

Transanulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, XII^{1, 2)}

Chirales und achirales [2.2](1,5)Naphthalinophan

Matthias W. Haenel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 26. August 1977

Die diastereomeren [2.2](1,5)Naphthalinophane, achirales **3** und chirales **4**, wurden über die entsprechenden Dithia[3.3]phane **8** und **9** synthetisiert. Die ursprünglich getroffene Strukturzuordnung der beiden Diastereomeren²⁾ muß aufgrund der ¹H-NMR-Spektren bei 360 MHz und der Röntgenstrukturanalyse von **3** korrigiert werden. Die Absorptions- und Emissionsspektren sowie die Nullfeld-Aufspaltungs-Parameter der angeregten Triplettzustände von **3** und **4** lassen eine Orientierungsabhängigkeit der transanularen Wechselwirkung erkennen.

Transanular Interactions in [2.2]Phanes, XII^{1, 2)}

Chiral and Achiral [2.2](1,5)Naphthalenophane

The diastereomeric [2.2](1,5)naphthalenophanes, achiral **3** and chiral **4**, were synthesized *via* the corresponding dithia[3.3]phanes **8** and **9**. The originally proposed structure assignment of the two diastereomers²⁾ has to be corrected on the basis of the ¹H NMR spectra at 360 MHz and the X-ray structure analysis of **3**. An orientation dependence of the transanular interaction is found in the absorption and emission spectra as well as for the zero field splitting parameters of the excited triplet states of **3** and **4**.

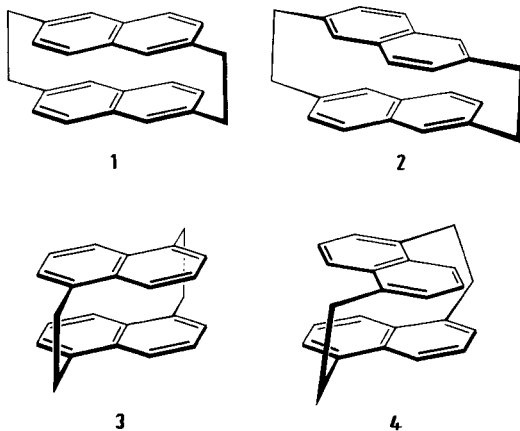
In einer früheren Arbeit wurde über die Synthese und Eigenschaften von [2.2](2,6)-Naphthalinophan und [2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-dien berichtet³⁾. Von beiden Verbindungen erhielt man nur die der Struktur **2** entsprechenden chiralen Diastereomeren mit gekreuzter Anordnung der Naphthalin-Einheiten; die Bildung des achiralen Diastereomeren **1** und des entsprechenden Diens mit spiegelsymmetrischer Anordnung der Naphthalin-Einheiten wurde bei diesen Synthesen nicht beobachtet. In dieser Mitteilung beschreiben wir die Synthese und Eigenschaften von [2.2](1,5)Naphthalinophan, das in seinen beiden Diastereomeren, achiralem **3** und chiralem **4**, erhalten wurde. Wegen der starren und definierten Anordnung der übereinanderliegenden Aromaten-Einheiten in [2.2]Phanen ermöglichen Diastereomeren-Paare dieser Art die Untersuchung der transanularen Wechselwirkung in Abhängigkeit von der gegenseitigen Orientierung der π -Elektronen-Systeme. [2.2]Phane sind daher geeignete Modellverbindungen für

¹⁾ XI. Mittel.: M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1977, 4191.

²⁾ Vorläufige Mittel.: M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1974, 3053.

³⁾ M. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber. 106, 2203 (1973).

Excimere und Exciplexe⁴⁾ sowie, entsprechend substituiert, für Charge-Transfer-Komplexe⁵⁾.



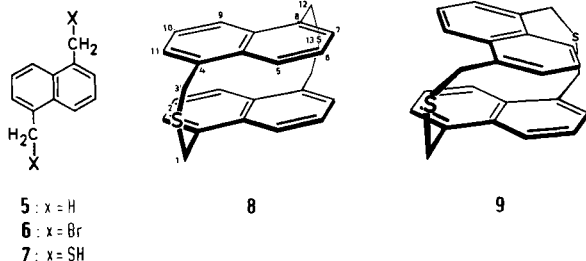
Synthesen der [2.2](1,5)Naphthalinophane (3 und 4)

Zur Synthese von **3** und **4** wurde das von uns und anderen viel benutzte Verfahren über die Dithia[3.3]phane mit anschließender Ringkontraktion zum [2.2]Phan angewandt. 1,5-Bis(hydroxymethyl)naphthalin⁶⁾ in siedendem Chloroform wurde mit Bromwasserstoff-Gas in 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (**6**) übergeführt. Aus **6** erhielt man durch Umsetzen mit Thioharnstoff und Verseifen des Bis-isothiuronium-Salzes 1,5-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (**7**). Die Cyclisierung von **6** mit **7** durch Zutropfen einer äquimolaren Mischung in Dioxan zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90proz. Ethanol (siehe Versuchsteil) ergab nach der chromatographischen Aufarbeitung und Kristallisation aus Toluol mit 14proz. Ausbeute ein Diastereomeres des 2,13-Dithia[3.3](1,5)naphthalinophans (Isomeres A, Schmp. 281–283°C). Aus dem in Toluol unlöslichen Rückstand des Cyclisierungsansatzes ließ sich durch Kristallisation mit heißem Dimethylsulfoxid das äußerst schwer lösliche zweite Diastereomere (Isomeres B, Schmp. 296–297°C, 13%) erhalten. Aufgrund der ¹H-NMR-Spektren (360 MHz, [D₅]Nitrobenzol, siehe unten) schlagen wir für Isomeres A die chirale Struktur **9** vor, für das schwer lösliche Isomere B die achirale Struktur **8**. Beide Verbindungen zeigen beinahe übereinstimmende Massenspektren mit Molekül-Ionen $m/e = 372$ und den Fragmenten $m/e = 185, 184, 171, 154$. Im IR-Spektrum kann Isomeres B anhand der Bande bei 935 cm^{-1} identifiziert werden, da Isomeres A in diesem Bereich der sonst sehr ähnlichen IR-Spektren nur eine sehr schwache Bande bei 915 cm^{-1} aufweist.

⁴⁾ D. Schweitzer, J. P. Colpa, J. Behnke, K. H. Hausser, M. Haenel und H. A. Staab, Chem. Phys. **11**, 373 (1975); D. Schweitzer, K. H. Hausser, R. G. H. Kirrstetter und H. A. Staab, Z. Naturforsch., Teil A **31**, 1189 (1976).

⁵⁾ D. Schweitzer, K. H. Hausser, V. Taglieber und H. A. Staab, Chem. Phys. **14**, 183 (1976); H. A. Staab und V. Taglieber, Chem. Ber. **110**, 3366 (1977); H. A. Staab und C. P. Herz, Angew. Chem. **89**, 406 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 392 (1977), und weitere dort zitierte Arbeiten.

⁶⁾ T. Ando und M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 363 (1967).



Zur Ringverengung unter Schwefel-Eliminierung wurden sowohl **8** als auch **9** in einem 1:1-Gemisch von Triethylphosphit und Tetrahydrofuran bestrahlt (450-W-Hg-Hochdrucklampe, Duranfilter, 24 h)⁷⁾. Dabei erhielt man in beiden Fällen mit 37–45proz. Ausbeute ein Gemisch der beiden Stereoisomeren, das laut ¹H-NMR-Spektrum **3** und **4** im Verhältnis 3:4 enthält. Während die Chromatographie des Gemisches an Silicagel und Aluminiumoxid mit Cyclohexan keine Trennung und die fraktionierte Kristallisation aus Petrolether (60–70°C) nur mit **3** bzw. **4** angereicherte Fraktionen ergaben, ließen sich die beiden Stereoisomeren durch präparative Schichtchromatographie an zu 20% mit Silbernitrat imprägniertem Silicagel mit Cyclohexan/Essigester (10:1) trennen. Das in größerer Menge gebildete Isomere A besitzt hierbei den größeren R_F -Wert und ist in Petrolether besser löslich. Beide Isomere, farblose Kristalle, zersetzen sich zwischen 370 und 380°C. Die Massenspektren (Molekül-Ion $m/e = 308$, Basispeak $m/e = 154$) sind praktisch übereinstimmend. Die IR-Spektren (KBr) zeigen vor allem zwischen 900 und 700 cm^{-1} Unterschiede (Isomeres A: 990, 940, 885, 880, 770, 730 cm^{-1} ; Isomeres B: 960, 955, 890, 825, 805, 775, 740 cm^{-1}).

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ hatten wir aufgrund der ¹H-NMR-Spektren (100 MHz, CDCl_3) Isomere A (mit größerem R_F) die Struktur **3**, Isomere B (mit kleinerem R_F) Struktur **4** zugeordnet. Unser Hauptargument für diese Zuordnung war, daß der Verbindung mit dem breiteren Absorptionsbereich der Aromaten-Protonen die Anordnung mit gekreuzten Naphthalin-Einheiten zuzuordnen sei; denn in dieser Anordnung sind die Naphthalin-Protonen entsprechend ihrer Lage sowohl unter bzw. über als auch seitlich der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit einem stark unterschiedlichen Anisotropie-Einfluß ausgesetzt. Diese Zuordnung muß aufgrund der inzwischen durchgeführten Röntgenstrukturanalyse des Isomeren B⁸⁾ und der Analyse der ¹H-NMR-Spektren bei 360 MHz (siehe unten) revidiert werden: Hiernach besitzt Isomeres A die chirale Struktur **4**, die achirale Struktur **3** ist dem schwerer löslichen Isomeren B zuzuordnen.

Zur Zuordnung der Stereoisomeren, ¹H-NMR-Spektren

Infolge der hohen Magnetfeldstärke bei 360 MHz erscheinen die aromatischen Protonen des 1,5-Dimethylnaphthalins (**5**) als ein einfach interpretierbares Spektrum erster Ordnung (Tab.). Die Zuordnung $\delta = 7.32$ (d, $J = 6.8$ Hz) zu 2-H, $\delta = 7.40$ (dd, $J =$

⁷⁾ J. Bruhin und W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406.

⁸⁾ H. Irngartinger, unveröffentlicht.

6.8 Hz, $J = 8.4$ Hz) zu 3-H und $\delta = 7.87$ (d, $J = 8.4$ Hz) zu 4-H des Naphthalins ist aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten $J_{23} = 6.8$ Hz und $J_{34} = 8.4$ Hz eindeutig⁹⁾. Entsprechend lassen sich die ¹H-NMR-Spektren von **3** und **4** interpretieren (Tab.). Im Vergleich zu **5** werden in **3** 2-H ($\delta = 6.45$), 3-H ($\delta = 6.75$) und 4-H ($\delta = 7.36$) um 0.87, 0.65 bzw. 0.51 ppm zu hoher Feldstärke verschoben (Abb.). Diese angenähert gleichmäßige Verschiebung der aromatischen Protonen ist in Übereinstimmung mit der achiralen Struktur **3**, da in der spiegelsymmetrischen Anordnung die magnetische

Tab.: Chemische Verschiebung (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von **3**, **4**, **5**, **8** und **9** (360 MHz, CDCl₃ oder ^{a)} C₆D₅NO₂ bei 90 °C, ^{b)} C₆D₅NO₂ bei 25 °C)

| | 2-H | 3-H | 4-H | J_{23} | J_{24} | J_{34} | Methyl/Methylen |
|-----------------------|------|------|------|----------|-------------|----------|---------------------------------|
| 5 | 7.32 | 7.40 | 7.87 | 6.8 | ≈ 1 | 8.4 | 2.67 (s) |
| 3 | 6.45 | 6.75 | 7.36 | 6.8 | ≈ 1 | 8.3 | 3.79; 3.18 (AA'BB') |
| 4 | 7.10 | 6.77 | 7.05 | 6.8 | ≈ 1 | 8.3 | 3.19 (m) |
| 8^{a)} | 7.01 | 6.87 | 7.61 | 7.0 | ≈ 1 | 8.4 | 4.45; 4.00 (AB, $J = 15.3$) |
| 9^{b)} | 7.24 | 6.87 | 7.32 | 7.0 | ≈ 1 | 8.4 | 4.13; 3.99 (AB, $J = 14.2$) |
| 9 | 7.29 | 6.92 | 7.40 | 7.0 | ≈ 1 | 8.4 | 4.19; 4.06 (AB, $J = 14.2$) |

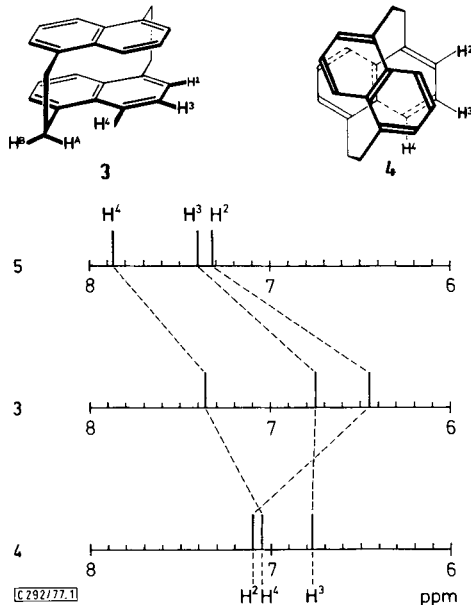


Abb.: Chemische Verschiebung (δ) der aromatischen Protonen in 1,5-Dimethylnaphthalin (**5**) relativ zu **3** und **4** (360 MHz, CDCl₃)

⁹⁾ Vgl. hierzu die Analyse des 60 MHz-Spektrums (CDCl₃): K. D. Bartle und D. W. Jones, J. Mol. Spectrosc. **32**, 353 (1969).

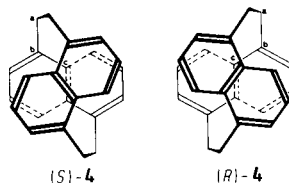
Anisotropie der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit nahezu die gleiche Auswirkung auf alle Naphthalin-Protonen haben sollte¹⁰). In **4** absorbiert 3-H ($\delta = 6.77$) etwa bei gleicher Feldstärke wie in **3**; dagegen erscheinen 2-H ($\delta = 7.10$) um 0.65 ppm bei niedrigerer und 4-H ($\delta = 7.05$) um 0.31 ppm bei höherer Feldstärke als in **3** (Abb.).

Dieses Vertauschen der Absorptionslagen von 2-H und 4-H ist im Einklang mit der gekreuzten Anordnung der Naphthalin-Einheiten in **4**: 4-H ist mehr unter bzw. über der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit angeordnet, während sich 2-H mehr an der Peripherie des Moleküls befindet (Abb.). Für die $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken beobachtet man für **3** ein weit getrenntes symmetrisches AA'BB'-System mit den Zentren $\delta \approx 3.79$ und 3.18. Für **4**, dessen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken schräg zu den Naphthalin-Ebenen angeordnet sind, findet man ein schmales Multiplett um $\delta = 3.19$ ¹¹).

Analog lassen sich die ¹H-NMR-Spektren (360 MHz) der Dithia[3.3]phane **8** und **9** interpretieren¹²). Dem extrem schwerlöslichen Isomeren vom Schmp. 296–297°C – ein Spektrum konnte nur in [D₅]Nitrobenzol bei 90°C erhalten werden – ordnen wir aufgrund der Absorptionen bei $\delta = 7.01, 6.87$ und 7.61 für die 2-, 3- und 4-Position des Naphthalins die achirale Struktur **8** zu, der Verbindung vom Schmp. 281–283°C mit $\delta = 7.24, 6.87$ und 7.32 ([D₅]Nitrobenzol, 25°C) die chirale Struktur **9**. Dem weit getrennten und sehr engen AA'BB'-System der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken in **3** bzw. **4** entsprechen für die Methylen-Protonen der Thioether-Brücken in **8** ein breites AB-System ($\delta = 4.45$ und 4.00, $J = 15.3$ Hz) und ein schmales AB-System ($\delta = 4.13$ und 3.99, $J = 14.2$ Hz) in **9**. Die chemischen Verschiebungen von **9** in CDCl₃ erscheinen um 0.05–0.08 ppm bei tieferer Feldstärke als in [D₅]Nitrobenzol. Entsprechend **3** ist auch **8** mit der achiralen Struktur das geringer lösliche Isomere.

Zur Stereochemie von **3** und **4**

Nach den Definitionen von *Cahn, Ingold* und *Prelog*¹³) beruht die Chiralität von **4** (keine Symmetrieebene, keine Drehspiegelachse, 3 C₂-Achsen, Punktgruppe D₂) auf zwei gleichen in den Naphthalin-Ebenen liegenden Chiralitätsebenen. Die S- bzw. R-Chiralität der beiden Enantiomeren ist in der angegebenen Weise entsprechend der Sequenzregel festzulegen.



¹⁰) Wie die Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ zeigt, sind die Naphthalin-Einheiten in **3** stark deformiert; so variieren die transannulären Abstände zwischen den Naphthalin-C-Atomen von 280 bis 357 pm.

¹¹) Bei 90 und 100 MHz erscheinen die $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken von **4** als verbreitertes Singulett.

¹²) Aufgrund der konformativen Beweglichkeit der Thioether-Brücken existieren nach Modellen mehrere Konformere von **8** und **9**. Die angenähert spiegelsymmetrische bzw. die gekreuzte Anordnung der Naphthalin-Einheiten in **8** und **9** bleiben trotz geringer unterschiedlicher Orientierungen dieser Konformere erhalten. ¹H-NMR-Spektren bei tiefer Temperatur sind wegen der geringen Löslichkeiten nicht möglich.

¹³) R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).

Aus beiden Enantiomeren wird durch 180°-Drehung einer Naphthalin-Einheit um die 1,5-Bindungsachse das achirale Stereoisomere **3** erhalten. Aufgrund der zwei gleichen Chiralitätsbenen entgegengesetzter Chiralität (*R,S*) besitzt **3** eine Symmetrieebene. Analog der (*R,S*)-Weinsäure mit zwei gleichen Chiralitätszentren entgegengesetzter Chiralität ist **3** demnach als *meso*-Verbindung zu bezeichnen.

Zur transanularen Wechselwirkung in **3** und **4**

Die spektroskopische Untersuchung der Diastereomeren **3** und **4** soll zur Klärung der Frage beitragen, inwieweit die gegenseitige Orientierung aromatischer π -Elektronen-Systeme die elektronische Wechselwirkung beeinflusst.

Absorptionsspektren

Die UV-Spektren (in Cyclohexan) von 1,5-Dimethylnaphthalin (**5**) [λ_{\max} (lg ϵ) = 229 (4.68), 268 (sh 3.67), 277 (3.89), 288 (3.99), 300 (3.82), 307 (sh 3.25), 313 (sh 2.88), 319 (2.79), 323 nm (2.64)], **3** [λ_{\max} (lg ϵ) = 228 (4.80), 245 (4.25), 260 (sh 3.84), 290 (3.95), 302 (4.00), 312 (sh 3.41), 329 (3.15), \approx 340 nm (sh 2.98)] und **4** [λ_{\max} (lg ϵ) = 229 (4.86), 248 (4.19), 256 (4.11), \approx 300 (sh 3.63), 309 (3.68), 317 (sh 3.65), 324 (sh 3.64), 335 nm (sh 3.46)] sind in Lit.²⁾ abgebildet¹⁴⁾. Zwischen β - und p -Bande des Naphthalin-Chromophors treten analog zu **2** [240 nm (lg ϵ 4.25), 253 (3.97)] bei **3** [245 und 260 nm] und **4** [248 und 256 nm] zwei neue Banden auf, die wir entsprechend der 244 nm-Bande des [2.2]Paracyclophans auf transanulare Wechselwirkung zurückführen³⁾. Die langwellige Verschiebung der p -Bandengruppe [**5**: 277, 288, 300 nm] ist für **4** [\approx 300, 309, 324 nm] fast doppelt so groß wie für **3** [290, 302, 312 nm]. Die strukturierte α -Bande des Naphthalins [**5**: 313, 319, 323 nm] erscheint in beiden Isomeren nur als breite strukturlose Schulter. Anhand der gefundenen Orientierungsabhängigkeit in den Absorptionsspektren läßt sich jedoch nicht klar entscheiden, ob die spiegelsymmetrische oder die gekreuzte Anordnung für die π -Elektronen-Wechselwirkung die günstigere ist. Ist in **3** die Aufspaltung der beiden „Wechselwirkungsbanden“ zwischen 240 und 260 nm offensichtlich größer, so zeigt **4** die stärkere Verschiebung der p -Bande. Letzteres könnte auch durch eine stärkere Deformation der Naphthalin-Einheiten in **4** als in **3** hervorgerufen werden¹⁵⁾. So ist im chiralen **2** die Verschiebung der p -Bande gegenüber 2,6-Dimethylnaphthalin mit 12 nm ebenfalls nur halb so groß wie in **4**³⁾.

Emissionsspektren

Die Emissionsspektren verdünnter Lösungen ($c \leq 10^{-2}$ mol/l) in Polymethylmethacrylat (PMMA) bei 1.3 K zeigen für **3** und **4** breite strukturlose Fluoreszenzbanden, die gegenüber der stark strukturierten Fluoreszenz von **5** um 7800 bzw. 7000 cm^{-1} rotverschoben sind¹⁶⁾. Beide Isomere zeigen das typische Verhalten von Excimeren,

¹⁴⁾ Entsprechend der berichtigten Zuordnung sind **1** und **2** in Lit.²⁾ auszutauschen.

¹⁵⁾ Bei den [2.2](2,6)Naphthalinophanen (**1** und **2**) zeigt die ausschließliche Bildung von **2** die größere Stabilität des chiralen Stereoisomeren³⁾. Aus dem erhaltenen Isomerenmisch 3/4 im Verhältnis 3:4 folgt ein nur kleiner Enthalpie-Unterschied der 1,5-verknüpften Stereoisomeren. Dies deutet auf zusätzliche Deformationen der Naphthalin-Einheiten und/oder der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücken im chiralen **4**.

¹⁶⁾ Einzelheiten s. D. Schweitzer, J. P. Colpa, K. H. Hausser, M. Haenel und H. A. Staab, J. Lumin. **12/13**, 363 (1976); entsprechend der berichtigten Zuordnung sind **4** und **5** bzw. a) und b) in Fig 2 zu vertauschen.

wobei die stärkere Rotverschiebung von **3** auf eine stärkere π -Elektronen-Wechselwirkung hindeutet. Wie auch bei anderen [2.2]Phanen beobachtet wird⁴⁾, ist die Phosphoreszenz wesentlich weniger rotverschoben und läßt noch eine schwache Struktur ähnlich der in **5** erkennen. Gegenüber der Phosphoreszenz von **5** ist die Rotverschiebung in **3** (3200 cm^{-1}) ebenfalls größer als in **4** (2100 cm^{-1}), was auch für den angeregten Triplettzustand die größere Wechselwirkung in **3** zeigt. Die Fluoreszenz der Kristallpulver **3** und **4** ist aufgrund zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkungen weiter rotverschoben als die der verdünnten Lösungen, doch zeigt **3** auch hier die längerwellige Verschiebung.

ODMR-Messungen

Über ODMR-Messungen („Optical Detection of Magnetic Resonance“) können die Nullfeld-Aufspaltungsparameter $|D|$ und $|E|$ der angeregten Triplettzustände bestimmt werden¹⁷⁾. Für [2.2]Phane mit zwei gleichen übereinander angeordneten Aromaten-Einheiten wurde eine 5–20proz. Reduktion des $|D|$ -Wertes gegenüber den entsprechenden Monomeren gefunden⁴⁾. Da $|D|$ der 3. Potenz des mittleren Abstandes zwischen den beiden ungepaarten Triplettelektronen umgekehrt proportional ist, bedeutet die kleine Reduktion, daß sich in diesen [2.2]Phanen die beiden Triplettelektronen zu einer gegebenen Zeit mit großer Wahrscheinlichkeit gemeinsam in einer Phan-Hälfte aufhalten. Entsprechend der größeren Rotverschiebung der Phosphoreszenz findet man für **3** eine Reduktion des $|D|$ -Wertes von 24% gegenüber 11% für **4** und 8% für **2**¹⁶⁾. Dies interpretieren wir wiederum mit einer stärkeren Kopplung der beiden Naphthalin-Einheiten in **3** als in **4** und **2**.

Professor Dr. *H. A. Staab*, Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Die enge Zusammenarbeit und zahlreiche Diskussionen mit Professor Dr. *K. H. Hausser* und Dr. *D. Schweitzer*, Abteilung Molekulare Physik, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, möchte ich dankend hervorheben. Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren bei 360 MHz danke ich Professor Dr. *J. Dabrowski* und Herrn *D. Griebel*, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi oder elektrisch geheizter Kupferblock der Firma E. Bühler; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman-Spektrometer IR 4240 und Perkin-Elmer-Spektrometer 237, KBr-Preßlinge. — UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 202. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und T 60, Bruker HX 90 und HX 360 (TMS interner Standard).

1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (**6**): Bromwasserstoff-Gas wurde in eine siedende Lösung von 18.8 g (0.1 mol) *1,5-Bis(hydroxymethyl)naphthalin*⁶⁾ in Chloroform geleitet und das Reaktionswasser azeotrop mit Hilfe eines Wasserabscheiders kontinuierlich herausdestilliert. Einengen der Chloroform-Lösung und Umkristallisieren aus Benzol ergaben bis zu 23.6 g (75%) farblose Nadeln vom Schmp. 210–212°C (Lit.¹⁸⁾ 212°C).

¹⁷⁾ *K. H. Hausser* und *H. C. Wolf*, Adv. Magn. Reson. **8**, 85 (1976).

¹⁸⁾ *W. Ried* und *H. Bodem*, Chem. Ber. **91**, 1981 (1958).

1,5-Dimethylnaphthalin (5): 3.14 g (10 mmol) **6** in 100 ml Tetrahydrofuran wurden bei 0°C zu 1.0 g LiAlH₄ in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde durch Hydrolyse und Ausschütteln mit Ether aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Ethanol ergab 1.15 g (74%) farblose Blättchen vom Schmp. 81–82°C (Lit.¹⁹⁾ 82°C).

1,5-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (7): 31.4 g (0.1 mol) **6** wurden mit 22.8 g (0.3 mol) Thioharnstoff in 500 ml 95proz. Ethanol 6 h unter Rühren bei Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Bis-isothiuronium-Salz abgesaugt und mit 20 g (0.5 mol) Natriumhydroxid in 1 l Wasser unter Einleiten von Stickstoff 3 h unter Rückfluß gerührt. Ausfällen von **7** durch Ansäuern mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Ethanol ergaben 15.6 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 150–151°C.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 8.15–7.30 (m; 6H), 4.15 (d, *J* = 7.5 Hz; 4H), 1.86 (t, *J* = 7.5 Hz; 2H).

C₁₂H₁₂S₂ (220.4) Ber. C 65.41 H 5.49 S 29.10 Gef. C 65.70 H 5.30 S 29.05

2,13-Dithia[3.3](1,5)naphthalinophane (**8** und **9**): Eine Mischung von 15.7 g (50 mmol) **6** und 11.0 g (50 mmol) **7** in 1 l Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur nach *Vögtle*²⁰⁾ während 24 h zu einer siedenden Lösung von 11.2 g (200 mmol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand 12 h mit heißem Chloroform extrahiert und der Extrakt über 200 g Aluminiumoxid mit Toluol chromatographiert. Umkristallisieren aus Toluol ergab 2.60 g (14%) **9**, farblose Kristalle vom Schmp. 281–283°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

C₂₄H₂₀S₂ (372.6) Ber. C 77.38 H 5.41 S 17.21

Gef. C 77.15 H 5.36 S 17.15 Molmasse 372 (M⁺, massenspektrometr.)

Eine Cyclisierung mit je 36.8 mmol **6** (8.1 g) und **7** (11.6 g) wurde aufgearbeitet, indem nach 24stdg. Extraktion mit heißem Chloroform der Extrakt direkt umkristallisiert wurde. Aus Toluol erhielt man 2.7 g (20%) **9** vom Schmp. 268–280°C. Der in Toluol unlösliche Rückstand ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Dimethylsulfoxid 1.75 g (13%) **8**, farblose Kristalle vom Schmp. 296–297°C (Zers., unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

C₂₄H₂₀S₂ (372.6) Ber. C 77.38 H 5.41 S 17.21

Gef. C 77.22 H 5.57 S 17.42 Molmasse 372 (M⁺, massenspektrometr.)

[2.2](1,5)Naphthalinophane (**3** und **4**): 1.20 g (3.22 mmol) **9** wurden in einer Mischung von 250 ml Triethylphosphit und 250 ml Tetrahydrofuran 24 h mit einer 450-W-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia, Duranfilter) bestrahlt. Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie über Aluminiumoxid mit Cyclohexan und Cyclohexan-Benzol-Gemischen ergaben 370 mg (37%) eines farblosen 3/4-Gemisches, das nach ¹H-NMR **3** und **4** etwa im Verhältnis 3:4 enthielt.

Aus 750 mg (2.01 mmol) **8** wurde nach 24stdg. Bestrahlung und gleicher Aufarbeitung 282 mg (45%) 3/4-Gemisch gleicher Zusammensetzung erhalten.

Dünnschichtplatten mit Silbernitrat: 80 g Silicagel (Merck PF 254) wurden mit einer Lösung von 16 g Silbernitrat in 80 ml Wasser und 80 ml Methanol angerührt. Nach dem Beschichten und Trocknen wurden die Platten 8 h bei 120°C aktiviert.

Zur Trennung der Stereoisomeren wurde das 3/4-Gemisch als Chloroform-Lösung auf die mit Silbernitrat imprägnierten DC-Platten aufgetragen und zweimal mit Cyclohexan/Essigester (10:1) entwickelt. Die abgetrennten Silicagel-Fractionen wurden mit Benzol extrahiert und der Rückstand nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Petrolether (60–70°C) bzw. Benzol/Petrolether (60–70°C) umkristallisiert.

¹⁹⁾ O. Kruber und A. Marx, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 1970 (1939).

²⁰⁾ F. Vögtle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346.

Chirales [2.2](1,5)Naphthalinophan (4, größerer R_F -Wert): Farblose Kristalle (aus Petrolether, 60–70°C), Zers.-P. 370–380°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54

Gef. C 93.60 H 6.70 Molmasse 308 (M^+ , massenspektrometr.)

Achirales [2.2](1,5)Naphthalinophan (3, kleinerer R_F -Wert): Farblose Kristalle (aus Benzol/Petrolether, 60–70°C), Zers.-P. 370–380°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen).

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54

Gef. C 93.60 H 6.44 Molmasse 308 (M^+ , massenspektrometr.)

[292/77]
