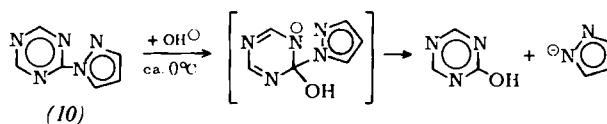
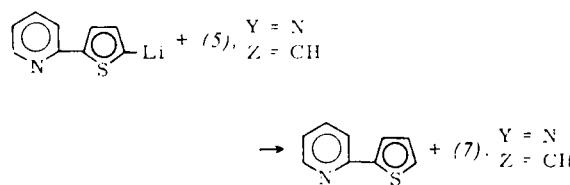


Regel nach dem AE-Mechanismus reagieren^[3], ist dieser Mechanismus auch für diese Spaltungen wahrscheinlich^[7].

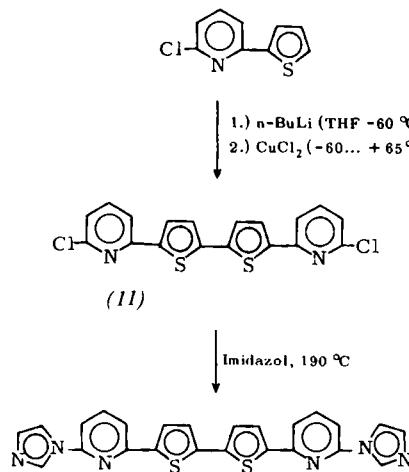
Hydrolytisch spaltbare Hetaren-Kombinationen werden vermutlich allgemein dann erhalten, wenn Azole – wie in (10) – über eine CN-Bindung mit stark elektrophilen Hetarenen verknüpft werden.



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).

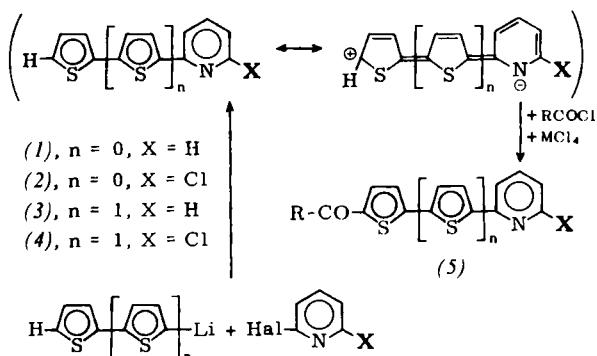
[7] Der Mechanismus wird von uns untersucht.

[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-chlorierten 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-chlorierten 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

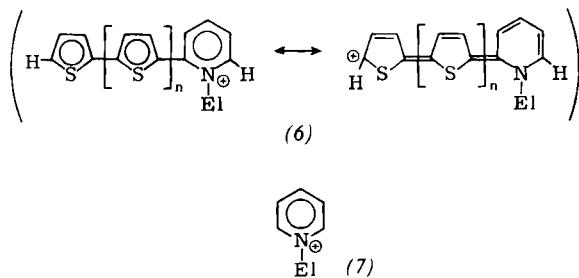
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Acylierung von Thiophen und Thiophen-Pyridin-Kombinationen mit je 1 mol Acylierungsmittel und Lewissäure (in Klammern: mit je 2 mol).

Reagentien	Bedingungen	2-Acylthiophen X = H	Ausbeute und Fp der Produkte			
			(5), n=0 X = Cl	(5), n=1 X = H	(5), n=1 X = Cl	
CH ₃ COCl + SnCl ₄	3 Std., Benzol, 20°C	96 (98)%	0 (0)%	16 (45)%	0 (60)%	35 (77)%
	(5 Std., Benzol, 80°C) [a]			115–116 °C	178–179 °C	169–170 °C
C ₆ H ₅ COCl + TiCl ₄	5 Std., Benzol, 80°C	98 (98)%	0 (21)%	18 (48)%	<1 (68)%	24 (62)%
			118–120 °C	128–130 °C	177–179 °C	204–206 °C

[a] Bedingungen für die Umsetzungen mit je 2 mol Acylierungsmittel und Katalysator.

und (4) ist dagegen die Elektronendichte am Pyridinstickstoff durch den (–I)-Effekt des Chlors so herabgesetzt, daß sich Elektrophile nicht im gleichen Maße an den Pyridinstickstoff anzulagern vermögen, zumal das Chloratom auch sterisch hindert.



Für diese Deutung spricht, daß sich die chlorierten Verbindungen (2) und (4) bei der Titration in Acetanhydrid mit 0.1 N Perchlorsäure (zugegeben in Eisessig) als deutlich schwächer basisch erweisen^[5] als (1) und (3) und dementsprechend – anders als (1) und (3) – mit äthanolischer Pikrinsäure auch kein Pikrat bilden.

Es ist zu erwarten, daß derartige Substituenteneffekte bei Reaktionen an substituierten Polyarenen, die aus nucleophilen und elektrophilen Hetarenen bestehen, häufig eine Rolle spielen und sich abgeschwächt auch über mehr als drei Kerne auswirken.

Eingegangen am 5. Juli 1972 [Z 677d]

[1] Protophane und Polyarene, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. Legler, E. Ludorff u. H. Fischer, Angew. Chem. 84, 828 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 9 (1972).

[2] Die noch nicht beschriebenen Arenenkombinationen (3) (Fp = 118 bis 120 °C, 49%) und (4) (Fp = 121 °C, 44%) wurden analog den niedrigeren Homologen (1) und (2) [3] durch Umsetzung von 5-Lithio-2,2'-bithienyl mit 2-Fluorpyridin bzw. 2,6-Dichlorpyridin bei 100 °C in Dim-butyläther/Hexan [2:1] bzw. bei 45 °C in Äther/Hexan [1:1] dargestellt.

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

[4] Analog wird bekanntlich der elektrophile Angriff in den β-Positionen des Pyridins durch die Bildung eines Elektrophil/Pyridin-Addukts (7) drastisch erschwert: H. C. Brown u. B. Kanner, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3865 (1953); H. C. van der Plas u. H. J. Den Hertog, Tetrahedron Lett. 1960, 13.

[5] Basizitätskonstanten (pK_b): Pyridin 8.7; 2-Chlorpyridin 13.3; (1) 10.3; (2) 14.9; (3) 10.5; (4) 15.4. Diese Werte wurden durch potentiometrische Messungen in Acetanhydrid/Essigsäure mit einer Glas-elektrode und Extrapolation auf wässriges Medium nach C. A. Streuli, Analytic. Chem. 30, 997 (1958), erhalten.

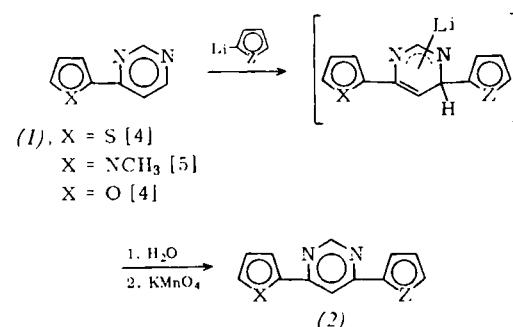
Triarene des Typs Nucleophil-Elektrophil-Nucleophil mit Pyrimidin und s-Triazin als Zentralkernen^{[11][**]}

Von Thomas Kauffmann, Patricia Bandi,
Wolfgang Brinkwerth und Bernhard Greving^[1]

Systeme Nu—El—Nu aus nucleophilen (Nu) und elektrophilen (El) Gruppen der 2[p/π]-Elektronenstufe^[2] haben in der organischen Chemie Bedeutung als Bausteine für Synthesen (HO—CO—OH, H₂N—CO—NH₂, H₂N—CS—NH₂, H₂N—CNH—NH₂) sowie als Bindeglieder zwischen Kohlenstoffketten (nieder- und hochmolekulare Kohlensäureester und Urethane). Aufgrund des Arenologieprinzips (vgl. ^[2]) interessieren uns Systeme Nu—El—Nu der 6-π-Elektronenstufe. Speziell sehen wir darin günstige Bausteine für Polyaren-Synthesen.

Mit 2,6-Di-(2-thienyl)pyridin konnte ein erster Vertreter dargestellt werden, aber trotz systematischer Versuche nur mit 18% Ausbeute^[3]. Die elektrophile Aktivität des Pyridinkerns im 2-Chlor-6-(2-thienyl)pyridin – geschwächt durch internuclearen Elektronenausgleich – reicht offenbar für eine glatte Reaktion mit 2-Lithiothiophen nicht aus. Als Zentralkern schienen daher stärker elektrophile Kerne geeigneter. Dies hat sich bestätigt.

Ausgehend von den Diarenen (1), die aus Pyrimidin und 2-Lithio-thiophen, -N-methylpyrrol [(1), X = NCH₃, Fp = 74 bis 75 °C] oder -furan mit 46, 35 bzw. 53% Ausbeute zugänglich sind^[4, 5], konnte durch Einwirkung der gleichen Lithiumverbindungen (in Äther bei –30 °C) die blaßgelben Triarene (2a)–(2f) (Tabelle 1) mit zum Teil befriedigender Ausbeute gewonnen werden^[6].



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, P. Bandi, Dipl.-Chem. W. Brinkwerth und cand. chem. B. Greving
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.