

- [3] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 83, 798 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 743 (1971).
- [4] „Transponieren“ (in der Musik: Übertragung von einer Tonart in eine andere) sei verstanden als Übertragung einer funktionellen oder arenofunktionellen Gruppe von einer π -Elektronenstufe ($2[p/\pi]$ -, $6-\pi$ -, $10-\pi$ - usw.) in eine andere, ohne daß dabei im nucleophilen oder elektrophilen Zentrum der Gruppe (z. B. $-\text{O}-$ oder Furankern) Heteroatome ausgetauscht oder neu eingeführt werden.
- [5] E. J. Corey, Pure Appl. Chem. 14, 19 (1967); D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969).
- [6] Gruppen wie $-\text{S}-\text{H}$ und >C=N- sind mit gleichem Recht als $2-\text{p}$ - bzw. $2-\pi$ -Elektronensysteme zu bezeichnen, wie Thiophen oder Pyridin als $6-\pi$ -Elektronensysteme; hinsichtlich des Substituenten X vgl. [3]; die freie Valenz, die den Gruppencharakter verdeutlicht, ist willkürlich dort eingezeichnet, wo ein Alkylrest besonders leicht anbringbar erscheint.
- [7] F. F. Blicke u. J. H. Burckhalter, J. Amer. Chem. Soc. 64, 477 (1942).
- [8] S. Z. Taitz u. Y. L. Goldfarb, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1963, 1289; Chem. Abstr. 59, 13990 (1963).
- [9] Abweichende Verhältnisse bei Pyridino-protophanen mit zentralen und peripheren Äthylenbrücken: W. Jenny u. H. Holzrichter, Chimia 23, 158 (1969).
- [10] Y. K. Yurev u. D. Eckhardt, Zh. Obshch. Khim. 31, 3536 (1961); Chem. Abstr. 57, 4621 (1962).

Synthese und Eigenschaften von Azol-Pyridin-Kombinationen; Problem der hydrolytisch spaltbaren Hetaren-Kombinationen^{[11][**]}

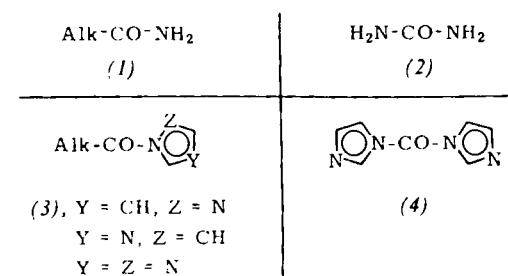
Von Thomas Kauffmann, Jochen Legler,
Elisabeth Ludorff und Heinz Fischer^[*]

Die bisher verwendeten arenofunktionellen Gruppen (vgl. [2]) haben gegenüber vergleichbaren klassischen funktionellen Gruppen einen wesentlichen Nachteil: Die Bindung zwischen direkt verknüpften arenofunktionellen Gruppen ist nicht ohne weiteres hydrolytisch spaltbar. Es muß daher nach heterocyclischen Gruppen gesucht werden, die in dieser Hinsicht günstiger sind.

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.

| | Fp [°C] | Ausb. [%] | | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|----------------|---------|-----------|----------------|---------|-----------|
| (6), Z=CH | 152 | 28 | (9), Y=CH, Z=N | 136-137 | 21 |
| (6), Z=N | 217 | 21 | (9), Y=N, Z=CH | 138 | 18 |
| | | | (9), Y=Z=N | 143 | 18 |
| (8), Y=N, Z=CH | 158 | 46 | (11) (gelb) | 235-237 | 82 |
| (8), Y=Z=N | 184 | 70 | (12) (gelb) | 270-273 | 25 |

Interessant in diesem Zusammenhang sind die Azolide^[3]. Sie zeigen, daß der Ersatz der Aminogruppe in (1) und (2)

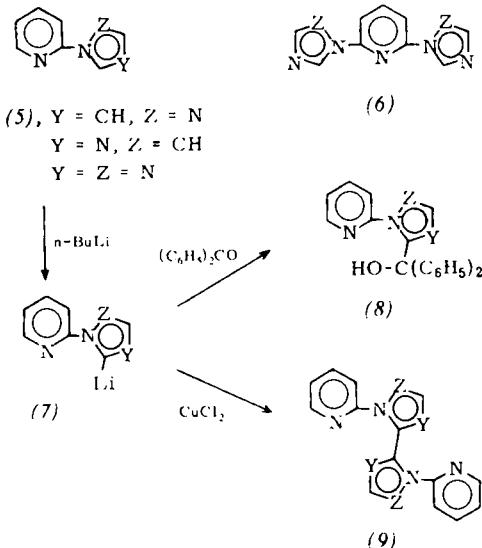


[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dr. J. Legler, E. Ludorff und
Dipl.-Chem. H. Fischer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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

durch Azolreste mit zwei und mehr N-Atomen [z. B. Verbindungen (3) und (4)] zu einer drastischen Erhöhung der Hydrolyseempfindlichkeit führt.

Die Diarene (5), die als Arenologe der Azolide (3) aufgefaßt werden können, sind beschrieben, aber nicht näher untersucht worden^[4]. Um die Hydrolysebarkeit zu prüfen, haben wir diese Verbindungen – einfacher als beschrieben – durch Umsetzung von 2-Chlorpyridin mit den Azolen auf 190°C (Autoklav, ohne Lösungsmittel) dargestellt^[5]. Außerdem wurden analog aus 2,6-Dichlorpyridin die noch nicht bekannten farblosen Triarene (6) (Tabelle 1) synthetisiert.



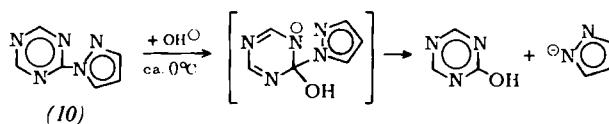
Alle diese Verbindungen erwiesen sich als gegen 2 n NaOH oder 2 n HCl bei 100°C beständig. Auch das stark nucleophile n-Butyllithium bewirkte keine Spaltung der inter-

nuclearen CN-Bindung. Die Diarene (5) wurden von diesem Reagens (in Äther oder Äther/THF [1:1] bei 20°C) zu (7) lithiiert. Dies erlaubte die Synthese der farblosen Tetraarene (9) durch oxidative Kupplung von (7) mit 2 mol CuCl₂ (in Äther/THF [1:1] bei 0 bis 50°C), außerdem die Darstellung (in Äther bei 20°C) der Alkohole (8) (Tabelle 1).

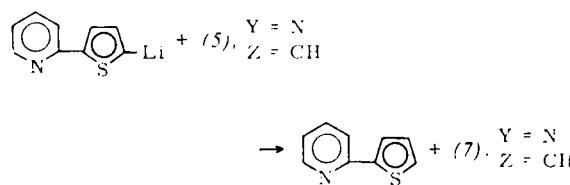
Die Resistenz der Diarene (5) und der Triarene (6) gegen siedende Natronlauge und Salzsäure, die wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der vergleichbaren Azolide^[3] zunächst überrascht, führen wir darauf zurück, daß das Pyridin-System im Gegensatz zur Carbonylgruppe schwache Nucleophile nicht zu addieren vermag. Hierfür spricht, daß das bekannte Diaren (10)^[6], dessen elektrophile Gruppe (s-Triazin) in der elektrophilen Aktivität der Carbonylgruppe kaum nachsteht, bereits bei ca. 0°C durch verdünnte Natronlauge oder bei 20°C sogar durch Anilin gespalten wird^[6]. Da Azolide mit Nucleophilen in der

Regel nach dem AE-Mechanismus reagieren^[3], ist dieser Mechanismus auch für diese Spaltungen wahrscheinlich^[7].

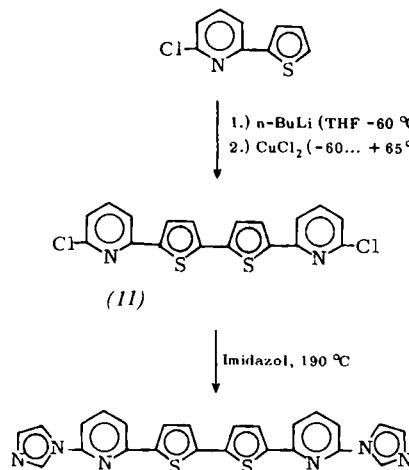
Hydrolytisch spaltbare Hetaren-Kombinationen werden vermutlich allgemein dann erhalten, wenn Azole – wie in (10) – über eine CN-Bindung mit stark elektrophilen Hetarenen verknüpft werden.



Daß n-Butyllithium sich nicht an die Diarene (5) addiert oder sie spaltet, dürfte auf die relativ hohe Acidität von (5) zurückgehen. Diese wird durch die Ummetallierung mit (5), Y = N, Z = CH, angezeigt, die in Äther bei 20°C nach wenigen Minuten praktisch quantitativ abgelaufen ist.



Die Darstellung von Oligoarenen mit mehr als vier Hetaren-Kernen über lithium- und kupferorganische Verbindungen bereitet nach unseren Erfahrungen allgemein Schwierigkeiten. Es ist daher wertvoll, daß die zur Darstellung der Di- und Triarene benutzte Autoklaven-Reaktion auch zur Kettenverlängerung von Tetraarenen (11) verwendet werden kann.



Die angegebenen Strukturformeln stehen in Übereinstimmung mit den Analysenwerten und Spektren (MS, NMR, IR).

Eingegangen am 5. Juli 1972 [Z. 677c]

[1] Protophane und Polyarene, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, J. Jackisch, A. Woltermann u. P. Röwemeier, Angew. Chem. 84, 826 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 9 (1972).

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

[4] M. A. Khan u. J. B. Polya, J. Chem. Soc. C 1970, 85.

[5] Erzielte Ausbeuten: (5), Y = CH, Z = N: 83%; (5), Y = N, Z = CH: 60%; (5), Y = Z = N: 61% (Literatur-Schmelzpunkte bestätigt).

[6] H. Bredereck, F. Effenberger u. M. Hajek, Chem. Ber. 98, 3178 (1965).

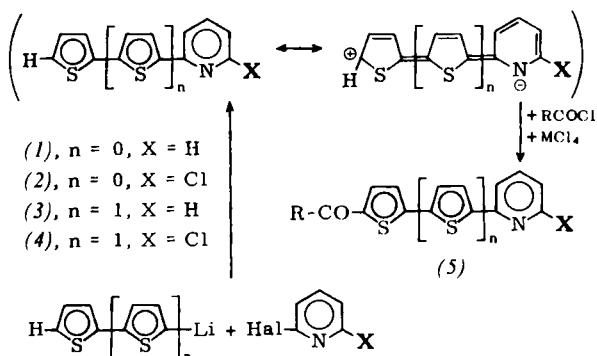
[7] Der Mechanismus wird von uns untersucht.

[8] Th. Kauffmann u. A. Woltermann, unveröffentlicht.

Substituentenferneffekt bei der Acylierung von Thiophen-Pyridin-Kombinationen^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann, Alfred Mitschker und Hans-Joachim Streitberger^[1]

Infolge der im Formelschema angezeigten Mesomerie sollte die Nucleophilie des terminalen Thiophenkerns in den Arenkombinationen (1) bis (4)^[2] im Vergleich zum Thiophen herabgesetzt sein. Dafür sprechen die Ergebnisse von Acylierungsversuchen: Sofern überhaupt Acylierung eintrat – sie erfolgt erwartungsgemäß jeweils in α -Stellung des terminalen Thiophenkerns –, waren die Ausbeuten (Tabelle 1) deutlich geringer als bei nichtsubstituiertem Thiophen.



Während die Acylierung von (1) und (3) mit je 1 mol Acylierungsreagens und Lewissäure (SnCl_4 oder TiCl_4) unter Bedingungen, die beim Thiophen zu praktisch quantitativer Umsetzung führen, nicht gelang, erfolgte sie bei den Chlorderivaten (2) und (4) (Tabelle 1). Auch mit je 2 mol Acylierungsreagens und Lewissäure waren die Ergebnisse bei den Chlorderivaten (2) und (4) mit einer Ausnahme [Benzoylierung von (4)] deutlich besser als bei den nicht-chlortierten Arenkombinationen (Tabelle 1). Bei keiner der Umsetzungen traten andere Reaktionen als Monoacylierung ein.

Die Erleichterung der elektrophilen Substitution in α -Stellung des terminalen Thiophenkerns durch ein Chloratom in α -Stellung des Pyridinkernes deuten wir so: Die nicht-chlortierten Arenkombinationen (1) und (3) werden von einem im Reaktionsgemisch vorhandenen Elektrophil ($\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}$, $\text{R}-\text{CO}^+$ oder MCl_4) primär am Pyridinstickstoff angegriffen. Die damit verbundene positive Aufladung des aromatischen Systems erschwert dann infolge der Mesomerie (6) den elektrophilen Angriff auf den terminalen Thiophenkern^[14]. Bei den Chlorverbindungen (2)

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. A. Mitschker, Dipl.-Chem. H.-J. Streitberger
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.