

## Modelle für Excimere: Diastereomere [3.3](2,6)- und [3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophane<sup>1)</sup>

Norman E. Blank und Matthias W. Haenel\*

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung\*,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Eingegangen am 12. Juni 1980

Die diastereomeren [3.3](2,6)Naphthalinophane 1, 2 und [3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophane 3, 4 wurden über die Dithia[4.4]phane 15, 17 und Dampfphasen-Pyrolyse der Sulfone 16, 18 synthetisiert. Ihre <sup>1</sup>H-NMR- und Elektronenspektren werden im Hinblick auf Orientierung und elektronische Wechselwirkung der Naphthalin-Sandwich-Paare diskutiert.

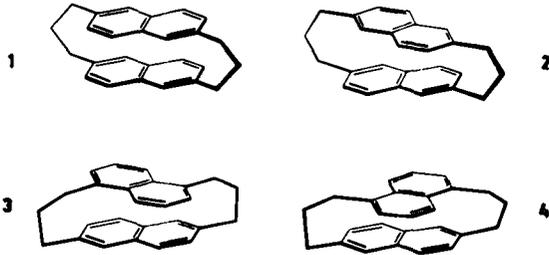
### Models for Excimers: Diastereomeric [3.3](2,6)- and [3.3](1,5)(2,6)Naphthalenophanes<sup>1)</sup>

The diastereomeric [3.3](2,6)naphthalenophanes 1, 2 and [3.3](1,5)(2,6)naphthalenophanes 3, 4 were synthesized via the dithia[4.4]phanes 15, 17 and vapour phase pyrolysis of the sulfones 16, 18. Their <sup>1</sup>H NMR and electron spectra are discussed with regard to orientation and electronic interaction of the naphthalene sandwich pairs.

In einer Reihe von isomeren [2.2]Naphthalinophanen, in denen zwei Naphthalin-Einheiten mit zwei –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–-Brücken übereinander fixiert sind, wurde der Einfluß der gegenseitigen Orientierung auf die transanuläre Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen untersucht<sup>2)</sup>. Sowohl im angeregten Singulett- als auch im Triplettzustand zeigten derartig fixierte Naphthalin-Sandwich-Paare in spiegelsymmetrischer Anordnung stärkere elektronische Wechselwirkung als in treppenartigen oder schwach gekreuzten Orientierungen, wie sie durch geringe Translationen bzw. Rotationen der beiden Aromaten gegeneinander erhalten werden<sup>3)</sup>. Ein Nachteil dieser Modellverbindungen für Excimere<sup>4)</sup> ist aber, daß die enorme Ringspannung der [2.2]Phane zu starken Deformationen der Naphthalin-Einheiten führt, deren Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften den elektronischen Wechselwirkungseffekten überlagert und nicht von diesen zu trennen ist<sup>5)</sup>. Bessere Modellverbindungen sind daher die entsprechenden [3.3]Phane, da die Verlängerung der Brücken um je eine Methylengruppe die Deformation der Aromaten stark verringert<sup>6)</sup>. Zum anderen entsprechen die transanularen Abstände – im [3.3]Paracyclophan zwischen 314 und 331 pm<sup>6)</sup> – mehr den zwischenmolekularen Abständen, wie sie als typisch für Excimere zwischen Aromaten angesehen werden<sup>7)</sup>. Drittens kann die Zahl der Modellverbindungen mit unterschiedlichen Geometrien erhöht werden, da sich mit längeren Brücken auch zwei Naphthalin-Einheiten an unterschiedlichen Substitutionsstellen verknüpfen lassen.

Chem. Ber. 114 (1981)

Nachdem [3.3]Phane über einfache Synthesewege zugänglich sind<sup>8)</sup>, beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit die Synthesen der diastereomeren [3.3](2,6)Naphthalinophane **1** und **2** mit spiegelsymmetrischer bzw. schwach gekreuzter Anordnung der Naphthalin-Sandwich-Paare<sup>9)</sup> sowie der [3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophane **3** und **4**, in denen 1,5- und 2,6-disubstituierte Naphthaline miteinander verknüpft sind und schwach bzw. stark gekreuzte Orientierungen der Aromaten vorliegen.

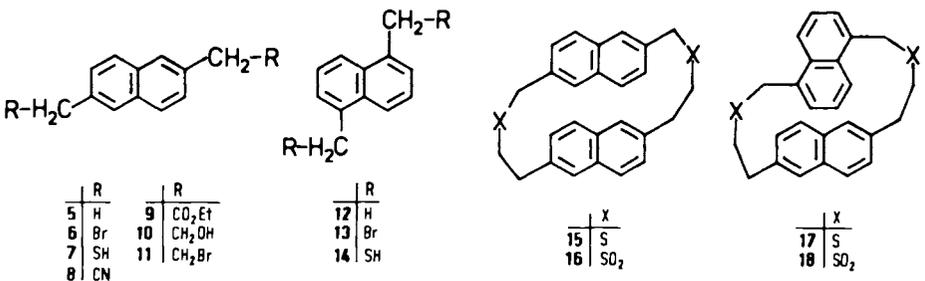


Ausgangspunkt für die Auswahl dieser [3.3]Naphthalinophane als Excimerenmodelle waren theoretische Arbeiten, aufgrund derer unterschiedliche Geometrien für Naphthalin-Singulett- und Triplett-Excimere postuliert wurden<sup>10,11)</sup>. SCF-LCAO-MO-Berechnungen von *Chandra* und *Lim*<sup>10)</sup> ergaben für das spiegelsymmetrische Naphthalin-Sandwich-Paar im angeregten Singulettzustand ein Energieminimum, das durch eine Energiebarriere von einem zweiten, energetisch etwas höher liegenden Minimum für die Anordnung mit einem Winkel um 70° zwischen den Naphthalin-Längsachsen – entsprechend in etwa der Anordnung in **4** – getrennt ist. Im Triplettzustand dagegen soll diesen Berechnungen zufolge die Excimeren-Bindungsenergie zunehmen, wenn ausgehend von der spiegelsymmetrischen Anordnung entweder ein Naphthalin-Molekül um die gemeinsame Achse senkrecht zu den Aromatenebenen gedreht wird – entsprechend den Orientierungen **2–4** – oder die Naphthalin-Ebenen bei paralleler Anordnung der Molekül-Längsachsen zunehmend gegeneinander gekippt werden. Modellverbindungen, in denen diese Anordnung mit zueinander geneigten Naphthalin-Einheiten durch unterschiedliche Längen der Methylen-Brücken erreicht wird, beschreiben wir in der nachfolgenden Mitteilung<sup>12)</sup>. Über Untersuchungen der angeregten Zustände durch Emissionsspektroskopie und ODMR-Messungen wird in größerem Zusammenhang an anderer Stelle berichtet<sup>3b)</sup>.

## Synthesen

Um die Untersuchungen zur elektronischen Wechselwirkung in Excimeren auf Modellverbindungen der [3.3]Phan-Reihe auszudehnen, hatten wir zunächst neue Synthesemethoden entwickelt, mit denen [3.3]Paracyclophane durch Ringkontraktion der um zwei Ringglieder größeren cyclischen Dithia[4.4]phane einfach zugänglich sind<sup>8)</sup>. Als Synthesebaustein für beide Diastereomeren-Paare 1/2 und 3/4 benötigte man 2,6-Bis-(2-bromethyl)naphthalin (**11**). Hierzu wurde 2,6-Bis(brommethyl)naphthalin (**6**, erhalten aus 2,6-Dimethylnaphthalin **5** durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid<sup>13,2a)</sup>) mit Natriumcyanid in Methanol<sup>13,14)</sup> oder Dimethylsulfoxid umgesetzt, wodurch mit 44

bzw. 26% Ausbeute 2,6-Naphthalindiessigsäure-dinitril (**8**) erhalten wurde. Reaktion von **8** mit Chlorwasserstoffgas in wasserfreiem Ethanol ergab nach Hydrolyse des intermediären Imidoester-Hydrochlorids 2,6-Naphthalindiessigsäure-diethylester (**9**, 51%). Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran erhielt man 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)naphthalin (**10**, 73%), das sich mit Phosphortribromid in Toluol in das Bromid **11** (60%) überführen ließ. Cyclisierung von **11** mit 2,6-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (**7**)<sup>2a)</sup> durch Zutropfen äquimolarer Mischungen in Dioxan zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90proz. Ethanol ergab 2,15-Dithia[4.4](2,6)-naphthalinophan (**15**, 24%). Das komplexe <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>;  $\delta = 7.17 - 6.68$ , m, 12H und  $\delta = 3.75 - 2.36$ , m, 12H) deutet auf das Vorliegen eines 1/2 entsprechenden Isomerenpaares; da für den weiteren Verlauf der Synthese die Isomerenverteilung von **15** keine Bedeutung hat<sup>15)</sup>, wurde auf eine Klärung dieses Punktes verzichtet<sup>16)</sup>. Aus **15** erhielt man durch Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig das Disulfon **16** (91%), das bei Pyrolyse in der Dampfphase (500°C/0.1 Torr)<sup>17)</sup> mit 47% Ausb. ein Gemisch der diastereomeren Kohlenwasserstoffe 1/2 ergab. <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, siehe unten) und GC-Analyse (23-m-Kapillarsäule, Poly S 179, 300°C isotherm, 1 bar H<sub>2</sub>) zeigten ein ca. 3:2-Verhältnis der Diastereomeren 1/2. Ihre Trennung wurde durch präparative HPLC (Einzelheiten im experimentellen Teil) erreicht<sup>18)</sup>, und man erhielt achirales **1** (Schmp. 282°C) und chirales [3.3](2,6)Naphthalinophan (**2**, Schmp. 264°C) als farblose Kristallpulver.



Zur Darstellung von 3/4 cyclisierte man die Bis(bromomethyl)-Verbindung **11** mit 1,5-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (**14**)<sup>2b)</sup> durch gleichzeitiges Zutropfen äquimolarer Dioxan-Lösungen zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90proz. Ethanol<sup>19)</sup>; man erhielt mit 26% Ausbeute 2,15-Dithia[4.4](1,5)(2,6)naphthalinophan (**17**), dessen komplexes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>;  $\delta = 7.71 - 6.64$ , m, 12H und  $\delta = 4.0 - 2.7$ , m, 12H) wie im Fall von **15** das Vorliegen von zwei Isomeren wahrscheinlich macht<sup>16)</sup>. Nach Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig zum Disulfon **18** (91%) ergab die Pyrolyse in der Dampfphase (580°C, 0.04 Torr)<sup>17)</sup> mit 51% Ausbeute ein 3/4-Gemisch, laut GC-Analyse (23-m-Kapillarsäule, Poly S 179, 300°C isotherm, 1 bar H<sub>2</sub>) etwa im Verhältnis 30:1. Durch Trennung mit präparativer HPLC (Einzelheiten im experimentellen Teil) erhielt man die reinen Diastereomeren **4** (Schmp. 287°C) und **3** (Schmp. 292°C) als farblose Kristallpulver.

Während in der [2.2]Phan-Reihe verschiedene Darstellungsmethoden für [2.2](2,6)-Naphthalinophane immer nur das chirale Diastereomere mit gekreuzter Anordnung der Naphthalin-Einheiten ergaben<sup>2a,20,21)</sup>, wurden **1** und **2** in nahezu gleichen Mengen er-

halten. Infolge des größeren Abstandes der Naphthalin-Ebenen besteht zwischen **1** und **2** offensichtlich kein nennenswerter Unterschied in der thermodynamischen Stabilität. Dagegen lassen Dreiding-Modelle eine etwas unterschiedliche Ringspannung in **3** und **4** erkennen, die in der Isomerenverteilung von 30:1 bei der pyrolytischen Darstellung zum Ausdruck kommt.

### Zur Strukturzuordnung: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Tabelle zeigt die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) und die Kopplungskonstanten (Hz) der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (360 MHz, CDCl<sub>3</sub> bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von 2,6- und 1,5-Dimethylnaphthalin (**5** bzw. **12**) sowie der [3.3]Naphthalinophane **1**–**4**. Die Signale der aromatischen Protonen von **5**, **12**, **1** und **2** lassen sich aufgrund der Kopplungskonstanten eindeutig zuordnen<sup>2a,2b,22)</sup>. In den Spektren von **3** und **4** wurden die Linien der beiden Spin-Systeme, ABX für die 2,6- und ABC für die 1,5-disubstituierte Naphthalin-Einheit, mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten identifiziert.

Tab.: Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) und Kopplungskonstanten (Hz) von 2,6- und 1,5-Dimethylnaphthalin **5** bzw. **12** sowie der [3.3]Naphthalinophane **1**–**4** [360 MHz, CDCl<sub>3</sub> (**5**, **12**, **1**, **2**) bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**3**, **4**)]

	1,5-H	2,6-H	3,7-H	4,8-H	$J_{13}$	$J_{23}$	$J_{24}$	$J_{34}$	Methyl/Methylen
<b>5</b> <sup>a)</sup>	7.53	–	7.25	7.65	$\approx 1.5$			8.5	2.47
<b>12</b>	–	7.32	7.40	7.87		6.8	$\approx 1$	8.4	2.67
<b>1</b>	7.07	–	6.83	7.13	$\approx 1.5$			8.4	2.95 (mc, 4H); 2.78 (mc, 4H); 2.18 (mc, 4H)
<b>2</b>	6.76	–	6.97	7.16	$\approx 1.5$			8.4	2.92 (mc, 8H); 2.31 (mc, 4H)
<b>3</b>	7.04		6.64	6.82	$\approx 1.5$			8.4	3.08 (mc, 4H); 2.76 (mc, 4H)
<b>4</b>	6.73	6.85	7.09	7.53	$\approx 1.5$	7.0	$\approx 1$	8.4	2.39 (mc, 4H); 2.76 (mc, 4H)
		7.10	7.64	7.23		7.0	$\approx 1$	8.4	2.42 (mc, 4H)

<sup>a)</sup> 60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Lit.<sup>22)</sup>.

Im Vergleich zu **5** sind in **1** die Protonen des aromatischen ABX-Systems für 4-H, 3-H und 1-H der 2,6-disubstituierten Naphthalin-Einheit um 0.52, 0.42 und 0.46 ppm zu höherer Feldstärke verschoben (Tab. und Abb. 1). Diese nahezu gleichmäßige Verschiebung ist in Übereinstimmung mit der achiralen Struktur **1**, da in der spiegelsymmetrischen Anordnung die magnetische Anisotropie der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit etwa die gleiche Auswirkung auf alle Naphthalin-Protonen haben sollte. Demgegenüber absorbieren im zugehörigen Diastereomeren **2** H<sup>A</sup> und H<sup>B</sup> um 0.03 bzw. 0.14 ppm bei niedrigerer, H<sup>X</sup> um 0.31 ppm bei höherer Feldstärke als in **1**. Dies entspricht der chiralen Struktur **2** mit der in einem Winkel um 30° gekreuzten Anordnung der 2,6-disubstituierten Naphthalin-Einheiten, in der sich H<sup>X</sup> mehr unter bzw. über und H<sup>A</sup>, H<sup>B</sup> mehr seitlich der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit befinden. In **3**, des-

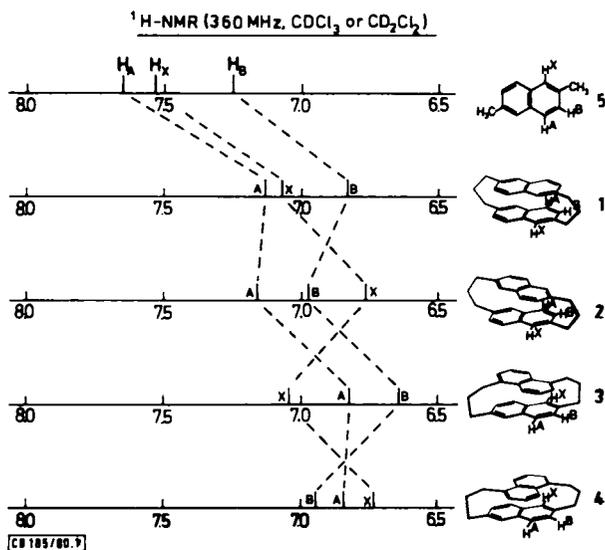


Abb. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) des aromatischen ABX-Systems in 5, 1, 2, 3 und 4 (360 MHz, CDCl<sub>3</sub> bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

sen 1,5-2,6-verbrückte Naphthalin-Einheiten mit einem ganz ähnlichen Winkel wie in 2 zueinander gekreuzt sind, findet man diesem gegenüber im ABX-System der 2,6-disubstituierten Einheit H<sup>X</sup> bei niedrigerer (0.28 ppm), H<sup>A</sup> und H<sup>B</sup> dagegen bei höherer Feldstärke (0.34 bzw. 0.33 ppm). Wie jedoch an Modellen ersichtlich, bewirkt die unterschiedliche Verknüpfung, daß diese Protonen dem entgegengesetzten Anisotropie-Einfluß durch die gegenüberliegende Naphthalin-Einheit ausgesetzt sind wie in 2. Das zweite Diastereomere 4 mit 1,5-2,6-Verbrückung zeigt als einzige der vier Verbindungen H<sup>B</sup> bei tieferer Feldstärke als H<sup>A</sup> und für H<sup>X</sup> die von allen stärkste Verschiebung zu hohem Feld; dies entspricht der Anordnung mit stark gekreuzten Naphthalin-Einheiten, deren Achsen nach Modellen einen Winkel um 75° bilden. Analog können in 3 und 4 die relativen chemischen Verschiebungen der 1,5-disubstituierten Naphthalin-Einheit interpretiert werden: 2-H und 3-H, die in 3 bei  $\delta = 6.85$  bzw. 7.09 absorbieren, erscheinen in 4 ( $\delta^2 = 7.10$ ,  $\delta^3 = 7.64$ ) entsprechend ihrer Anordnung mehr an der Peripherie des Moleküls um 0.25 bzw. 0.55 ppm bei niedrigerer Feldstärke; 4-H dagegen wird von  $\delta = 7.53$  in 3 um 0.3 ppm nach  $\delta = 7.23$  in 4 entsprechend seiner Anordnung im Anisotropie-Bereich der 2,6-disubstituierten Naphthalin-Einheit verschoben (vgl. Tab. und Formelbilder der Abb. 1). Die Methylen-Brücken von 1–4 zeigen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 360 MHz 2 bzw. 3 zentrierte Multipletts zwischen  $\delta = 3.03$  und 2.18, es lassen sich aber hieraus keine eindeutigen Hinweise auf die Strukturen entnehmen.

### Zur Stereochemie von 1/2 und 3/4

Die Chiralität der Verbindungen 2, 3 und 4 beruht nach den Definitionen von *Cahn*, *Ingold* und *Prelog*<sup>23)</sup> auf zwei in den Naphthalin-Ebenen liegenden Chiralitätsebenen.

Aufgrund von zwei gleichartigen Chiralitätsebenen in 1/2 ergeben sich analog zur Weinsäure mit zwei gleichartigen Chiralitätszentren ein Enantiomeren-Paar 2 und eine hierzu diastereomere *meso*-Verbindung 1. Mit zwei unterschiedlichen Chiralitätsebenen in 3/4 existieren zwei, zueinander diastereomere, Enantiomeren-Paare 3 und 4.

### Zur transanularen Wechselwirkung: UV-Absorptionsspektren

Veränderungen in den Elektronenspektren, die [2.2]- und [3.3]Phane gegenüber ihren offenkettigen Vergleichsverbindungen zeigen, werden auf transanulare Elektronen-Wechselwirkungen sowie auf die durch die Ringspannung bedingte Abweichung der Aromaten-Ebene von der Planarität zurückgeführt<sup>24)</sup>. Bei der 2,6-Verbrückung der Naphthalin-Einheiten in 1 und 2 wird die noch verbleibende Ringspannung der [3.3]Phane, deren Größe auf ungefähr ein Drittel des Wertes der [2.2]Phane reduziert ist<sup>25)</sup>, auf die größtmögliche Anzahl von C-C-Bindungen verteilt. Infolgedessen ist zu erwarten, daß die spektroskopischen Eigenschaften von 1 und 2 die elektronische Wechselwirkung zwischen den Naphthalin-Einheiten ohne nennenswerte Störungen durch Deformationseffekte wiedergeben. Ähnliches gilt, wenn auch vielleicht nicht so ausschließlich, für die 1,5-2,6-verbrückten Verbindungen 3 und 4.

Abb. 2 zeigt die UV-Absorption (in Cyclohexan) von 1 [ $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 218 (5.24), 258 (3.77), 267 (3.89), 278 (3.82), 302 (3.22), 307 (sh 3.16), 314 (3.17),  $\approx$  335 nm (sh 2.55)] und 2 [ $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 217 (5.18), 235 (sh 4.45), 270 (sh 3.59), 282 (3.64), 291 (3.61), 302 (3.59), 317 (sh 3.15),  $\approx$  337 nm (sh 2.55)] im Vergleich zum UV-Spektrum von 2,6-Dimethylnaphthalin (5). Diesem gegenüber beobachtet man bathochrome Verschiebungen, Verwischen von Schwingungsstrukturen und das Auftreten neuer Banden. Anstelle der strukturierten  $\alpha$ -Bande von 5 (303, 310, 316 und 324 nm) findet man für 1 eine breite strukturlose Schulter um 335 nm und für 2 eine breite Bande bei 337 nm. Die Naphthalin-p-Bande (5: 267, 274, 282 nm) ist für 2 nach 282, 291, 302 nm verschoben. In 1 dagegen scheint die p-Bande in zwei Bandengruppen bei 258, 267, 278 nm und 302, 307, 314 nm aufzuspalten. Zusätzlich treten bei beiden Diastereomeren Schultern um 240 nm auf. Die große Ähnlichkeit der Absorptionen von 2 und [2.2](2,6)Naphthalinophan, dessen chirale Struktur durch Trennung in optisch aktive Enantiomere bewiesen wurde<sup>2a)</sup>, bestätigt die Richtigkeit der Strukturzuordnung. Auf der anderen Seite lassen sich Ähnlichkeiten zwischen den Absorptionsspektren von 1, achiralem [2.2](1,5)-Naphthalinophan<sup>2b)</sup> und *syn*-[2.2](1,4)Naphthalinophan<sup>2c)</sup>, alle mit spiegelsymmetrischer Anordnung der Naphthalin-Sandwich-Paare, erkennen.

Weit weniger Struktur zeigen die UV-Absorptionen (in Cyclohexan, Abb. 3) von 3 [ $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 217 (4.77), 246 (4.04),  $\approx$  280 (3.45), 293 (sh 3.33), 313 nm (3.08)] und 4 [ $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 217 (4.84), 247 (4.69), 266 (3.65),  $\approx$  300 (3.43), 325 nm (sh 3.27)], so daß nicht mehr zwischen  $\alpha$ - und p-Banden des Naphthalin-Chromophors unterschieden werden kann. Dies kann zumindest teilweise auf die Überlagerung der unterschiedlichen Bandenlagen von 1,5- und 2,6-disubstituiertem Naphthalin zurückgeführt werden. Die gegenüber 3 längerwellige Absorption läßt eine stärkere elektronische Wechselwirkung in 4 mit der stark gekreuzten Anordnung der Naphthalin-Einheiten vermuten.

Die Elektronenspektren sowohl von 1 und 2 als auch von 3 und 4 lassen eine Orientierungsabhängigkeit der Elektronen-Wechselwirkung in Naphthalin-Sandwich-Paaren

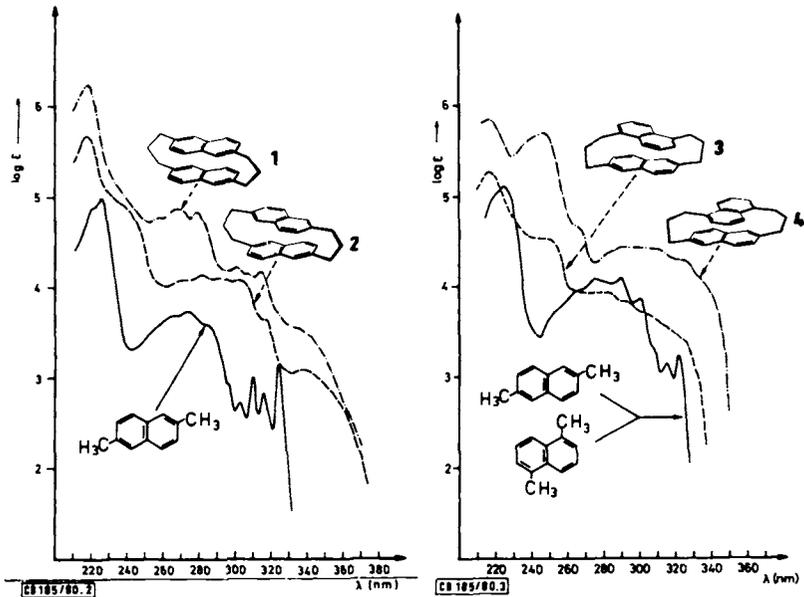


Abb. 2 und 3. UV-Absorptionen (in Cyclohexan) von 2,6-Dimethylnaphthalin (5), 1 und 2 (Abb. 2) sowie einer Mischung 2,6-Dimethylnaphthalin (5)/1,5-Dimethylnaphthalin (12), 3 und 4 (Abb. 3). Die Spektren von 2 und 3 sowie 1 und 4 sind jeweils um 0.5 bzw. 1 Ordinateneinheit verschoben

erkennen. Über deren Größe und relative Abstufung in Abhängigkeit von der Orientierung ist jedoch allein anhand von UV-Absorptionsspektren nicht zu entscheiden. Über die Emissionsspektren und Untersuchungen der angeregten Triplettzustände durch ODMR-Messungen wird an anderer Stelle berichtet<sup>3b)</sup>.

Herrn Professor Dr. J. Dabrowski, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 360 MHz, Herrn Dr. G. Schomburg und Herrn A. Deege, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, für die GC-Untersuchungen und die Hilfe bei der HPLC-Technik.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman-Spektrometer IR 4240 sowie Perkin-Elmer-Spektrometer 125 und 521, KBr-Preßlinge. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP 80, HX 90 und HX 360 (TMS interner Standard). – Massenspektren: Du Pont CEC 21 – 110 B, Varian MAT CH 5 und SM 1A. – UV-Spektren: Cary 14 und 17. HPLC: Pumpe Spectra-Physics 740B, UV-Detektor LC55 Perkin-Elmer.

2,6-Naphthalindiessigsäure-dinitril (8)<sup>13)</sup>: a) 100 g (0.32 mol) 2,6-Bis(brommethyl)naphthalin (6)<sup>13,2a)</sup> und 66.4 g (1.35 mol) Natriumcyanid wurden in 1.5 l siedendem Methanol 1.5 h gerührt<sup>14)</sup>. Gießen auf Eiswasser, Absaugen und Umkristallisieren aus Ethanol ergaben 36 g (44%) 8 vom Schmp. 160 – 161 °C (Lit.<sup>13)</sup>: 25%, Schmp. 163 – 165.5 °C). b) Unter starkem Rühren und Eiskühlung wurden 100 g (0.32 mol) 6 innerhalb von 5 min in eine Lösung von 74 g

(1.5 mol) Natriumcyanid in 500 ml Dimethylsulfoxid eingetragen und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung analog a) ergab 21.2 g (26%) **8** vom Schmp. 160–162°C.

**2,6-Naphthalindiessigsäure-diethylester (9):** 45 g (0.22 mol) **8** wurden in 1200 ml mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigtem Ethanol 6 h bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff unter Rückfluß gerührt. Gießen auf Eiswasser, Absaugen, Filtrieren des Rückstandes über Kieselgel mit Toluol und Kristallisation aus Toluol ergaben 32 g (51%) **9**, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 89–89.5°C.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.79, 7.70, 7.43 (ABX mit  $J_{AB} = 8.5$  Hz und  $J_{BX} \approx 1.5$  Hz; 6H), 3.73 (s; 4H), 4.14 (q,  $J = 7$  Hz; 4H), 1.23 (t,  $J = 7$  Hz; 6H). – IR (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (300.4) Ber. C 71.98 H 6.71  
Gef. C 71.80 H 6.45 Molmasse 300 (M<sup>+</sup>, MS)

**2,6-Bis(2-hydroxyethyl)naphthalin (10):** Zu 10 g (0.38 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ml Tetrahydrofuran tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 30 g (0.1 mol) **9** in 100 ml Tetrahydrofuran. Nach 2stdg. Rühren unter Rückfluß wurde wie üblich durch Hydrolyse und Ether-Extraktion aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhielt man 15.8 g (73%) **10**, Schmp. 148–148.5°C.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.77, 7.68, 7.62 (ABX mit  $J_{AB} = 8.5$  Hz und  $J_{BX} \approx 1.5$  Hz; 6H), 3.91 (t,  $J = 6$  Hz; 4H), 3.0 (t,  $J = 6$  Hz, 4H). – IR (KBr): 3350 (OH), 1050 cm<sup>-1</sup> (C–O).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (216.3) Ber. C 77.73 H 7.46  
Gef. C 77.66 H 7.22 Molmasse 216 (M<sup>+</sup>, MS)

**2,6-Bis(2-bromomethyl)naphthalin (11):** Zur Suspension von 14.5 g (67 mmol) **10** in 350 ml absol. Toluol wurden unter Eiskühlung 14 ml (147 mmol) Phosphortribromid in 50 ml wasserfreiem Toluol getropft. Nach 4stdg. Rühren unter Rückfluß wurde hydrolysiert, aus der Toluol-Phase erhielt man nach dem Umkristallisieren aus Toluol 13.5 g (60%) farblose Kristalle von Schmp. 90.5–91.5°C.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.73, 7.78, 7.60 (ABX mit  $J_{AB} = 8.5$  Hz und  $J_{BX} \approx 1.5$  Hz; 6H), 3.28 und 3.61 (mc zu je 4H),

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (342.1) Ber. C 49.15 H 4.12  
Gef. C 49.42 H 4.19 Molmasse 342 (M<sup>+</sup>, MS)

**2,15-Dithia[4.4](2,6)naphthalinophan (15):** Eine Mischung von 5.5 g (25 mmol) 2,6-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (**7**)<sup>2a</sup>) und 8.545 g (25 mmol) **11** in 1 l Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur nach *Vögtle*<sup>27)</sup> während 24–48 h zu einer siedenden Lösung von 11.2 g (0.2 mol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform 5 h heiß extrahiert und der Extrakt über Silicagel mit Cyclohexan/Toluol (5:1 bis 1:1) chromatographiert. Umkristallisieren aus Toluol ergab 2.36 g (24%) farblose Kristalle vom Schmp. 242°C.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (400.6) Ber. C 77.95 H 6.04 S 16.01  
Gef. C 77.77 H 6.26 S 15.92 Molmasse 400 (M<sup>+</sup>, MS)

**2,15-Dithia[4.4](2,6)naphthalinophan-S,S,S',S'-tetroxid (16):** 1.61 g (4 mmol) **15** wurden in 300 ml Eisessig suspendiert und mit 8 ml 30proz. Wasserstoffperoxid 4 d bei Raumtemp. gerührt. Abfiltrieren und Waschen mit Wasser, Ethanol und Ether ergaben 1.70 g (91%) farblofes Pulver (Zers.-P.  $\approx 385^\circ\text{C}$ ). – IR (KBr): 1320 und 1120 cm<sup>-1</sup> (–SO<sub>2</sub>–). Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

**[3.3](2,6)Naphthalinophane (1/2):** In einer Pyrolyseapparatur mit zwei Heizzonen<sup>17)</sup> wurden 1.45 g (3.125 mmol) **16** in 3 Portionen bei 0.1 Torr verdampft, indem die Temperatur der Ver-

Chem. Ber. 114 (1981)

dampfungszone innerhalb von ca. 30 min von 300 auf 400°C gesteigert wurde; hinter der auf 500°C geheizten Pyrolysezone schied sich auf einem Kühlfinger schwachgelbliches Pyrolysat ab. Chromatographie über Silicagel mit Cyclohexan und Umkristallisieren aus Petrolether (100–140°C) ergaben 487 mg (47%) farbloses Kristallpulver (Schmp. 260–262°C), das laut <sup>1</sup>H-NMR und GC-Analyse (23-m-Kapillarsäule, Poly S 179, 300°C isotherm, 1 bar H<sub>2</sub>) aus einer 3:2-Mischung von 1 und 2 bestand.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub> (336.5) Ber. C 92.81 H 7.19  
Gef. C 92.98 H 7.40 Molmasse 336 (M<sup>+</sup>, MS)

*Die Trennung der Stereoisomeren* erreichte man mit präp. HPLC (250 × 16 mm, Lichrosorb Si 60 7µ, n-Heptan/Methylenchlorid 20:1). Die abgetrennten Fraktionen wurden über Aluminiumoxid filtriert und der Rückstand nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Petrolether (100–140°C) umkristallisiert.

*Achirales [3.3](2,6)Naphthalinophan (1)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 282°C. – MS (70 eV): *m/e* = 336 (100%, M<sup>+</sup>), 310 (20), 180 (45), 168 (100), 156 (80), 141 (50).

*Chirales [3.3](2,6)Naphthalinophan (2)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 264°C. – MS (70 eV): *m/e* = 336 (100%, M<sup>+</sup>), 322 (5), 310 (20), 180 (50), 168 (100), 156 (90), 141 (50).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub> Ber. 336.1878 Gef. 1: 336.1854; 2: 336.1892 (MS)

*1,5-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (14)*: Aus 1,5-Dimethylnaphthalin (12), dargestellt in 3 Stufen aus der Grignard-Verbindung von 2-Methylbenzylchlorid und *trans*-Crotlylchlorid<sup>28)</sup>, erhielt man mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (13, 74%, Schmp. 209–211°C, Lit.<sup>29)</sup> Schmp. 212°C), aus dem, wie früher beschrieben<sup>2b)</sup>, 14 über die Thioharnstoffmethode erhalten wurde.

*2,15-Dithia[4.4](1,5)(2,6)naphthalinophan (17)*: Äquimolare Lösungen von 5.5 g (25 mmol) 14 und 8.545 g (25 mmol) 11 in je 500 ml Dioxan wurden in einer Verdünnungsapparatur nach *Vögtle*<sup>27)</sup> innerhalb von 16 h gleichzeitig zu einer siedenden Lösung von 11.2 g (0.2 mol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Aufarbeitung und Chromatographie analog 15 ergaben nach dem Umkristallisieren aus Toluol 2.55 g (26%) farblose Kristalle vom Schmp. 226–227°C.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (400.6) Ber. C 77.95 H 6.04 S 16.01  
Gef. C 78.20 H 6.06 S 15.80 Molmasse 400 (M<sup>+</sup>, MS)

*2,15-Dithia[4.4](1,5)(2,6)naphthalinophan-S,S,S',S'-tetroxid (18)*: 2.4 g (6 mmol) 17 in 350 ml Eisessig wurden mit 15 ml 30proz. Wasserstoffperoxid 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser, Ethanol und Ether erhielt man 2.6 g (91%) farbloses Pulver (Zers.-P. um 340°C). – IR (KBr): 1310 und 1110 cm<sup>-1</sup> (–SO<sub>2</sub>–).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (464.5) Ber. C 67.21 H 5.21 S 13.81 Gef. C 67.05 H 5.32 S 13.81

*[3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophane (3/4)*: Analog 16 wurden 460 mg (1 mmol) 18 bei 580°C/0.04 Torr (Verdampfungstemp. von 300 auf 400°C ansteigend) pyrolysiert. Filtrieren des Pyrolyсата in Toluol über Aluminiumoxid und Umkristallisation aus Toluol ergaben 170 mg (51%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 290°C. GC-Analyse (23-m-Kapillarsäule, Poly S 179, 300°C isotherm, 1 bar H<sub>2</sub>) zeigte eine etwa 30:1-Mischung von 3 und 4.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub> (336.5) Ber. C 92.81 H 7.19  
Gef. C 93.06 H 7.29 Molmasse 336 (M<sup>+</sup>, MS)

*Die Stereoisomeren* wurden durch präp. HPLC (250 × 16 mm, Lichrosorb Si 60 7µ, n-Heptan/Methylenchlorid 20:1) getrennt, durch Filtrieren mit Toluol über Aluminiumoxid nachgereinigt und aus Petrolether (100–140°C) umkristallisiert.

[3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophan (4, stark gekreuzt): Farblose Kristalle vom Schmp. 287°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/e = 336$  (100%,  $M^+$ ), 180 (35), 168 (60), 156 (40).

[3.3](1,5)(2,6)Naphthalinophan (3, schwach gekreuzt): Farblose Kristalle vom Schmp. 292°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/e = 336$  (100%,  $M^+$ ), 180 (35), 168 (60), 156 (40).

$C_{26}H_{24}$  (336.5) Gef. C 93.10 H 7.36 Molmasse 336 ( $M^+$ , MS)

- 1) Transanulare Wechselwirkung bei [m. n.]Phanen, 23. Mitteil. (bisher „Transanulare Wechselwirkung bei [2.2]Phanen (Serie 1) bzw. [3.3]Phanen (Serie 2)“, 15. Mitteil. (Serie 1): *M. W. Haenel*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4007. Als 5., 6. und 7. Mitteil. (Serie 2) sollen gelten: *G. Melzer*, *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *J. P. Colpa* und *M. W. Haenel*, *Chem. Phys.* **39**, 229 (1979); *R. Benn*, *N. E. Blank*, *M. W. Haenel*, *J. Klein*, *A. R. Koray*, *K. Weidenhammer* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **92**, 45 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 41 (1980); *N. E. Blank*, *M. W. Haenel*, *A. R. Koray*, *K. Weidenhammer* und *M. L. Ziegler*, *Acta. Crystallogr. B* **36**, 2054 (1980).
- 2) 2a) *M. W. Haenel* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585; *Chem. Ber.* **106**, 2203 (1973). – 2b) *M. W. Haenel*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3053; *Chem. Ber.* **111**, 1789 (1978). – 2c) *H. H. Wasserman* und *P. M. Keehn*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2374 (1969).
- 3) 3a) *M. W. Haenel*, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1978. – 3b) *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *N. E. Blank* und *M. W. Haenel*, in Vorbereitung. – 3c) *J. R. Froines* und *P. J. Hagermann*, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 135 (1969).
- 4) Übersichten: *Th. Förster*, *Angew. Chem.* **81**, 364 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 333 (1969); *B. Stevens*, *Adv. Photochem.* **8**, 161 (1971); *J. B. Birks*, *Photophysics of Aromatic Molecules*, J. Wiley, New York-London 1970; *J. B. Birks* (Herausg.), *Organic Molecular Photophysics*, Vol. 1 und 2, J. Wiley, New York-London 1973 und 1975; *M. Gordon* und *W. R. Ware* (Herausg.), *The Exciplex*, Academic Press, New York-London 1975.
- 5) Zum Beispiel variieren laut Röntgenstrukturanalyse die transanularen Abstände zwischen den Aromaten-C-Atomen des [2.2](1,5)Naphthalinophans von 280 pm an den Verknüpfungsstellen C-1,5 bis 357 pm an C-3,7: *H. Irngartinger*, *H. Rodewald* und *R. Kieselbach*, noch unveröffentlicht.
- 6) 6a) *P. Gantzel* und *K. N. Trueblood*, *Acta Crystallogr.* **18**, 958 (1965). – 6b) *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **48**, 67 (1974).
- 7) Nach *J. B. Birks* und *A. A. Kazzaz*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **304**, 291 (1968), beträgt der interplanare Abstand in Pyren-Excimeren 334 pm.
- 8) *M. W. Haenel*, *A. Flatow*, *V. Tagliabier* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733; *M. W. Haenel* und *A. Flatow*, *Chem. Ber.* **112**, 249 (1979); vgl. a. *D. T. Longone*, *S. H. Küsefoglu* und *J. A. Gladysz*, *J. Org. Chem.* **42**, 2787 (1977); *T. Oisubo*, *M. Kitasawa* und *S. Misumi*, *Chem. Lett.* **1977**, 977.
- 9) Vorläufige Mitteil.: *N. E. Blank* und *M. W. Haenel*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1425.
- 10) *A. K. Chandra* und *E. C. Lim*, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 79 (1977); vgl. a. *A. K. Chandra* und *B. S. Sudhindra*, *Mol. Phys.* **28**, 695 (1974).
- 11) *T. Azumi* und *H. Azumi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1829 (1966); **39**, 2317 (1966).
- 12) *N. E. Blank* und *M. W. Haenel*, *Chem. Ber.* **114**, 1531 (1981), nachstehend.
- 13) *J. Diekmann*, *W. R. Hertler* und *R. E. Benson*, *J. Org. Chem.* **28**, 2719 (1963).
- 14) Verkürzen der 12stdg. Reaktionszeit (Lit.<sup>13)</sup>) steigert die Ausbeute drastisch.
- 15) Vgl. z. B. *H. A. Staab* und *W. Rebafka*, *Chem. Ber.* **110**, 333 (1977).
- 16) Anwendung höherer Feldstärken könnte eine Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermöglichen.
- 17) *H. A. Staab* und *M. W. Haenel*, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973).
- 18) Präp. Schichtchromatographie über mit Silbernitrat imprägniertem Silicagel, wodurch eine Trennung der entsprechenden [2.2](1,5)Naphthalinophan-Diastereomeren erreicht wurde<sup>2b)</sup>, ergab keinen Trenneffekt. Durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie über mit 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenol belegtem Silicagel (2% auf mesh < 230, Glassäule 100 × 13 mm, Cyclohexan) ließen sich Fraktionen mit 1 und 2 nur anreichern.
- 19) Zutropfen einer äquimolaren Mischung von 11 und 14 in Dioxan zur siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90proz. Ethanol ergab wechselnde Mengen von 2,6-Divinylnaphthalin, Schmp. 121°C; Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  (%) = 180 (100), 153 (9), 152 (12), 123 (7); <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.67$  (mc; 6H), 6.87 (dd,  $J = 18$  Hz,  $J = 11$  Hz; 2H), 5.83 (d,  $J = 18$  Hz; 2H), 5.30 (d,  $J = 11$  Hz; 2H).

- 20) Die Schwefel-Extrusion durch Photolyse in Triethylphosphit [E. J. Corey und E. Block, *J. Org. Chem.* **34**, 1233 (1969); J. Bruhin und W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406] von 2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan ergab mit 60% Ausbeute nur das chirale [2.2](2,6)Naphthalinophan: H. A. Staab und M. W. Haenel, unveröffentlicht.
- 21) R. S. Givens und P. L. Wylie, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1215; R. S. Givens, R. J. Olsen und P. L. Wylie, *J. Org. Chem.* **44**, 1608, (1979).
- 22) D. C. Garbutt, K. G. R. Pachler und J. R. Parrish, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2324.
- 23) R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).
- 24) D. J. Cram und H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5691 (1951); D. J. Cram, N. L. Allinger und H. Steinberg, ebenda **76**, 6132 (1954); D. J. Cram, R. H. Bauer, N. L. Allinger, R. A. Reeves, W. J. Wechter und E. Heilbronner, ebenda **81**, 5977 (1959); R. C. Helgeson und D. J. Cram, ebenda **88**, 509 (1966).
- 25) Die Spannungsenergie des [2.2]Paracyclophans wurde kalorimetrisch über die Verbrennungswärme zu 130 kJ/mol (31 kcal/mol) bestimmt<sup>26a)</sup>, für [3.3]Paracyclophan wurden 29 kJ/mol (7 kcal/mol) berechnet<sup>6a)</sup> und 50 kJ/mol (12 kcal/mol) experimentell erhalten<sup>26b)</sup>.
- 26) 26a) R. H. Boyd, *Tetrahedron* **22**, 119 (1966). – 26b) R. H. Boyd, persönliche Mitteilung, zitiert von M. Sheehan und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3553 (1969).
- 27) F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346.
- 28) P. Cannone und A. Regnault, *Can. J. Chem.* **47**, 2937 (1969).
- 29) W. Ried und H. Bodem, *Chem. Ber.* **91**, 1981 (1958).

[185/80]