

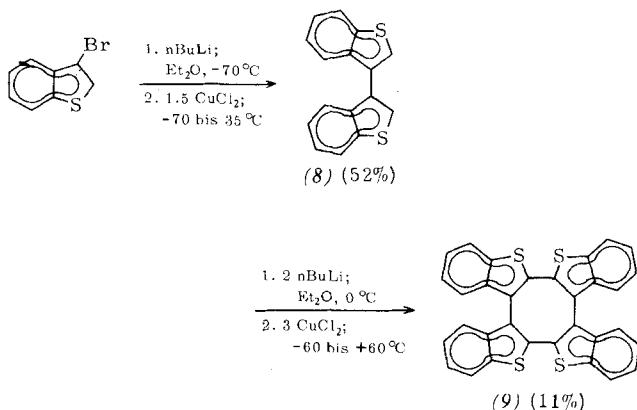
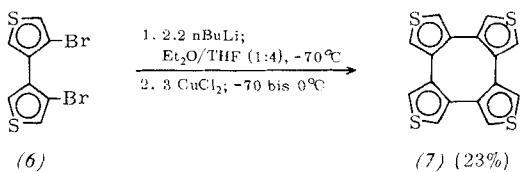
CAS-Registry-Nummern:

(3): 57757-43-0 / (4): 56598-41-5 / (5): 56598-42-6 / (6): 5556-13-8 /

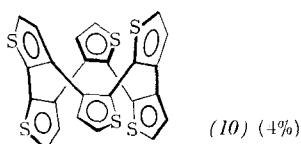
(7): 56598-43-7 / (8): 40306-93-2 / (9): 56598-44-8

(10): 56598-45-9 / (11): 56598-46-0 / (12): 56598-47-1 /

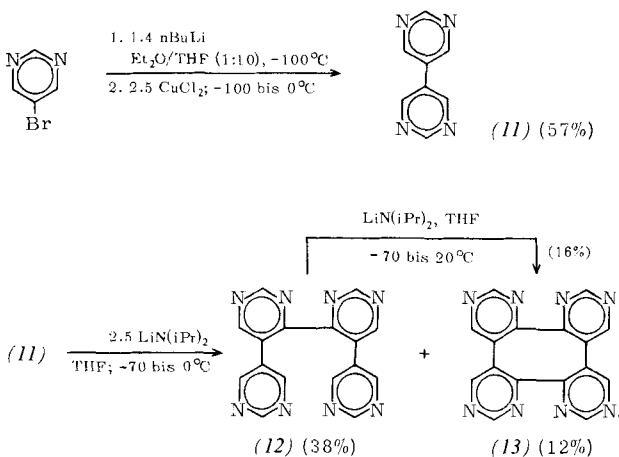
(13): 56598-48-2 / (14): 56598-49-3 / 3,3'-Bipyridyl: 587-46-4.



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



Bei der analogen Umsetzung mit 3,3'-Bipyridyl entstand das erwartete Cyclotetrapyrin (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-,  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektren. Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf das eingesetzte Material.

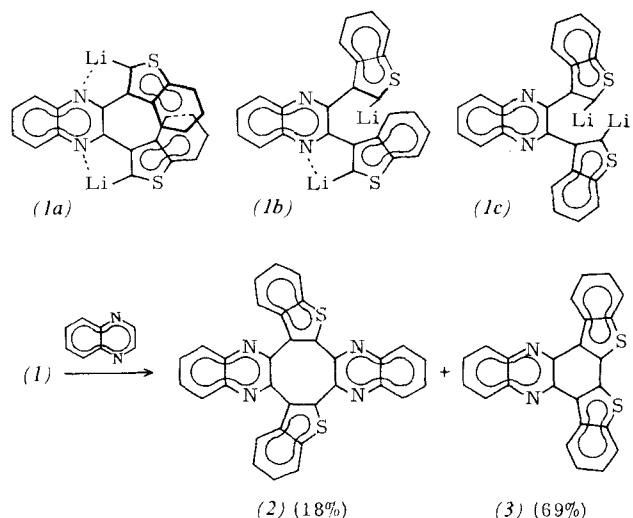
Eingegangen am 16. Juli 1975 [Z 293a]

- [1] Protophane und Polyaromaten, 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-Regel nicht vorzugehen, 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 Polyaromaten 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 Cyclopolyaromaten mit verschiedenenartigen aromatischen Ringgliedern<sup>[1]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Bernd Muke, Rolf Otter und Dieter Tialer<sup>[\*]</sup>

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 „ $\text{Ar}_{\text{Nu}}-\text{Ar}_{\text{El}}$ -Verknüpfung“ als besonders vorteilhaft<sup>[2]</sup>.

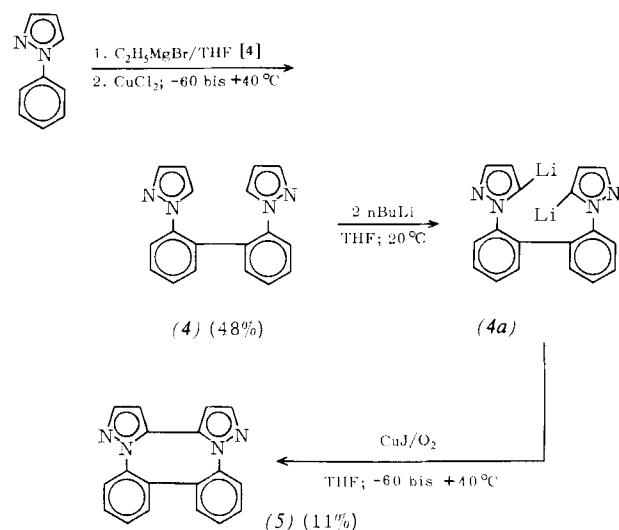


[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. B. Muke, Dipl.-Chem. R. Otter und Dipl.-Chem. D. Tigler  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orléans-Ring 23

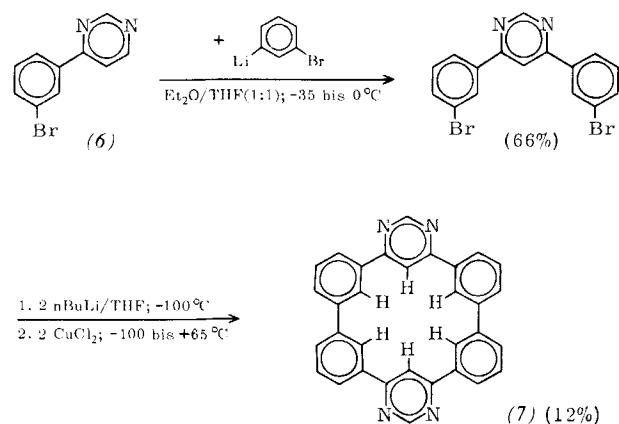
Versuche, die erhaltenen Di-, Tri- und Tetraaromaten ihrerseits durch  $\text{Ar}_{\text{Nu}}-\text{Ar}_{\text{EI}}$ -Verknüpfung zu cyclisieren, führten aber stets zu Ausweichreaktionen.

Es ist daher als Fortschritt zu werten, daß bei der Umsetzung des dilithiierten Triaromaten (1)<sup>[3]</sup> mit Chinoxalin neben (3) ( $F_p = 333^\circ\text{C}$ ) durch doppelte  $\text{Ar}_{\text{Nu}}-\text{Ar}_{\text{Er}}$ -Verknüpfung der Cyclotetraaromat (2) ( $F_p = 307^\circ\text{C}$ ) entstand. Da in diesem Fall ausschließlich Cyclisierungsreaktionen eintraten, darf vermutet werden, daß wegen der Gruppenhäufung in den Konformationen (1a) und (1b) die für Cyclisierungen vorteilhaftere Konformation (1c) begünstigt ist, die zusätzlich durch intramolekulare at-Komplexierung stabilisiert sein könnte.

Zwei weitere cyclische Kombinationen ungleichartiger Aromaten wurden durch Synthesen mit oxidativer Kupplung als Cyclisierungsschritt zugänglich: Die Cyclisierung von (4) ( $F_p = 135-136^\circ C$ ) über (4a) zu (5) ( $F_p = 214^\circ C$ ) gelang erst mit  $CuJ/O_2$  als Kupplungsreagens. Das sonst bewährte  $CuCl_2$  führte überwiegend zum Austausch von Lithium gegen Chlor.



Bei der Synthese des Cyclohexaaromatens (7) ( $F_p = 475\text{--}477^\circ\text{C}$ ) wurde die Zwischenstufe (6) ( $F_p = 91\text{--}93^\circ\text{C}$ ; Ausb. 44 %) durch Umsetzung von 1-Brom-3-lithiobenzol<sup>[5]</sup> mit 1 mol Pyrimidin (Äther/THF (3:1);  $-35$  bis  $20^\circ\text{C}$ ) synthetisiert<sup>[6]</sup>. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der inneren Phenylprotonen von (7) sind gegenüber den entsprechenden Signalen des



analogen Hexa-*m*-phenylens (jeweils in  $[D_6]$ -DMSO<sup>17)</sup>) um 0.66 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies deutet auf stärkere gegenseitige Bedrängung der inneren Protonen von (7) infolge stärkerer Einebnung hin.

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

Eingegangen am 16. Juli 1975 [Z 293 b]

### CAS-Registry-Nummern:

- (1): 56598-83-5 / (2): 56598-84-6 / (3): 56598-85-7 /  
 (4a): 56598-86-8 / (5): 56598-87-9 / (6): 56598-88-0 /  
 (7): 56598-89-1 / 1-Brom-3-lithiobenzol: 2592-86-1  
 Chinoxalin: 91-19-0 / Pyrimidin: 289-95-2.

- [1] Protophane und Polyaromaten, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 20. Mitteilung: Th. Kauffmann, B. Greving, J. König, A. Mischkner u. A. Woltermann. Angew. Chem. 87, 745 (1975). Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 10 (1975).
  - [2] Zusammenfassungen: a) Th. Kauffmann, Chimia 26, 511 (1972); b) Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2450 (1975).
  - [3] Die Darstellung von (1)(53 %) gelang durch Umsetzung von 3-Benzo[b]-thienyl-lithium mit  $\frac{1}{2}$  mol Chinoxalin ( $-70$  bis  $10^\circ\text{C}$ , 16 h). – Bedingungen bei der Bisolithierung: 2.5 mol LiN(iPr)<sub>2</sub>, THF,  $-50^\circ\text{C}$ , 1 h. – Zur Cyclisierung ließ man (1) und Chinoxalin unter  $\text{N}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$  gleichzeitig in THF eintropfen.
  - [4] A. Marxer u. M. Siegrist, Helv. Chim. Acta 57, 1988 (1974).
  - [5] H. Gilman u. T. S. Soddy, J. Org. Chem. 23, 1584 (1958).
  - [6] Beiden zu (1), (2), (3) und (6) führenden Synthesen mußte das Rohprodukt zur Aromatisierung der gebildeten Dihydroverbindungen mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton oder Aceton/Chloroform oxidiert werden.
  - [7] Für Hexa-m-phenylen danken wir Herrn Prof. H. A. Staab.

## Darstellung von Glykosiden mit polymeren säurebindenden Reagentien

Von Volker Eschenfelder, Reinhard Brossmer und Margot Wachter<sup>[\*]</sup>

Alkohole setzen sich mit  $\alpha$ -Acetobromglucose in Gegenwart der Silbersalze von Dicarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren außerordentlich schonend zu 2,3,4,6-Tetra- $O$ -acetyl- $\beta$ -D-glucosiden um<sup>[1]</sup>. Wir führten diese Reaktion an polymeren säurebindenden Reagentien durch. Die größte Ausbeute erbrachte ein Copolymerisat aus Maleinsäure und 1,4-Bis(vinyl-oxy)butan; das Silbersalz dieses Polymers wurde durch mehrstündiges Schütteln der  $\text{Na}^+$ -Form in wäßriger Lösung mit der stöchiometrischen Menge  $\text{AgNO}_3$  gewonnen. Hiermit erzielten wir u. a. bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Acetobromglucose mit Cholesterin im Molverhältnis 3:1 bzw. 2:1 (12 h in Äther bei 25°C) Ausbeuten von 55 bzw. 43% an Cholesteryl-2,3,4,6-tetra- $O$ -acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid [Fp = 160°C;  $[\alpha]_D^{20} = -25.3$  ( $c = 1.0; \text{CHCl}_3$ )] (Abb. 1). Die Ausbeuten sind mit den in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar<sup>[2]</sup>. Andere Alkohole und Acetohalogenzucker reagieren analog.

Die Reaktion am Polymer zeigt den bereits am Monomer gefundenen Einfluß des Lösungsmittels; sie läuft offenbar nach dem für die Silbersalze der 1,4-Dicarbonsäuren geforderten trimolekularen Synchronmechanismus ab<sup>[3]</sup>. Dies trifft für andere Austauscher, z. B. ein Copolymerisat aus Methacrylsäure und Divinylbenzol, nicht zu. Die Carboxygruppen weisen hier keine der 1,4-Stellung entsprechende günstige sterische Anordnung auf.

Diese Weiterentwicklung der Koenigs-Knorr-Synthese bietet folgende Vorteile: Eine gesonderte Abtrennung der  $\gamma$ -Hydroxy- oder 1,4-Dicarbonsäure erübrigts sich. Die Polymere können schnell und quantitativ abfiltriert oder abzentrifugiert

[\*] Dr. V. Eschenfelder, Prof. Dr. Dr. R. Grossmer und M. Wachter  
Institut für Biochemie II (Med. Fakultät) der Universität  
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 328