

Mischung und anschließend von O_2 auf (9) das zu (7) isomere Tetraareen (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^[7,8] auch langkettige, „gemischte“ Polyarene thermisch sehr stabil sind.

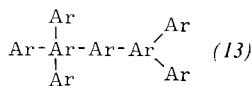
Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473c]

[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. Burstell, 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. Kellogg, 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^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann^[†]

Herrn Professor Adrien Albert gewidmet

Von Albert^[3] stammt die außerordentlich wertvolle Einteilung der Arene mit einem Heteroatom in π -Elektronenmangel- und π -Elektronenüberschuß-Arene. Staab^[4] 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.

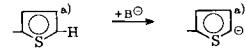
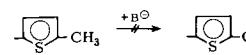
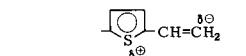
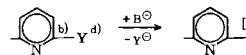
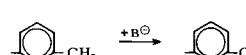
kannte, daß durch Ersatz des Halogens in Acylhalogeniden durch einen Azolrest gemäß (3) in Tabelle 2 Verbindungen mit hoher Acylhalogenid-Aktivität (Azolide) entstehen. Im folgenden wird ein weiterführendes Prinzip angegeben, dessen Wert bei Untersuchungen über Protophane^[5-7] und Polyarene^[2,8] deutlich 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^[9] – 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 ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ usw.) sind vergleichbar die π -Elektronenüberschuß-Arene (Furan, Thiophen, N-Methylpyrrol usw.^[10]), den funktionellen Gruppen mit $-M$ - und $-I$ -Effekt ($>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ usw.) die π -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.

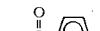
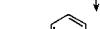
Während die Parallele hinsichtlich der Polarisierung anhaftender Gruppen bekannt ist, wurde nicht hinreichend erkannt, daß auch die übrigen Eigenschaften bestimmter heterocyclischer Arene eine Anwendung als funktionelle Gruppen („arenofunktionell“) nahelegen. Sonst wäre unverständlich, daß nicht versucht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

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

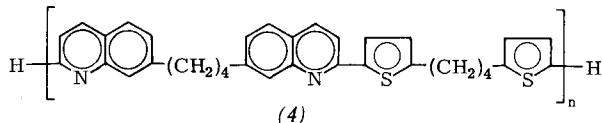
funktionelle Gruppe	arenofunktionelle Gruppe
$>\text{N}^{\text{a}}-\text{H} \xrightarrow{+\text{B}^{\text{b}} \rightarrow} >\text{N}^{\text{a}}\text{O}$	
$>\text{N}^{\text{a}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{B}^{\text{b}} \rightarrow} >\text{N}^{\text{a}}-\text{CH}_2\text{O}$	
$>\text{N}^{\text{a}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{B}^{\text{b}} \rightarrow} >\text{N}^{\text{a}}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}$	
$\text{O}^{\text{b}}-\text{C}^{\text{c}}-\text{X} \xrightarrow{+\text{B}^{\text{b}} \rightarrow -\text{X}^{\text{d}} \rightarrow \text{O}^{\text{b}}-\text{C}^{\text{c}}-\text{B}$	
$\text{O}^{\text{b}}-\text{C}^{\text{c}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{B}^{\text{b}} \rightarrow -\text{CH}_2\text{O}^{\text{b}} \rightarrow \text{O}^{\text{b}}-\text{C}^{\text{c}}-\text{CH}_2\text{B}$	
$\text{O}^{\text{b}}-\text{C}^{\text{c}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{B}^{\text{b}} \rightarrow -\text{CH}_2\text{O}^{\text{b}} \rightarrow \text{O}^{\text{b}}-\text{C}^{\text{c}}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{B}$	
$\text{Hal}-\text{R} \xrightarrow{+\text{HB} \rightarrow} \text{Hal}-\text{H} + \text{R-B}$	
$\text{N}^{\text{b}}-\text{C}^{\text{c}}-\text{R} \xrightarrow{+\text{HB} \rightarrow} \text{N}^{\text{b}}-\text{H} + \text{R-B}$	

Neben den einfachen gibt es *zusammengesetzte funktionelle Gruppen*. Davon leiten sich semi-arenologe und arenologe Gruppen ab (Tabelle 2). Während viele semi-arenologe Gruppen bekannt und im Falle der Azolide [(3) der Tabelle 2] als funktionstüchtig erkannt worden sind^[4], wurde der arenologe Typ so gut wie nicht untersucht (vgl. [2, 8]).

Tabelle 2. Beispiele für zusammengesetzte funktionelle Gruppen und deren Arenologe.

normal	semi-arenolog	arenolog
  (1)	 	 
		
	 (3)	

Die Bindungsenergie zwischen den arenofunktionellen Gruppen in (2) (CC-Bindung) dürfte höher sein (vgl.^[21]) als die zwischen den funktionellen Gruppen in der Säureamidgruppierung (1). Dies könnte vorteilhaft sein bei arenologen Nylon- [z.B. (4)] und Perlon-Arten, die daher Gegenstand synthetischer Studien sind^[7].

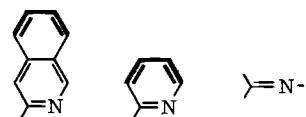


Bei *chemischen Reaktionen*, an denen funktionelle Gruppen beteiligt sind, ist die gleiche Dreiteilung möglich (Tabelle 3). Bisher ist nur die von 2,6-Dichlorpyridin, nicht jedoch die von (6) ausgehende Synthese des „arenologen Harnstoffs“ (5) durchgeführt worden^[2].

Tabelle 3. Harnstoff-Synthese als Beispiel für die Anwendung des Arenologieprinzips auf Reaktionen.

Die oben namentlich erwähnten arenofunktionellen Gruppen sind monocyclische 6π -Elektronensysteme. Es liegt auf der Hand, daß entsprechende bicyclische 10π - (z.B. Chinolin, vgl. ^[8]) oder tricyclische 14π -Elektronensysteme analoge Funktionen erfüllen können. – Eine ähnliche Beziehung wie zwischen den 14π -, 10π - und 6π -arenofunk-

tionellen Gruppen besteht zwischen den 6π -arenofunktionalen und den normalen funktionellen Gruppen:



Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473d]

- [1] Protophane und Polyarene, 4. Mitteilung – 3. Mitteilung: [2].

[2] *Th. Kauffmann, E. Wienhöfer u. A. Woltermann*, Angew. Chem. 83, 796 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

[3] *A. Albert*: Heterocyclic Chemistry. University of London, The Athlone Press, 1959; Chemie der Heterocyclen. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[4] *H. A. Staab*, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

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

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

[7] *J. Jackisch*, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1972.

[8] *Th. Kauffmann, J. Jackisch, H.-J. Streitberger u. E. Wienhöfer*, Angew. Chem. 83, 799 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

[9] Auch starke Lewis-Säuren dürften in manchen Fällen zur Aktivierung geeignet sein.

[10] Diese Reihenfolge soll nicht besagen, daß sich die beiden Typen der funktionellen Gruppen bei übereinstimmendem Heteroatom am meisten entsprechen.

[11] Im Sinne der 3. Spalte der Tabelle 2, also nicht semi-arenolog.

[12] Mit Nucleophilen reagiert der Pyridinkern analog einer Carbonylgruppe mit guter negativer Abgangsgruppe. Nur bei schlechter negativer Abgangsgruppe (Aldehyde, Ketone) verhält sich die Carbonylgruppe bekanntlich anders (Addition statt Substitution).

Synthesen von Thiophen-Chinolin-Kombinationen^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann, Jörg Jackisch,
Hans-Joachim Streicherger und Ekkehard Wienhöfer^[*]

2-Thienyl-magnesiumjodid reagiert mit Pyridin in Xylool bei 130°C zu 2- und 4-(2-Thienyl)pyridin (zusammen 4%^[31]), während die Umsetzung mit 2-Thienyl-magnesiumbromid in Äther bei 35°C (10%)^[41] oder mit 2-Lithiothiophen in THF bei 60°C nur das 4-Isomer (5%)^[55] liefert, wofür wir eine Chelatbildung im 2-Addukt (1) verantwortlich machen.

Dagegen führt die Umsetzung von 2-Lithiothiophen bei 20°C mit Chinolin nach *Gilman*^[6] nur zu 2-(2-Thienyl)-chinolin (2) (38%), was sterische Hinderung der 4-Addition durch das periständige H-Atom des Chinolins nahelegt. Auch bei den folgenden Umsetzungen mit 2-Lithiothiophen-Derivaten wird das Chinolinsystem nur in 2-Stellung substituiert.

Die Ausbeute an 2-(2-Thienyl)chinolin (2) konnte durch Umsetzen der genannten Komponenten bei 45°C [2 Std. Äther/n-Hexan (2:1)] auf 75% gesteigert, die 2-Stellung

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. J. Jackisch,
cand. chem. H.-J. Streitberger und cand. chem. E. Wienhöfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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