

Modelle für Excimere: *syn*- und *anti*-[3.2](1,4)Naphthalinophane¹⁾

Norman E. Blank und Matthias W. Haenel*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

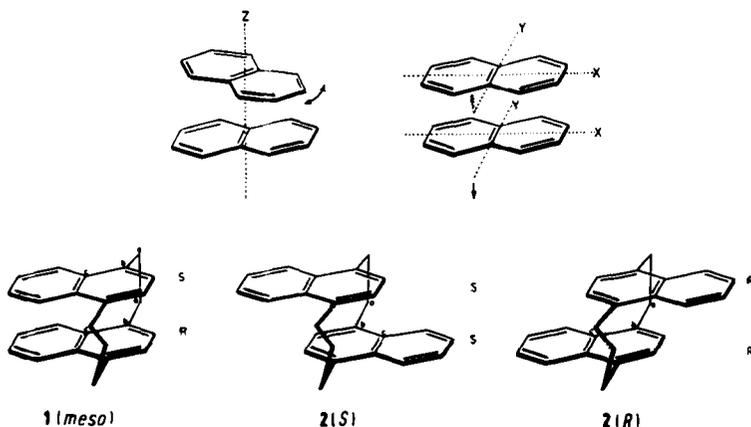
Eingegangen am 6. Oktober 1980

Die diastereomeren *syn*- und *anti*-[3.2](1,4)Naphthalinophane (1 und 2 wurden über 2-Thia[3.3](1,4)Naphthalinophan) (8) und Dampfphasen-Pyrolyse des Sulfons 9 synthetisiert. Die Photolyse bei -23°C ergab aus 1 und 2 ihre intramolekularen [4 + 4]Cycloaddukte 15 und 14, die bei Raumtemperatur wieder zu 1 bzw. 2 rearomatisieren.

Models for Excimers: *syn*- and *anti*-[3.2](1,4)Naphthalenophanes¹⁾

The diastereomeric *syn*- and *anti*-[3.2](1,4)naphthalenophanes 1 and 2 were synthesized via 2-thia[3.3](1,4)naphthalenophane (8) and vapour phase pyrolysis of its sulfone 9. Photolysis of 1 and 2 at -23°C yielded the intramolecular [4 + 4]cycloadducts 15 and 14 which at room temperature rearomatize to 1 and 2, respectively.

In der voranstehenden Arbeit wurden vier struktur- und stereoisomere [3.3]Naphthalinophane mit spiegelsymmetrischer sowie schwach und stark gekreuzter Anordnung der Naphthalin-Sandwich-Paare beschrieben²⁾. Mit ihrer spektroskopischen Untersuchung soll zu klären versucht werden, inwieweit die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei übereinander angeordneten Naphthalin- π -Systemen und somit die Bindungsstärke von Naphthalin-Excimeren³⁾ beeinflusst wird, wenn die Naphthalin-Einheiten im Sandwich-Paar um die gemeinsame Achse senkrecht zu den Aromatenebenen (z -Achse) gegeneinander gedreht werden. Mit den *syn*- und



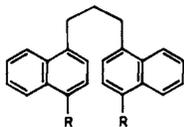
anti-[3.2](1,4)Naphthalinophanen **1** und **2** werden in dieser Arbeit Modellverbindungen beschrieben, in denen die Aromatenebenen im Sandwich-Paar bei paralleler Anordnung der Naphthalin-Längsachsen (*x*-Achsen) aufgrund der unterschiedlich langen Methylenbrücken um 10–20° (Winkel der *y*-Achsen) gegeneinander gekippt sind.

Nach SCF-LCAO-MO-Berechnungen von *Chandra* und *Lim*⁴⁾ sowie Experimenten an Bis(1-naphthyl)alkanen von *Okajima*, *Subudhi* und *Lim*⁵⁾ soll die Excimeren-Bindungsenergie im Triplettzustand in derartigen Anordnungen mit zueinander geneigten Naphthalin-Ebenen größer sein als in Sandwich-Paaren mit parallel orientierten Aromatenebenen. [m. n]Phane mit zwei (oder auch mehreren) zwei- und dreigliedrigen Methylenbrücken ermöglichen im Gegensatz zu offenkettigen Verbindungen vom Bis(aryl)alkan-Typ⁶⁾ spektroskopische Untersuchungen zur π -Elektronen-Wechselwirkung an Modellverbindungen mit starrer und definierter Geometrie. Durch spektroskopischen Vergleich von **1** und **2** mit den *syn*- und *anti*-Isomeren von [2.2](1.4)Naphthalinophan⁷⁾ und [3.3](1.4)Naphthalinophan⁸⁾, deren Aromatenebenen aufgrund der Brücken gleicher Länge nahezu parallel zueinander angeordnet sein müssen, kann untersucht werden, wie sich ein leichtes Kippen der Aromatenebenen zueinander auf die Wechselwirkung im Naphthalin-Sandwich-Paar auswirkt.

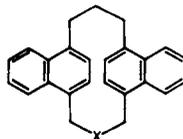
Synthese

[3.2]Paracyclophan (**3**) wurde von *Cram* und *Steinberg*⁹⁾ aus 1,3-Bis[4-(brommethyl)phenyl]propan durch Wurtz-Reaktion mit Natrium in 4.6proz. Ausbeute dargestellt, unter modifizierten *Müller-Röscheisen*-Bedingungen (katalysiert mit Tetrakis(4-dimethylaminophenyl)ethylen) wurden 14% **3** erhalten¹⁰⁾. Ringerweiterung von [2.2]Paracyclophan ergab in einer vierstufigen Reaktionsfolge 7% **3**¹¹⁾. Zur Darstellung von **1** und **2** wählten wir in Anlehnung an die einfachen Synthesen von [2.2]- und [3.3]Phanen den Weg über cyclische Thioether mit anschließender Ringkontraktion durch Schwefeldioxid-Extrusion^{12,13)}.

1,3-Di-1-naphthylpropan (**4**), darstellbar aus 1-Naphthalincarbaldehyd und Methyl-1-naphthylketon¹⁴⁾, wurde direkt aus 1-Methylnaphthalin durch Umsetzen mit einer äquimolaren Menge Hexamethylphosphorsäuretriamid und Natriumamid in siedendem Benzol¹⁵⁾ mit 46% Ausbeute erhalten.

**3**

- 4** : R = H
5 : R = Br
6 : R = CH₂OH
7 : R = CH₂Br



- 8** : x = S
9 : x = SO₂

Bromierung von **4** in Tetrachlormethan ergab **5**. Durch Halogen-Metall-Austausch mit Butyllithium in Tetrahydrofuran und anschließende Umsetzung mit Paraformaldehyd erhielt man **6**, das durch Reaktion mit Phosphortribromid in Toluol in die Bis(brommethyl)-Verbindung **7** übergeführt wurde. Cyclisierung von **7** mit Thioacet-

amid und Kaliumhydroxid (Darstellung cyclischer Thioether nach Vögtle¹⁶) ergab 2-Thia[3.3](1,4)naphthalinophan (**8**).

Nach dem ¹H-NMR-Spektrum [80 MHz, CDCl₃; δ = 8.16–8.0 (m; 4 H), 7.60–7.43 (m; 4 H), 6.28 und 5.92 (AB, *J* = 7 Hz, 4 H), 4.49 und 3.89 (AB, *J*_{AB} = 15 Hz; 4 H, CH₂SCH₂) und 3.13–2.15 (m; 6 H)], das die Naphthalin-2- und -3-H-Signale (δ = 6.28 und 5.92) stark zu hoher Feldstärke verschoben zeigt, enthält der Thioether **8** ausschließlich das **2** entsprechende *anti*-Isomere (vgl. unten). Mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid ließ sich **8** zum Sulfon **9** oxidieren¹⁷, das bei der Vakuum-Pyrolyse in der Dampfphase (500 °C, 3 · 10⁻² Torr)¹⁸ mit 45 % Ausbeute ein 1 : 3-Gemisch von **1** und **2** ergab. Durch Chromatographie über Silicagel mit Cyclohexan/Toluol-Gemischen ließen sich die reinen Isomeren **2** (*anti*, Schmp. 234–235 °C) und **1** (*syn*, Schmp. 243–244 °C) als farblose Kristallpulver gewinnen¹⁹.

Tab. 1 zeigt die chemischen Verschiebungen und die Naphthalin-Kopplungskonstante *J*_{2,3} der ¹H-NMR-Spektren von **1**, **2** und 1,4-Dimethylnaphthalin (**10**). Entsprechend den unterschiedlich langen Brücken, welche die Naphthalin-Ebenen in **1** und **2** mit einem Winkel von 10–20° [nach Modellen Winkel der kurzen Naphthalin-Achsen (*y*-Achsen)] zueinander geneigt fixieren, findet man für die Protonen 2- und 3-H AB-Systeme (Tab. 1).

Gegenüber dem Singulett von 2-, 3-H in **10** sind diese nach höherer Feldstärke verschoben, der Verbindung mit der größeren Verschiebung Δ(δ_A + δ_B)/2 = 1.34 in **2** gegenüber 0.35 in **1** ist die treppenartige *anti*-Struktur **2** zuzuordnen. Für die Brücken beobachtet man Multiplets (10 H) zwischen δ = 4.1 und 2.1, die Feldstärke bei 80 MHz erlaubt allerdings keine Zuordnung der zwei- und dreigliedrigen Methylenbrücke.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten *J*_{2,3} (Hz) von **1** und **2** (80 MHz, CD₂Cl₂) sowie 1,4-Dimethylnaphthalin (**10**) (60 MHz, CCl₄²¹)

	2-H	3-H	5-, 8-H	6-, 7-H	<i>J</i> _{2,3}	Methyl/Methylen
10	7.06	7.06	7.82	7.36		2.57
1	6.79	6.63	7.47	6.87	7	3.95–2.13 (10 H)
2	6.03	5.41	7.85	7.46	7	4.06–2.18 (10 H)

Zur transanularen Wechselwirkung: UV-Absorptionsspektren und photochemisches Verhalten

Gegenüber 1,4-Dimethylnaphthalin (**10**) zeigen die UV-Absorptionsspektren (in Cyclohexan) von **1** [λ_{max} (lg ε) = 220 (5.03), 282 (4.06), 293 (4.16), 310 (sh 3.12), 315 (3.08), ≈ 330 nm (3.01)] und **2** [λ_{max} (lg ε) = 219 (4.76), 238 (4.74), ≈ 293 (3.96), ≈ 320 nm (sh 3.38)] die für [m. n]Phane (m, n = 2, 3) typischen langwelligen Verschiebungen unter gleichzeitigem Verwischen von Schwingungsstruktur (Abb. 1)²². Sie entsprechen in der Bandenform und -lage weitgehend den Spektren der jeweiligen *syn*- bzw. *anti*-Isomeren von [2.2]- und [3.3](1,4)Naphthalinophan^{7,8}; ein signifikanter Effekt, der dem leichten Kippen der Naphthalin-Ebenen gegeneinander zuzuordnen wäre, läßt sich aus den UV-Absorptionen nicht ableiten.

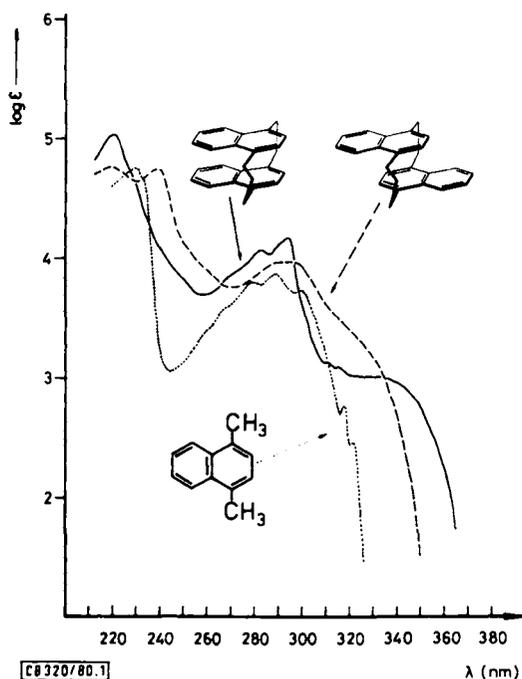
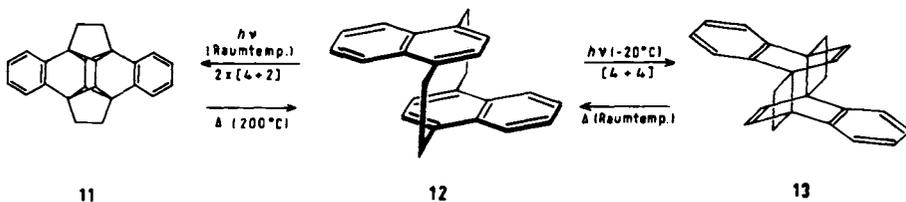


Abb. 1. UV-Absorptionen (in Cyclohexan) von 1, 2 und 1,4-Dimethylnaphthalin (10)

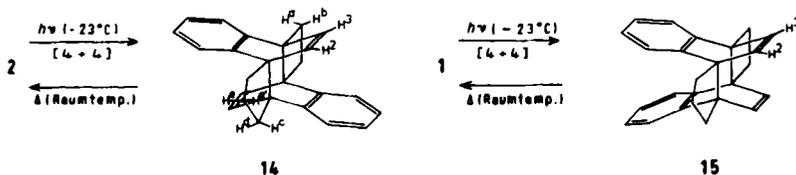
Bei Phanen mit zwei 1,4-verknüpften Naphthalin-Einheiten wurden zwei unterschiedliche transannulare (intramolekulare) Photocycloadditionen beobachtet: Zehntägige Belichtung (bei 350 nm) von *anti*-[2.2](1,4)Naphthalinophan (12) bei Raumtemperatur ergab in einer zweifachen [4 + 2]Addition der übereinander fixierten Sechsringe den polycyclischen Kohlenwasserstoff „Dibenzoquinone“ (11)²³.



Dagegen führte die Bestrahlung (oberhalb 290 nm, 1 h) bei tiefer Temperatur (-20°C) mit wesentlich höherer Quantenausbeute zum [4 + 4]Cycloadditionsprodukt (13, thermolabil, Halbwertszeit bei 20°C 76 s²⁴). Ausschließlich die [4 + 4]Produkte wurden bei Bestrahlung von *anti*-[3.3](1,4)Naphthalinophan^{8b}) sowie von Derivaten der *syn*- und *anti*-Isomeren^{8a}) erhalten, die thermisch oberhalb von 130°C ^{8b}) bzw. 175°C ^{8a}) in die aromatischen Verbindungen zurückisomerisierten.

Zur Untersuchung des photochemischen Verhaltens von 1 und 2 wurden Lösungen in $[\text{D}_8]$ Toluol oder $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid bei -23°C in NMR-Röhrchen bestrahlt (Quecksilber-Mitteldrucklampe Philips HPK 125 W, Duranfilter, 1 – 2 h). Im Falle des

anti-Isomeren **2** konnte das [4 + 4]Produkt **14** im Gemisch mit **2** (Verhältnis 3: 1 bis 10: 1) erhalten werden. Die Konstitution von **14** folgt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, CD_2Cl_2 , -35°C): $\delta = 7.40$ und 7.18 (ABCD, angenähert AA'BB' mit zwei Zentren; 8 arom. H); 5.46 und 5.44 (AB, $J = 8$ Hz; 4 H, $\text{H}^{2,3}$), 2.79 und 2.23 (AA'BB'; 4 H, $\text{H}^{a,b}$), 2.54 (dt, $^2J = 12.2$, $^3J = 6.1$ Hz; 2 H, H^c), 2.23 (quint, $J = 6.1$ Hz; 2 H, $\text{H}^{c,e}$), 1.65 (dt, $^2J = 12.2$, $^3J = 6.1$ Hz; 2 H, H^d).



Bei Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgt vollständige Rearomatisierung zu **2**, die NMR-spektroskopisch bestimmten Halbwertszeiten dieser Reaktion erster Ordnung betragen bei 15 und 20°C 40 bzw. 20 min. Bei Bestrahlung von **1** (-23°C , 2 h) konnte nur ein 2: 1-Gemisch von **1** und der polycyclischen Verbindung **15** erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , -35°C) zeigt für die olefinischen Protonen $\text{H}^{2,3}$ in **15** ein AB-System ($\delta_A = 6.35$, $\delta_B = 6.10$, $J_{AB} = 8.0$ Hz). Wegen Überlagerung der Signale von **1** und **15** ist der übrige Teil des Spektrums nicht einfach analysierbar. Bei Erwärmen auf Raumtemp. isomerisiert **15** vollständig zu **1** zurück mit etwa ähnlicher Geschwindigkeit wie **14** zu **2**. Nach den Halbwertszeiten bzw. den Isomerisierungstemperaturen besitzen **14** und **15** thermische Stabilitäten, die zwischen denen der [4 + 4]Additionsprodukte der [2.2]- und der [3.3]Naphthalinophane liegen.

Um zu versuchen, aus dem *anti*-Isomeren **2** die **11** entsprechende polycyclische Verbindung zu erhalten, wurde eine [D_6]Benzol-Lösung von **2** in einem NMR-Röhrchen bei 30 und 60°C bestrahlt. Die Temperatur von 60°C wurde gewählt, um die thermische Rearomatisierung des [4 + 4]Produktes **14** zu beschleunigen und damit eine zweite Photoreaktion mit kleinerer Quantenausbeute wie die [4 + 2]Addition zu begünstigen. Nach 9tägiger Bestrahlung (>290 nm) wurde NMR-spektroskopisch nur unverändertes **2** beobachtet.

Zur Beantwortung der Fragestellung, inwieweit die elektronische Wechselwirkung im angeregten Singulett- und Triplettzustand durch ein Kippen der Aromatenebenen zueinander beeinflusst wird, müssen Emissionsspektren und Untersuchungen der Triplettzustände herangezogen werden. Die Analyse der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei 1.4 K und die Bestimmung der Triplett-ZFS-Parameter durch ODMR-Messungen wurden von Priv.-Doz. Dr. D. Schweitzer und Prof. Dr. K. H. Hausser, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, durchgeführt, die Ergebnisse²⁵⁾ werden in größerem Zusammenhang an anderer Stelle mitgeteilt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur der Firma Büchi; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 125 und 521, KBr-Preßlinge. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80, HX 270 und HX 400 (TMS interner

Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – UV-Spektren: Cary 14. – Alle Verbindungen ergaben zutreffende spektroskopische Daten (MS, $^1\text{H-NMR}$ und IR).

1,3-Di-1-naphthylpropan (4) wurde aus 1-Naphthalincarbaldehyd und Methyl-1-naphthylketon dargestellt¹⁴). Alternativ wurde eine Mischung von 14.1 g (0.10 mol) 1-Methylnaphthalin und 17.9 g (0.10 mol) Hexamethylphosphorsäuretriamid in 150 ml Benzol mit 7.8 g (0.20 mol) Natriumamid 3 h bei 90 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Hydrolyse mit Wasser, mehrmalige Extraktion mit Benzol, Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol ergaben 6.8 g (46%) farblose Kristalle vom Schmp. 67 – 68 °C (Lit.¹⁴) 68.5 – 69 °C).

1,3-Bis(4-brom-1-naphthyl)propan (5): Zu 4.18 g (50 mmol) 4 und 200 mg Iod in 200 ml wasserfreiem Tetrachlormethan wurden unter Rühren bei Raumtemp. 16.0 g (100 mmol) Brom getropft. Nach 12stdg. Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt, mit 500 ml kaltem n-Pentan gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 11.8 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 162 bis 163 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 8.30, 7.93, 7.50 (ABCD als 3 mc zu je 2, 2 bzw. 4 H), 7.70 und 7.17 (AB mit J = 7 Hz; 4 H), 3.14 (t, J = 7.5 Hz; 4 H), 2.18 (mc; 2 H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (454.2) Ber. C 60.82 H 3.99 Br 35.18
Gef. C 60.78 H 3.85 Br 35.29 Molmasse 452 (M^+ für ^{79}Br , MS)

1,3-Bis[4-(hydroxymethyl)-1-naphthyl]propan (6): Zu einer Lösung von 4.54 g (10 mmol) 5 in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei –78 °C 12 ml n-Butyllithium in n-Hexan (2M, 24 mmol) gegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wurden bei –30 °C 2.0 g (67 mmol) Paraformaldehyd zugefügt, und 2 h wurde unter Aufwärmen auf Raumtemp. gerührt. Hydrolyse mit Ammoniumchlorid-Lösung und Extraktion mit Toluol ergab nach Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol 2.05 g (57%) farbloses feinkristallisiertes 6 vom Zers.-P. 168 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 8.18, 8.0 (ABCD als 2 mc zu je 4 H), 7.49 und 7.30 (AB, J = 7 Hz; 4 H), 4.90 (d, J = 5.5 Hz; 4 H), 4.05 (t, J = 5.5 Hz; 2 H, OH), 3.19 (t, J = 7.5 Hz; 4 H), 2.20 (mc; 2 H). – IR (KBr): 1065 und 1005 cm^{-1} (C–O). – MS (70 eV): m/e (%) = 356 (65, M^+), 338 (60), 184 (20), 168 (50), 156 (100), 141 (95), 128 (75). – Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

1,3-Bis[4-(brommethyl)-1-naphthyl]propan (7): Zu einer Lösung von 3.56 g (10 mmol) 6 in 150 ml wasserfreiem Toluol wurden unter Rühren 6.0 g (22.2 mmol) Phosphortribromid in 20 ml Toluol getropft. Nach 12 h Rühren wurde hydrolysiert und mit Toluol extrahiert. Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether (100–140 °C) erhielt man 2.8 g (58%) farblose Kristalle vom Schmp. 181 – 182 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 8.18, 8.0 (ABCD als 2 mc zu je 4 H), 7.47 und 7.27 (AB, J = 7 Hz; 4 H), 4.96 (s; 4 H), 3.0 (t; J = 8 Hz; 4 H), 2.21 (mc; 2 H). – IR (KBr): 575 cm^{-1} (C–Br).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ (482.3) Ber. C 62.26 H 4.59
Gef. C 62.37 H 4.62 Molmasse 480 (M^+ für ^{79}Br , MS)

2-Thia[3.3](1,4)naphthalinophan (8): Eine Lösung von 4.82 g (10 mmol) 7 und 0.75 g (10 mmol) Thioacetamid in 500 ml Dioxan wurde gleichzeitig mit einer Lösung von 1.68 g (30 mmol) Kaliumhydroxid in 500 ml 95proz. Ethanol innerhalb von 8 h zu 2 l siedendem Dioxan getropft (Verdünnungsapparatur nach Vögtle²⁶). Es wurde weitere 12 h gerührt¹⁶). Abdestillieren des Lösungsmittels, Chromatographie des Rückstandes über Silicagel mit Cyclohexan/Toluol-Gemischen und Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether (100–140 °C) ergaben 1.21 g (34%) farblose Kristalle vom Schmp. 253 °C (Zers.). – MS (70 eV): m/e (%) = 354 (85), 198 (15), 185 (30), 171 (100), 158 (20), 141 (20).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{S}$ (354.5) Ber. C 84.69 H 6.26 S 9.04
Gef. C 84.86 H 6.50 S 8.78 Molmasse 354 (M^+ , MS)

2-Thia[3.3](1,4)naphthalinophan-S,S-dioxid (9): 708 mg (2.0 mmol) **2** in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden mit 900 mg (4.7 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure bei -25°C 30 min gerührt. Nach Verdünnen mit 200 ml Methylenchlorid wurde mehrmals mit 10proz. Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Abdestillieren des Methylenchlorids ergab 500 mg (65%) eines schwach gelben amorphen Feststoffes vom Zers.-P. 305°C . – MS (70 eV): m/e (%) = 386 (15, M^+), 370 (10), 322 (70), 153 (100). – IR (KBr): 1320 und 1120 cm^{-1} (– SO_2 –). – Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

[3.2](1,4)Naphthalinophane (1/2): In einer Pyrolyseapparatur mit zwei Heizzonen¹⁸⁾ wurden 500 mg Sulfon **9** bei einer von 300 – 350°C ansteigenden Temperatur und $3 \cdot 10^{-2}$ Torr verdampft und bei 500°C pyrolysiert. Nach Filtrieren des an einem Kühlfinger abgeschiedenen Pyrolysates über eine 5-cm-Schicht Aluminiumoxid mit Toluol und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 190 mg (45%) farbloses Kristallpulver, dessen GC-Analyse (10 m OV 1, 245 – 330°C , 0.4 bar H_2) ein Gemisch von 1/2 im Verhältnis 1:3 zeigte. Durch Chromatographie über Silicagel (230–400 mesh, Säule $150 \times 1.5\text{ cm}$) mit Cyclohexan/Toluol (5:1 bis 2:1) und Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100 – 140°C) erhielt man reine Fraktionen von **1** und **2**.

***syn*-[3.2](1,4)Naphthalinophan (1, kleinerer R_F -Wert):** Farblose Kristalle vom Schmp. 243 bis 244°C . – MS (70 eV): m/e (%) = 322 (100, M^+), 181 (30), 168 (70), 141 (18), 115 (10). – IR (KBr): 750 (s, oop für 4 benachbarte C–H), 800 cm^{-1} (m, oop für 2 benachbarte C–H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ (322.4) Ber. C 93.12 H 6.88
Gef. C 92.89 H 6.82 Molmasse 322 (M^+ , MS)

***anti*-[3.2](1,4)Naphthalinophan (2, größerer R_F -Wert):** Farblose Kristalle vom Schmp. 234 bis 235°C . – MS (70 eV): m/e (%) = 322 (100, M^+), 181 (30), 168 (70), 141 (18), 115 (10). – IR (KBr): 755 (oop für 4 benachbarte C–H), 815 cm^{-1} (oop für 2 benachbarte C–H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ (322.4) Ber. C 93.12 H 6.88
Gef. C 93.40 H 7.05 Molmasse 322 (M^+ , MS)

Bestrahlungsversuche: Die Tieftemperaturbestrahlungen wurden in einem mit Methanol gefüllten Dewargefäß durchgeführt, in das ein Finger aus Duranglas mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe (Philips HPK 125 W) tauchte. Über eine Kühlschlange wurde das Methanol mit einem Kryomaten auf -23°C gekühlt. NMR-Röhrchen (5 mm Durchmesser) mit Proben von **1** und **2** in [D_6]Toluol und [D_2]Methylenchlorid wurden unter Argon abgeschmolzen und direkt neben die Lampe in das Methanol-Bad gehängt.

Zur Bestrahlung bei erhöhter Temperatur wurde anstelle von Methanol destilliertes Wasser über einen Thermostaten auf die gewünschte Temperatur geheizt.

¹⁾ Transanulare Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, 24. Mittel.; 23. Mittel.: Lit.²⁾.

²⁾ N. E. Blank und M. W. Haenel, Chem. Ber. 114, 1520 (1981), vorstehend.

³⁾ Th. Förster, Angew. Chem. 81, 364 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 333 (1969); M. Gordon und W. R. Ware (Herausg.), The Exciplex, Academic Press, New York-London 1975.

⁴⁾ ^{4a)} A. K. Chandra und E. C. Lim, Chem. Phys. Lett. 45, 79 (1977); vgl. auch A. K. Chandra und B. S. Sudhindra, Mol. Phys. 28, 695 (1974). – ^{4b)} Zu ähnlichen Ergebnissen führt eine neuere Störungsrechnung: E. J. P. Malar und A. K. Chandra, Theor. Chim. Acta 55, 153 (1980).

⁵⁾ S. Okajima, P. C. Subudhi und E. C. Lim, J. Chem. Phys. 67, 4611 (1977); vgl. auch E. A. Chandross und C. J. Dempster, J. Am. Chem. Soc. 92, 703, 704, 3586 (1970); P. C. Subudhi und E. C. Lim, J. Chem. Phys. 63, 5491; Chem. Phys. Lett. 44, 479 (1976).

⁶⁾ Übersichten: W. Klöpffer in Organic Molecular Photophysics (J. B. Birks, Herausg.), Vol. 1, Kap. 7, Wiley, New York-London 1973; F. C. DeSchryver, N. Boens und J. Put, Adv. Photochem. 10, 359 (1977); F. C. DeSchryver, J. Huybrechts, N. Boens, J. C. Dederen, M. Irie und A. Zachariasse in Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry (B. Pullmann und N.

- Goldblum, Herausg.), S. 313, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Holland) und Boston 1977.
- 7) D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1088 (1963); H. H. Wasserman und P. M. Keehn, ebenda **91**, 2374 (1969).
 - 8) ^{8a)} T. Kwabata, T. Shinmyozo, T. Inazu und T. Yoshino, Chem. Lett. **1979**, 315. – ^{8b)} M. Yoshinaga, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 3759 (1979).
 - 9) D. J. Cram und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5691 (1951).
 - 10) Y. Miyahara, T. Shiraishi, T. Inazu und T. Yoshino, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 953 (1979).
 - 11) D. J. Cram und R. C. Helgeson, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3515 (1966).
 - 12) Übersicht: F. Vögtle und P. Neumann, Synthesis **1973**, 85; F. Vögtle und L. Rossa, Angew. Chem. **91**, 534 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 514 (1979).
 - 13) Das [3.2]Paracyclophan-System enthalten formal auch Naphthalino-Paracyclophane, in denen die dreigliedrige Methylenbrücke durch 1,8-verbrücktes Naphthalin ersetzt ist: W. Bieber und F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 199 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 175 (1977).
 - 14) E. A. Chandross und C. J. Dempster, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3586 (1970).
 - 15) Analog zu B. Loubinoux, G. Coudert und G. Guillaumont, Tetrahedron Lett. **1979**, 2589. Hierbei wird offensichtlich *N*-Methyl des Hexamethylphosphorsäuretriamids als Methylengruppe übertragen.
 - 16) E. Hammerschmidt, W. Bieber und F. Vögtle, Chem. Ber. **111**, 2445 (1978).
 - 17) Die übliche Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid/Eisessig ergab Oxidationsprodukte mit offensichtlich chinoiden Strukturen [IR (KBr): breite Bande bei 1630 cm^{-1}].
 - 18) H. A. Staab und M. W. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973).
 - 19) **1** und **2** besitzen nach den Definitionen von Cahn, Ingold und Prelog²⁰⁾ zwei gleichartige, in den Naphthalin-Ebenen liegende Chiralitätsebenen. Diese besitzen im *syn*-Isomeren **1** entgegengesetzte Konfiguration, das daher eine *meso*-Verbindung mit einer Symmetrieebene ist. Die Chiralität des *anti*-Isomeren **2** beruht auf den unterschiedlichen Längen der Methylen-Brücken.
 - 20) R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 385 (1966).
 - 21) Sadtler Standard Spectra, Philadelphia 1975.
 - 22) Vgl. z. B. die Diskussion von UV-Spektren: M. W. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber. **106**, 2203 (1973), sowie dort zitierte Arbeiten.
 - 23) H. H. Wasserman und P. M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2770 (1967).
 - 24) G. Kaupp und I. Zimmermann, Angew. Chem. **88**, 482 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 441 (1976).
 - 25) D. Schweitzer, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1980; Veröffentlichung in Vorbereitung.
 - 26) F. Vögtle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346.

[320/80]