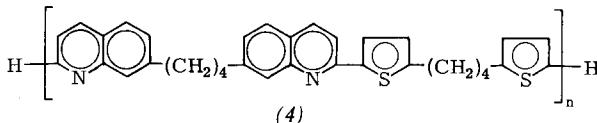


Neben den einfachen gibt es *zusammengesetzte funktionelle Gruppen*. Davon leiten sich semi-arenologe und arenologe Gruppen ab (Tabelle 2). Während viele semi-arenologe Gruppen bekannt und im Falle der Azolide [(3) der Tabelle 2] als funktionstüchtig erkannt worden sind<sup>[4]</sup>, wurde der arenologe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

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

normal	semi-arenolog	arenolog

Die Bindungsenergie zwischen den arenofunktionellen Gruppen in (2) (CC-Bindung) dürfte höher sein (vgl. [2]) als die zwischen den funktionellen Gruppen in der Säure-amidgruppierung (1). Dies könnte vorteilhaft sein bei arenologen Nylon- [z.B. (4)] und Perlon-Arten, die daher Gegenstand synthetischer Studien sind<sup>[17]</sup>.



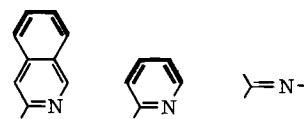
Bei *chemischen Reaktionen*, an denen funktionelle Gruppen beteiligt sind, ist die gleiche Dreiteilung möglich (Tabelle 3). Bisher ist nur die von 2,6-Dichlorpyridin, nicht jedoch die von (6) ausgehende Synthese des „arenologen Harnstoffs“ (5) durchgeführt worden<sup>[2]</sup>.

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

normal	$2 \text{ NH}_3 + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$
semi-arenolog	$2 \text{ } \left[ \begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{N} \end{array} \right]_{\text{Li}} + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{Cl} \rightarrow \text{ } \left[ \begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \end{array} \right]_2 \text{ (5)} \quad [2]$
arenolog	$2 \text{ } \left[ \begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \end{array} \right]_{\text{Li}} + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{Cl} \rightarrow \text{ } \left[ \begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \end{array} \right]_2 \text{ (6)}$

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

tionellen Gruppen besteht zwischen den  $6\pi$ -arenofunktionellen und den normalen funktionellen Gruppen:



Ein 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 dürfen 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<sup>[1]\*[\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Jörg Jackisch,  
Hans-Joachim Streitberger und Ekkehard Wienhöfer<sup>[1]</sup>

2-Thienyl-magnesiumjodid reagiert mit Pyridin in Xylool bei  $130^{\circ}\text{C}$  zu 2- und 4-(2-Thienyl)pyridin (zusammen 4%<sup>[3]</sup>), während die Umsetzung mit 2-Thienyl-magnesiumbromid in Äther bei  $35^{\circ}\text{C}$  (10%)<sup>[4]</sup> oder mit 2-Lithiothiophen in THF bei  $60^{\circ}\text{C}$  nur das 4-Isomer (5%)<sup>[5]</sup> liefert, wofür wir eine Chelatbildung im 2-Addukt (1) verantwortlich machen.

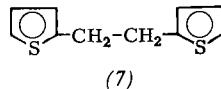
Dagegen führt die Umsetzung von 2-Lithiothiophen bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit Chinolin nach Gilman<sup>[6]</sup> nur zu 2-(2-Thienyl)chinolin (2) (38%), was sterische Hinderung der 4-Addition durch das periständige H-Atom des Chinolins nahelegt. Auch bei den folgenden Umsetzungen mit 2-Lithiothiophen-Derivaten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

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

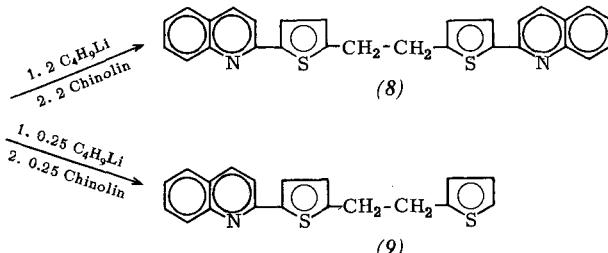
[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. J. Jackisch, cand. chem. H.-J. Streitberger und cand. chem. E. Wienhöfer Organisch-Chemisches Institut der Universität 44 Münster, Orléans-Ring 23

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

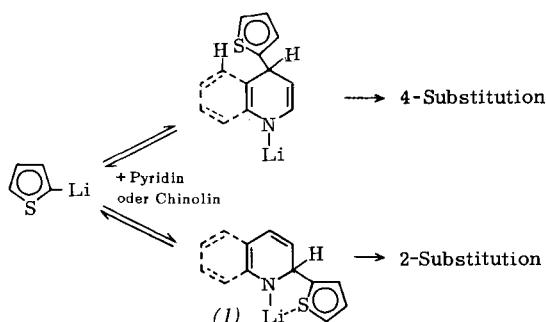
des Thienylrestes durch entsprechende Synthese mit 2-Chlorchinolin statt Chinolin sowie NMR-spektroskopisch gesichert werden. Die daraus mit n-Butyllithium erhältliche Lithiumverbindung<sup>[6]</sup> [Ausbeute 33%], auf-



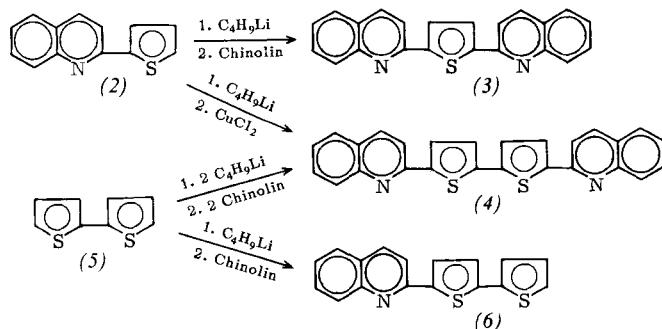
Die zu (4) und (6) homologen Verbindungen (8) und (9), die als Ausgangssubstanzen für Protophan-Synthesen<sup>[7]</sup> von Interesse sind, konnten analog gewonnen werden. Ihre Darstellung wird dadurch ermöglicht, daß



grund der Ausbeute an Alkohol (Fp = 221 °C) bei der Umsetzung mit Benzophenon] reagierte mit Chinolin zum Triaren (3) und mit CuCl<sub>2</sub> zum Tetraaren (4). Verbindung (4) war, wie Formelschema und Tabelle



zeigen, in besserer Ausbeute durch Umsetzung von 2,2'-Bithienyl mit 2 mol n-Butyllithium und anschließend mit Chinolin zugänglich. Die entsprechende Umsetzung mit je einem mol der beiden Reagentien ergab als Hauptprodukt das Triaren (6).



Reaktion	Umsetzung [a] des metall. [b] Produktes	Ausb. (%)	Produkt (°C)	Farbe
(2) → (3)	2 Std., 35°C	14	189–190	gelb
(2) → (4)	3 Std., 35°C	14	250–251	gelbrot
(5) → (4)	1 Std., 35°C	37		
(5) → (6)	1 Std., 35°C	40 [c]	142	gelb
(7) → (8)	2 Std., 35°C	57	189	blaßgelb
(7) → (9)	2 Std., 35°C	24 [d]	87	blaßgelb

[a] Lösungsmittel Diäthyläther (+ ca. 10% mit n-Butyllithium eingeschlepptes n-Hexan); bei Reaktion (2) → (4) zusätzlich 10% THF.

[b] Metallierung jeweils mit n-Butyllithium bei 0°C (30 min).

[c] Als Nebenprodukt entstand zu 26% (4).

[d] Ausbeute, bezogen auf n-Butyllithium, das im Unterschluß eingesetzt wurde, um die Bildung von (8) zu unterdrücken.

1,2-Di(2-thienyl)äthan (7) („arenologes Diamin“, vgl.<sup>[2]</sup>) durch n-Butyllithium in Äther/n-Hexan (9:1) nur an den Thiophenkernen und nicht an der aliphatischen Brücke metalliert wird. – Die Ausbeute an (8) ist wesentlich besser als die an (9), da die Monolithiumverbindung von (7) mit der Dilithiumverbindung und nichtmetallierten Verbindung im Gleichgewicht steht.

Über die Umsetzungsbedingungen sowie Ausbeuten und Eigenschaften der erhaltenen, anscheinend noch nicht beschriebenen Verbindungen, deren Konstitution durch Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren sowie die Art der Darstellung gesichert ist, orientiert die Tabelle.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473e]

[1] Protophane und Polyarene, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 83, 798 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

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

[4] K. Kahmann, H. Sigel u. H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 47, 1754 (1964).

[5] A. Woltermann u. Th. Kauffmann, Versuche 1971.

[6] H. Gilman u. D. A. Shirley, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1870 (1949).

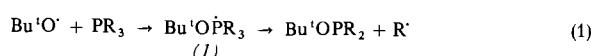
[7] Th. Kauffmann, G. Beißner u. R. Maibaum, Angew. Chem. 83, 795 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

### ESR-Spektroskopische Studien zur Oxidation von Triäthylphosphit durch tert.-Butoxyl-Radikale

Von Alwyn G. Davies, D. Griller und B. P. Roberts<sup>[\*]</sup>

Radikalreaktionen von Phosphor-Verbindungen finden beträchtliches Interesse<sup>[1]</sup>.

Wenn Di-tert.-butyl-peroxid Bu'OOBu' in Gegenwart eines Trialkylphosphans ( $R_3P$  mit  $R = CH_3, C_2H_5, (CH_3)_2CH, (CH_3)_2CHCH_2$  oder cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) photolysiert wird, setzt sich das tert.-Butoxyl-Radikal am Phosphor unter S<sub>H2</sub>-Reaktion um; das dabei entstehende Radikal R' kann ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Fall  $R = CH_3$  tritt ebenfalls das Spektrum des intermediären Phosphoranyl-Radikals (1),  $a_P = 618$  G auf<sup>[2]</sup>.



[\*] Prof. Dr. A. G. Davies, D. Griller und Dr. B. P. Roberts  
Chemistry Department, University College  
20 Gordon Street, London WC 1 H OAJ (England)