

Chem. Ber. **115**, 1425 – 1436 (1982)

Transannulare Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, XXV<sup>1)</sup>

## Strukturisomere [2]Naphthalino[2]paracyclophane

Matthias W. Haenel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg\*)

Eingegangen am 28. August 1981

Die strukturisomeren [2]Naphthalino[2]paracyclophane **1**, **2** und **3** mit 1,4-, 1,5- bzw. 2,6-Verbrückung der Naphthalin-Einheit wurden über die entsprechenden Dithia[3.3]phane **8**, **9** und **10** synthetisiert. Die photolytische Desulfurierung von **10** und die Schwefeldioxid-Extrusion durch Gasphasen-Pyrolyse des entsprechenden Disulfons **11** zum hochgespannten **3** lassen die präparativen Grenzen dieser Methoden zur Ringkontraktion erkennen.

**Transannular Interactions in [m.n]Phanes, XXV<sup>1)</sup>**

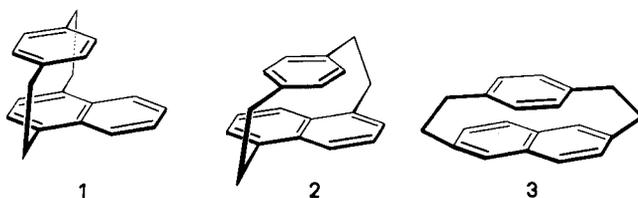
**Structurally Isomeric [2]Naphthaleno[2]paracyclophanes**

The structurally isomeric [2]naphthaleno[2]paracyclophanes **1**, **2** and **3**, having 1,4-, 1,5- and 2,6-bridged naphthalene moieties, respectively, were synthesized via the corresponding dithia[3.3]phanes **8**, **9** and **10**. The photolytic desulfurization of **10** and the sulfur dioxide extrusion via vapour phase pyrolysis of the corresponding disulfone **11** to the highly strained **3** clearly demonstrate the limits of these preparative ring contraction methods.

Als Modellverbindungen für Excimere ("excited dimer")<sup>2)</sup> hatten wir und andere [2.2]-, [3.2]- und [3.3]Naphthalinophane synthetisiert, in denen zwei Naphthalin-Einheiten mit Hilfe von Ethano- bzw. Propano-Brücken in unterschiedlichen Geometrien sandwichartig übereinander fixiert sind<sup>3,4)</sup>. Ihre spektroskopische Untersuchung dient der Beantwortung der Fragestellung, wie die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei *gleichartigen* aromatischen  $\pi$ -Elektronensystemen – z. B. zwei Naphthalin-Molekülen – im elektronischen Grundzustand und in angeregten Zuständen von der gegenseitigen Orientierung beeinflusst wird. Als Modelle für Exciplexe ("excited complex")<sup>2)</sup> wurden zur Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung zwischen *verschiedenen* aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren elektronische Anregungsenergien unterschiedlich sind<sup>5)</sup>, die [2]Naphthalino[2]paracyclophane **1**, **2** und **3** ausgewählt: Die 1,4-, 1,5- bzw. 2,6-Verknüpfung der Naphthalin-Einheit fixiert den *para*-substituierten Benzol-Ring in verschiedenen Orientierungen starr über der Naphthalin-Einheit. Besonders der spektroskopische Vergleich der bereits in der Literatur beschriebenen Verbindung **1**<sup>4a)</sup> mit **2** erschien uns zur Frage der Orientierungsabhängigkeit der

\*) Neue Adresse: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1.

$\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung von Bedeutung. Denn einerseits tritt in **1** formal nur eine „benzolische“ Einheit des Naphthalins mit dem gegenüberliegenden Benzol-Ring in Wechselwirkung, während in **2** (und auch in **3**) die gesamte Naphthalin-Einheit in die Wechselwirkung mit dem Benzol-Ring einbezogen ist. Andererseits aber stehen sich in **1** die  $2p_z$ -Orbitale der einzelnen Benzol- und Naphthalin-Kohlenstoffatome direkt gegenüber und ermöglichen eine maximale transannuläre Überlappung dieser Orbitale; in **2** (und auch in **3**) dagegen sind die Kohlenstoffatome des Benzols und des Naphthalins mehr auf „Lücke“ angeordnet, wodurch die transannuläre Überlappung der einzelnen  $2p_z$ -Orbitale verringert wird. Eine sterisch bedingte noch ungünstigere Überlappung erwartet man für die Verbindung **3**, in der die Naphthalin-Einheit aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungen von 2,6-disubstituiertem Naphthalin und Benzol sehr stark deformiert sein dürfte. Inwieweit Geometrie und Deformation die transannuläre Überlappung und Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen von Benzol und Naphthalin beeinflussen, sollte an den Verbindungen **1**, **2** und **3** untersucht werden<sup>6)</sup>.

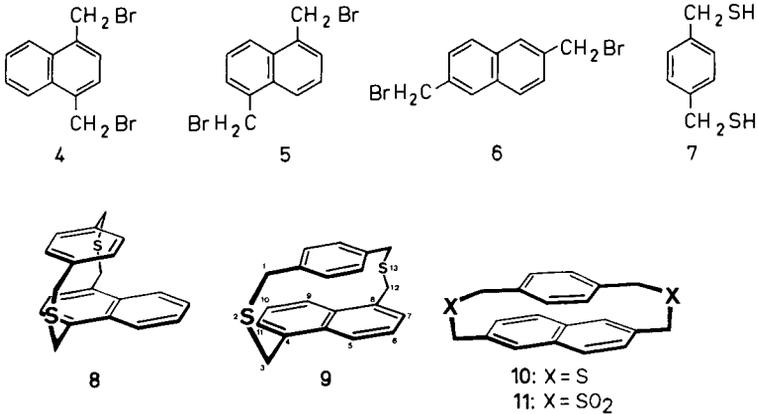


## Synthesen

[2](1,4)Naphthalino[2]paracyclophan (Benzo[2.2]paracyclophan, **1**) wurde von *Cram*, *Dalton* und *Knox* durch Ankokondensation einer Benzo-Einheit an [2.2]Paracyclophan mittels der üblichen Reaktionsfolge mit Bernsteinsäureanhydrid synthetisiert<sup>4a)</sup>. Substituierte Verbindungen **1** wurden dargestellt durch Photolyse entsprechender Dithia[3.3]phane in Trimethylphosphit<sup>7)</sup> und durch „gekreuzte“ Cycloaddition von 1,4-Naphtho- und 1,4-Benzochinodimethanen bei der gleichzeitigen 1,6-Hofmann-Eliminierung geeigneter 1,4-disubstituierter Naphthalin- und Benzol-Verbindungen<sup>8)</sup>. Zur Darstellung von **2** und **3** mit 1,5- und 2,6-Verknüpfung der Naphthalin-Einheit wählten wir in Anlehnung an die erfolgreichen Synthesen von 1,5- und 2,6-verbrückten [2.2]Naphthalinophanen<sup>3a, b)</sup> die Darstellungsmethode über Dithia[3.3]phane<sup>6)</sup>. Wegen der Einfachheit und der guten Ausbeuten dieser Methode wurde **1** ebenfalls über das Dithia[3.3]phan anstelle über die langwierige Darstellung nach *Cram*<sup>4a)</sup> nachsynthetisiert<sup>9)</sup>.

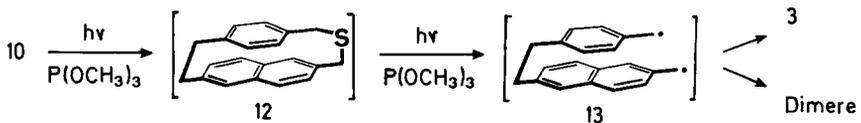
Die Cyclisierung von 1,4-, 1,5- bzw. 2,6-Bis(brommethyl)naphthalin (**4**, **5** bzw. **6**) mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (**7**) durch Zutropfen äquimolarer Mischungen in Dioxan zu einer siedenden Lösung in Kaliumhydroxid in 90proz. Ethanol ergab die 2,13-Dithia[3]naphthalino[3]paracyclophane **8** (52% Ausbeute), **9** (37% Ausbeute) und **10** (57% Ausbeute).

Die farblosen kristallinen Verbindungen **8**, **9** und **10** zeigen zutreffende spektroskopische Daten und Analysenwerte (siehe Versuchsteil), ihre Konstitution folgt eindeutig aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die unten im Zusammenhang diskutiert werden. Die photolytische Desulfurierung unter Ringverengung zum [2.2]Phan durch Bestrahlung (450-W-Hg-Hochdrucklampe, Duranfilter, 2,5 h) in Trimethylphosphit<sup>10)</sup> ergab aus **8**



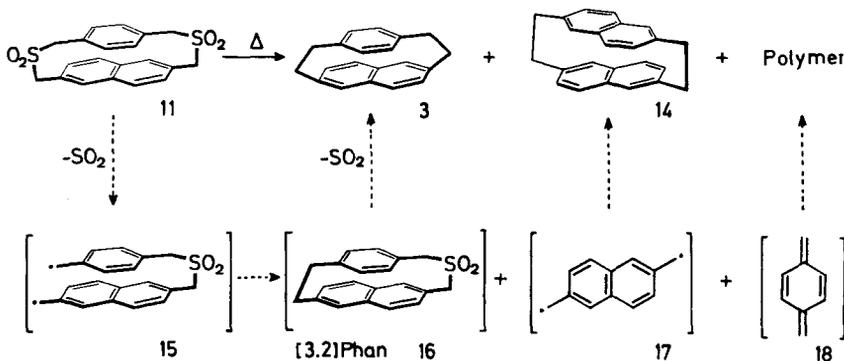
[2](1,4)Naphthalino[2]paracyclophan (**1**) (80% Ausbeute). Das Isomere **2** mit 1,5-Verknüpfung der Naphthalin-Einheit wurde aus **9** bei der 6stdg. Bestrahlung in Triethylphosphit mit 69 % Ausbeute als farblose Nadeln vom Schmp. 205–207 °C erhalten. Die Photolyse von **10** in Trimethylphosphit/Tetrahydrofuran (1:1) ergab mit 2.5% Ausbeute das hochgespannte [2](2,6)Naphthalino[2]paracyclophan (**3**) als farblose Blättchen vom Schmp. 185 °C und 4% Dimere (Schmp. 167–172 °C).

**2** und **3** zeigen im Massenspektrum (70 eV) die Molekül-Ionen  $m/e = 258$  und die Fragmente durch Spaltung der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücken  $m/e = 154$  und 104. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe unten) kann die [2.2]Phan-Struktur mit der 1,4-, 1,5- bzw. 2,6-Verknüpfung der Naphthalin-Einheiten in **1**, **2** und **3** abgeleitet werden. Aufgrund des Molekül-Ions  $m/e = 516$  im Massenspektrum (70 eV) ist das Produkt, welches neben **3** bei der photolytischen Desulfurierung von **10** isoliert wurde, dimerer Natur; nach dem komplexen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [80 MHz, CDCl<sub>3</sub>;  $\delta = 7.6-6.6$  (m; 20H), 3.15–2.8 (m; 16H)] bestehen diese Dimeren wahrscheinlich aus einer Isomerenmischung, deren Entstehen mit der Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-Dimerisierung des über das intermediäre Thia[3.2]phan **12** entstehenden Diradikals **13** erklärt werden kann.



Das Entstehen von Dimeren und die sehr stark verminderte Ausbeute an **3** im Vergleich zu den sehr hohen Ausbeuten an **1** und **2** demonstriert die in **3** beträchtlich höhere Ringspannung und zeigt die Grenzen der photolytischen Desulfurierungsreaktion. Der Anzahl der Brückenglieder nach, mit der das 2,6-disubstituierte Naphthalin überbrückt ist, entspricht **3** formal einem [8](2,6)Naphthalinophan. Da das [8]Paracyclophan nach der Röntgenstrukturanalyse<sup>11)</sup> schon einen zum Boot deformierten Benzol-Ring aufweist, bei dem die Bug- und Heck-Kohlenstoffatome um 9° aus der Ebene der vier restlichen C-Atome herausgebogen sind, muß aufgrund der größeren

Ausdehnung des 2,6-disubstituierten Naphthalins eine enorm große Deformation der Naphthalin-Einheit in **3** gefolgert werden. In Dreiding-Modellen von **3**, die ohne Zerstören kaum zu schließen sind, bildet die Naphthalin-Einheit einen extrem gespannten Bogen, während der Benzol-Ring als die den Bogen spannende Sehne seine Planarität weitgehend behält. Bisher gelang es nicht, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des in allen Lösungsmitteln extrem gut löslichen **3** zu erhalten.



Der Einfluß der großen Ringspannung in **3** macht sich auch bei der ringverengenden Schwefeldioxid-Extrusion durch Gasphasen-Pyrolyse<sup>12)</sup> des Disulfons **11** bemerkbar. Die Pyrolyse des aus **10** durch Oxidation mit Eisessig/Wasserstoffperoxid erhaltenen Disulfons **11** bei 500 °C und 0.1 Torr ergab **3** (9% Ausbeute), das chirale [2.2](2,6)-Naphthalinophan (**14**<sup>3a</sup>), 13.5% Ausbeute) und einen Film aus polymerem Material. In der Regel verlaufen Gasphasen-Pyrolysen cyclischer Disulfone zu [2.2]Phanen mit verschiedenen Aromaten-Einheiten einheitlich und ohne Bildung von „Kreuzungsprodukten“<sup>12,13)</sup>. Zu verstehen ist dies mit der Annahme der Schwefeldioxid-Abspaltung in zwei Schritten über ein intermediäres [3.2]Phan, so daß die beiden Aromaten-Einheiten zu keinem Zeitpunkt voneinander getrennt werden<sup>12)</sup>. Das abweichende Verhalten des Disulfons **11** ist demnach mit der erschwerten Bildung der C–C-Bindung bei der Diradikal-Zwischenstufe **15** zu erklären; die zweite Schwefeldioxid-Abspaltung erfolgt teilweise, bevor der Ringschluß zum schon stark gespannten intermediären [3.2]Phan **16** stattfindet. [2.2]Paracyclophan als das zweite „Kreuzungsprodukt“ konnte nicht nachgewiesen werden, offenbar polymerisiert das *p*-Chinodimethan (**18**) unter den Reaktionsbedingungen.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Konstitution

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (90 oder 360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **1**, **2** und **3** sind in der Tabelle zusammengestellt. Die AA'BB'-Systeme bei den hohen Feldstärken von δ = 6.09 bis 5.52, die für die benzolischen Protonen in **1**, **2** und **3** beobachtet werden, entsprechen den [2.2]Phan-Strukturen mit über den Naphthalin-Einheiten liegenden Benzol-Ringen. Die Substitution der Naphthalin-Einheiten folgt eindeutig aus der Analyse der Naphthalin-Absorptionen: So findet man in **1** mit 1,4-Verknüpfung für die unter dem Benzol-Ring liegenden 2,3-H ein Singulett bei δ = 6.44, während 5,8-H und 6,7-H ein

Tab.: Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) und Kopplungskonstanten (Hz) der [2]Naphthalino[2]paracyclophane **1**, **2** und **3** sowie ihrer Dithia[3.3]phan-Vorstufen **8**, **9** und **10** in  $\text{CDCl}_3$  bei a) 90 MHz, b) 360 MHz

		Naphthalin-Einheit				Benzol-Ring				Methylen			
		2,3-H	5,8-H	6,7-H	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>	J <sub>AB</sub>						
<b>1</b>	a)	6.44 (s)	≈7.55	≈7.24	6.09	5.09	≈2	(AA'BB', Zentren)		≈2.92 (2H); ≈2.0 (6H) (ABCD)			
	a)	6.61 (s)	≈7.93	≈7.46	6.74	6.24	≈2	(AA'BB', Zentren)		4.31; 3.93 (AB, J = 15; 4H) 3.74 (s; 4H)			
<b>2</b>	b)	7.03	6.99	7.37	6.8	6.8	8.2	≈1.5	6.03	5.52	8.0	≈2	≈3.37; 3.12; (ABCD) 3.01; 2.57
	b)	7.28	7.19	7.94	6.8	6.8	8.2	≈1.5	6.49	5.82	8.0	≈2	4.23; 4.11 (AB, J = 13.5) 4.61; 3.36 (AB, J = 15.2)
<b>3</b>	a)	6.82	7.04	7.22	8.4	8.4	≈1.5		6.08	5.99	8.0	≈2	3.30 - 2.05 (ABCD)
	b)	7.06	7.27	7.22	8.8	8.8	≈1.5		6.42	6.27	8.1	≈2	3.90; 3.85 (AB, J = 13.2) 3.63; 3.44 (AB, J = 16.7)

symmetrisches AA'BB'-System mit den Zentren um  $\delta = \approx 7.55$  und  $\approx 7.24$  bilden. In **2** folgt die 1,5-Substitution aus den Signalen bei  $\delta = 7.03$  (d,  $J = 6.8$  Hz), 6.99 (dd,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 8.2$  Hz) und 7.37 (d,  $J = 8.2$  Hz) für 2,6-H, 3,7-H und 4,8-H, die aufgrund der Kopplungskonstanten zugeordnet werden können<sup>3b,c</sup>). Entsprechend der 2,6-Substitution findet man bei **3** ein ABX-System ( $\delta_A = 7.22$ ,  $\delta_B = 7.04$ ,  $\delta_X = 6.82$ ,  $J_{AB} = 8.4$  Hz und  $J_{BX} = \approx 1.5$  Hz) für 4,8-H, 3,7-H und 1,5-H. Im AA'BB'-System des Benzol-Ringes von **1** koppeln die magnetisch nicht äquivalenten Protonen H<sup>A</sup> und H<sup>B</sup> mit der *meta*-Kopplung  $J = 2$  Hz entsprechend der in **1** vorhandenen Symmetrieebene; im Einklang mit der C<sub>2</sub>-Symmetrie findet man dagegen in den AA'BB'-Absorptionen der Benzol-Ringe von **2** und **3** die *ortho*-Kopplungskonstante  $J = 8.0$  Hz<sup>14</sup>). Die Brücken-Protonen bilden in allen drei Verbindungen komplizierte ABCD-Systeme (siehe Tab.).

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der drei isomeren Dithia[3.3]phane **8**, **9** und **10** lassen sich die Absorptionen der aromatischen Protonen ganz entsprechend interpretieren (Tab.), nur sind infolge der etwas größeren transanularen Abstände die Verschiebungen durch die Anisotropie-Effekte der gegenüberliegenden Aromaten-Einheiten kleiner. Für die Methylen-Protonen findet man in **8** ein AB-System ( $\delta_A = 4.31$ ,  $\delta_B = 3.93$ ) mit der geminalen Kopplungskonstanten  $J = 15$  Hz und ein Singulett bei  $\delta = 3.74$ , das wir der dem Benzol-Ring benachbarten Methylengruppe zuordnen. Bei **9** und **10** findet man für die Brücken zwei AB-Systeme mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten, da die Größe der geminalen Kopplung stark vom Winkel der Methylengruppe zu  $\alpha$ -ständigen p-Orbitalen beeinflusst wird<sup>16</sup>).

Die AB-Systeme der -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Brücken in **9** und **10** blieben bei Abkühlen bis -110 °C (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CFCl<sub>3</sub> 1:1) unverändert; entweder ist daher in **9** und **10** nur eine Konformation der Brücken bevorzugt oder die Energiebarrieren zwischen verschiedenen Konformationen sind wesentlich kleiner als 49.0 kJ/mol (11.7 kcal/mol), die für das Umklappen der Sessel- und Wannen-Konformation im [3.3]Paracyclophan bestimmt wurden<sup>17</sup>). Bei Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 190 °C beobachtet man im AA'BB'-System des Benzol-Ringes von **9** (60 MHz, Hexachlorbutadien) eine Verringerung der Differenz der chemischen Verschiebungen  $\Delta\nu_{AB}$  von 41 auf 34 Hz, eine Verbreiterung infolge einer beginnenden Koaleszenz ist nicht nachweisbar. Offensichtlich ist der Ring des Dithia[3.3]phans für eine Rotation der Benzol-Einheit noch nicht weit genug<sup>18</sup>).

Nach der Röntgenstrukturanalyse sind in **2** mit der 1,5-Verknüpfung der Naphthalin-Einheit die Kohlenstoffatome von Benzol und Naphthalin auf „Lücke“ mit transanularen C-C-Abständen zwischen 276 und 345 pm angeordnet<sup>19</sup>).

### Zur transanularen Wechselwirkung

In der Abbildung sind auf der linken Seite die UV-Absorptionen in Cyclohexan von **9** [ $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 229 (4.61), 275 (sh 3.58), 284 (3.72), 295 (3.83), 303 (3.70), 308 (3.70) und 317 nm (sh 3.24)] und **2** [ $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 (sh 4.37), 227 (sh 4.39), 240 (4.54), 282 (sh 3.40), 297 (sh 3.56) und 303 nm (3.58)] der Absorption der äquimolaren Mischung von 1,5-Dimethylnaphthalin und *p*-Xylol gegenübergestellt. Mit abnehmendem transanularem Abstand nimmt die Wechselwirkung zwischen Benzol und Naphthalin deut-

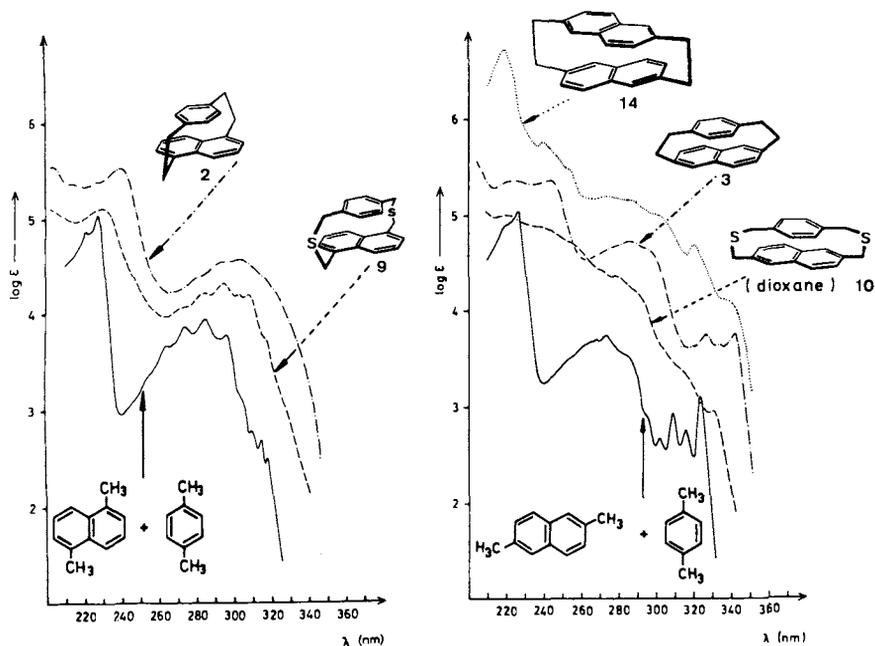


Abb.: UV-Absorption in Cyclohexan von **2**, **3**, **9**, **10** (in Dioxan) und **14** sowie äquimolaren Mischungen von 1,5- bzw. 2,6-Dimethylnaphthalin und *p*-Xylol. Die Spektren von **9** und **10**, **2** und **3** sowie **14** sind um 0,5, 1 bzw. 1,5 Ordinaten-Einheiten verschoben

lich zu, von **9** nach **2** beobachtet man zunehmende bathochrome Verschiebungen gegenüber der Vergleichsmischung mit gleichzeitig zunehmender Löschung der Schwingungsstruktur und das Auftreten einer neuen Bande um 240 nm. Auf der rechten Seite werden die UV-Absorptionen von **10** in Dioxan [ $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 220 (4.50)$ , 235 (sh 4.39), 254 (sh 4.22), 270 (sh 3.92), 279 (3.85), 288 (sh 3.71), 313 (sh 2.87) und 330 nm (2.46)] sowie die Absorptionen in Cyclohexan von **3** [ $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 224 (4.36)$ , 243 (4.36), 280 (sh 3.67), 2,86 (3.72), 295 (sh 3.65), 320 (sh 2.62), 327 (2.75), 334 (2.64) und 342 nm (2.76)] und des chiralen [2.2](2,6)Naphthalinophans (**14**)<sup>3a)</sup> mit der UV-Absorption der äquimolaren Mischung von 2,6-Dimethylnaphthalin und *p*-Xylol verglichen. Im Gegensatz zu **2** bleibt bei **3** die Schwingungsstruktur der  $\alpha$ -Bande des Naphthalin-Chromophors trotz der bathochromen Verschiebung von 18 nm weitgehend erhalten, und die Naphthalin-*p*-Bande, deren Maximum gegenüber der Vergleichsmischung um 12 nm langwellig verschoben ist, behält ihre Bandenform. Dagegen findet man für das zugehörige Dithia[3.3]phan **10** trotz des zu erwartenden größeren transannulären Abstandes eine fast strukturlose UV-Absorption (in Dioxan<sup>20)</sup>), in der die drei typischen Naphthalin-Banden ( $\alpha$ , *p* und  $\beta$ ) nicht mehr zu erkennen sind. Die Ähnlichkeit der UV-Absorptionen von **10** und des chiralen [2.2](2,6)Naphthalinophans (**14**) deutet auf eine beträchtliche transannuläre  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung im Dithia[3.3]phan **10** hin. Das abweichende Verhalten von **3** führen wir auf die enorme Deformation der Naphthalin-Einheit zurück, durch die eine Überlappung der Kohlen-

stoff-2p<sub>z</sub>-Orbitale zwischen Naphthalin und Benzol weitgehend eingeschränkt wird. Die bathochromen Verschiebungen der  $\alpha$ - und p-Bande und vielleicht auch das Auftreten der Bande bei 243 nm müssen in diesem Fall daher vor allem der Deformation der Naphthalin-Einheit und "Through-Bond-Interaction"<sup>21)</sup> zugerechnet werden.

Das 1,4-verbrückte Isomere **1** zeigt eine wenig strukturierte UV-Absorption (in 95proz. Ethanol) mit Maxima um 215, 230, 240 (sh) und 310 nm (Abb. in Lit.<sup>4a)</sup>). Die Frage nach der größeren elektronischen Wechselwirkung in **1** oder **2** ist wie in anderen Fällen<sup>3b,c)</sup> allein anhand der UV-Absorptionen nicht zu beantworten.

*Emissionsspektren* bei tiefen Temperaturen und die Bestimmung der Nullfeld-Aufspaltungsparameter des angeregten Triplettzustandes durch *ODMR-Messungen* (optical detection of magnetic resonance)<sup>22)</sup> lassen demgegenüber den Einfluß der geometrischen Anordnung auf die elektronische Wechselwirkung in [m.n]Phan-Systemen erkennen<sup>23)</sup>. **1** und **2** zeigen mit nahezu strukturlosen, gegenüber den monomeren Aromaten rotverschobenen Fluoreszenz-Banden das typische Verhalten von Excimeren und Exciplexen, während die Fluoreszenz von **3** trotz ihrer Rotverschiebung noch beträchtliche Schwingungsstruktur – wie schon in den Absorptionsspektren beobachtet – aufweist<sup>24)</sup>. Die Phosphoreszenzen von **1**, **2** und **3** erscheinen gegenüber den Monomeren ebenfalls rotverschoben, lassen jedoch wie bei den [2.2]-, [3.2]- und [3.3]Naphthalinophanen sowie anderen Excimeren-Modellen<sup>23)</sup> noch deutlich Struktur erkennen<sup>24)</sup>. Aus der Größe der Rotverschiebungen von Fluoreszenz und Phosphoreszenz sowie aus der Reduktion der Triplett-Aufspaltungsparameter gegenüber den Monomeren läßt sich ableiten, daß im angeregten Singulett- und Triplettzustand die elektronische Wechselwirkung zwischen Benzol und Naphthalin von **3** über **2** nach **1** zunimmt<sup>24,25)</sup>.

Die *He(I $\alpha$ )Photoelektronenspektren* zeigen für den elektronischen Grundzustand in **2** das mit 7.5<sub>6</sub> eV geringfügig niedrigere Ionisationspotential des obersten besetzten Molekül-Orbitals (HOMO) als in **1** (7.6<sub>0</sub> eV)<sup>26)</sup>. Nach einer Analyse von *Kovač, Allan und Heilbronner*<sup>27)</sup> beruht diese geringe Orientierungsabhängigkeit des ersten Ionisationspotentials darauf, daß das HOMO in **1** und **2** zu über 90% durch das oberste besetzte Naphthalin-MO (N<sub>5</sub>) und kleine Beiträge der  $\sigma$ -Orbitale der Brücken-C–C-Bindungen repräsentiert wird.

Herrn 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 Herrn Priv.-Doz. Dr. *D. Schweitzer* und Herrn Professor Dr. *K. H. Hausser*, Abteilung molekulare Physik, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg (Emissionsspektroskopie und ODMR-Messungen) möchte ich dankbar hervorheben. Ferner danke ich Herrn Professor Dr. *J. Dabrowski*, MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg (<sup>1</sup>H-NMR bei 360 MHz), Herrn Dr. *G. Schilling* (<sup>1</sup>H-NMR), Herrn Professor Dr. *H. Irrgartinger* (Röntgenstrukturanalyse) und Herrn Professor Dr. *R. Gleiter* (PE-Spektroskopie), Universität Heidelberg.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur der Firma Büchi; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman-Spektrometer IR 4240, Kaliumbromid-Preßlinge. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker HX 90 und HX 360 (TMS interner Standard). – Massenspektren: Du Pont CEC 21-110B und Varian MAT SM 1A. – UV-Spektren: Cary 17.

*1,4-Bis(brommethyl)naphthalin (4)*: 70 g (0.30 mol) 1-(Brommethyl)-4-methylnaphthalin, hergestellt aus 1-Methylnaphthalin<sup>4a</sup>), 55 g (0.31 mol) *N*-Bromsuccinimid und 500 mg Azobis(isobutyronitril) wurden in 600 ml Tetrachlormethan unter Bestrahlung mit einer 300-W-Glühlampe 2 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abdestillieren wurde der Rückstand zur Abtrennung des Succinimids mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen, abgesaugt und gewaschen. Umkristallisieren aus Aceton ergab 72.7 g (77%) farblose Nadeln vom Schmp. 187–189 °C (Lit.<sup>30</sup>) 188 °C).

### Cyclisierungsreaktionen zu den Dithia[3.3]phanen **8**, **9** und **10**

Eine Mischung von 15.7 g (50.0 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)naphthalin (**4**), 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (**5**)<sup>3b</sup>) bzw. 2,6-Bis(brommethyl)naphthalin (**6**)<sup>3a</sup>) und 8.5 g (50.0 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (**7**)<sup>31</sup>) in 1 l Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur nach *Vögtle*<sup>32</sup>) während 48 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 mit heißem Chloroform 3 h extrahiert und der Extrakt über ca. 200 g Silicagel mit Cyclohexan/Toluol (3:1) chromatographiert.

*2,13-Dithia[3](1,4)naphthalino[3]paracyclophan (8)*: Nach dem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140 °C) wurden 8.4 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 193–194 °C erhalten.

$C_{20}H_{18}S_2$  (322.5) Ber. C 74.49 H 5.63 S 19.88 Gef. C 74.41 H 5.58 S 19.97

*2,13-Dithia[3](1,5)naphthalino[3]paracyclophan (9)*: Nach dem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140 °C) erhielt man 5.96 g (37%) farblose Kristalle vom Schmp. 212–215 °C). – MS (70 eV):  $m/e = 322 (M^+)$ , 185 (100%), 184, 172, 155, 154, 136, 104, 91.

$C_{20}H_{18}S_2$  (322.5) Ber. C 74.49 H 5.63 S 19.88 Gef. C 74.63 H 5.76 S 19.75

*2,13-Dithia[3](2,6)naphthalino[3]paracyclophan (10)*: Nach dem Umkristallisieren aus Toluol wurden 9.1 g (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 188–189 °C erhalten. – MS (70 eV):  $m/e = 322 (60\%, M^+)$ , 185 (8), 172 (6), 155 (100), 154 (19), 141 (26), 104 (7), 91 (21).

$C_{20}H_{18}S_2$  (322.5) Ber. C 74.49 H 5.63 S 19.88 Gef. C 74.35 H 5.58 S 20.12

*[2](1,4)Naphthalino[2]paracyclophan (1)*: 2.0 g (6.2 mmol) **8** wurden in 500 ml Trimethylphosphit unter Stickstoffatmosphäre 2.5 h mit einer 450-W-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia, Duranfilter) bestrahlt. Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Chromatographie über Silicagel mit Cyclohexan und Umkristallisieren aus Ethanol ergaben 1.29 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 114–115 °C (Lit.<sup>4a</sup>) 114–115 °C).

$C_{20}H_{18}$  (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.69 H 7.06

*[2](1,5)Naphthalino[2]paracyclophan (2)*: 3.0 g (9.3 mmol) **9** wurden in 500 ml Triethylphosphit unter Stickstoffatmosphäre 6 h mit einer 450-W-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia, Duranfilter) bestrahlt. Abdestillieren des Lösungsmittels, Chromatographie über 80 g Silicagel mit Cyclohexan und Umkristallisieren aus Ethanol ergaben 1.66 g (69%) farblose Nadeln vom Schmp. 205–207 °C. – MS (70 eV):  $m/e = 258 (44\%, M^+)$ , 154 (100), 104 (15).

$C_{20}H_{18}$  (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.70 H 7.30

[2](2,6)*Naphthalino*[2]*paracyclophan* (**3**): 1.5 g (4.66 mmol) **10** wurden in 500 ml Trimethylphosphit/Tetrahydrofuran (1:1) unter Stickstoffatmosphäre 3 h mit einer 450-W-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia, Duranfilter) bestrahlt. Abdestillieren des Lösungsmittels und Chromatographie über ca. 80 g Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Toluol (5:1) ergaben nach dem Umkristallisieren aus Methanol 30 mg (2.5%) **3**, farblose Blättchen vom Schmp. 185 °C. – MS (70 eV):  $m/e = 258$  (21%,  $M^+$ ), 154 (100), 139 (5), 128 (4), 115 (5), 104 (3).

$C_{20}H_{18}$  (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.85 H 7.30

Aus weiteren Fraktionen der Chromatographie konnten nach dem Umkristallisieren aus Ethanol/Chloroform 47 mg (4%) Dimere als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 167–172 °C erhalten werden. – MS (70 eV):  $m/e = 516$  (56%,  $M^+$ ), 258 (21,  $M^{2+}$ ), 257 (29), 154 (100), 104 (11).

$C_{40}H_{36}$  (516.7) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.83 H 6.98

2,13-Dithia[3](2,6)*naphthalino*[3]*paracyclophan-S,S,S',S'-tetraoxid* (**11**): 2.0 g (6.2 mmol) **10** wurden in 500 ml Eisessig suspendiert und mit 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid 72 h gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Man erhielt 2.2 g (92%) farbloses Pulver (kein Schmelzen bis 350 °C). – IR (KBr): 1315 und 1115  $cm^{-1}$  ( $SO_2$ ).

$C_{20}H_{18}O_4S_2$  (386.5) Ber. C 62.16 H 4.69 S 16.56 Gef. C 61.89 H 4.85 S 16.50

Pyrolyse des Disulfons **11**: 1.1 g (2.85 mmol) **11** in zwei Portionen zu je 550 mg wurden in der beschriebenen Apparatur zur Gasphasen-Pyrolyse<sup>12a)</sup> pyrolysiert: Pyrolysezone 500 °C, Verdampfungszone von 250 auf 400 °C in ca. 30 min ansteigend, 0.1 Torr bei einem schwachen Argon-Strom durch eine Kapillare. An dem auf –30 °C gekühlten Kühlfinger hinter der Pyrolysezone bildete sich während des Abscheidens des Pyrolysats ein Film aus polymerem Material. Chromatographie über ca. 100 g Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Toluol (4:1) ergab nach Spuren von 2,6-Dimethylnaphthalin Fraktionen mit **3** und **14** sowie Spuren weiterer nicht identifizierter Verbindungen.

**3**: Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurden 65 mg (9%) **3** vom Schmp. 184–185 °C erhalten, laut <sup>1</sup>H-NMR übereinstimmend mit der photolytisch dargestellten Probe.

Chirales [2.2](2,6)*Naphthalinophan* (**14**): Nach dem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140 °C) wurden 60 mg (13.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 366–368 °C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen) erhalten, übereinstimmend mit einer authentischen Probe<sup>3a)</sup>.

<sup>1)</sup> XXIV. Mittel.: N. E. Blank und M. W. Haenel, Chem. Ber. **114**, 1531 (1981).

<sup>2)</sup> 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 (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.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> M. W. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585; Chem. Ber. **106**, 2203 (1973). – <sup>3b)</sup> M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. **1974**, 3053; Chem. Ber. **111**, 1789 (1978). –

<sup>3c)</sup> N. E. Blank und M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. **1978**, 1425; Chem. Ber. **114**, 1520 (1981); Lit.<sup>1)</sup>.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1088 (1963). – <sup>4b)</sup> G. W. Brown und F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7116 (1967). – <sup>4c)</sup> H. H. Wasserman und P. M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2374 (1969). – <sup>4d)</sup> H. J. Reich und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3527 (1969); T. Otsubo und V. Boekelheide, J. Org. Chem. **42**, 1085 (1977); J. Kleinschroth und H. Hopf, Tetrahedron Lett. **1978**, 969; T. Kwabata, T. Shinmyozo, T. Inazu und T. Yoshino, Chem. Lett. **1979**, 315; M. Yoshinaga, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 3759 (1979).

- 5) Der erste angeregte Singulett- und Triplett-Zustand des *p*-Xylols liegt um ca.  $6000\text{ cm}^{-1}$  bzw. ca.  $7000\text{ cm}^{-1}$  energetisch über den entsprechenden Zuständen von Dimethylnaphthalinen: *D. Schweitzer*, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1980; *J. B. Birks*, Photophysics of Aromatic Molecules, J. Wiley, New York-London 1970; *Ph. J. Vergragt*, *J. A. Kooter* und *J. H. van der Waals*, Mol. Phys. **33**, 1523 (1977).
- 6) Vorläufige Mitteilung: *M. W. Haenel*, Tetrahedron Lett. **1977**, 4191.
- 7) *K.-D. Gundermann* und *K.-D. Röker*, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 140.
- 8) *C. P. Herz* und *H. A. Staab*, Angew. Chem. **89**, 407 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 394 (1977).
- 9) Inzwischen wurden weitere substituierte Derivate von **1** und **2** beschrieben: *M. Yoshida*, *Y. Tochiaki*, *H. Tatemitsu*, *Y. Sakata* und *S. Misumi*, Chem. Lett. **1978**, 829; *H. A. Staab* und *P. Wahl*, noch unveröffentlicht (*P. Wahl*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1981).
- 10) *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.
- 11) *M. G. Newton*, *T. J. Walter* und *N. L. Allinger*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5652 (1973).
- 12) <sup>12a)</sup> *H. A. Staab* und *M. W. Haenel*, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973). – <sup>12b)</sup> Übersicht: *F. Vögtle* und *L. Rossa*, Angew. Chem. **91**, 534 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 514 (1979).
- 13) Vgl. auch *M. W. Haenel*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3121; *H. A. Staab* und *H. Haffner*, Chem. Ber. **110**, 3358 (1977).
- 14) Im Gegensatz zu **1** sind **2** und **3** chirale Verbindungen (Punktgruppe  $C_2$ ), die nach den Definitionen zur planaren Chiralität von *Cahn*, *Ingold* und *Prelog*<sup>15)</sup> eine in der Naphthalin-Ebene liegende Chiralitätsebene besitzen. Vgl. hierzu Lit.<sup>3)</sup>
- 15) *R. S. Cahn*, *C. K. Ingold* und *V. Prelog*, Angew. Chem. **78**, 413 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 385 (1966).
- 16) *S. Sternhell*, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 236 (1969).
- 17) *F. A. L. Anet* und *M. A. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2389 (1969); *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**, 44 (1980).
- 18) Vgl. hierzu *D. J. Cram* und *J. M. Cram*, Acc. Chem. Res. **4**, 204 (1971).
- 19) Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterkonstanten  $a = 26.635(5)$ ,  $b = 8.223(2)$  und  $c = 12.761(2)$  Å, 8 Moleküle in der Elementarzelle: *H. Irrgartinger*, *H. Rodewald* und *R. Kieselbach*, unveröffentlicht.
- 20) Eine gesättigte Lösung von **10** in Cyclohexan zeigt qualitativ die gleiche UV-Absorption.
- 21) Nach *R. Gleiter* [Tetrahedron Lett. **1969**, 4453] verursacht die  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den parallel orientierten  $\pi$ -Elektronen und den beiden C – C-Bindungen der Methylenbrücken die Bande bei 280 – 300 nm in der UV-Absorption des [2.2]Paracyclophans. Zur "Through-Bond-Interaction" siehe *R. Hoffmann*, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971); *R. Gleiter*, Angew. Chem. **86**, 770 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 696 (1974).
- 22) *K. H. Hausser* und *H. C. Wolf*, Adv. Magn. Reson. **8**, 85 (1976).
- 23) *D. Schweitzer*, *J. P. Colpa*, *J. Behnke*, *K. H. Hausser*, *M. W. Haenel* und *H. A. Staab*, Chem. Phys. **11**, 373 (1975); *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *V. Taglieber* und *H. A. Staab*, ebenda **14**, 183 (1976); *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *R. G. H. Kirrstetter* und *H. A. Staab*, Z. Naturforsch., Teil A **31**, 1189 (1976); *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser* und *M. W. Haenel*, Chem. Phys. **29**, 181 (1978); *G. Melzer*, *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *J. P. Colpa* und *M. W. Haenel*, ebenda **39**, 229 (1979); *W. Goldacker*, *K. H. Hausser*, *D. Schweitzer* und *H. A. Staab*, J. Lumin. **18/19**, 415 (1979).
- 24) *D. Schweitzer*, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1980. In einer vorläufigen Mitteilung [*D. Schweitzer*, *J. P. Colpa*, *K. H. Hausser*, *M. W. Haenel* und *H. A. Staab*, J. Lumin. **12/13**, 363 (1976)] wurden Emissionsspektrum und die Nullfeld-Aufspaltungsparameter des Triplettzustandes von **2** beschrieben.
- 25) Ausführliche Mitteilung zusammen mit Professor Dr. *K. H. Hausser* und Priv.-Doz. Dr. *D. Schweitzer*, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, in Vorbereitung.
- 26) *B. Kovač*, *M. Allan*, *E. Heilbronner*, *J. P. Maier*, *R. Gleiter*, *M. W. Haenel*, *P. M. Keehn* und *J. A. Reiss*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **19**, 167 (1980). Die He(I $\alpha$ )Photoelektronenspektren von **1**, **2**, [2.2]Metacyclophan, [3.3]Paracyclophan, *syn*- und *anti*-[2.2](1,4)Naphthalinophan<sup>4a,c</sup>), chiralem und achiralem [2.2](1,5)Naphthalinophan<sup>3b</sup>), [2.2](2,6)Naphthalinophan<sup>3a</sup>), [2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-dien<sup>3a</sup>) wurden von Professor Dr. *R. Gleiter*, Univ. Heidelberg, an von uns bereitgestellten Proben vermessen. Da die Gruppe von Professor Dr. *E. Heilbronner*, Univ. Basel, zu gleicher Zeit ebenfalls *syn*- und *anti*-[2.2](1,4)Naph-

thalinophan<sup>4a</sup>) sowie [2.2](2,7)Naphthalinophan<sup>28</sup>), [2.2](2,7)Naphthalinophan-1,11-dien<sup>28</sup>), [2.2](2,6)Azulenophan<sup>29</sup>) und einige [2.2]Cyclophane mit Heterocyclen untersuchte, wurden zunächst nur die Spektren und Daten gemeinsam in der oben zitierten Datenbank veröffentlicht. In einer ausführlichen Mitteilung, die uns erst durch ihr Erscheinen bekannt wurde, interpretieren *Kovač, Allan* und *Heilbronner*<sup>27</sup>) die PE-Spektren von **1**, **2**, der 1,4-, 1,5- und 2,6-verbrückten [2.2]Naphthalinophane und des [3.3]Paracyclophans.

<sup>27</sup>) *B. Kovač, M. Allan* und *E. Heilbronner*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 430 (1981).

<sup>28</sup>) *J. R. Davy* und *J. A. Reiss*, *Aust. J. Chem.* **29**, 163 (1976); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 806.

<sup>29</sup>) *R. Luhowy* und *P. M. Keehn*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3797 (1976); *N. Kato, H. Matsunaga, S. Oeda, Y. Fukazawa* und *S. Itô*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2419.

<sup>30</sup>) *W. Ried* und *H. Bodem*, *Chem. Ber.* **91**, 1981 (1958); *A. Funke* und *C. O. Engeler*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 340.

<sup>31</sup>) *Henkel und Cie. GmbH*, *Brit. Pat.* 807 720 (21. Jan. 1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 412 g (1960)].

<sup>32</sup>) *F. Vögtle*, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346.

[315/81]