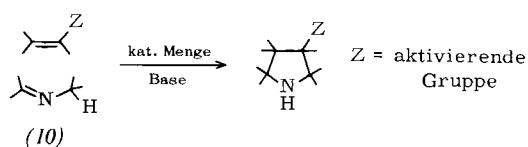


mit verlaufen die Cycloadditionen anscheinend stereospezifisch, was ebenso wie das Nichtauftreten von sieben-gliedrigen Cycloaddukten (7) einen synchronen $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloadditionsprozeß nahelegt.



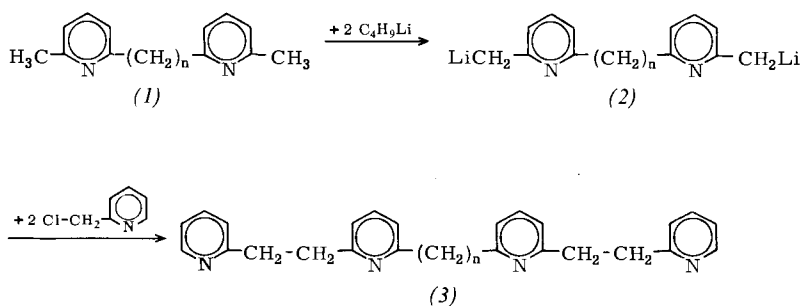
Das bei Versuch 2 erhaltene Pyrrolidin (6) konnte auch durch Umsetzung von einem mol des Azomethins *N*-Benzyliden-benzylamin in THF bei 20°C mit einem mol 2-Methylbutadien und einer *katalytischen* Menge (0.05 mol) Lithiumpyrrolidid in 90-proz. Ausbeute dargestellt werden. Offenbar vermag das beim Additionsprozeß entstehende Lithiumpyrrolidid das Azomethin glatt zu metallieren. Diese basenkatalysierte Vereinigung eines Azomethins (10) mit einem Alken, die vermutlich nicht auf das genannte spezielle System beschränkt ist, könnte technisch interessante Verfahren ermöglichen.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473a]

Pyridino-protophane mit Alkylensegmenten wechselnder Länge^{[1]**}

Von Thomas Kauffmann, Gerhard Beißner und Rüdiger Maibaum^[†]

Offenkettig verbrückte Arene wie (3), (5) und (6) und cyclisch verbrückte Arene (=Cyclophane, Phane^[3]) stehen zueinander im gleichen Verhältnis wie Alkane und Cycloalkane. Man hätte daher den offenkettigen den Namen Phane vorbehalten und die cyclischen durchweg als Cyclophane bezeichnen sollen. Da sich „Phan“ jedoch als Bezeichnung für cyclisch verbrückte Arene eingeführt hat^[3], schlagen wir für die offenkettigen (unverzweigt oder verzweigt) den Namen *Protophane* (πρωτοφάνος = zuerst) vor. –



Diese Bezeichnung, nahegelegt durch das Auftreten der Protophane als Vorstufen bei der Synthese cyclischer Phane, sollte nicht auf einfache Moleküle wie z.B. 1,4-Diäthylbenzol oder 1,2-Di(2-pyridyl)äthan angewandt werden, sondern u. E. Molekülen mit *mindestens drei* durch aliphatische Gruppen getrennten Aren-Einheiten (= einzelne Kerne oder kondensierte Arensysteme) vorbehalten bleiben.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. G. Beißner und R. Maibaum
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

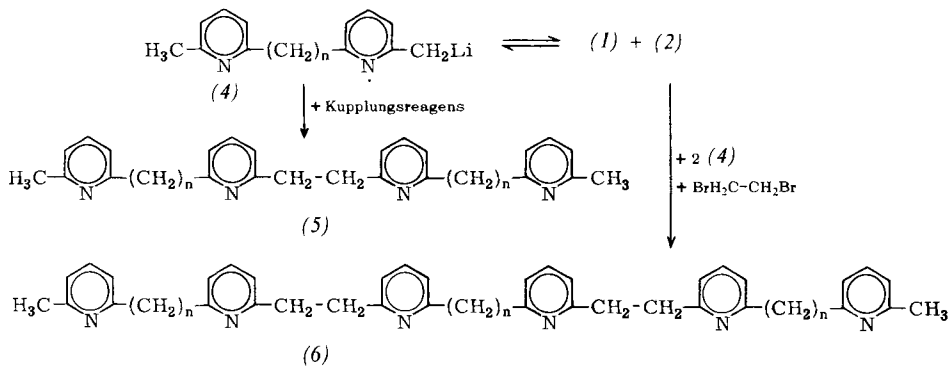
Synthesen von Protophane mit drei und vier über Äthylenbrücken verknüpften Pyridinkernen^[2] waren möglich, da (1), $n=2$ durch *n*-Butyllithium in THF bei -70°C selektiv an den Methylgruppen metalliert wird. Jetzt wurden entsprechende Metallierungen auch bei (1), $n=3, 5, 6, 8$ gefunden (CH_3/CH_2 -Metallierung = 95–100/5–0; Gesamtmetallierung 91–98%) und zur Protophan-Synthese genutzt: Die aus (1), $n=3, 5, 6, 8$ ^[8] und je 2 mol *n*-Butyllithium erhaltenen Dilithiumverbindungen (2) reagierten in THF mit 2-Chlormethylpyridin zu den tetranuclearen Verbindungen (3).

Die mit einem mol *n*-Butyllithium aus (1), $n=3, 5, 6, 8$ erhaltenen Monolithiumverbindungen (4) ergaben bei der Umsetzung mit CuCl die tetranuclearen Protophane (5). Letztere entstanden in etwas geringerer Ausbeute auch bei der Umsetzung der Verbindungen (4) mit 1,2-Dibromäthan. – In diesen Fällen konnten aus den Reaktionsgemischen außerdem die hexanuclearen Protophane (6) isoliert werden. Sie entstehen aus zwei Molekülen Monolithiumverbindung (4) und einem Molekül Dilithiumverbindung (2), die in THF mit der nicht metallierten Verbindung (1) im Gleichgewicht stehen.

Die Abtrennung der genannten Protophane von höhermolekularen Nebenprodukten und cyclischen Phanen gelang säulenchromatographisch (Al_2O_3 nach Brockmann, Aktivität II–III), die Konstitutionsermittlung durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Spektroskopie (NMR, MS). Über die Umsetzungsbedingungen, die erstaunlich scharfen Schmelzpunkte sowie die Ausbeuten orientiert die Tabelle.

Die NMR-Spektren zeigen jeweils nur drei Arten von Methylenprotonen, nämlich bei Typ (3) bzw. (5)/(6) gemäß der Darstellung in (7) H_A bei $\tau=6.75\text{--}6.90$ bzw. $6.78\text{--}6.90$, H_B bei $\tau=6.90\text{--}7.39$ bzw. $6.90\text{--}7.46$, H_C bei $\tau=7.52\text{--}8.84$ bzw. $7.56\text{--}9.18$. Im Gegensatz zu Protophane des Typs (5) und (6) mit $n=2$ ^[9] kommt es also nicht zur Aufspaltung der Signale von Methylenprotonen der nicht-peripheren Äthylenbrücken.

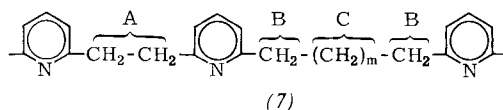
Auf kompliziertere Protophane wie (6) ist die IUPAC-Nomenklatur praktisch nicht mehr anwendbar. Solche Verbindungen können aber ohne Schwierigkeiten und eindeutig benannt werden, wenn man sie als Alkane auffaßt, in denen einzelne C-Atome durch Arenkerne oder kondensierte Arenkerne (z.B. Chinolin) ersetzt sind. Die Arenkerne können durch Bezeichnungen wie Phena (Benzol), Pyrida (Pyridin), Thiena (Thiophen) usw. angegeben werden. Deren Endung „a“ zeigt eine spezielle Nomenklatur an, so daß sich eine besondere Klassenbezeichnung (z.B. „phan“) am Ende des Namens erübrigt. Arenkerne enthaltende Seitenketten des „Grundkohlenwasserstoffs“ (längste gedachte C-Kette) können analog benannt werden. Nach dieser hier lediglich im Prinzip^[10] angegebenen



Protophane Typ	n	Ausb. (%)	Fp (°C)	Umsetzungsbedingungen
(3)	3	35-38	88	1. (1) + 2 mol n-BuLi in THF [a] bei -70°C (30 min) 2. Zusatz von 1 mol 2-Chlormethylpyridin und Erwärmen auf 20°C 3. Hydrolyse mit H ₂ O
	5	36-40	75-76	
	6	37-39	76-77	
	8	41-44	78-80	
(5)	3	40-42	111-112	1. (1) + 1 mol n-BuLi in THF [a] bei -70°C (30 min) 2. Zusatz von 1 mol CuCl, Erwärmen auf 60°C (2 Std.) 3. Hydrolyse mit wäßriger Lösung von 60 g KCN in 200 ml 25-proz. Kalilauge
	5	36-39	79	
	6	32-35	86	
	8	38-40	84	
(6) [b]	3	12-16	142-143	1. Wie bei (5) 2. Zusatz von 1 mol 1,2-Dibromäthan 3. Nach 30 min Erwärmung auf 20°C und Hydrolyse mit Wasser
	5	18-20	110-111	
	6	22-26	113	
	8	18-19	129-130	

[a] Das THF enthielt ca. 10% n-Hexan, das mit dem n-Butyllithium eingeschleppt wurde.
[b] Daneben entstehen in 20- bis 27-proz. Ausbeute die Protophane (5).

Nomenklatur, die in der a-Nomenklatur von Stelzner (z. B. Chinolin=1-Azanaphthalin) ein bewährtes Vorbild hat, ist z. B. (3), n=4 zu bezeichnen als 1,12-Di(2)pyrida-4,9-



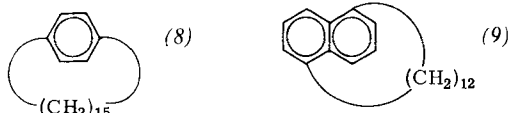
di(2,6)pyrida-n-dodecan. Von besonderem Vorteil ist, daß nach Festlegung einiger Regeln cyclische Phane sowie Polyarene analog benannt werden können.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473 b]

[1] Protophane und Polyarene, 2. Mitteilung. - Als 1. Mitteilung gilt [2].

[2] Th. Kauffmann, G. Beißner, W. Sahn u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 815 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 808 (1970).

[3] Der Begriff Cyclophan wurde für Verbindungen eingeführt [4], in denen zwei Benzolkerne cyclisch über p-ständige Alkylenbrücken verknüpft sind, und später [5] sinnvoll auf solche ausgedehnt, in denen Benzolkerne jeder Zahl cyclisch über Alkylenbrücken verbunden sind. Smith [6] führte „phan“ (ohne vorheriges „cyclo“) als Endsilbe für Cyclophane ein, die andere Arenkerne als Benzol enthalten. Nach ihm wird z. B. (8) als [15]Paracyclophan, (9) dagegen als [12](1,5)Naphthalenophan bezeichnet (besser wäre: [15](1,4)Benzenocyclophan und [12](1,5)Naphthalenocyclophan). Vögtle und Neumann [7] definieren generell Phane als cyclisch überbrückte Arene und möchten auch Cyclopolyarene dazu gezählt wissen, obgleich diesen das charakteristische Nebeneinander von aromatischen („ph“ in phan) und aliphatischen Teilen („an“ in phan) fehlt, was völlig andere chemische Eigenschaften bedingt.



[4] D. J. Cram u. H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5691 (1951).

[5] W. M. Schubert, W. A. Sweeney u. K. H. Latourette, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5462 (1954).

[6] B. H. Smith: Bridged Aromatic Compounds. Academic Press, New York 1964, S. 8.

[7] F. Vögtle u. P. Neumann, Tetrahedron Lett. 1969, 5329; Tetrahedron 1970, 5847.

[8] Dargestellt durch Umsetzung von 2-Lithiomethyl-6-methylpyridin mit α,ω -Dibromalkanen in siedendem Äther (bei n=3,5,6,8 Ausbeuten 31, 38, 36, 41%; Fp=38-39, 28-30, 27-29, 33-34°C).

[9] W. Jenny u. H. Holzrichter, Chimia 23, 158 (1969).

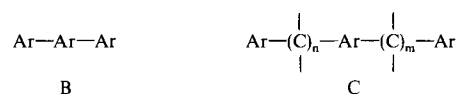
[10] Ein auf diesem Prinzip beruhender detaillierter Nomenklaturvorschlag wird von uns in Kürze veröffentlicht werden.

Synthesen von Thiophen-Pyridin-Kombinationen^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann, Ekkehard Wienhöfer und Annegret Woltermann^[1]

Arenkerne können kondensiert (Typ A=Ringsysteme), über Einfachbindungen direkt verknüpft (Typ B=Ringkombinationen^[3], Polyarene^[4]) oder über nicht zu Arenkernen gehörende Atome verbrückt sein (Typ C, vgl. [2]).

Während Typ A eingehend bearbeitet wurde, ist über Verbindungen des Typs B und C noch wenig bekannt.



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. E. Wienhöfer und A. Woltermann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.