

## Sterisch gehinderte Pyridiniumsalze, III<sup>1)</sup>

# Darstellung und Eigenschaften von *N*-Methyl-[n](2,6)pyridinophaniumsalzen

Horst Weber<sup>\*a</sup>, Johannes Pant<sup>a</sup> und Hartmut Wunderlich<sup>b</sup>

Institut für Pharmazeutische Chemie<sup>a</sup> und

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie<sup>b</sup> der Universität Düsseldorf,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 27. Dezember 1984

Die Titelverbindungen **2a – f** konnten durch Alkylierung der [n](2,6)Pyridinophane **1a – f** mit Fluorsulfonsäure-methylester erstmals dargestellt werden. Sie sind um so alkalilabiler, je kleiner die 2,6-Polymethylenbrücke ist. Im Fall von **2a** konnte **6** als Ringöffnungsprodukt isoliert und charakterisiert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **2** werden eingehend diskutiert. Die Röntgenstrukturanalyse des Perchlorats von **2b** ergab eine angedeutete Briefumschlag-Konformation für den Pyridiniumring, wobei das N-Atom 20 pm außerhalb der durch die 5 C-Atome gebildeten Ebene liegt. Die 2,6-Heptamethylenbrücke ist so gespannt, daß die Torsionswinkel entlang den C – N-Bindungen bis zu 30° vom Normalwert abweichen.

## Sterically Hindered Pyridinium Salts, III<sup>1)</sup>

### Synthesis and Properties of *N*-Methyl-[n](2,6)pyridinophanium Salts

The title compounds **2a – f** have been synthesized by alkylation of the corresponding pyridinophanes **1a – f** with methyl fluorosulfonate. The shorter the 2,6-polymethylene bridge of **2** the greater is the lability in alkaline solution. In the case of **2a** the cyclic compound **6** has been isolated and characterized as a ring opened product. The crystal structure of the perchlorate of **2b** has been determined by X-ray diffraction. The pyridinium ring shows an approximate envelope conformation whereby the N-atom is placed 20 pm out of plane of the 5 C-atoms. The heptamethylene bridge is so tight that the torsion angles along the C – N bindings of the pyridinium ring deviate about 30° from the normal value.

Die zur Darstellung der Titelverbindung **2** benötigten [n](2,6)Pyridinophane **1** wurden auf dem von *Tamao et al.*<sup>2)</sup> erstmals beschriebenen Weg der Cyclisierung von 2,6-Dichlorpyridin mit den entsprechenden Polymethylen-Di-Grignardverbindungen erhalten.

Unvollständige Angaben der Autoren machten es allerdings erforderlich, die Reaktionsbedingungen in verschiedener Hinsicht zu variieren. Ebenso mußte zur Isolierung der Pyridinophane wegen der benötigten Mengen ein anderes Verfahren als die präparative Gaschromatographie gesucht werden.

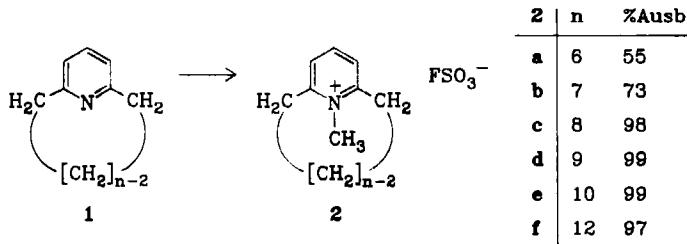
Eine Auf trennung der Reaktionsgemische und die Isolierung der entsprechenden [n](2,6)Pyridinophane wurde mittels SC an Kieselgel und anschließender Vakuumdestillation erreicht. Da die physikalischen und spektroskopischen Daten der dargestellten Pyridinophane nur teilweise aus der Literatur<sup>3)</sup> entnommen werden konnten, wur-

den die ölichen Basen zur Charakterisierung in die gut kristallisierenden Perchlorate übergeführt.

Versuche, nach dieser Methode das entsprechende [5](2,6)Pyridinophan darzustellen, schlugen fehl.

### Synthese der Pyridinophaniumsalze 2

Die Methylierung von **1** mit Fluorsulfonsäure-methylester in siedendem Chlorbenzol lieferte überraschend hohe Ausbeuten auch im Fall von **2a** und **2b**, die im Kalottenmodell eine starke sterische Hinderung durch die relativ kurzen Polymethylenbrücken aufweisen.

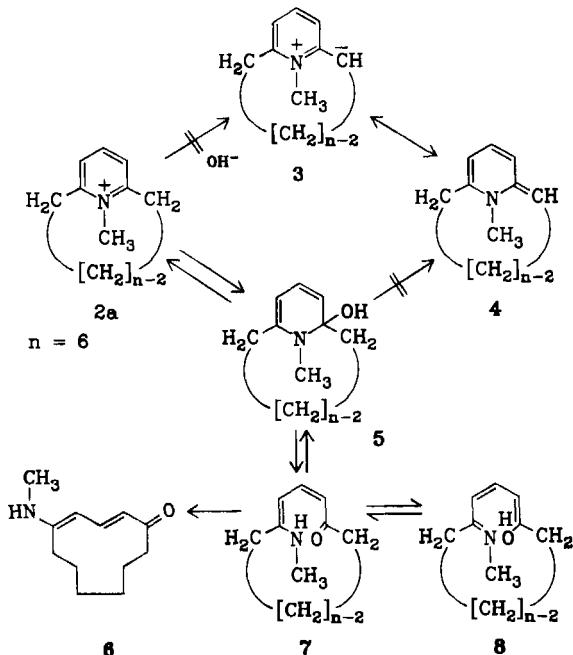


Da die Fluorsulfonate von **2** z. T. an feuchter Luft zerfließen, wurden sie nach Passieren eines OH-beladenen, stark basischen Anionenaustauschers in die stabileren Perchlorate übergeführt. Dieses Verfahren versagt allerdings im Fall von **2a**, da anschließend kein definiertes Produkt isoliert werden kann. Hier gelingt der Ionenaustausch über das Iodid mit Silberperchlorat.

### Alkalilabilität von **2**

Während sich alkalische Lösungen der Salze **2b** – **f** erst bei höheren Alkalikonzentrationen und nach längerer Reaktionszeit gelb-orange verfärbten, ohne daß danach ein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden kann, tritt auf Zusatz von 1proz. Natronlauge zu einer wäßrigen Lösung von **2a** spontan eine gelbe Fällung auf, die nach raschem Aufarbeiten als mikrokristallines Pulver in analysenreiner Form anfällt. Lösungen dieser Substanz in Chloroform zeigen innerhalb weniger Minuten eine deutliche Zersetzung (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie).

Aufgrund des *Massenspektrums* ( $M^+ = 193$ ) und der Elementaranalyse konnte die Anhydrobase **4** als Struktur ausgeschlossen werden. Von den möglichen Alternativen **5**, **7** und **8** spricht eine ausgeprägte NH-Valenzschwingung bei  $3250\text{ cm}^{-1}$  im *IR-Spektrum* für **7**. Andererseits fällt auf, daß die Carbonylbande unterhalb von  $1600\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der C=C-Doppelbindungen liegt. Ähnliche uncharakteristische Schwingungsfrequenzen wurden auch an Enaminoketonen beobachtet, wofür die Autoren<sup>4,5</sup> den Bindungsausgleich durch die Beteiligung ionischer Resonanzformen verantwortlich machen.



Mit den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bzw.  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ) läßt sich die zu 7 tautome-re Struktur 8 endgültig ausschließen, da jeweils ein breites Resonanzsignal für das NH-Proton sowie ein Dublett für die N-Methylprotonen auftritt, das sich nach dem  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch zum Singulett vereinfacht. Die Resonanzen der olefinischen Protonen liegen im Erwartungsbereich, allerdings sprechen die Kopplungskonstanten von 12.2 bzw. 15.3 Hz für das Vorliegen einer einheitlichen *E,E*-Konfiguration 6, die während der Reaktion über 7 durch Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Endprodukt entstanden sein muß<sup>6)</sup>.

Dies ist das erste Beispiel einer Alkali-induzierten Ringöffnung an einem 2,6-dialkylierten *N*-Alkylpyridinium-Ion<sup>7)</sup>, deren Ursache lediglich in der erhöhten ste-rischen Spannung durch die Verkürzung der Polymethylenbrücke zu suchen ist, so daß sich das Gleichgewicht zwischen Iminiumhydroxid 2a und Pseudobase 5 zugunsten von 5 verschiebt<sup>8)</sup>.

Modellbetrachtungen zeigen, daß 5 Konformationen mit wesentlich geringerer Span-nung als 2a einnehmen kann. Aus diesem Grund scheint auch die Bildung der Anhy-drobase 4 (über 3 oder 5) solange nicht bevorzugt, wie dabei die sterische Hinderung ge-genüber 5 zunimmt. 5 geht anschließend über das *Z,Z*-Dienaminon 7 in das *E,E*-kon-figurierte Endprodukt 6 über, bei dem die sterischen Ansprüche weiter vermindert sind.

### Spektroskopische Eigenschaften von 2

Die *Massenspektren* der Perchlorate 2a – f zeigen bei höherer Quellentemperatur das jeweilige intakte Pyridinophanium-Ion mit schwacher Intensität und weisen nach Ab-

spaltung von  $M^+ - 15$  für die Methylgruppe das Abbaumuster der entsprechenden Pyridinophane **1** auf.

Die *UV-Spektren* der Perchlorate **2a – e** weisen mit abnehmender Länge der Polymethylenbrücke eine deutliche bathochrome Verschiebung des jeweiligen Absorptionsmaximums bei gleichzeitigem Abfall der molaren Extinktionskoeffizienten auf.

Tab. 1. UV-Absorptionsmaxima (nm) der Perchlorate von **2** in Methanol

	$\lambda_{\text{max}}$	(lg ε)		$\lambda_{\text{max}}$	(lg ε)
<b>2a</b>	311	3.72	<b>2d</b>	285	3.85
<b>2b</b>	297	3.80	<b>2e</b>	283	3.91
<b>2c</b>	289	3.86			

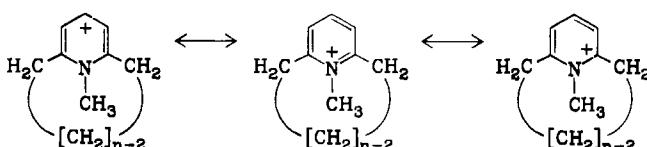
In abgeschwächter Form wird dies auch bei den entsprechenden Pyridinophanen **1** beobachtet<sup>9,10</sup>. Bei vergleichbaren Metacyclophanen wurde eine ähnliche Rotverschiebung der Absorptionsbanden beobachtet<sup>11</sup>, die dort auf eine zunehmende Deformation des Aromaten zurückgeführt wird.

Die *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren* von **2** zeigen die für Ansaverbindungen charakteristischen Besonderheiten<sup>11</sup>. Bei **2b** wird ein Methylenproton an C-4 wegen der relativ starren Fixierung direkt über dem Heteroaromat extrem stark abgeschirmt ( $\delta = -2.27$  bei 28 °C). Da sich die Spektren von **2a – e** bei Temperaturen bis zu 146 °C (CDBr<sub>3</sub>) praktisch nicht verändern, besteht in diesem Bereich keine Beweglichkeit der Polymethylenbrücken im Sinne eines flipping<sup>11</sup>.

Tab. 2. *<sup>13</sup>C-NMR-Spektren* der Perchlorate von **2** in [D<sub>6</sub>]DMSO.  
Chemische Verschiebungen in δ (ppm) gegen TMS

n	N – CH <sub>3</sub>	C-2			C-4 a)	[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
		C-6 a)	C-3 a)	C-5 a)		
<b>2a</b>	6	43.97	166.23	125.05	144.72	32.43
<b>2b</b>	7	44.41	164.35	126.62	144.93	33.90
<b>2c</b>	8	43.23	162.60	127.71	144.64	33.01
<b>2d</b>	9	41.24	161.31	128.75	144.25	33.81
<b>2e</b>	10	41.50	160.80	128.22	143.73	33.31
						24.41
						22.21
						21.65
						26.48
						25.63
						25.32

a) des Pyridiniumringes.

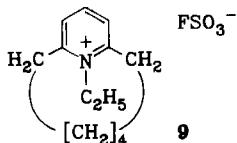


n = 6–10 **A**

**B**

**C**

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **2** entsprechen weitgehend denen nicht überbrückter 2,6-dialkylierter Pyridiniumsalze<sup>1)</sup>. Die kontinuierliche Tieffeldverschiebung von ca. 6 ppm für C-2/C-6 des Heteroaromatens beim Übergang von **2e** auf **2a** und die konstante Lage des C-4-Signals (Tab. 2) dürften weniger auf eine Verzerrung der ebenen Struktur des Heterocyclus<sup>12,13)</sup>, sondern eher auf die vermehrte Beteiligung der Grenzstrukturen **C** gegenüber **A** zurückzuführen sein<sup>14)</sup>, deren Anteil um so größer wird, je kürzer die 2,6-Brücke in **2** ist.



Nach den Erfahrungen bei der *N*-Methylierung der Pyridinophane **1** stellte sich die Frage, ob auch eine *N*-Ethylierung von **1a** möglich ist. Die unter den gleichen Bedingungen vorgenommene Umsetzung von **1a** mit Fluorsulfonsäure-ethylester ergab **9** in einer Ausbeute von 34%. Das Iodid von **9** wurde durch physikalische und spektroskopische Daten charakterisiert, weist jedoch ebenso wie das entsprechende Perchlorat gegenüber **2a** keine Besonderheiten auf.

## Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **2b**

### Kristallographische Daten von **2a**

Das Perchlorat von **2a** kristallisiert aus Aceton/Ether rhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit  $Z = 24$  Formeleinheiten pro E.-Z.,  $d = 1.30 \text{ mg/mm}^3$  und den photographisch ermittelten Gitterkonstanten  $a = 1200$ ,  $b = 3010$  und  $c = 2250 \text{ pm}$ . Weissenberg- und Buerger-Aufnahmen ließen einen starken Intensitätsabfall der Reflexe bis etwa  $\Theta = 40^\circ$  ( $\text{Cu}-K_\alpha$ ) erkennen, darüber hinaus waren keine Reflexe mehr zu beobachten.

Dieser Befund deutet auf eine starke Fehlordnung in der Struktur hin. Daher und wegen der Größe des Strukturproblems (3 Formeleinheiten sind kristallographisch unabhängig) erscheint die Strukturlösung aussichtslos. Um die mögliche Fehlordnung im Anion auszuschalten, wurde das Thiocyanat von **2a** aus Aceton/Ether kristallisiert. Die rhombische Raumgruppe ist entweder *Pnma* oder *Pna2<sub>1</sub>* mit  $Z = 8$  und  $d = 1.15 \text{ mg/mm}^3$ . Die diffraktometrisch (15 Reflexe mit  $15^\circ \leq 2\Theta \leq 25^\circ$ ,  $\text{Mo}-K_\alpha$ ) ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 2322.1(11)$ ,  $b = 1343.7(6)$  und  $c = 866.1(4) \text{ pm}$ , bezogen auf *Pnma*. Die Intensitäten aller 1867 symmetrieeunabhängigen Reflexe bis  $2\Theta = 45^\circ$  ( $\text{Mo}-K_\alpha$ , Graphitmonochromator) wurden in einem variablen „ $\omega$ -scan“ vermessen (Syntex P2<sub>1</sub>), davon wurden 876 Reflexe als beobachtet eingestuft ( $I > 1.96\sigma_I$ ). Alle Versuche zur Strukturbestimmung scheiterten, da auch hier eine Fehlordnung vorliegen muß. Hierfür spricht der geringe Prozentsatz (46%) an beobachteten Reflexen und wiederum ein starker Abfall der Reflexintensitäten mit zunehmenden  $\Theta$ -Werten, wodurch im Bereich  $40 < 2\Theta < 45^\circ$  nur noch 15% der Reflexe zu beobachten waren.

### Kristallstrukturbestimmung von **2b**

Einkristalle des Perchlorats von **2b** wurden aus Isopropylalkohol gewonnen. Photographische Aufnahmen ergaben die monokline Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* (konventionelle Auf-

Tab. 3. Atomkoordinaten des Perchlorats von **2b** mit geschätzten Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperatursfaktoren ( $10^4 \text{ pm}^2$ ) wurden aus  $B_{\text{eq}} = 1/3 (B_{11}a^{*2}a^2 + B_{12}a^{*}b^{*}abc\cos\gamma + \dots)$  errechnet

ATOM	X	Y	Z	$B_{\text{eq}}$
CL(1)	0.1194(2)	0.1965(2)	0.0995(1)	5.8(1)
CL(2)	0.2309(2)	0.1962(2)	0.6568(1)	5.1(1)
O(11)	0.1095(9)	0.1096(9)	0.8422(8)	15.0(5)
O(12)	0.0075(18)	0.1668(18)	0.1693(7)	15.5(5)
O(13)	0.1868(9)	0.2761(11)	0.0946(9)	16.7(6)
O(14)	0.0474(17)	0.2606(16)	0.0059(17)	34.6(15)
O(21)	0.2314(6)	0.2818(7)	0.7107(5)	9.3(3)
O(22)	0.2002(11)	0.0902(9)	0.6974(7)	15.9(6)
O(23)	0.3201(8)	0.1591(12)	0.6488(7)	14.2(5)
O(24)	0.2115(9)	0.2206(15)	0.5818(7)	16.6(6)
H(11)	0.4494(4)	0.2370(6)	0.4157(3)	3.8(2)
H(31)	0.3909(4)	0.2289(5)	0.8406(4)	3.7(2)
C(11)	0.3979(6)	0.3215(8)	0.4638(5)	5.5(3)
C(12)	0.4375(6)	0.1214(7)	0.4222(4)	4.1(2)
C(13)	0.5043(7)	0.0453(8)	0.3990(5)	5.5(3)
C(14)	0.5779(7)	0.0903(11)	0.3648(6)	6.3(3)
C(15)	0.5812(6)	0.2083(11)	0.3441(6)	6.2(3)
C(16)	0.5115(6)	0.2025(8)	0.3676(5)	4.8(2)
C(21)	0.3504(7)	0.0729(8)	0.4444(6)	6.1(3)
C(22)	0.2792(8)	0.1115(14)	0.3814(9)	10.1(5)
C(23)	0.2918(8)	0.1119(15)	0.2975(8)	10.2(5)
C(24)	0.3621(6)	0.1845(9)	0.2571(5)	5.5(3)
C(25)	0.3517(9)	0.3155(10)	0.2615(7)	7.2(4)
C(26)	0.4416(9)	0.3855(9)	0.2532(7)	8.4(4)
C(27)	0.4962(7)	0.4025(9)	0.3306(6)	6.6(3)
C(31)	0.4234(7)	0.3347(8)	0.7950(6)	6.2(3)
C(32)	0.4229(5)	0.1215(8)	0.8236(4)	4.2(2)
C(33)	0.3773(7)	0.0200(8)	0.8452(5)	5.7(3)
C(34)	0.3009(6)	0.0322(9)	0.8898(6)	5.7(3)
C(35)	0.2793(6)	0.1409(10)	0.9166(6)	6.4(3)
C(36)	0.3286(6)	0.2419(8)	0.8948(5)	4.9(2)
C(41)	0.5166(7)	0.1114(10)	0.7937(6)	6.7(3)
C(42)	0.5822(7)	0.1487(18)	0.8574(11)	13.9(8)
C(43)	0.5837(9)	0.1666(22)	0.9306(9)	14.2(9)
C(44)	0.5828(7)	0.1877(18)	0.9874(6)	6.6(3)
C(45)	0.4838(12)	0.3165(13)	0.9959(10)	10.4(6)
C(46)	0.3955(11)	0.3467(13)	1.0141(9)	10.2(5)
C(47)	0.3226(9)	0.3561(9)	0.9305(8)	8.5(4)

stellung  $P2_1/c$ ) mit  $Z = 8$  bei einer Dichte von  $1.32 \text{ mg/mm}^3$ . Die diffraktometrisch (15 Reflexe mit  $32^\circ < 2\Theta < 35^\circ$ , Mo- $K_\alpha$ ) bestimmten Gitterkonstanten betragen  $a =$

1509.0(3),  $b = 1141.1(1)$ ,  $c = 1691.3(3)$  pm,  $\beta = 91.20(1)^\circ$  (bezogen auf  $P2_1/c$ ;  $a$  und  $b$  s. o.,  $c = 22.434(6)$  pm,  $\beta = 131.07(1)^\circ$ ). Mit einem Würfel von etwa 0.5 mm Kantenlänge wurden alle 5118 symmetrieunabhängigen Reflexe bis  $2\Theta = 50^\circ$  ( $\text{Mo}-K_\alpha$ , Syntex P2<sub>1</sub>, Graphitmonochromator) im variablen „ $\omega$ -scan“ vermessen, davon wurden 3538 Reflexe als beobachtet ( $I > 1.96\sigma_1$ ) eingestuft. Die Struktur konnte mit Direkt-Methoden (Programm MULTAN) gelöst werden, die Verfeinerung lieferte sowohl bei Berücksichtigung von isotropen ( $R = 0.21$ ) als auch von anisotropen Temperaturfaktoren ( $R = 0.14$ ) ein unbefriedigendes Ergebnis. Der Grund hierfür liegt in einer starken Fehlordnung der O-Atome ( $B_{ii}$  bis  $48 \times 10^4$  pm<sup>2</sup>) in beiden Anionen und einer etwas geringeren Fehlordnung der C-Atome ( $B_{ii}$  bis  $29 \times 10^4$  pm<sup>2</sup>) in den Positionen 2, 3, 5 und 6 der gespannten Methylenkette in beiden Kationen. Versuche, die Beschreibung der Struktur durch „split atom“-Positionen zu verbessern, erbrachten keinen signifikanten Fortschritt. Alle Berechnungen wurden mit dem modifizierten Programmensystem EXTL (Syntex) durchgeführt. Tabellen der thermischen Parameter und beobachteten Strukturamplituden wurden hinterlegt<sup>19</sup>.

Die aus den in Tab. 3 aufgeführten Atomkoordinaten resultierende Geometrie ist in den beiden symmetrieunabhängigen Anionen und Methylenketten stark verfälscht. Die für die C-Atome in den Positionen 2, 3, 5 und 6 angegebenen Koordinaten stellen nur einen Mittelwert über viele engbenachbarte Positionen dar, die statistisch verteilt auskristallisieren. Die Atome 1 und 7 sind bedingt durch den starren Pyridinring davon kaum betroffen, überraschenderweise sind aber auch die Atome 4, die beide zu den N-Atomen einen Abstand von nur 302 pm haben, nicht fehlgeordnet. Die Geometrie der Pyridinringe (s. Abb. 1) liegt im erwarteten Bereich.

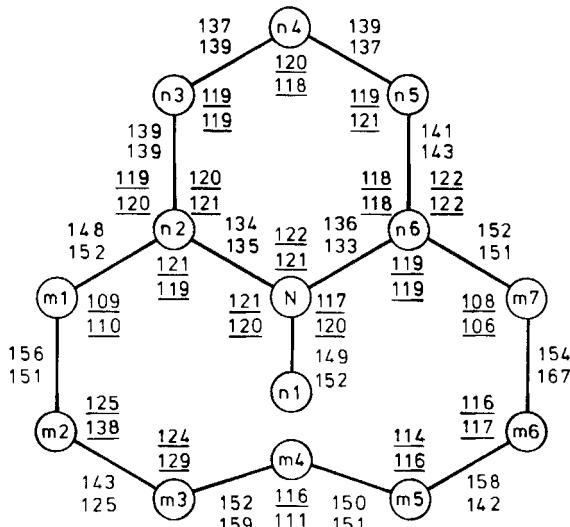


Abb. 1. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel in Grad (unterstrichen) der beiden symmetrie-unabhängigen Kationen des Perchlorats von 2b. Obere Zahlen gehören zum Molekül 1 ( $n = 1, m = 2$ ), untere zum Molekül 2 ( $n = 3, m = 4$ ). Die geschätzten Standardabweichungen betragen 1 bis 2 pm bzw. 1 bis  $2^\circ$

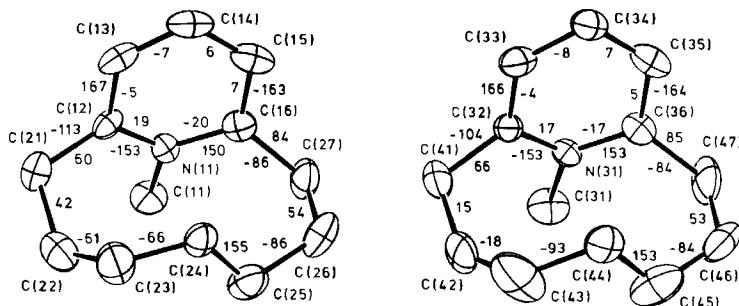


Abb. 2. Die beiden symmetrieklasse-unabhängigen Kationen des Perchlorats von **2b**, in kristallographisch willkürlicher Anordnung mit Torsionswinkeln ( $^{\circ}$ ), für deren Berechnung die Bindung vom N-Atom zur Methylgruppe nicht berücksichtigt wurde. Thermische Schwingungsellipsoide<sup>16)</sup> mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind dargestellt

Ähnlich wie in der Molekülstruktur von 8,11-Dichlor[5]metacyclophan<sup>17)</sup> werden die Konformationen der beiden Moleküle durch Ringspannung und sterische Behinderung geprägt und weichen z. T. stark von den Normalwerten ab. Zwar sind die fünf C-Atome der Pyridinringe innerhalb von 3(1) pm planar, aber die N-Atome liegen um 21.3(6) bzw. 19.2(6) pm (und dadurch bedingt die Methyl-C-Atome sogar um 74(1) bzw. 68(1) pm) außerhalb dieser Ebene, wodurch eine Briefumschlag-Konformation („Knickwinkel“ 17 bzw. 15°) angedeutet wird. Die an den Ring angrenzenden C-Atome der Methylenketten liegen zwischen 33(1) und 42(1) pm auf der anderen Seite außerhalb dieser Ebene. Hieraus resultieren Torsionswinkel (s. Abb. 2), die bis zu 30° von den Normalwerten 0 bzw. 180° abweichen. Die Konformationen der Methylenketten sind, wie die unterschiedlichen Torsionswinkel zwischen den Positionen 1 bis 4 bzw. 7 zeigen, innerhalb beider Moleküle asymmetrisch. Vergleicht man dagegen die beiden Kationen untereinander, so ergeben sich deutliche Unterschiede in den Torsionswinkel zwischen den Atomen in den Positionen 1 bis 4, von denen aber die Atome 2 und 3 die höchsten Temperaturfaktoren aufweisen (s. Abb. 2).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte vgl. Lit.<sup>1)</sup>. DC: Fließmittel: *n*-Hexan/Ethylacetat (9 + 1).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pyridinophane 1:* Die Darstellung von **1a – f** erfolgte nach Lit.<sup>2)</sup>. Die Vorschrift wurde in folgender Weise modifiziert: In einem 500-ml-Vierhalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr, werden 4.86 g (0.20 mol) Magnesiumspäne in 200 ml wasserfreiem THF unter Stickstoff kräftig gerührt. Aus dem Tropftrichter werden langsam 5 ml einer Lösung von 0.1 mol des entsprechenden 1,ω-Dibromalkans in 50 ml THF zugegeben. Nach Anspringen der exothermen Reaktion wird die restliche Lösung zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h unter Rückfluß erhitzt.

In der Zwischenzeit werden in einem 1-l-Vierhalskolben (ausgestattet wie oben) 14.8 g (0.1 mol) 2,6-Dichlorpyridin und 0.43 g (0.75 mmol) Dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel-(II)<sup>18,19)</sup> in 250 ml wasserfreiem Ether gelöst bzw. suspendiert. Nach dem Abkühlen wird

die in THF gelöste Di-Grignard-Verbindung unter Stickstoff in einen Tropftrichter übergeführt und langsam unter kräftigem Rühren der Etherlösung zugetropft, wobei die Temp. des Reaktionsgemisches 30°C nicht übersteigen darf. Nach beendeter Zugabe (2–3 h) wird 20 h unter Stickstoff bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit 250 g Eis hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wird als Rückstand ein braunes, zähflüssiges Öl erhalten, das säulenchromatographisch gereinigt wird: Säule 3 × 100 cm, Sorbens Kieselgel 0.06–0.2, Elution mit *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1). Anschließende Vakuumdestillation im Kugelrohr liefert die DC-reinen Pyridinophane **1a**–**f** als farblose, wohlriechende Öle, die nach Lösen in Ether mit Perchlorsäuregesättigtem Ether in die gut kristallisierenden Perchlorate übergeführt wurden.

*[6](2,6)Pyridinophan (1a)*<sup>2)</sup>: Kugelrohrdestillation bei 65°C/1.9 Torr, Ausb. 2.54 g (15.8%),  $R_F = 0.52$ , Molmasse 161 (MS).

**Perchlorat:** Farblose Kristalle, Schmp. 77–78°C (aus Isopropylalkohol/Ether). – IR (KBr): 3040, 2940, 2880, 2860, 2700, 2600, 1630, 1620, 1530, 1480, 1450, 1290, 1100, 945, 920, 835, 805, 760, 660, 630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 8.42$  und 7.75 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.5$  Hz), 3.11 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-6), 1.8–1.6 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2 und CH<sub>2</sub>-5), 1.1–0.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-3 und CH<sub>2</sub>-4).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4$  (261.7) Ber. C 50.5 H 6.16 N 5.4 Gef. C 50.6 H 6.31 N 5.2

*[7](2,6)Pyridinophan (1b)*<sup>9,10)</sup>: Kugelrohrdestillation bei 90–100°C/1.5 Torr, Ausb. 4.17 g (23.8%),  $R_F = 0.38$ , Molmasse 175 (MS).

**Perchlorat:** Farblose Kristalle, Schmp. 132–133°C (aus Isopropylalkohol/Ether). – IR (KBr): 3020, 2940, 2840, 2800, 2720, 2600, 1630, 1620, 1530, 1450, 1400, 1320, 1300, 1100, 920, 860, 810, 750, 700, 630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 8.43$  und 7.84 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.5$  Hz), 3.08 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-7), 1.9–1.3 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-2, -3, -5, -6), –0.35 („quint“, 2H, CH<sub>2</sub>-4).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClNO}_4$  (275.7) Ber. C 52.3 H 6.58 N 5.1 Gef. C 52.5 H 6.68 N 4.9

*[8](2,6)Pyridinophan (1c)*<sup>2)</sup>: Kugelrohrdestillation bei 100–110°C/1.0 Torr, Ausb. 5.10 g (27%),  $R_F = 0.48$ , Molmasse 189 (MS).

**Perchlorat:** Farblose Kristalle, Schmp. 181–182°C (aus Isopropylalkohol). – IR (KBr): 3040, 3000, 2940, 2860, 2670, 2600, 1620, 1535, 1470, 1450, 1400, 1295, 1100, 960, 940, 850, 810, 770, 760, 730, 630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 8.45$  und 7.81 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.5$  Hz), 3.05 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-8), 1.9–1.6 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2 und CH<sub>2</sub>-7), 1.4–1.1 (m, 4H), 0.9–0.7 (m, 4H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClNO}_4$  (289.8) Ber. C 53.9 H 6.96 N 4.8 Gef. C 53.9 H 6.86 N 4.8

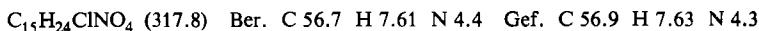
*[9](2,6)Pyridinophan (1d)*<sup>2)</sup>: Kugelrohrdestillation bei 120–130°C/1.0 Torr, Ausb. 2.66 g (13.1%),  $R_F = 0.34$ , Molmasse 203 (MS).

**Perchlorat:** Farblose Kristalle, Schmp. 174°C (aus Isopropylalkohol/Ether). – IR (KBr): 3010, 2930, 2860, 2660, 2600, 1635, 1620, 1470, 1455, 1400, 1300, 1100, 960, 880, 820, 800, 740, 630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 8.47$  und 7.86 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.5$  Hz), 3.10 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-9), 2.0–1.7 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2 und CH<sub>2</sub>-8), 1.3–0.5 (m, 10H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$  (303.8) Ber. C 55.4 H 7.30 N 4.6 Gef. C 55.5 H 7.39 N 4.4

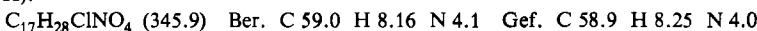
*[10](2,6)Pyridinophan (1e)*<sup>2)</sup>: Kugelrohrdestillation bei 140°C/1.5 Torr, Ausb. 5.82 g (26.8%),  $R_F = 0.33$ , Molmasse 217 (MS).

**Perchlorat:** Farblose Kristalle, Schmp. 174–175 °C (aus Isopropylalkohol). – IR (KBr): 3280, 3180, 3070, 2930, 2860, 2790, 2600, 1630, 1540, 1470, 1400, 1335, 1305, 1260, 1180, 1100, 1010, 940, 920, 845, 820, 785, 745, 720, 700, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.45 und 7.85 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat, J<sub>AB</sub> = 7.4 Hz), 3.09 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-10), 2.0–1.7 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2 und CH<sub>2</sub>-9), 1.4–0.7 (m, 12H).



[12](2,6)Pyridinophan (1f)<sup>2)</sup>: Kugelrohrdestillation bei 170–190 °C/1.2 Torr, Ausb. 4.60 g (18.8%), R<sub>F</sub> = 0.25, Molmasse 245 (MS).

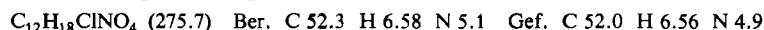
**Perchlorat:** Farblose Kristalle, Schmp. 146–148 °C (aus Aceton/Ether). – IR (KBr): 3280, 3190, 3080, 2940, 2860, 1640, 1625, 1540, 1460, 1400, 1350, 1305, 1285, 1180, 1100, 1010, 930, 810, 760, 730, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.45 und 7.85 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat, J<sub>AB</sub> = 7.5 Hz), 3.09 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-12), 2.1–1.6 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2 und CH<sub>2</sub>-11), 1.5–0.8 (m, 16H).



Allgemeine Vorschrift zur Methylierung von 1: 0.01 mol des entsprechenden Pyridinophans 1 wird mit 1.25 g (0.011 mol) frisch destilliertem Fluorsulfonsäure-methylester in 30 ml wasserfreiem Chlorbenzol gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß 2 h rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen destilliert man das Reaktionsgemisch i. Vak. weitgehend ab und versetzt den Rückstand mit 50 ml Ether, worauf sich ein Öl mit Kristallisationsneigung abscheidet. Der überstehende Ether wird dekantiert und der Rückstand mit 30 ml Wasser aufgenommen. Diese Wasserphase wird mit Ether erschöpfend extrahiert, bis der Etherextrakt keine Base 1 mehr enthält (DC-Kontrolle). Die extrahierte, sauer reagierende Wasserphase gibt man – außer im Falle von 2a – über einen neutralgewaschenen, stark basischen Anionenaustauscher. Das alkalisch reagierende Eluat wird mit verd. Perchlorsäure neutralisiert, i. Vak. zur Trockne eingedampft und der getrocknete Rückstand aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

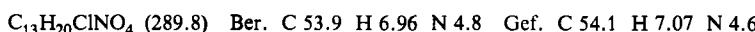
12-Methyl-[6](2,6)pyridinophanium-perchlorat (2a): Die Methylierung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde abweichend davon wie folgt vorgenommen: nach der Etherextraktion der nicht methylierten Base 1a wird die wäßrige Phase mit Kaliumiodid gesättigt und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand verreibt man mit getrocknetem Magnesiumsulfat und extrahiert mit Chloroform. Das Chloroform wird über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Aceton aufgenommen, filtriert und anschließend mit Ether das Iodid von 2a gefällt. Schmp. 215 °C (Zers.). Ausb. 1.68 g (55.4%).

Zur Überführung in das **Perchlorat** werden 606 mg (2 mmol) des Iodids in ca. 50 ml Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 451 mg Silberperchlorat-Monohydrat (2 mmol) kräftig durchgeschüttelt. Anschließend wird vom ausgefallenen Silberiodid abgesaugt und das Iodid-freie Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Chloroformextrakt des Rückstandes liefert nach üblicher Aufarbeitung farblose Kristalle, Schmp. 205 °C (aus Aceton/Ether), Ausb. 530 mg (96%, bez. auf das Iodid). – MS (70 eV): m/z = 176 (Kation). – IR (KBr): 3080, 2950, 2880, 1620, 1570, 1485, 1310, 1280, 1200, 1170, 1100, 975, 855, 805, 790, 750, 705, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.31 und 7.81 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat, J<sub>AB</sub> = 7.6 Hz), 4.47 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>), 3.9–3.1 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-6), 2.2 (m, 2H), 1.5 (m, 4H), 0.28 (m, 2H, CH-3 und CH-4).



13-Methyl-[7](2,6)pyridinophanium-perchlorat (2b): Farblose Kristalle, Schmp. 248–250 °C (aus Isopropylalkohol), Ausb. 2.13 g (73.5%). – MS (70 eV): m/z = 190 (Kation). – IR (KBr): 3080, 2950, 2880, 2860, 1620, 1570, 1485, 1440, 1315, 1295, 1210, 1170, 1100, 905, 860, 840, 820, 795, 770, 745, 715, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.17 und 7.75 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,

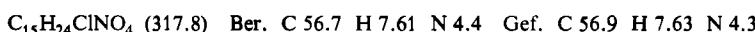
$J_{AB} = 7.7$  Hz), 4.36 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.8–3.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-7), 2.3 (m, 2H), 1.7–1.1 (m, 7H), –2.27 (m, 1H, CH-4).



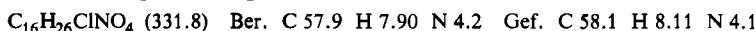
**14-Methyl-[8](2,6)pyridinophanium-perchlorat (2c):** Farblose Kristalle, Schmp. 202–203 °C (aus Isopropylalkohol), Ausb. 2.99 g (98.4%). – MS (70 eV):  $m/z = 204$  (Kation). – IR (KBr): 3080, 2950, 2770, 1620, 1580, 1485, 1180, 1100, 820, 790, 710, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.29$  und 7.80 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.7$  Hz), 4.42 (s, N-CH<sub>3</sub>), 3.7–3.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-8), 2.4–1.9 (m, 2H), 1.9–0.8 (m, 8H), –0.05 (mc, 2H).



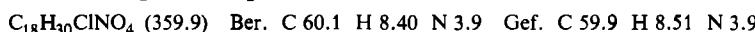
**15-Methyl-[9](2,6)pyridinophanium-perchlorat (2d):** Farblose Kristalle, Schmp. 193–194 °C (aus Isopropylalkohol/Ether), Ausb. 3.14 g (98.8%). – MS (70 eV):  $m/z = 218$  (Kation). – IR (KBr): 3080, 2960, 2930, 2870, 2855, 1625, 1580, 1485, 1465, 1445, 1345, 1280, 1235, 1190, 1180, 1100, 890, 870, 820, 800, 750, 700, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.22$  und 7.72 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.7$  Hz), 4.39 (s, N-CH<sub>3</sub>), 3.7–2.9 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-9), 2.1–0.8 (m, 12H), 0.1 (mc, 2H).



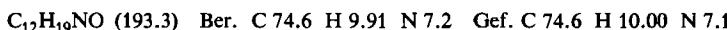
**16-Methyl-[10](2,6)pyridinophanium-perchlorat (2e):** Farblose Kristalle, Schmp. 165–166 °C (aus Isopropylalkohol), Ausb. 3.27 g (98.5%). – MS (70 eV):  $m/z = 232$  (Kation). – IR (KBr): 3080, 2940, 2860, 1625, 1580, 1490, 1460, 1350, 1275, 1180, 1100, 825, 805, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.24$  und 7.73 (AB<sub>2</sub>, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.7$  Hz), 4.38 (s, N-CH<sub>3</sub>), 3.7–2.9 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-10), 2.2–1.6 (m, 4H), 1.5–0.3 (m, 12H).



**18-Methyl-[12](2,6)pyridinophanium-perchlorat (2f):** Farblose Kristalle, Schmp. 168–171 °C (aus Chloroform/Ether), Ausb. 3.5 g (97.3%). – MS (70 eV):  $m/z = 260$  (Kation). – IR (KBr): 3080, 3040, 2860, 1630, 1585, 1490, 1460, 1350, 1275, 1185, 1100, 815, 625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 8.40$  und 7.92 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat,  $J_{AB} = 7.7$  Hz), 4.28 (s, N-CH<sub>3</sub>), 3.8–2.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-12), 2.1–1.5 (m, 4H), 1.5–0.7 (m, 16H).



**5-(Methylamino)-2,4-cyclononadien-1-on (6):** Eine eisgekühlte Lösung von 276 mg (1 mmol) **2a** in 20 ml Wasser wird unter magnetischem Rühren tropfenweise mit 1proz. Natronlauge versetzt, der auftretende Niederschlag sofort abgesaugt und gründlich mit eiskaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Vak. erhält man ein kanariengelbes Pulver, Schmp. 147–149 °C (Zers.). Ausb. 155 mg (80.3%). – IR (KBr): 3250, 3070, 3000, 2930, 2880, 1590, 1510, 1460, 1420, 1350, 1330, 1315, 1285, 1245, 1220, 1195, 1180, 1160, 1135, 1085, 1075, 1050, 1000, 985, 955, 940, 925, 890, 850, 830, 810, 800, 740, 730, 700 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 7.45$  (dd,  $J_{2,3} = 15.3$  Hz,  $J_{3,4} = 12.2$  Hz, 1H, 3-H), 5.30 (d,  $J_{2,3} = 15.3$  Hz, 1H, 2-H), 5.00 (d,  $J_{3,4} = 12.2$  Hz, 1H, 4-H), 7.0 (breites m, NH-CH<sub>3</sub>), 2.65 (d, 3H, NH-CH<sub>3</sub>), 2.3–2.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-6 und CH<sub>2</sub>-11, z. T. überlagert mit dem DMSO-Signal), 1.3–1.8 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-7–CH<sub>2</sub>-10). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>3</sub>]Pyridin):  $\delta = 7.70$  (dd,  $J_{2,3} = 15.4$  Hz,  $J_{3,4} = 12.2$  Hz, 1H, 4-H), 4.5 (breites m, 1H, NH-CH<sub>3</sub>), 2.75 (d, 3H, NH-CH<sub>3</sub>), 2.8–2.4 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-6 und CH<sub>2</sub>-11), 1.5 (mc, 8H, CH<sub>2</sub>-7–CH<sub>2</sub>-10). – MS (70 eV):  $m/z = 193$  (M<sup>+</sup>, 84%), 108(100).



**12-Ethyl-[6](2,6)pyridinophanium-iodid (9):** Die Darstellung aus **1a** und Fluorsulfonsäure-ethylester wie bei **2a** ergibt gelbe Kristalle, Schmp. 250 °C (Zers., aus Aceton/Ether), Ausb. 1.08 g (34.1%). – IR (KBr): 3040, 2990, 2970, 2940, 2880, 2850, 1615, 1565, 1485, 1470, 1440, 1375,

1300, 1240, 1200, 1175, 1150, 1120, 1080, 1050, 1115, 980, 935, 920, 900, 870, 855, 820, 810, 790, 760, 710, 635 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.34 und 7.83 (AB<sub>2</sub>, 3H, Heteroaromat, J<sub>AB</sub> = 7.7 Hz), 4.95 (q, 2H, N – CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>), 1.19 (t, 3H, N – CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>), 3.8 – 2.9 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1 und CH<sub>2</sub>-6), 2.3 – 1.9 (m, 2H), 1.7 – 1.1 (m, 4H), 0.1 (mc, 2H).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>IN (317.2) Ber. C 49.2 H 6.36 N 4.4 Gef. C 49.0 H 6.29 N 4.3

**Perchlorat:** Farblose Kristalle, Schmp. 258 – 261 °C (aus Aceton/Ether).

- <sup>1)</sup> II. Mitteil.: *H. Weber, J. Pant, M. Liedigk und H. Wunderlich*, Chem. Ber. **114**, 1455 (1981).
- <sup>2)</sup> *K. Tamao, S. Kodama, T. Nakatsuka, Y. Kiso und M. Kumada*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4405 (1975).
- <sup>3)</sup> *G. R. Newkome, J. D. Sauer, J. M. Roper und D. C. Hager*, Chem. Rev. **77**, 513 (1977).
- <sup>4)</sup> *N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank und D. J. Wallace*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3337 (1949).
- <sup>5)</sup> *H. Möhrle und H. W. Reinhardt*, Arch. Pharm. (Weinheim) **315**, 716 (1982).
- <sup>6)</sup> *D. Reinehr und T. Winkler*, Angew. Chem. **93**, 911 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 881 (1981).
- <sup>7)</sup> *J. Becher*, Synthesis **1980**, 589.
- <sup>8)</sup> *V. Simanek und V. Preiniger*, Heterocycles **6**, 475 (1977).
- <sup>9)</sup> *H. Nozaki, S. Fujita und T. Mori*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 1163 (1969).
- <sup>10)</sup> *S. Fujita und H. Nozaki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2827 (1971).
- <sup>11)</sup> *S. Hirano, H. Hara, T. Hiyama, S. Fujita und H. Nozaki*, Tetrahedron **31**, 2219 (1975).
- <sup>12)</sup> *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, S. 359, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- <sup>13)</sup> *T. Kaneda, T. Otsubo, H. Horita und S. Misumi*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1015 (1980).
- <sup>14)</sup> *H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun*, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, S. 365, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- <sup>15)</sup> Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, CSD-Nr. 51555.
- <sup>16)</sup> *C. K. Johnson*, Programm ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- <sup>17)</sup> *L. W. Jenneskens, J. C. Klamer, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt und C. H. Stam*, Angew. Chem. **96**, 236 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 238 (1984).
- <sup>18)</sup> *G. R. VanHecke und W. De W. Horrocks*, J. Inorg. Chem. **5** 1960 (1966).
- <sup>19)</sup> *G. R. VanHecke und W. De W. Horrocks*, J. Inorg. Chem. **5**, 1968 (1966).

[377/84]