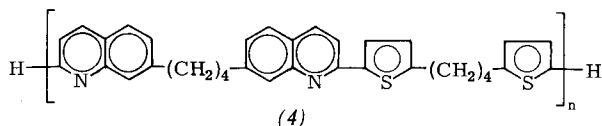


Neben den einfachen gibt es *zusammengesetzte funktionelle Gruppen*. Davon leiten sich semi-arenologe und arenologe Gruppen ab (Tabelle 2). Während viele semi-arenologe Gruppen bekannt und im Falle der Azolide [(3) der Tabelle 2] als funktionstüchtig erkannt worden sind^[4], wurde der arenologe Typ so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

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

normal	semi-arenolog	arenolog
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}< \\ \downarrow \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}< \\ (1) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{S} \\ \text{C}_5\text{H}_4 \\ \text{N} \\ (2) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{S} \\ \text{C}_5\text{H}_4 \\ \text{N} \\ (2) \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Hal} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \\ \text{C}_5\text{H}_4 \\ \text{Hal} \\ (3) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \\ \text{C}_5\text{H}_4 \\ \text{N} \\ (3) \end{array}$

Die Bindungsenergie zwischen den arenofunktionellen Gruppen in (2) (CC-Bindung) dürfte höher sein (vgl.^[2]) 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].



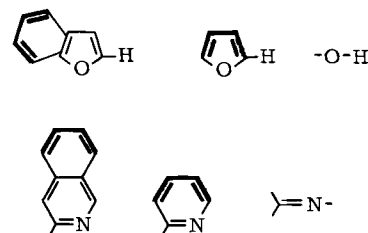
Bei *chemischen Reaktionen*, an denen funktionelle Gruppen beteiligt sind, ist die gleiche Dreiteilung möglich (Tabelle 3). Bisher ist nur die von 2,6-Dichlorpyridin, nicht jedoch die von (6) ausgehende Synthese des „arenologen Harnstoffs“ (5) durchgeführt worden^[2].

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

normal	$2 \text{ NH}_3 + \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$
semi-arenolog	$2 \text{ C}_4\text{H}_3\text{S}^-\text{Li}^+ + \text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{Cl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^- \quad (5) \quad [2]$
arenolog	$2 \text{ C}_4\text{H}_3\text{S}^-\text{Li}^+ + \text{N}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^- \quad (6)$

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

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



Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473 d]

- [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 Heterocyclus. 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 Streitberger und Ekkehard Wienhöfer^[*]

2-Thienyl-magnesiumjodid reagiert mit Pyridin in Xylol bei 130°C zu 2- und 4-(2-Thienyl)pyridin (zusammen 4%^[3]), während die Umsetzung mit 2-Thienyl-magnesiumbromid in Äther bei 35°C (10%)^[4] oder mit 2-Lithiothiophen in THF bei 60°C nur das 4-Isomer (5%)^[5] liefert, wofür wir eine Chelatbildung im 2-Addukt (1) verantwortlich machen.

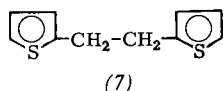
Dagegen führt die Umsetzung von 2-Lithiothiophen bei 20°C mit Chinolin nach Gilman^[6] nur zu 2-(2-Thienyl)chinolin (2) (38%), was sterische Hinderung der 4-Addition durch das periständige H-Atom des Chinolins nahelegt. Auch bei den folgenden Umsetzungen mit 2-Lithiothiophen-Derivaten wird das Chinolinsystem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

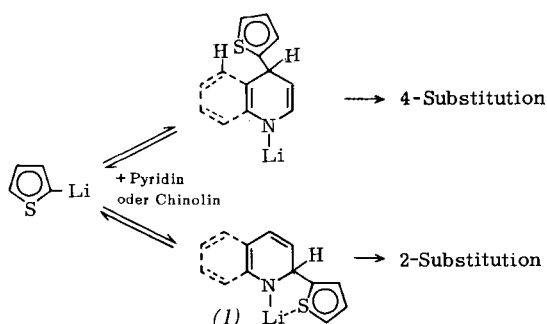
[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. J. Jackisch, cand. chem. H.-J. Streitberger und cand. chem. E. Wienhöfer Organisch-Chemisches Institut der Universität 44 Münster, Orléans-Ring 23

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

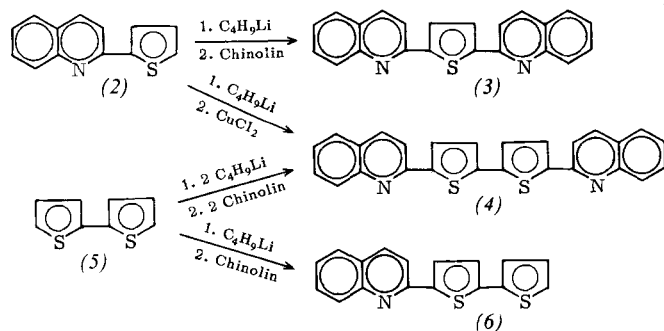
des Thienylrestes durch entsprechende Synthese mit 2-Chlorchinolin statt Chinolin sowie NMR-spektroskopisch gesichert werden. Die daraus mit n-Butyllithium erhältliche Lithiumverbindung^[6] [Ausbeute 33%, auf-



grund der Ausbeute an Alkohol (Fp=221°C) bei der Umsetzung mit Benzophenon] reagierte mit Chinolin zum Triaren (3) und mit CuCl₂ 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 Fp (°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	bläßgelb
(7) → (9)	2 Std., 35°C	24 [d]	87	bläßgelb

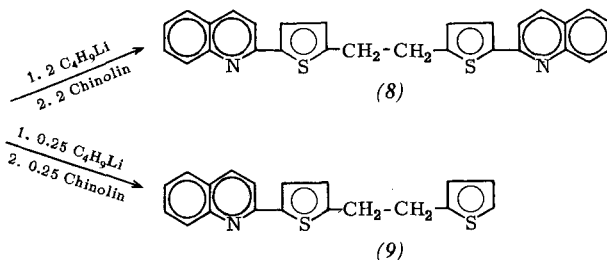
[a] Lösungsmittel Diäthyläther (+ ca. 10% mit n-Butyllithium eingeschlepptes n-Hexan); bei Reaktion (2) → (4) zusätzlich 10% THF.

[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 Unterschuß eingesetzt wurde, um die Bildung von (8) zu unterdrücken.

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



1,2-Di(2-thienyl)äthan (7) („arenologes Diamin“, vgl.^[2]) 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).

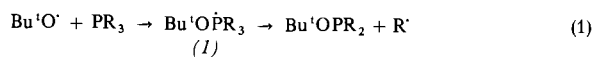
[7] Th. Kauffmann, G. Beißner u. R. Maibaum, Angew. Chem. 83, 795 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

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

Von Alwyn G. Davies, D. Griller und B. P. Roberts^[*]

Radikalreaktionen von Phosphor-Verbindungen finden beträchtliches Interesse^[1].

Wenn Di-tert.-butyl-peroxid Bu[•]O[•]OBu[•] in Gegenwart eines Trialkylphosphans (R₃P mit R=CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH, (CH₃)₂CHCH₂ oder cyclo-C₆H₁₁) photolysiert wird, setzt sich das tert.-Butoxyl-Radikal am Phosphor unter S_H2-Reaktion um; das dabei entstehende Radikal R[•] kann ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Fall R=CH₃ tritt ebenfalls das Spektrum des intermediären Phosphoranyl-Radikals (1), a_P=618 G auf^[2].



[*] 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)