

ZUR NOMENKLATUR DER PHANE

Fritz Vögtle und Peter Neumann

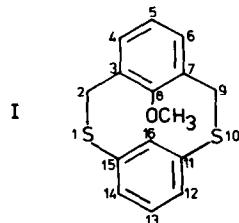
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 12 November 1969; received in the UK for publication 27 November 1969)

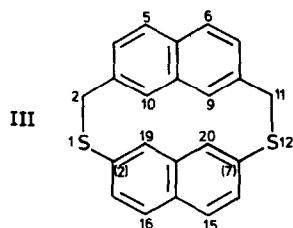
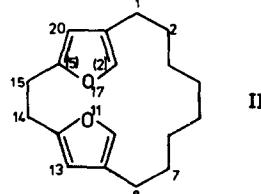
In den letzten Jahren hat die Zahl der Mitteilungen über cyclisch verbrückte Aromaten stark zugenommen. Die wenig einheitliche und häufig unsystematische Benennung der dort beschriebenen Cyclen veranlasst uns, ein in den Grundzügen von B.H.Smith<sup>1)</sup> erörtertes, praktikables Nomenklatursystem zu präzisieren, zu erweitern und zu verallgemeinern.

Zunächst einmal schlagen wir vor, alle cyclisch überbrückten aromatischen Verbindungen ganz allgemein als "PHANE"<sup>2)</sup> zu bezeichnen. Bei Anwendung der Nomenklatur von Smith<sup>1)</sup> tritt demnach am Ende der Namen aller Phane die Silbe -phan auf.

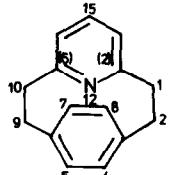
Die Phane können eingeteilt werden in "CYCLOPHANE" (z.B.I), "HETEROPHANE" (z.B.II) und solche Phane, die sich nicht in diese beiden Untergruppen einordnen lassen, wie III und IV: Während der Begriff Cyclophane den cyclisch verbrückten Benzolkernen vorbehalten bleibt, sollen Heterophane<sup>3,4)</sup> grundsätzlich Heteroatome im aromatischen Kern enthalten.



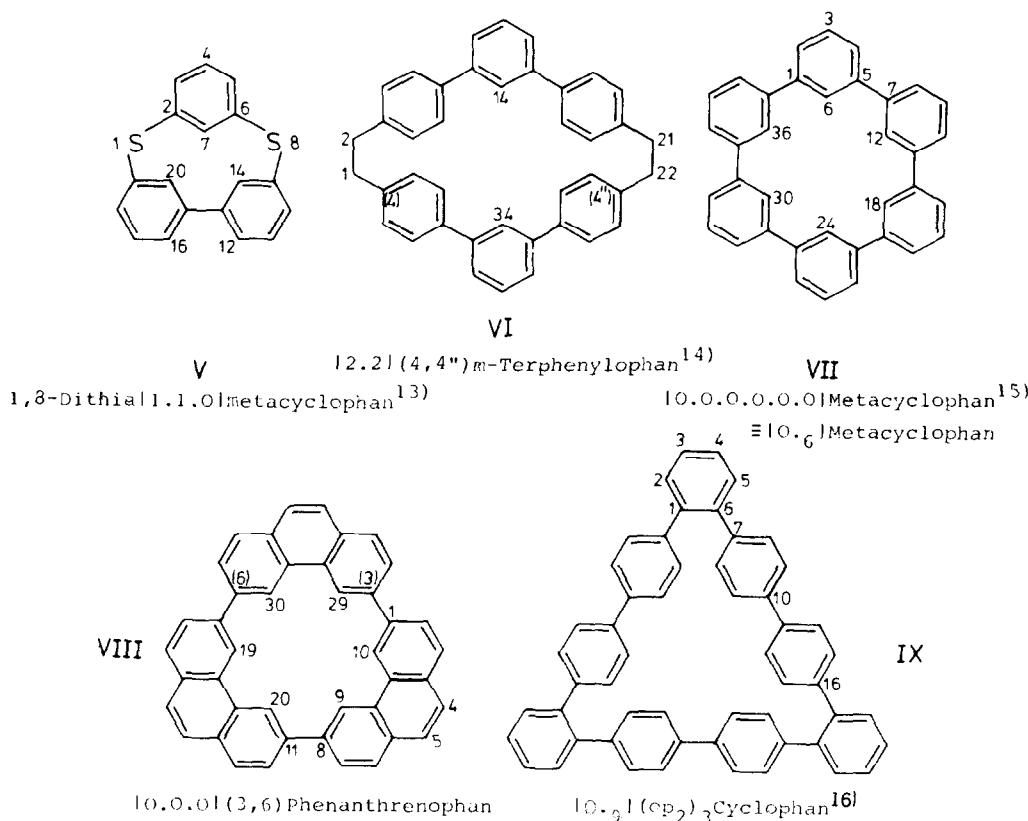
8-Methoxy-1,10-dithia[2.2]metacyclophane<sup>5,6)</sup> [8.2](3,5)Furanophan<sup>5)</sup>



1,12-Dithia[2.2](2,7)naphthalinophane<sup>7)</sup> [2]Paracyclo[2](2,6)pyridinophan

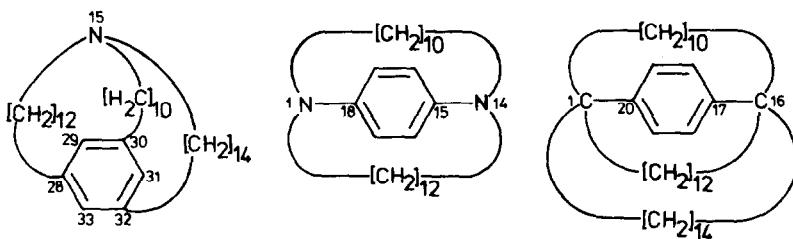
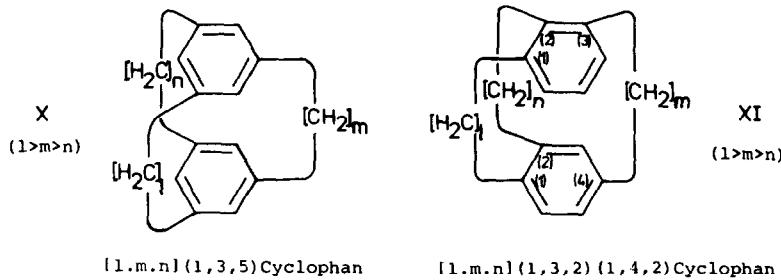


Zur Gruppe der Phane zählen wir darüber hinaus auch cyclische Verbindungen wie V<sup>8)</sup> und VI<sup>9)</sup>, rein aromatische Ringsysteme wie die cyclischen Orthophenylen<sup>10)</sup>, Hexa-m-phenylen VII und 3,6';3',6";3",6-Triphenanthrylen VIII<sup>11)</sup> sowie das Orthoparacyclophan IX<sup>12)</sup>:



Die unter den Formeln stehenden Vereinfachungen  $\{O.O.O. \dots O\} \equiv \{O..n\}$  für  $n > 3$  und  $O_u p_v$  für  $(\text{ortho})_u (\text{para})_v$  bieten sich zur Abkürzung der Bezeichnungen an.

Während sich die dreifach verbrückten Phane X und XI<sup>17)</sup> noch auf der Grundlage des Vorschlags von Smith<sup>1)</sup> benennen lassen, ist dies für die Phane XII<sup>17)</sup>, XIII<sup>18)</sup> und XIV, die alle zusätzlich zum aromatischen Kern nicht-aromatische Brückenkopfatome enthalten, nicht mehr ohne qualitative Erweiterung des Nomenklatursystems möglich:



$$\text{XII} \quad 1,14\text{-Diaz}\{10^{1,14}\}[14]\text{paracyclophan} \quad \text{XIV}$$

$$15\text{-Aza}\{10^{15,30}\}[27]\text{metacyclophan} \quad [12^{1,16}.10^{1,16}][16]\text{Paracyclophan}$$

Zur Bezeichnung dieser letzteren Phane mit zusätzlichen aliphatischen Brückenkopfatomen stellt eine kombinierte Anwendung der - bei aromatischen Brückenköpfen bewährten - Phan-Nomenklatur und der Bicyclo-Nomenklatur<sup>19)</sup> - die für aliphatische Brückenköpfe entworfen wurde - die Methode der Wahl dar:

Als Stamm-Name wird der Name des [n]Phans mit der längsten Brücke verwendet; dieses wird durchgehend nach den Regeln der Phan-Nomenklatur (s.u.), in die die Regeln von Smith unverändert übernommen werden, beziffert. Die Anzahl der davor in eckigen Klammern stehenden, durch Punkte getrennten Zahlen gibt die Anzahl weiterer Brücken an; die einzelnen Zahlenwerte, in abnehmender Reihenfolge angeordnet, geben die Länge der zwischen aromatischem Kern und aliphatischem Brückenkopfatom bzw. zwischen zwei aliphatischen Brückenkopfatomen befindlichen Brücken wieder. Zur Festlegung der Brückenkopfpositionen werden in Anlehnung an die Bicyclo-Nomenklatur<sup>19)</sup> hochgestellte, durch Komma getrennte Indices verwendet. Für die Bezifferung sind die

Richtlinien der Phan-Nomenklatur <sup>1)</sup> ausschlaggebend: Das erste Atom der längsten Kette erhält die Ziffer 1; dann wird fortlaufend unter Einschluss des aromatischen Kerns weiternumeriert. Auf dessen Bezifferung folgt die der nächst kürzeren Kette usw. (vgl. die unter den Formeln XII - XIV angeführten Bezeichnungen).

Im folgenden seien die der Phan-Nomenklatur zugrundeliegenden Regeln in allgemeiner Form übersichtlich zusammengestellt:

#### A. Bezeichnung der Phane

- a. Bei allen Phanen wird an den auf -o endigenden Namen der aromatischen Grundeinheit (Stamm-Name) das Suffix -phan angehängt: Thiophenophan, Biphenylophan, Terphenylophan, jedoch Cyclophan für Benzol-Derivate.
- b. Vor den Stamm-Namen wird in eckigen Klammern die Anzahl der aliphatischen Brückenatome, für jede Brücke getrennt, gesetzt; die Anzahl dieser - durch Punkte getrennten - Zahlen gibt dann die Zahl der vorhandenen Brücken wieder. Die unmittelbare Verknüpfung von aromatischen Ringen wird durch 0 (null) ausgedrückt.
- c. Zwischen die eckigen Klammern und den Stamm-Namen werden die Verknüpfungsstellen am Aromaten unter Zugrundelegen des konventionellen Bezifferungssystems <sup>19)</sup> des Stammaromaten in runde Klammern - durch Komma getrennt - gesetzt. Bei Cyclophanen werden statt der Indizierung 1,2; 1,3; 1,4 die Präfixe *ortho*, *meta*, *para* verwendet.
- d. Heteroatome in den Brücken werden wie üblich <sup>19)</sup> durch aza-, oxa-, thia- usw. ausgedrückt.
- e. Für Phane mit zusätzlichen aliphatischen Brückenkopfatomen gelten die oben am Beispiel der Verbindungen XII - XIV erläuterten Regeln.

#### B. Bezifferung der Phane

- f. Die Bezifferung eines Phans beginnt am Anfang der längsten

Brücke an demjenigen Atom des Aromaten, das nach der IUPAC-Nomenklatur<sup>19)</sup> die niedrigste Ziffer des Stammaromaten trägt (vgl. die in runden Klammern ins Innere der aromatischen Ringe eingezzeichneten Ziffern in den einzelnen Formeln), und wird fortgeführt, bis ein anderes Aromatenatom erreicht ist.

- g. Die nun folgende Phan-Bezifferung des Aromaten (vgl. die Ziffern an der Peripherie der einzelnen aromatischen Kerne) erfolgt über seine längere Seite zuerst, ausser wenn Heteroatome im aromatischen Kern vorhanden sind.
  
- C. Prioritäten bei der Bezeichnung und Bezifferung der Phane, nach abnehmender Vorrangstellung angeordnet:
  - h. Längere Brücken haben grundsätzlich den Vorrang vor kürzeren.
  - i. Bei gleicher Länge der Brücken gilt für die aromatischen Kerne die alphabetische Reihenfolge (C für Cyclophan; innerhalb der Cyclophane ortho vor meta und para).
  - k. Diejenige Seite eines aromatischen Kerns wird zuerst beziffert, die eines oder mehrere Heteroatome enthält; ist kein Heteroatom im Aromaten vorhanden, so hat die längere Seite den Vorrang, unabhängig von anhaftenden Substituenten.
  - l. Im endgültigen Namen des Phans ist für Substituenten im übrigen die übliche<sup>19)</sup> alphabetische Reihenfolge massgebend.
  - m. Hat man mit der Bezifferung der längsten Kette in der durch die Prioritäten festgelegten Richtung begonnen, so werden die Brücken in der im vorliegenden Ringsystem vorhandenen, natürlichen Reihenfolge weiter benannt und beziffert. Zur Festlegung des Anfangs des Phan-Namens und der Reihenfolge der Bezeichnung sind also drei aromatische Kerne - falls vorhanden - hinsichtlich ihrer alphabetischen Reihenfolge sowie die sie verbindenden beiden Brücken hinsichtlich ihrer Länge zu berücksichtigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) B.H.Smith, Bridged Aromatic Compounds, New York - London 1964. Zutreffender wäre allerdings der Titel "Cyclic Bridged Aromatic Compounds".
- 2) Die Bezeichnung "PHANE" wurde in einer früheren Mitteilung erstmals vorgeschlagen: F.Vögtle, Tetrahedron Letters 1969, 3193.
- 3) Vgl. z.B. H.Nozaki, T.Koyama, T.Mori und R.Noyori, Tetrahedron Letters 1968, 2181.
- 4) Die in diesem neuen Zusammenhang nicht konsequente Bezeichnung "Heterocyclophane" [H.E.Winberg, F.S.Fawcett, W.E.Mochel und C.W.Theobald, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1428 (1960); R.W.Griffin Jr., Chem.Reviews 63, 45 (1963)] sollte nun vermieden werden.
- 5) Der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber werden vor und nach den eckigen und runden Klammern keine Bindestriche gesetzt.
- 6) I (Schmp.182-183°C) wurde durch Umsetzung von  $\omega,\omega'$ -Dibrom-2-methoxy-m-xylol mit Dithioresorcin in 53-proz. Ausbeute erhalten: F.Vögtle, P.Neumann, L.Schunder und R.Schäfer, in Vorbereitung.
- 7) III (Schmp.228-230°C) isolierten wir in 40-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von 2,7-Bis-brommethyl-naphthalin mit 2,7-Dimercapto-naphthalin: F.Vögtle, R.Schäfer, L.Schunder und P.Neumann, in Vorbereitung.
- 8) H.A.Staab, F.Vögtle, B.Draeger und N.Sommer, in Vorbereitung.
- 9) F.Vögtle und H.A.Staab, Chem.Ber. 101, 2709 (1968).
- 10) Vgl. G.Wittig und G.Klar, Liebigs Ann.Chem. 704, 91 (1967).
- 11) H.A.Staab und F.Binnig, Chem.Ber. 100, 293 (1967); H.A.Staab, H.Bräunling und K.Schneider, Chem.Ber. 101, 879 (1968).
- 12) H.Meyer und H.A.Staab, Liebigs Ann.Chem. 724, 30 (1969).
- 13) Bezeichnung in Anlehnung an den "Ringindex":  
"2,13-Dithiatetracyclo[12.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>8,12</sup>]eicosa-1(18),3,5,7(20),-8,10,12(19),14,16-nonaen".
- 14) Die Alternative [2.0.0.2.0.0](pmp)<sub>2</sub>Cyclophan scheidet wegen ihrer grösseren Kompliziertheit aus.
- 15) Alternativen: [O.O](3,3")m-Terphenylophan; [O.O.O](3,3')Biphenylophan.
- 16) Alternative: [O.O.O](4,4")o-Terphenylophan.
- 17) Kohlenwasserstoffe dieser Typen beschreibt A.J.Hubert, J.Chem.Soc. [C] 1967, 6, 11, 13; vgl. A.J.Hubert und M.Hubert, Tetrahedron Letters 1966, 5779.
- 18) Über Verbindungen dieses Typs berichteten A.Lüttringhaus und H.Simon, Liebigs Ann.Chem. 557, 120 (1947).
- 19) International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A and B, 2nd Ed., London 1966;  
"The Naming and Indexing of Chemical Compounds from Chemical Abstracts", Introduction to the Subject Index of Volume 54 (January-June), Section 137, American Chemical Society, Washington, D.C., 1960; A.M.Patterson, L.T.Capell und D.F.Walker, "The Ring Index", 2nd Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1960.