, H. Meyer u. H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 724, 24 (1969); IUPAC-Regel A-21.

[7] F. H. Burstall, J. Chem. Soc. 1938, 1662.

[8] W. Steinkopf, R. Leitsmann u. K. H. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 546, 180 (1941).

[9] H. Wynberg, T. J. van Bergen u. R. M. Kellog, J. Org. Chem. 34, 3175 (1969).

[10] Wie Carbonsäuren oder Säureamide acider sind als Alkohole bzw. Amine, dürfte (3) acider sein als Thiophen.

## Das Arenologieprinzip<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Adrien Albert gewidmet

Von Albert<sup>[3]</sup> stammt die außerordentlich wertvolle Einteilung der Arene mit einem Heteroatom in  $\pi$ -Elektronenmangel- und  $\pi$ -Elektronenüberschuß-Arene. Staab<sup>[4]</sup> er-

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orléans-Ring 23

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

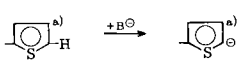
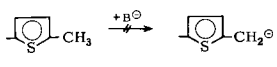
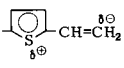
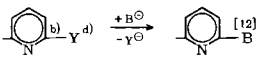
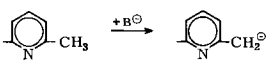
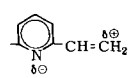
kannte, daß durch Ersatz des Halogens in Acylhalogeniden durch einen Azolrest gemäß (3) in Tabelle 2 Verbindungen mit hoher Acylhalogenid-Aktivität (Azolide) entstehen. Im folgenden wird ein weiterführendes Prinzip angegeben, dessen Wert bei Untersuchungen über Protophane<sup>[5-7]</sup> und Polyarene<sup>[2,8]</sup> deutlich wurde.

**Arenologieprinzip:** Neben den klassischen funktionellen Gruppen verfügt die organische Chemie in den heterocyclischen Aren-Kernen über einen zweiten Satz funktioneller Gruppen. Diese sind den klassischen funktionellen Gruppen aren-analog („arenolog“), da sie analoge Funktionen erfüllen können: Sie gehen – z.T. erst nach Aktivierung durch starke Basen<sup>[9]</sup> – analoge Reaktionen ein (vgl. Tabellen 1 und 3) und ermöglichen analoge Reaktionen an anhaftenden Gruppen (Tabelle 1).

Den funktionellen Gruppen mit +M- und –I-Effekt sowie beweglichem Wasserstoff (–OH, –SH, –NH<sub>2</sub> usw.) sind vergleichbar die  $\pi$ -Elektronenüberschuß-Arene (Furan, Thiophen, N-Methylpyrrol usw.<sup>[10]</sup>), den funktionellen Gruppen mit –M- und –I-Effekt (>C=O, >C=N-, –C≡N usw.) die  $\pi$ -Elektronenmangel-Arene (Pyridin, Pyrimidin, s-Triazin usw.). Den Halogenen und anderen guten negativen Abgangsgruppen entsprechen die Azole mit mehr als einem N-Atom, die über ein N-Atom gebunden sind.

Während die Parallele hinsichtlich der Polarisierung anhaftender Gruppen bekannt ist, wurde nicht hinreichend erkannt, daß auch die übrigen Eigenschaften bestimmter heterocyclischer Arene eine Anwendung als funktionelle Gruppen („arenofunktionell“) nahelegen. Sonst wäre unverständlich, daß nicht versucht wurde, elementare oder besonders nützliche Strukturen der organischen Chemie wie Säureamide, Säurehalogenide, Di- und Polycarbonylverbindungen, Di- und Polyamine, Nylon, Perlon usw. bewußt arenolog<sup>[11]</sup> nachzubauen und Grundreaktionen wie die Veresterung oder Claisen-Kondensation systematisch mit arenofunktionellen Gruppen nachzuvollziehen (eigene Versuche in dieser Richtung:<sup>[2,5-8]</sup>).

Tabelle 1. Charakterisierung der Funktionen funktioneller Gruppen an Beispielen. a)=nucleophile Aktivität; b)=elektrophile Aktivität; c) X=gute negative Abgangsgruppe; d) Y=H oder gute negative Abgangsgruppe.

funktionelle Gruppe	arenofunktionelle Gruppe
$\text{>N}^{\text{a)}}\text{-H} \xrightarrow{+\text{B}^{\oplus}} \text{>N}^{\oplus}$	
$\text{>N-CH}_3 \xrightarrow{+\text{B}^{\oplus}} \text{>N-CH}_2^{\oplus}$	
$\text{>N}^{\oplus}\text{-CH=CH}_2$	
$\text{>C}^{\text{b)}}\text{-X} \xrightarrow{+\text{B}^{\oplus}} \text{>C}^{\oplus}\text{-B} \quad \text{X}^{\ominus}$	
$\text{>C}^{\oplus}\text{-CH}_3 \xrightarrow{+\text{B}^{\oplus}} \text{>C}^{\oplus}\text{-CH}_2^{\oplus}$	
$\text{>C}^{\oplus}\text{-CH=CH}_2$	
$\text{Hal-R} \xrightarrow{+\text{HB}} \text{Hal-H} + \text{R-B}$	