

Transannulare Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, 26¹⁾

Modelle für Excimere: Achirales und chirales [2.2](2,6)Naphthalinophan¹⁾

Norman E. Blank und Matthias W. Haenel*

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

Eingegangen am 16. Juli 1982

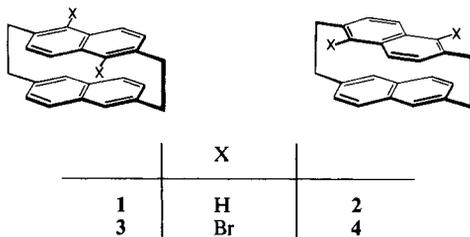
Transannular Interactions in [m.n]Phanes, 26¹⁾

Models for Excimers:

Achiral and Chiral [2.2](2,6)Naphthalinophane¹⁾

The achiral [2.2](2,6)naphthalenophane diastereomer **1** which was not obtained previously, was synthesized by using dibromo-substitution to force the formation of **3** besides **4** in the vacuum pyrolysis of the disulfone **12**. Debromination of **3/4** via halogen-metal-exchange followed by hydrolysis gave a mixture of **1/2** from which **1** could be isolated and characterized.

Als Modellverbindungen zur Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung in Excimeren dienen [2.2]- und [3.3]Phane, in denen zwei Aromaten sandwich-artig übereinander durch starre Kohlenstoffgerüste in unterschiedlichen Geometrien fixiert sind²⁾. Von den beiden diastereomeren [2.2](2,6)Naphthalinophanen **1** und **2** mit spiegelsymmetrischer bzw. gekreuzter Anordnung der beiden Naphthalin-Einheiten war bisher nur das chirale Isomere **2** bekannt: Ausgehend von dem 2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan (**9**) erhielten *Staab* und *Haenel*³⁾ ausschließlich **2** bei a) der Vakuumpyrolyse des entsprechenden Disulfons **10**, b) der Ringverengung durch S-analoge Stevens-Umlagerung von **9** und c) der Photolyse von **9** in Triethylphosphit⁴⁾; ebenso beobachteten *Givens* und *Wylie*⁵⁾ nur die Bildung von **2** bei d) der photolytischen Schwefeldioxid-Extrusion aus dem Disulfon **10**.



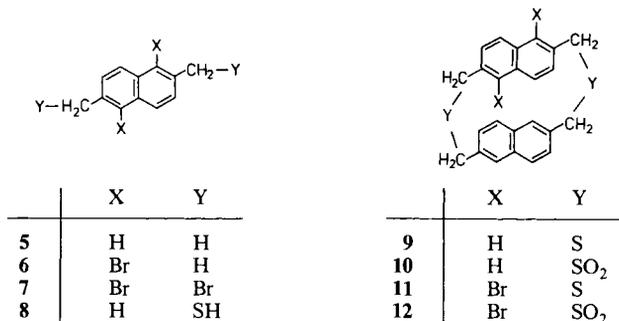
Nach bekannten mechanistischen Vorstellungen werden alle vier Ringverengungsreaktionen durch die homolytische Spaltung einer C–S-Bindung ausgelöst und führen unter C–C-Verknüpfung diradikalischer Zwischenstufen mit benzylicischen Radikalzentren zunächst zur Thia-[3.2]phan-Stufe, aus der in einer entsprechenden zweiten Reaktionsfolge das ringverengte [2.2]-

Phan entsteht^{6,7)}. Die Lebensdauer der diradikalischen Zwischenstufen ermöglicht offensichtlich die Rotation eines Aryl-Restes und damit die C – C-Verknüpfung zum jeweils sterisch günstigeren [3.2]- bzw. [2.2]Phan. Dies erklärt die ausschließliche Bildung des chiralen Isomeren **2**, in dem die Naphthalin-Kohlenstoffatome und die Brücken-Wasserstoffatome im Gegensatz zu **1** „auf Lücke“ stehen³⁾.

Um in den Ringverengungsreaktionen die Bildung des achiralen [2.2](2,6)Naphthalinophan-Diastereomeren (**1**) zu erzwingen, benützten wir ein Konzept, das von *Staab* und *Rebafka*⁸⁾ bei der Synthese der beiden intramolekularen Chinhydronen der [2.2]Paracyclophan-Reihe erfolgreich angewandt wurde: Zwei sterisch anspruchsvolle, später wieder entfernbare Substituenten wie z. B. Bromatome in 1,5 Position einer Naphthalin-Einheit, sollten im Isomeren **4** mit gekreuzter Anordnung der beiden Aromaten zu einer stärkeren sterischen Beanspruchung mit der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit führen als im Isomeren **3** mit „ekliptischer“ Anordnung der Aromaten; dadurch sollte die Bildung von **3** bei den Ringverengungsreaktionen begünstigt werden.

Synthese

1,5-Dibrom-2,6-dimethylnaphthalin (**6**), das durch Bromierung von 2,6-Dimethylnaphthalin (**5**) erhältlich ist⁹⁾, wurde durch Photo-Bromierung in siedendem 1,2-Dichlorethan in 1,5-Dibrom-2,6-bis(brommethyl)naphthalin (**7**, 64%) übergeführt. Cyclisierung von **7** mit 2,6-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (**8**)³⁾ durch gleichzeitiges Zutropfen äquimolarer Lösungen in Dioxan zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90proz. Ethanol ergab 5,9-Dibrom-2,13-dithia[3.3](2,6)-naphthalinophan (**11**, 21%). Das komplexe ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃) mit 10 aromatischen und 8 aliphatischen Protonen (siehe Versuchsteil) deutet auf das Vorliegen eines 3/4 entsprechenden Isomerengemisches hin; da für den weiteren Verlauf der Synthese die Isomerenverteilung von **11** keine Bedeutung hat⁸⁾, wurde auf eine Klärung dieses Punktes verzichtet. Aus **11** wurde durch Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig das Disulfon **12** (94%) erhalten, das bei der Vakuumpyrolyse (550°C, 0.1 Torr)⁶⁾ mit 16% Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren 4,8-Dibrom[2.2](2,6)naphthalinophane 3/4 (laut GC-Analyse etwa 1:3) ergab. Da sich das 3/4-Gemisch durch Chromatographie präparativ nicht trennen ließ und durch Umkri-



stallisieren nur angereicherte Fraktionen zu erhalten waren, wurde 3/4 durch Halogen-Metall-Austausch (*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran) und anschließende Hydrolyse in die Kohlenwasserstoffe **1/2** (40% Ausbeute) übergeführt. Mit Hilfe präparativer HPLC (siehe Versuchsteil) ließen sich reine Fraktionen farbloser Kristalle von **1** (Schmp. 355–356°C) und **2** (Schmp. 368–369°C) erhalten.

Da die ausschließliche Bildung des chiralen Isomeren **2** bei den verschiedenen Ringverengungsreaktionen der Dithia[3.3]phan-Vorstufen **9** bzw. **10** auf die größere thermodynamische Stabilität von **2** gegenüber **1** zurückgeführt wurde (siehe oben) und andererseits [2.2]Phane sich thermisch

durch Aufbrechen einer Ethano-Brücke über benzyliche Diradikale isomerisieren lassen¹⁰⁾, sollte **1** thermisch zu **2** isomerisiert werden: Analyse der wiedererkalteten Schmelze nach der Schmelzpunktbestimmung von **1** durch HPLC (300 × 3.8 mm, Lichrosorb Si 60/5 μ , *n*-Heptan/Methylenchlorid 20:1) und GC zeigte weitgehende Isomerisierung (ca. 60%) zum chiralen Isomeren **2**.

Spektroskopische Eigenschaften

Wie bei den schon früher beschriebenen diastereomeren [2.2]- und [3.3]Naphthalinophanen¹¹⁾ lassen sich die Strukturen **1** und **2** an Hand der ¹H-NMR-Spektren (80 MHz, CDCl₃, Tab.) eindeutig zuordnen: Im Vergleich zu 2,6-Dimethylnaphthalin (**5**) erscheint das ABX-System für 4,8-H, 3,7-H und 1,5-H der 2,6-disubstituierten Naphthalin-Einheit von **1** um 0.66, 0.72 bzw. 0.73 ppm bei höherer Feldstärke. Die nahezu gleichmäßige Verschiebung entspricht der achiralen Struktur **1**, da in der spiegelsymmetrischen („ekliptischen“) Anordnung alle Naphthalin-Protonen einem ähnlichen Anisotropie-Effekt der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit ausgesetzt sind. Demgegenüber absorbieren in **2** H^A (4,8-H) und H^B (3,7-H) um 0.13 bzw. 0.34 ppm bei niedrigerer, H^X (1,5-H) um 0.37 ppm bei höherer Feldstärke als in **1**. Dies entspricht der chiralen Struktur **2** mit der gekreuzten Anordnung der Naphthalin-Einheiten, in der sich H^X mehr unter bzw. über und H^A, H^B mehr seitlich der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit befinden. Auch die unterschiedlichen Signale für die Ethano-Brücken – Singulett bei $\delta = 3.07$ in **1**, ein weitgetrenntes AA'BB'-System mit den Zentren bei $\delta = 3.22$ und 2.68 in **2** – unterstützen die Zuordnung: Wie Modelle erkennen lassen, sind in **2** die beiden –CH₂–CH₂–-Brücken nicht senkrecht wie in **1**, sondern schräg zu den Naphthalin-Ebenen und gekreuzt zueinander angeordnet, wodurch sich von jeder Methylengruppe das eine Proton mehr in der Aromaten-Ebene, das andere mehr über dieser Ebene befindet. Die ¹H-NMR-spektroskopische Zuordnung konnte schon damals, als nur das chirale Isomere **2** vorlag, durch Anreicherung der optisch aktiven 2-Enantiomeren gesichert werden³⁾.

Tab. Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von 2,6-Dimethylnaphthalin (**5**) und der [2.2](2,6)Naphthalinophane **1** und **2** (80 MHz, CDCl₃)

	1,5-H	3,7-H	4,8-H	J_{13}	J_{34}	Methyl/Methylen
5 ^{a)}	7.53	7.25	7.65	≈ 1.5	8.5	2.47 (s)
1	6.80	6.53	6.99	≈ 1.5	8.5	3.07 (s)
2	6.43	6.87	7.12	≈ 1.5	8.5	3.22; 2.68 (AA'BB')

^{a)} 60 MHz, CDCl₃, Lit.¹²⁾.

Die UV-Absorptionsspektren (in Cyclohexan, Abb.) von **1** [λ_{\max} (lg ϵ) = 220 (5.04), 250 (sh 3.75), 266 (3.74), 276 (3.90), 288 (4.00), 301 (3.17), 340 nm (sh 2.64)] und **2** [λ_{\max} (lg ϵ) = 219 (5.20), 240 (4.25), 253 (sh 3.97), 276 (3.68), 286 (sh 3.64), 301 (3.49), 322 (3.18), 336 nm (sh 2.78)³⁾] zeigen gegenüber 2,6-Dimethylnaphthalin **5** die für [m.n]Phane (m, n = 2,3) typischen langwelligen Verschiebungen unter gleichzeitigem Verwischen von Schwingungsstruktur. Hierbei verursacht die gegenseitige Orientierung der beiden Naphthalin-Einheiten in **1** und **2** deutlich unterschiedliche Effekte, wobei die UV-Absorption von **1** der des entsprechenden achiralen [3.3](2,6)Naphthalinophans^{11b)} bis auf kleine unterschiedliche Bandenlagen weitgehend entspricht und noch große Ähnlichkeiten mit den UV-Absorptionsspektren von achiralem [2.2](1,5)-Naphthalinophan^{11a)}, sowie den *syn*-Isomeren von [2.2](1,4)Naphthalinophan^{13a)} und [3.3](1,4)-Naphthalinophan^{13b)} aufweist.

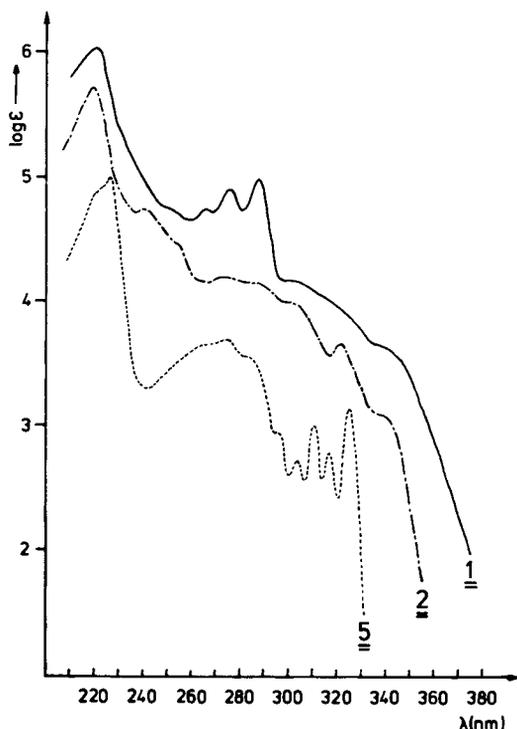


Abb. UV-Absorption in Cyclohexan von **1**, **2** und 2,6-Dimethylnaphthalin (**5**). Die Spektren von **2** und **1** sind um 0,5 bzw. 1 Ordinaten-Einheit verschoben

Allen diesen Verbindungen ist, obwohl sie zum Teil an verschiedenen Naphthalin-Substitutionsstellen verbrückt sind, die nahezu „ekliptische“ Anordnung des Naphthalin-sandwich-Paares gemeinsam. Die Frage nach der relativen Abstufung der elektronischen Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Orientierung läßt sich allein an Hand der UV-Absorption nicht beantworten. Über Untersuchungen der Emissionsspektren bei tiefen Temperaturen und die Bestimmung der Nullfeld-Aufspaltungsparameter des angeregten Triplettzustandes durch ODMR-Messungen, wonach die größere elektronische Wechselwirkung im angeregten Singulett- und Triplettzustand **1** zukommt, wird an anderer Stelle berichtet¹⁴⁾.

Wir danken Herrn *A. Deege* und Herrn Dr. *G. Schomburg* (HPLC, GC), Herrn Dr. *R. Benn* (¹H-NMR), Herrn Dr. *D. Henneberg* (MS), und Herrn Dr. *K. Seevogel* (IR), MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, Herrn *W. Riemer* (UV), MPI für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: FT-Spektrometer Nicolet 7000, Perkin-Elmer-Spektrometer 521, KBr-Preßlinge. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (TMS interner Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – UV-Spektren: Brückel-Spektrometer MIT 20. – HPLC: Pumpe Spectra-Physics 740, UV-Detektor LC 55 Perkin-Elmer, Frak-

tionsssammler Gilson, automatische Probenaufgabe (Eigenbau). – GC: Gaschromatograph Dani 3800, Kapillarsäulen.

1,5-Dibrom-2,6-bis(brommethyl)naphthalin (7): Zu einer siedenden Lösung von 12.6 g (0.04 mol) 1,5-Dibrom-2,6-dimethylnaphthalin (**6**)⁹ in 300 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan wurden bei gleichzeitiger Belichtung mit einer 300-W-Tageslichtlampe unter Rühren 12.8 g (0.08 mol) Brom langsam getropft. Abfiltrieren des ausgefallenen Produkts und Umkristallisieren aus 1,2-Dichlorethan ergaben 12.0 g (64%) farblose Kristalle vom Schmp. 250–251 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]Aceton): δ = 8.41, 7.89 (AB mit J_{AB} = 8.5 Hz; 4H), 5.00 (s; 4H). – IR (KBr): 725, 705, 695 (Ar–Br), 575 und 550 cm⁻¹ (CH₂–Br).

C₁₂H₈Br₄ (471.9) Ber. C 30.55 H 1.71 Br 67.75
Gef. C 30.79 H 1.67 Br 68.20 Molmasse 468 (M⁺ für ⁷⁹Br, MS)

5,9-Dibrom-2,13-dithia[3.3](2,6)naphthalinophan (11): Äquimolare Lösungen von 4.72 g (10 mmol) **7** und 2.20 g (10 mmol) 2,6-Bis(mercaptopomethyl)naphthalin (**8**)³ in je 500 ml Dioxan wurden in einer Verdünnungsapparatur nach *Vögtle*¹⁵ innerhalb von 8 h gleichzeitig zu einer siedenden Lösung von 4.5 g (0.08 mol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an Silicagel mit Cyclohexan/Toluol (5:1 bis 1:1) chromatographiert. Umkristallisieren aus Toluol ergab 1.11 g (21%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 279–281 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.83–7.20 (m; 10H), 4.76–3.64 (m; 8H).

C₂₄H₁₈Br₂S₂ (530.3) Ber. C 54.35 H 3.42 Br 30.13 S 12.09
Gef. C 54.63 H 3.32 Br 29.96 S 12.28 Molmasse 528 (M⁺ für ⁷⁹Br, MS)

5,9-Dibrom-2,13-dithia[3.3](2,6)naphthalinophan-S,S,S',S'-tetraoxid (12): Zu einer gerührten Suspension von 300 mg (0.57 mmol) **11** in 160 ml Eisessig wurden während 3 d 30 ml 30proz. Wasserstoffperoxid in kleinen Portionen gegeben. Absaugen, Waschen mit Wasser, Ethanol und Ether ergaben 318 mg (94%) farbloses amorphes Pulver vom Zers.-P. ≈ 343 °C. – IR (KBr): 1140 und 1310 cm⁻¹ (–SO₂–). – Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

4,8-Dibrom[2.2](2,6)naphthalinophane (3/4): In einer Pyrolyseapparatur mit zwei Heizzonen⁶ wurden 500 mg (0.84 mmol) **12** bei 0.1 Torr verdampft, indem die Temperatur der Verdampfungszone innerhalb von ca. 30 min von 300 auf 400 °C gesteigert wurde; hinter der auf 550 °C geheizten Pyrolysezone schied sich auf einem Kühlfinger gelbliches Pyrolysat ab. Chromatographie an Aluminiumoxid mit Toluol und Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140 °C) ergaben 43 mg (11%) farbloses Kristallpulver (Zers.-P. ≈ 313 °C), das laut GC-Analyse (50 m Carbowax 20M, 250–280 °C, 1 bar H₂) aus zwei Isomeren im Verhältnis von etwa 1:3 bestand. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.70–6.45 (m; 10H), 3.62–2.36 (m; 8H). – IR (KBr): 680 cm⁻¹ (Ar–Br).

C₂₄H₁₈Br₂ (466.2) Ber. C 61.83 H 3.89
Gef. C 62.00 H 3.59 Molmasse 464 (M⁺ für ⁷⁹Br, MS)

[2.2](2,6)Naphthalinophane (1/2): Eine Lösung von 250 mg (0.54 mmol) **3/4** in 60 ml absol. Tetrahydrofuran wurde mit 4 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.85 m, 7.4 mmol) 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchloridlösung, Extraktion mit Methylchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 67 mg (40%) farbloses Kristallpulver (Schmp. 359–360 °C), laut GC-Analyse (50 m Kapillarsäule OV 1, 70–200 °C, 0.5 bar H₂) eine 1/2-Mischung von etwa 1:3. Durch präparative HPLC (Knauer-Fertigsäule 200 × 9.6 mm, Si60/7 μ, Cyclohexan) und Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Octan ließen sich reine Fraktionen von **1** (Schmp. 355–356 °C, unter Umlagerung, siehe oben) und **2** (Schmp. 368–369 °C, Lit.³) 368–369 °C) erhalten.

Achirales [2.2](2,6)*Naphthalinophan* (1): MS (70 eV): $m/e = 308$ (50%, M^+), 154 (100), 153 (10), 152 (10). – IR (KBr): 3040, 3010, 2940, 2920, 2890, 2850, 1620, 1595, 1495, 1470, 1435, 1345, 1215, 1155, 1125, 950, 910 (s), 890, 805 (s), 760, 690, 660, 575, 555, 475 cm^{-1} (s). Insgesamt zeigt **1** weniger IR-Absorptionen als **2** [zum Vergleich: 3040, 3020, 2940, 2920, 2890, 2850, 1625, 1595, 1495, 1470, 1435, 1345, 1265, 1210, 1175, 1150, 1130, 1125, 995, 955, 930 (s), 895, 860 (s), 845, 815 (s), 800, 790, 760, 680, 655, 575, 560, 480 cm^{-1} (s)].

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ Ber. 308.1565 Gef. 308.1564 (MS)

- ¹⁾ 25. Mittel.: M. W. Haenel, Chem. Ber. **115**, 1425 (1982).
- ²⁾ Vgl. Lit.¹⁾ und dort zitierte Arbeiten.
- ³⁾ M. W. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber. **106**, 2203 (1973); s. a. Tetrahedron Lett. **1970**, 3585.
- ⁴⁾ 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. Bockelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 406] von **9** ergab mit 60% Ausbeute **2**: H. A. Staab und M. W. Haenel, unveröffentlicht.
- ⁵⁾ R. S. Givens und P. L. Wylie, Tetrahedron Lett. **1978**, 1212; R. S. Givens, R. J. Olsen und P. L. Wylie, J. Org. Chem. **44**, 1608 (1979).
- ⁶⁾ H. A. Staab und M. W. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973).
- ⁷⁾ Argumente für einen zweistufigen Radikalmechanismus der SO_2 - und S-Eliminierung finden sich in Lit.^{1,3-6)} und ⁸⁾. Zum Mechanismus der Stevens-Umlagerung vgl. U. Schöllkopf, J. Schossig und G. Ostermann, Liebigs Ann. Chem. **737**, 158 (1970); H. Iwamura, M. Iwamura, T. Nishida, M. Yoshida und J. Nakayama, Tetrahedron Lett. **1971**, 63; J. E. Baldwin, W. F. Erickson, R. E. Hackler und R. M. Scott, J. Chem. Soc. D **1970**, 576; s. a. M. W. Haenel und A. Flatow, Chem. Ber. **112**, 249 (1979).
- ⁸⁾ H. A. Staab und W. Rebařka, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977); s. a. W. Rebařka und H. A. Staab, Angew. Chem. **85**, 831 (1973); **86**, 234 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 776 (1973); **13**, 203 (1974).
- ⁹⁾ V. Veselý und F. Štursa, Collect. Czech. Chem. Commun. **4**, 21 (1932).
- ¹⁰⁾ H. J. Reich und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3517 (1969); J. M. McBride, P. M. Keehn und H. H. Wasserman, Tetrahedron Lett. **1969**, 4147.
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. W. Haenel, Chem. Ber. **111**, 1789 (1978). – ^{11b)} N. E. Blank und M. W. Haenel, Chem. Ber. **114**, 1520 (1981).
- ¹²⁾ D. C. Garbutt, K. G. R. Pachler und J. R. Parrish, J. Chem. Soc. **1965**, 2324.
- ¹³⁾ ^{13a)} H. H. Wasserman und P. M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2374 (1969). – ^{13b)} T. Kawabata, 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).
- ¹⁴⁾ D. Schweitzer, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1980; ausführliche Veröffentlichung mit Professor Dr. K. H. Hausser und Priv.-Doz. Dr. D. Schweitzer, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, in Vorbereitung.
- ¹⁵⁾ F. Vögtle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346.

[222/82]