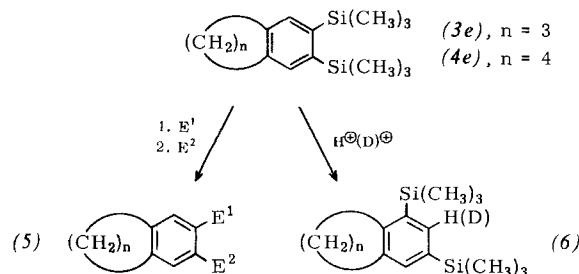


fördert in diesem Fall die Cocyclisierung, unterdrückt die Nebenreaktionen aber nicht völlig.



Die Verbindungen (3e) und (4e) sind wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese anderer funktionalisierter Indane bzw. Tetraline. Derivate des Typs (5) entstehen in hoher Ausbeute durch schrittweise Abspaltung der Trimethylsilylgruppen mit Elektrophilen^[10], (6) durch Behandlung mit verdünnter Säure^[11].

5,6-Bis(trimethylsilyl)indan (3e)

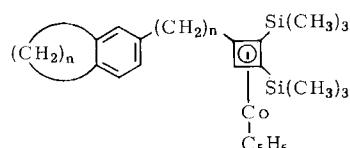
5 g siedendes (2), R¹=R²=Si(CH₃)₃ (großer Überschuß) in 70 ml wasserfreiem und entgastem n-Octan wurden unter N₂ in 36 h (Einspritzpumpe) mit einer Lösung von 0.46 g (5 mmol) (1), n=3 und 20 µl (C₅H₅)Co(CO)₂ in 10 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, des überschüssigen (2) (wiederverwendbar) und des Katalysators im Vakuum hinterblieb ein dunkler, öliger Rückstand, der an 150 g SiO₂ chromatographiert wurde. Mit Petroläther (40–60 °C; 200-ml-Fraktionen) konnte in Fraktion 2–4 ein farbloses Öl eluiert werden, das bei der Kristallisation aus Äther 650 mg (3e) (farblose Kristalle) ergab.

Eingegangen am 14. Juli 1975 [Z 291]

CAS-Registry-Nummern:

- (1). n=3: 2396-63-6 / (1). n=4: 871-84-1. / (2a): 762-42-5 /
- (2b): 536-74-3 / (2c): 501-65-5 / (2d): 629-05-0 /
- (2e): 14630-40-1 / (2f): 6224-91-5 / (3a): 56598-67-5 /
- (3b): 56598-68-6 / (3c): 56598-69-7 / (3d): 54889-55-3 /
- (3e): 56598-70-0 / (4a): 51510-78-2 / (4b): 41284-88-2 /
- (4c): 56598-71-1 / (4d): 56598-72-2 / (4e): 56598-73-3 /
- (4f): 56598-74-4 / (6). (n=3): 56598-75-5 / (6). (n=4): 56598-76-6 /
- Dicarbonylcyclopentadienylkobalt: 12078-23-8.

- [1] a) K. P. C. Vollhardt u. R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 96, 4996 (1974); b) K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw u. R. G. Bergman, ibid. 96, 4998 (1974); c) Die Verwendung von Carbonyl(phosphoran)nickel-Katalysatoren zur Copolymerisation von terminalen, unkonjugierten Diinen mit Alkylacetylenen ist bekannt; es scheinen u. a. schwier abtrennbare 5-Alkyldiane in niedriger Ausbeute zu entstehen; E. C. Colthup u. L. S. Meriwether, J. Org. Chem. 26, 5169 (1961); d) W. G. L. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III u. K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [2] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte analytische und spektroskopische Daten.
- [3] K. Alder, R. Maders, W. Krane u. P. Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 627, 59 (1959).
- [4] N. Barbulescu u. M. Govela, An. Univ. C. I. Parhon, Ser. Stiint. Nat. 10, 151 (1961); Chem. Abstr. 59, 1506b (1963).
- [5] J. P. Wibaut u. B. Paulis, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 792 (1958).
- [6] Je. S. Pokrowskaja u. R. Ja. Ssuschtschik, Zh. Obshch. Khim. 11, 170 (1941).
- [7] Bei Reaktionen mit (2), R¹=R²=C₆H₅, entsteht auch Stilben. Bei Reaktionen mit (2), R¹=R²=Si(CH₃)₃, bildet sich der folgende Kobaltkomplex (n=3 oder 4) [2]:



[8] Siehe z.B. E. Müller, Synthesis 1974, 761; E. Müller, A. Scheller, W. Winter, F. Wagner u. H. Meier, Chem.-Ztg. 99, 155 (1975).

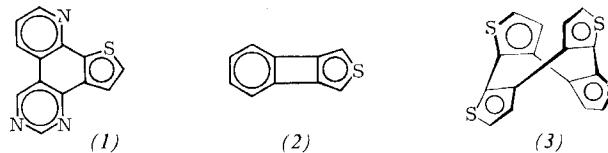
[9] H. Sakurai u. J. Hayashi, J. Organometal. Chem. 70, 85 (1974).

- [10] a) Die gute Ausbeute bei der schrittweisen Desilylierung ist auf die sterische Beschleunigung des ersten Schritts zurückzuführen [1d, 10b]. Kinetische Messungen der Deuteriodesisilylierung von (3e) und (4e) in CF₃CO₂D/CD₃CO₂D/CCl₄ (56:27:17) ergaben, daß die erste Silylgruppe 37- bzw. 36mal schneller als die zweite abgespalten wird; b) C. Eaborn, D. R. M. Walton u. D. J. Young, J. Chem. Soc. B 1969, 15; c) beispielweise ergibt die Behandlung von (3e) oder (4e) mit Brom und danach mit JCl >90% (5), n=2 bzw. 3; E¹=Br, E²=J. [11] D. Seyereth u. D. L. White, J. Am. Chem. Soc. 94, 3132 (1972).

Synthese heterocyclischer Cyclopolyaromaten mit gleichartigen aromatischen Ringgliedern^[1]

Von Thomas Kauffmann, Bernd Greving, Johann König, Alfred Mitschker und Annegret Woltermann^[*]

Aufgrund der Vielzahl bekannter carbo- und heterocyclischer Aromaten sind Tausende von cyclischen Aromaten-Kombinationen (Cyclopolyaromaten^[2]) denkbar. Was solche mit heterocyclischen Ringgliedern betrifft, sind unsere Kenntnisse äußerst dürftig, wenn man von Dreierkombinationen wie z. B. (1)^[3] absieht, die den kondensierten Aromaten zuordnen sind: Zweierkombinationen, z. B. (2)^[4], sind nur wenige bekannt, und von entsprechenden Verbindungen mit vier und mehr Ringgliedern ist bisher allein Cyclotetrathiophen (3)^[5] beschrieben worden.



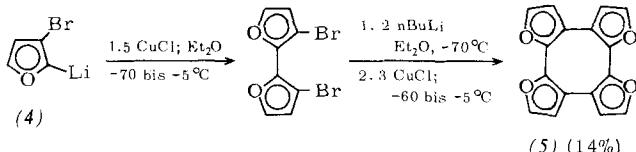
Wir haben nun auf relativ breiter Front Zugang zu den heterocyclischen Cyclopolyaromaten gefunden und berichten über einige Synthesen, deren Ausbeute allerdings noch wenig befriedigt.

Nucleophile Heteroaromatien: Die oxidative Kupplung von Acetylenen via Organokupfer-Derivate hat sich als Schlüsselreaktion bei der Synthese von Annulenen erwiesen. Es zeichnet sich schon jetzt ab, daß bei der Synthese von carbo-^[6] und heterocyclischen Cyclopolyaromaten der entsprechenden Kupplung aromatischer Systeme eine ähnliche Rolle zukommen wird. Ausgehend von (4)^[7], (6)^[8] bzw. (8)^[9] wurden durch Anwendung dieser Reaktion die Cyclotetraaromatene (5) (Fp=233 °C), (7) (Fp=300–301 °C) und (9) (Zers. 421–424 °C) erhalten.

Bei der Synthese von (3)^[5] wurde als Nebenprodukt in geringer Menge (und noch nicht völlig rein) ein Cyclohexathiophen (Zers. ab 420 °C) gewonnen. Da sein ¹H-NMR-Spektrum mit dem von (3) nahezu übereinstimmt, kommt ihm zweifellos die zentrosymmetrische Struktur (10) und nicht eine schraubenförmige Struktur zu^[6].

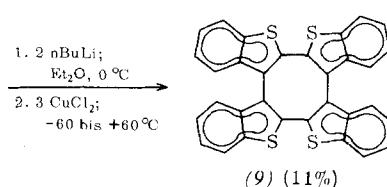
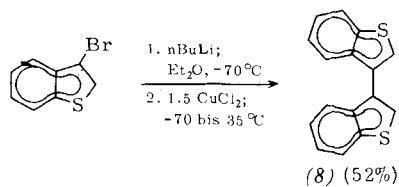
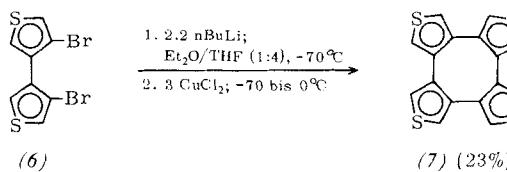
Elektrophile Heteroaromatien: Um cyclische Kombinationen solcher Systeme kennenzulernen, haben wir zunächst das noch nicht beschriebene 5,5'-Bipyrimidinyl (11) (Fp=196–197 °C) dargestellt^[11] und mit Lithiumdiisopropylamid^[10] umgesetzt. Es entstand als Nebenprodukt das Cyclotetrapyrimidin (13) (Zers. 362–365 °C); das als Hauptprodukt erhaltene Tetrapyrimidin (12) (Fp=250–252 °C) wurde durch erneute Reaktion

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. B. Greving, Dipl.-Chem. J. König, Dr. A. Mitschker und A. Woltermann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

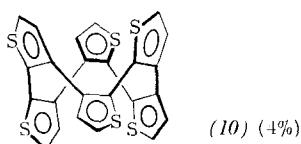


CAS-Registry-Nummern:

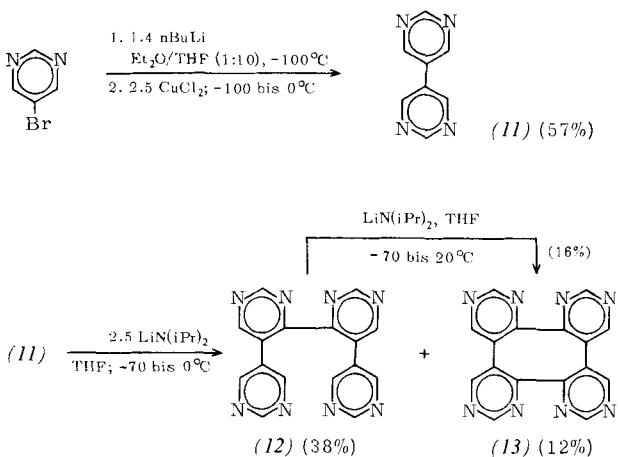
- (3): 57757-43-0 / (4): 56598-42-6 / (5): 56598-42-6 / (6): 5556-13-8 /
- (7): 56598-43-7 / (8): 40306-93-2 / (9): 56598-44-8 /
- (10): 56598-45-9 / (11): 56598-46-0 / (12): 56598-47-1 /
- (13): 56598-48-2 / (14): 56598-49-3 / 3,3'-Bipyridyl: 587-46-4.



mit Lithiumdiisopropylamid ebenfalls zu (13) cyclisiert [Ausb. 38% bezogen auf umgesetztes (12)].



Bei der analogen Umsetzung mit 3,3'-Bipyridyl entstand das erwartete Cyclotetrapyridin (Zers. 339–341 °C) nur in 0.7-proz. Ausbeute. Die Untersuchung der übrigen Produkte ist noch nicht abgeschlossen.



Die Struktur der neuen Verbindungen, die alle farblos und kristallin sind, ergibt sich aus den Elementaranalysen, Massen-, ¹H-NMR- und UV-Spektren. Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf das eingesetzte Material.

Eingegangen am 16. Juli 1975 [Z 293a]

[1] Protophane und Polycarben, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: Th. Kauffmann, Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2450 (1975).

[2] Wir haben vorgeschlagen, in oberbegrifflichen Bezeichnungen den Klassennamen „Aren“ auch auf Heteroaromatoren anzuwenden. Um einer IUPAC-Regelung nicht vorzugreifen, benutzen wir hier noch die Bezeichnung „Aromat“. – Für unverzweigte, aus gleichen Ringsystemen zusammengesetzte Ketten schreibt die IUPAC-Regel A-54.1 die numerischen Präfixe bi, ter, quater, quinque, sexi usw. vor. Da die Mehrzahl der möglichen Polycarben diese Voraussetzungen nicht erfüllt und Ausdrücke wie Sexiaromat oder Cyclosexifuran der Komik nicht entbehren, verwenden wir die üblichen Präfixe di, tri, tetra usw.

[3] A. Mitschker, U. Brandl u. Th. Kauffmann, Tetrahedron Lett. 1974, 2343.

[4] P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, Chem. Commun. 1970, 109; J. Am. Chem. Soc. 94, 7087 (1972).

[5] B. Greving, A. Woltermann u. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 86, 475 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 467 (1974).

[6] Vgl. G. Wittig u. K.-D. Rümpler, Liebigs Ann. Chem. 751, 1 (1971); L. Ernst, A. Mannschreck u. K.-D. Rümpler, Org. Magn. Reson. 5, 125 (1973).

[7] G. M. Davies u. P. S. Davies, Tetrahedron Lett. 1972, 3507.

[8] S. Gronowitz, Acta Chem. Scand. 15, 1393 (1961).

[9] Eine ungünstigere Synthese (Ausb. 11 %) von (8) beschrieben L. J. Pandya, D. S. Rao u. B. D. Tilak, J. Sci. Ind. Res. (India) B18, 516 (1959); Chem. Abstr. 54, 17391d (1960).

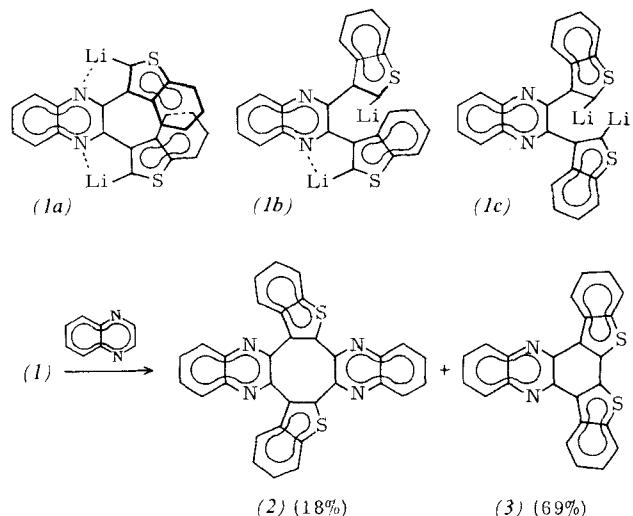
[10] A. J. Clarke, S. McNamara u. O. Meth-Cohn, Tetrahedron Lett. 1974, 2373.

[11] Vgl. S. Gronowitz u. J. Röe, Acta Chem. Scand. 19, 1741 (1965).

Synthese heterocyclischer Cyclopolyaromatener mit verschiedenartigen aromatischen Ringgliedern^[1]

Von Thomas Kauffmann, Bernd Muke, Rolf Otter und Dieter Tigler^[*]

Die klassischen aromatischen Systeme besitzen vorwiegend nucleophilen (z. B. Benzol, Furan) oder vorwiegend elektrophilen Charakter (z. B. Pyridin, Pyrimidin). Wie zu erwarten, erwies sich bei Synthesen mit Organometall-Verbindungen die „Ar_{Nu}—Ar_{El}-Verknüpfung“ als besonders vorteilhaft^[2].



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. B. Muke, Dipl.-Chem. R. Otter und Dipl.-Chem. D. Tigler
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23