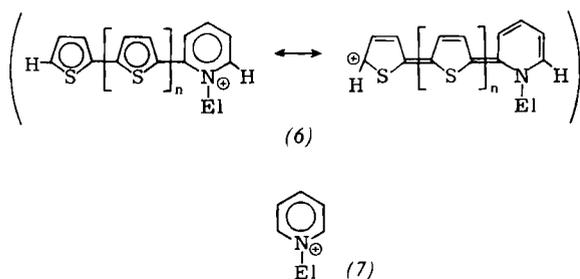


Tabelle 1. Acylierung von Thiophen und Thiophen-Pyridin-Kombinationen mit je 1 mol Acylierungsmittel und Lewisäure (in Klammern: mit je 2 mol).

Reagentien	Bedingungen	Ausbeute und Fp der Produkte				
		2-Acylthiophen	(5), n=0		(5), n=1	
			X=H	X=Cl	X=H	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 Arenkombinationen (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 Di-n-butyläther/Hexan [2:1] bzw. bei 45°C in Äther/Hexan [1:1] dargestellt.

[3] Th. Kauffmann, E. Wienhöfer 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/Eisessig mit einer Glaselektrode und Extrapolation auf wäßriges Medium nach C. A. Streuli, *Analytic. Chem.* 30, 997 (1958), erhalten.

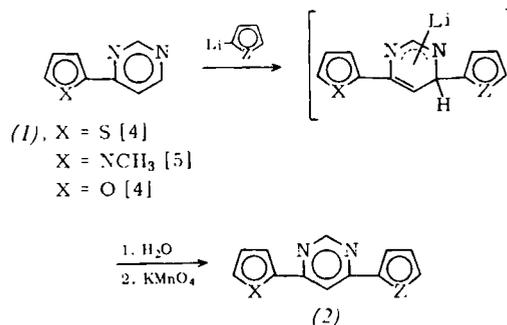
Triarene des Typs Nucleophil-Elektrophil-Nucleophil mit Pyrimidin und s-Triazin als Zentralkernen^{[1][**]}

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

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-Lithiothiophen, -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.

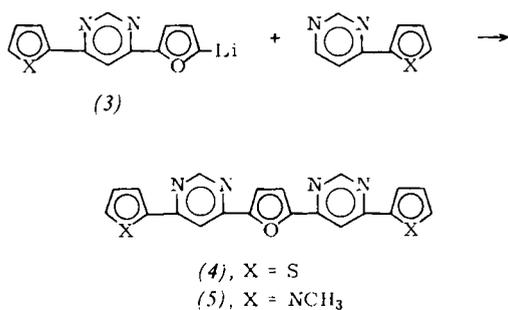
Man erhält die angegebenen Ausbeuten, wenn man zuerst *N*-Methylpyrrol [bei (2*d*)] oder Furan [bei (2*e*) und (2*f*)] mit Pyrimidin zur Vorstufe (1) verbindet. Bei umgekehrter Syntheseführung entstehen vermehrt Nebenprodukte, von denen die gelben Pentaarene (Typ

raschenderweise nur in der zu höherem Feld verschobenen Resonanz von H_d. Die in umgekehrter Richtung verschobene Resonanz von H_c kann mit van-der-Waals-Abstoßung oder mit einem von den peripheren Kernen ausgehenden Anisotropie-Effekt erklärt werden.

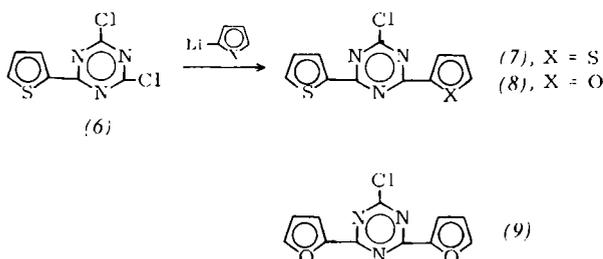
Tabelle 1. Triarene mit Pyrimidin als Zentralkern.

	X	Z	Ausb. [%]	Fp. [°C]		X	Z	Ausb. [%]	Fp. [°C]
(2 <i>a</i>)	S	S	35	136-142	(2 <i>d</i>)	NCH ₃	S	48	106 106.5
(2 <i>b</i>)	NCH ₃	NCH ₃	25	135 136	(2 <i>e</i>)	O	S	20	95 98
(2 <i>c</i>)	O	O	15	95-97	(2 <i>f</i>)	O	NCH ₃	12	84 85

Nu—El—Nu—El—Nu) (4) (Fp=208 bis 210°C, 5%) und (5) (Fp=172 bis 174°C, 4%) in reiner Form isoliert werden konnten. Ihre Struktur bedarf noch der Bestätigung durch eine unabhängige Synthese. Bei der Bildung der Pentaarene ist eine Zwischenstufe des Typs (3) (oder Dihydroderivat) anzunehmen.



Auch vom *s*-Triazin war die Kombination mit zwei Thiophenkernen weit besser zugänglich als die mit zwei Furan-kernen: Aus Cyanurchlorid wurde mit 2-Thienylmagnesiumbromid (in Äther/THF [2:1] bei 50 bis 60°C) zu 84% das früher ganz anders dargestellte^[7] Diaren (6) gewonnen und mit 2-Lithiothiophen (in Äther/THF/*n*-Hexan [2:1:1] bei -20°C) oder 2-Lithiofuran (in Äther/*n*-Butyläther/THF/*n*-Hexan [4:2:1:2] bei -25°C) zu den blaßgelben Triarenen (7) (Fp=147°C, 59%) bzw. (8) (Fp=159°C, 23%) umgesetzt. Die Verbindung (7) ist auch aus Cyanurchlorid mit 2 mol 2-Lithiothiophen (in Äther/THF/*n*-Hexan [4:3:2] bei -15°C, 52%) zugänglich. Analog entstand mit 1 mol (mit 2 mol Verharzung) 2-Lithiofuran (in Äther/THF [1:2] bei -25°C) das Furan-Derivat (9) (Fp=200 bis 201°C, 8%).



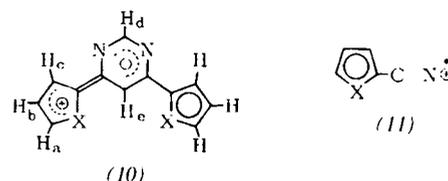
Die NMR-Spektren (Tabelle 2) der erhaltenen Triarene beweisen die zu erwartende Elektronenverarmung in den peripheren Kernen; Pyrimidin- und *s*-Triazin-Kern haben etwa gleich großen Einfluß. Die im Pyrimidin-Kern erwartete Elektronenanreicherung gemäß (10) äußert sich über-

In den Massenspektren (70 eV, 300 mA, Quelle 200°C) aller dargestellten Verbindungen bildet das (M-1)-Ion (sofern *N*-Methylpyrrol enthalten) oder das Molekülion die Basis-

Tabelle 2. Auf Thiophen, Furan oder Pyrimidin bezogene Chemische Verschiebung [ppm, CDCl₃, ca. 100 mg/ml, 20°C; Protonen-Indizierung nach (10)].

Triaren	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e
(2 <i>a</i>)	-0.53	-0.10	-0.43	+0.21	-0.44
(2 <i>c</i>)	-0.36	-0.38	-1.09	+0.20	-0.55
(7)	-0.59	-0.12	-1.17	-	-
(9)	-0.25	-0.27	-1.30	-	-

spitze. Bei der Fragmentierung werden bevorzugt intranucleare Bindungen gespalten; Spitzen, die auf den Bruch internuclearer Bindungen hindeuten, sind nur schwach oder fehlen ganz. Am häufigsten ist jeweils ein Fragment des Typs (11) (68 bis 72% relative Intensität bei den Triarenen (7) bis (9), 10 bis 15% bei den Triarenen (2), 8 bis 10% bei den Pentaarenen).



Die angegebenen Strukturformeln stimmen mit den Analysenwerten und Spektren (MS, NMR, IR) überein.

Eingegangen am 5. Juli 1972 [Z 677e]

- [1] Protophane und Polyarene, 11. Mitteilung. - 10. Mitteilung: Th. Kauffmann, A. Mitscher u. H.-J. Streitberger, *Angew. Chem.* 84, 829 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Heft 9 (1972).
- [2] Th. Kauffmann, J. Jackisch, A. Woltermann u. P. Rówemeier, *Angew. Chem.* 84, 826 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Heft 9 (1972).
- [3] Th. Kauffmann, E. Wienhöfer u. A. Woltermann, *Angew. Chem.* 83, 796 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 741 (1971).
- [4] H. Bredereck, R. Gompfer u. H. Herlinger, *Chem. Ber.* 91, 2832 (1958).
- [5] B. Greving, Diplomarbeit, Universität Münster 1972.
- [6] Um die Rearomatisierung des Pyrimidinkerns sicherzustellen, wurde nach der Hydrolyse jeweils mit Kaliumpermanganat (in Aceton) oxidiert. Dies ist möglicherweise nicht in jedem Fall erforderlich.
- [7] Durch Cyclisierung der Seitenketten eines Thiophen-Derivats: Franz. Pat. 1387435; *Chem. Abstr.* 62, 16276d (1965).