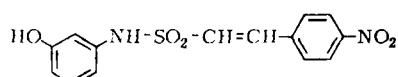
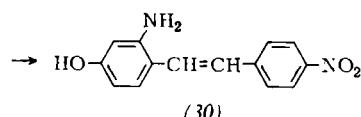


Nitrostyrolsulfonamide (29) sind als Vinyloge der Nitrobenzolsulfonamide ebenfalls zu dieser Reaktion befähigt. Statt zu Biarylen gelangt man zu Stilbenen (30) mit *trans*-Konfiguration.



(29)



(30)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.1 mol eines Sulfonamids der Formel (5) und 0.3 mol Kaliumhydroxid werden in 2 bis 3 Liter Wasser oder eines

Verknüpfung von Alkylresten über arenfunktionelle Gruppen^{[11][**]}

Von Thomas Kauffmann und Annegret Woltermann^[*]

Alkylreste werden häufig über funktionelle Gruppen verknüpft; wichtige Verknüpfungstypen zeigt Tabelle 1. Aufgrund des Arenologieprinzips^[2] untersuchten wir, ob entsprechende Verknüpfungen auch über geeignete Hetarene („arenafunktionelle Gruppen“^[2]) möglich sind. Dabei gelangen Verknüpfungen nach A, B, C und E der Tabelle, überraschenderweise aber nicht nach D.

Typ A (—Nu—El—): Verknüpfungen von Alkylresten über klassische funktionelle Gruppen nach diesem Typ erfolgen leicht. Bei arenfunktionellen Gruppen tritt indessen eine Schwierigkeit auf: Die geringe Reaktivität der nucleophilen Hetarene^[3] gegenüber elektrophilen Hetarenen zwingt zur Aktivierung ersterer durch Lithiierung. Da aber gerade bei den synthetisch gut zugänglichen elektrophilen Alkyl-hetarenen die Alkylreste in α -Stellung relativ acide sind, kommt es leicht zur unerwünschten Um-

Tabelle 1. Wichtige Verknüpfungstypen für Alkylreste (Nu = nucleophiles, El = elektrophiles Zentrum).

Typ (— = Alkyl)	über klassische funktionelle Gruppen		über arenfunktionelle Gruppen
	z. B. Ester	Säureanhydrid	
A —Nu—El—			
B —El—Nu—El—			
C —El—Nu—Nu—El—			
D —Nu—El—Nu—			
E —Nu—Nu—			

organischen Lösungsmittels wie Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit verdünnter Mineralsäure gefällt und abfiltriert. Die reinen Produkte erhält man durch Umkristallisation aus Alkohol oder Alkohol/Wasser-Gemischen, gegebenenfalls durch Chromatographie an Aluminiumoxid.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die synthetisierten Biaryle, Benzocinnoline, Dibenzacridine und Stilbene. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. Sie steigen mit abnehmender Konzentration des Sulfonamids, wenn der elektronenziehende Substituent durch das Sulfit reduziert werden kann. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Strukturen der Produkte sind in Einklang mit Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektrum.

Eingegangen am 28. Juni 1972 [Z 672]

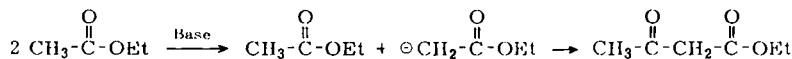
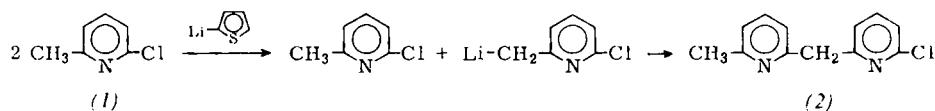
metallierung mit anschließender aromatischer Substitution gemäß oder analog (1) → (2) (in THF bei –65 bis 60°C)^[4], also zu einer „arenologen Claisenreaktion“, wie die Gegenüberstellung unschwer erkennen läßt [Ausbeute an (2) ca. 80%, Fp von (2): 81 °C].

Als geeignet für derartige Verknüpfungen erwies sich das bicyclische 10-π-Elektronensystem des Chinolins (relativ hoher Doppelbindungscharakter der CN-Bindung), das hinsichtlich der elektrophilen Aktivität einem 2-π-Elektronensystem wie >C=N— oder >C=O ähnlicher ist als

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und A. Woltermann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

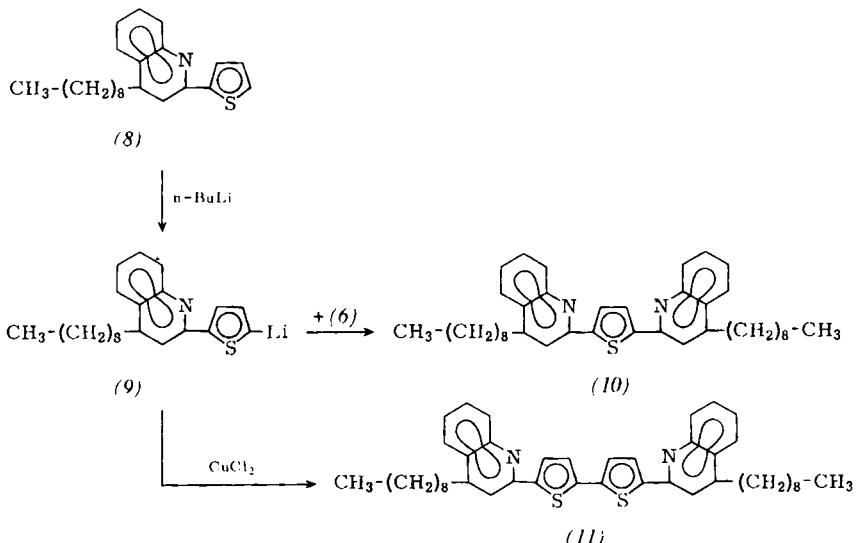
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

das 6- π -Elektronensystem des Pyridins: Anders als (1) oder 2-Methylpyridin^[5] reagierte 4-Methylchinolin (3) mit 2-Lithiothiophen glatt zu (4) (in Äther/Hexan [4:1] bei 5°C)^[6, 7]. Es ließ sich außerdem (in THF bei -60°C)

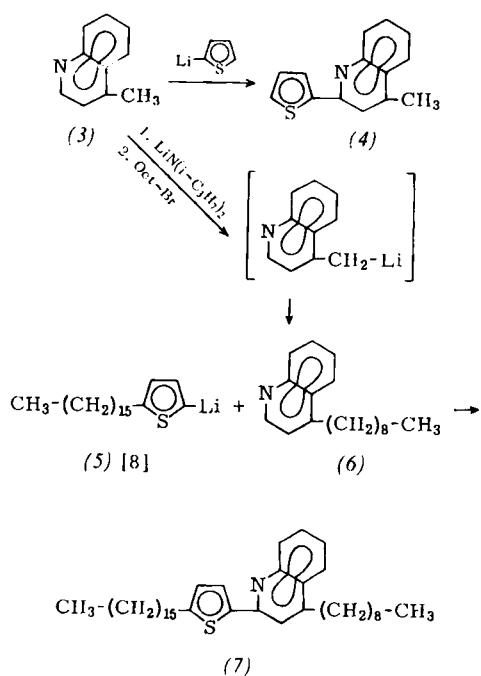


mit Li-diisopropylamid nahezu quantitativ an der Methylgruppe lithieren und anschließend mit Alkylhalogeniden alkylieren zu 4-Alkylchinolinen (Synthese von (5): in THF

Typen B und C ($-El-Nu-El-$ und $-El-Nu-Nu-El-$): 4-Nonylchinolin (6) reagierte (in Äther/Hexan [5:1] bei 0 bis 36 °C) mit 2-Lithiothiophen zu (8) [Ausbeute 58%, Fp = 43 °C]. Dessen mit n-BuLi (in Äther bei 5 °C) erhaltene



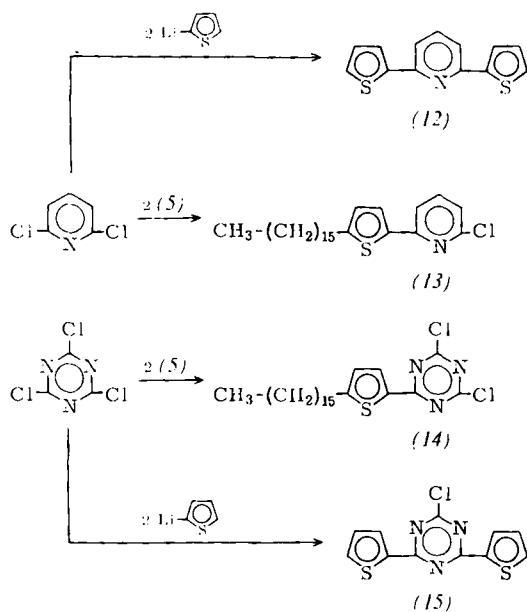
bei -60°C). Diese konnten, wie das Beispiel (5) \rightarrow (7) (in Äther bei 35°C) zeigt, mit 2-Hexadecylthiophen^[8] verknüpft werden [(4): Ausbeute 36%, $\text{Fp} = 120$ bis 121°C ^[7]; (6): Ausbeute 79%, $\text{Kp} = 158$ bis $159^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; (7): Ausbeute 63%, $\text{Fp} = 34^{\circ}\text{C}$].



bei 5°C, dann nach Abdestillieren des Äthers in Di-n-butyläther bei 120°C) umgesetzt. Neben den unveränderten Ausgangsverbindungen wurde mit überraschend geringer Ausbeute (4%) (10) [Fp = 70°C, gelb] erhalten. – Die Einwirkung von 2 mol CuCl₂ auf (9) (in Äther bei 5°C, nach Abdestillieren des Äthers in Di-n-butyläther bei 140°C) führte zu (11) [Ausbeute 24%, Fp = 84 bis 85°C, gelb].

Typ D ($-Nu-EI-Nu-$): Da an nucleophilen Hetarenen haftende Alkylreste in der α -Stellung nicht acide sind, braucht die eingangs erwähnte Schwierigkeit (Ummetallierung und Sekundärreaktion) hier nicht befürchtet zu werden. Wir versuchten, eine solche Verknüpfung durch Umsetzen von 2 mol des 5-Lithio-2-alkylthiophens (5) mit 2,6-Dichlorpyridin (in Äther bei 35°C) oder mit 2,4,6-Trichlor-s-triazin (in Äther/THF [2:1] bei -25°C). Anders als bei analogen Umsetzungen mit 2-Lithiothiophen zu (12) [Ausbeute 18%^[9]] und (15) [Ausbeute 52%, $\text{Fp} = 147^\circ\text{C}$ ^[10]], kam die Reaktion auf der Bisarylstufe (13) [Ausbeute 28%, $\text{Fp} = 46^\circ\text{C}$] oder (14) [Ausbeute 82%, $\text{Fp} = 67$ bis 68°C] zum Stillstand. Die Weiterreaktion mit (5), die auch unter verschärften Bedingungen noch nicht erzwungen werden konnte, ist offenbar durch die langen Alkylreste sterisch gehindert.

Typ E (–Nu–Nu–): Von den Thiolen abgesehen spielen bei Verbindungen Alk–Nu–H (Nu = O, NH, S) oxidative Kupplungen wegen störender Neben- und Folgereaktionen eine geringe Rolle. Bei entsprechenden arenofunktionellen Verbindungen könnten solche Kupplungen wichtiger werden, da nucleophile Hetarene der oxidativen Kupplung



via Kupferorganyle meist gut zugänglich sind und wir mit der Synthese von (16) [Ausbeute 66%, Fp = 77°C] zeigen konnten, daß bei dieser Verknüpfungsart lange Alkylreste kaum stören.

Die dargestellten Verbindungen, deren Strukturformeln mit Elementaranalysen und Spektren (MS, NMR, UV, IR)

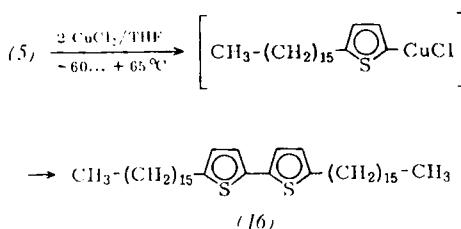


Tabelle 1. Arenologieprinzip bei funktionellen Gruppen (Beispiele) [6].

Stufe	nucleophile Gruppen	elektrophile Gruppen
10- π		
6- π		
2 {p/ π }	-S-H	

in Übereinstimmung stehen, schmelzen durchweg scharf und meist in einem günstigen Bereich, sie sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und kristallisieren gut. Das Arbeiten mit solchen arenofunktionellen Verbindungen unterscheidet sich im Schwierigkeitsgrad nur wenig (Chromatographie statt Destillation) vom Arbeiten mit normalen funktionellen Verbindungen.

Eingegangen am 5. Juli 1972 [Z 677a]

[1] Protophane und Polyarene, 7. Mitteilung – 6. Mitteilung, Th. Kauffmann, Tetrahedron, im Druck; 5. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. Jackisch,

H.-J. Streicherger u. E. Wienhöfer, Angew. Chem. 83, 799 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 744 (1971).

[2] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 83, 798 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 743 (1971). Erweiterte Fassung: Th. Kauffmann, Chimia, im Druck.

[3] A. Albert (Heterocyclic Chemistry, 2. Aufl., Athlone Press, London 1968; Chemie der Heterocyclen, Verlag Chemic, Weinheim 1962) erkannte die beiden Hauptkategorien der Hetarene und kennzeichnete sie durch den Zusatz „ π -Elektronenüberschub“ und „ π -Elektronenmangel“. Wir ziehen, sofern die Hetarene als funktionelle Gruppen dienen, die Kennzeichnungen „nucleophil“ und „elektrophil“ vor. Diese Ausdrücke gelten nicht absolut, sondern geben den jeweils vorherrschenden Charakter an.

[4] Erstmals bei Einwirkung von Li-diisopropylamid auf (1) in Äther bei 35°C beobachtet (Ausbeute 85%): H. Fischer, Dissertation, Universität Münster 1972.

[5] Wird durch 2-Lithiothiophen an der Methylgruppe metalliert: C. G. Screttas, J. F. Estham u. C. W. Kamienski, Chimia 24, 109 (1970).

[6] Bei den nucleophilen Substitutionen mit Chinolin-Derivaten wurde nach der Hydrolyse jeweils mit Nitrobenzol auf 60°C erwärmt, um die Rearomatisierung sicherzustellen.

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

[8] Darstellung nach E. Campagne u. J. L. Diedrich, J. Amer. Chem. Soc. 70, 391 (1948), Metallierung mit n-BuLi.

[9] Th. Kauffmann, E. Wienhöfer u. A. Woltermann, Angew. Chem. 83, 796 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 741 (1971).

[10] W. Brinkwerth, Diplomarbeit, Universität Münster 1972.

Protophane durch oxidative Kupplung „transponierter Dithiole“^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann, Jörg Jackisch,
Annegret Woltermann und Peter Röwemeier^[1]

Nach dem Arenologieprinzip^[2, 3] können klassische funktionelle Gruppen der organischen Chemie wie $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{S}-\text{H}$, $-\text{CO}-\text{X}$, $-\text{CS}-\text{X}$ usw. als Anfangsglieder homologer Reihen aufgefaßt werden, deren höhere Glieder ($6-\pi$ -, $10-\pi$ -Elektronenstufe usw.) durch „arenofunktionelle Gruppen“, d. h. durch nucleophile oder elektrophile

Hetarylreste mit passenden Substituenten (H, X^[3]) gebildet werden (Beispiele: Tabelle 1). Die höheren Glieder gleichen in wesentlichen Eigenschaften^[3] den um eine oder mehrere 4- π -Elektroneneinheiten (fettgedruckt in

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. J. Jackisch,
A. Woltermann und P. Röwemeier
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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