

# Das erste helicale Naphthalinophan – Synthese, Enantiomerentrennung, Circular dichroismus und Racemisierungsbarriere

Stephanie Billen und Fritz Vögtle\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 5300 Bonn 1

Eingegangen am 14. Dezember 1988

**Key Words:** 1-Oxa[2.2](2,7)naphthalenophane / Helical molecules / Ring strain / Circular dichroism / Thiaphanes

Erstmalige Darstellung und Eigenschaften der chiralen Titelverbindung (**2**; 1-Oxa[2.2](2,7)naphthalinophan) werden beschrieben. Deren Enantiomere wurden durch HPLC an Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate getrennt bzw. angereichert. Circular dichroismus und Racemisierungskinetik von **2** wurden ermittelt. Außerdem wurde die Energiebarriere für die Ringinversion des intermediären Thia[3.2]phans **9** bestimmt. Spektroskopische und chiroptische Eigenschaften von **2** werden anhand des Metacyclophan **1a** und des [2.1]Naphthalinophans **3** erörtert.

## The First Helical Naphthalenophane – Synthesis, Separation of Enantiomers, Circular Dichroism, and Barrier of Racemisation

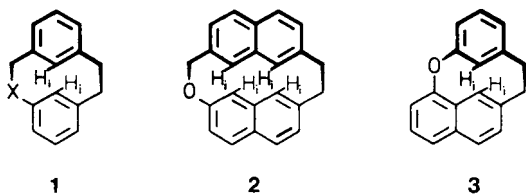
Preparation and properties of the title compound (**2**; 1-Oxa[2.2](2,7)naphthalenophane) are described. The enantiomers of **2** were separated or enriched by HPLC on cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate. Circular dichroism and kinetics of racemisation were elucidated. The energy barrier of ring inversion for the intermediate thia[3.2]phane **9** was determined. Spectroscopic and chiroptical properties are compared to the metacyclophane **1a** and the [2.1]naphthalenophane **3**.

Das vor kurzem von uns synthetisierte erste Oxa[2.2]-phan **1a**<sup>1)</sup> weist mit  $\delta = 3.86$  die höchste chemische Verschiebung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für ein intraanulares Wasserstoffatom ( $H_i$  in Formel **1**) auf, die bisher bei Metacyclophanen beobachtet wurde. Das Interesse an diesen niedermolekularen, starr helical verklammerten Strukturen basiert auf ihrer – verglichen mit den Helicenen – einfachen Synthese. Dadurch werden eine ganze Reihe von geometrisch übersichtlichen Strukturen, die durch systematische Variation einzelner Bausteine und Chromophore auseinander hervorgehen, schnell und in vertretbaren Ausbeuten zugänglich. Eine Studie des Einflusses des jeweils veränderten Bausteins auf Helicität und Chiroptik sowie gewisse Voraussagen von Struktur/Chiroptik-Beziehungen scheinen möglich.

Naphthalin-Pyren sowie Benzol-Pyridin-Thiophen) unter Beibehaltung der Heteroatome in der Brücke. Damit wäre bei identischer chiraler Störung der Einfluß auf einen anderen inhärent achiralen Chromophor zu untersuchen. Der Übergang vom 10gliedrigen (vgl. **1**) zum 14gliedrigen Ringsystem (vgl. **2**) geht mit einer Erhöhung der Anzahl intraanularer H-Atome von zwei auf vier einher. Erkenntnisse über den Ausgang des Wechselspiels zwischen innermolekularer Kollision von  $H_i$ -Atomen und günstigeren Möglichkeiten zum Ausweichen beim größeren Aromaten-Baustein sind zu erwarten.

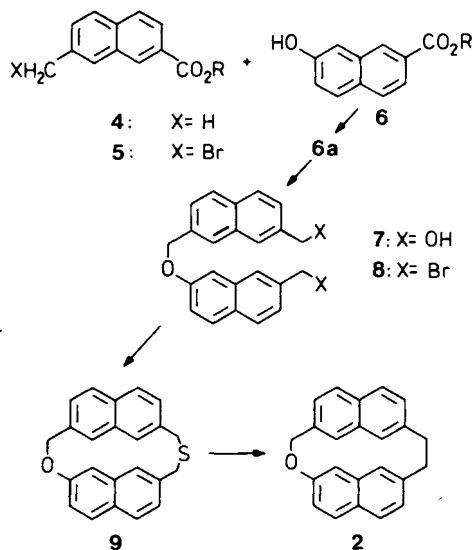
### 1. Synthese

Ausgehend von 7-Hydroxy-2-naphthoesäure-ethylester (**6**) und 7-(Brommethyl)-2-naphthoesäure-ethylester (**5**) ge-



**1a:** X=O  
**1b:** X= S, SO, SO<sub>2</sub>  
**1c:** X= NpTs

In der Reihe der Monohetera[2.2]metacyclophane<sup>1)</sup> sollten durch Variation der Heteroatome in der Brücke die Auswirkung geringer Bindungslängendifferenzen (C–N = 150.9 pm, C–O ≈ 140 pm, C–S = 172.9 pm) auf die Konformation bzw. helicale Verdrillung des Gerüsts sowie die chiroptischen Eigenschaften analysiert werden. Eine logische Erweiterung dieses Konzepts führt nun zwangsläufig zu einer Variation der Aromaten-Einheiten (Benzol–



langt man über die Reaktionssequenzen Reduktion, Bromierung, Cyclisierung (Stufen 7–9) und photochemische Desulfurisierung mit  $P(OEt)_3$  zum Naphthalinophan 2.

Bei der Cyclisierung der Bis(brommethyl)-Verbindung 8 unter Verdünnungsbedingungen<sup>3)</sup> und Cäsiumassistentz<sup>4)</sup> ist die Wahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Bei Einsatz der „Standard-Bedingungen“ Ethanol/Benzol (1:1) wird lediglich eine Ausbeute von 2.5% erzielt, während die Cyclisierung in Acetonitril eine Ausbeutesteigerung auf 78% brachte. Das dipolar aprotische Lösungsmittel scheint bei den gespannten Cyclophanen die Bildung des Ring-systems positiv zu beeinflussen. Dies konnte inzwischen auch für andere Hetera-substituierte Cyclophane gezeigt werden<sup>5)</sup>.

## 2. Enantiomerentrennung

Die Racematspaltung des Oxaphans 2 gelang durch HPLC an Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat<sup>6)</sup> mit Hexan/2-Propanol (100:1) als Eluent:  $[\alpha]_{365}^{RT} = -102.4$  ( $CHCl_3$ ) {vgl. Phan (-)-1a mit  $[\alpha]_{365}^{RT} = -110$  (Mesitylen), [2.1]Phan 3 mit  $[\alpha]_{365}^{RT} = -59.1$  ( $CHCl_3$ )<sup>7)</sup>}.

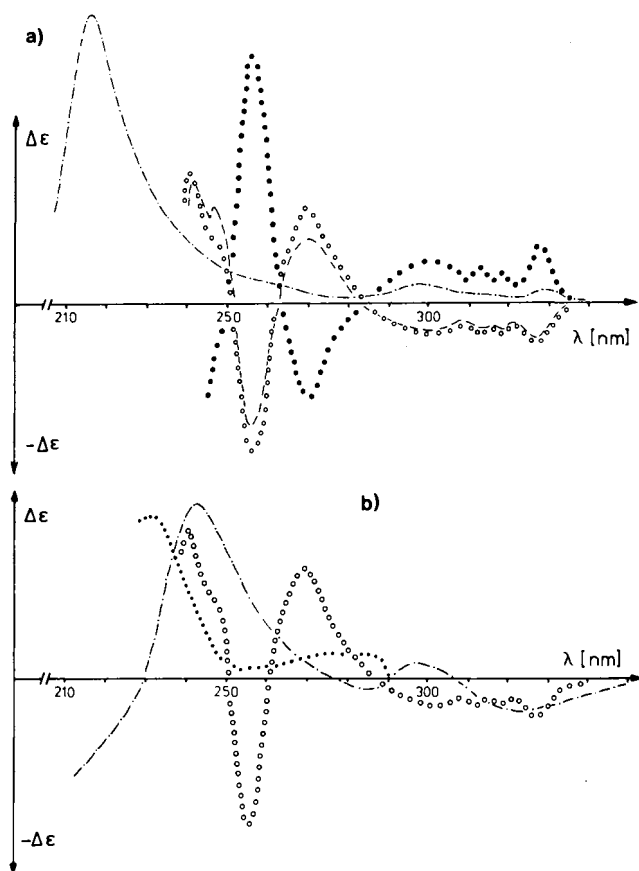


Abb. 1. a) CD-Kurven der Enantiomere (+)-2 in *n*-Hexan (●●●), (-)-2 in *n*-Hexan (○○○) und Methanol (---) sowie UV-Kurven von 2 in *n*-Hexan (●●●) und (○○○) b) CD-Kurven der (-)-Enantiomere von 1a in Methanol (●●●), 2 in *n*-Hexan (○○○) und 3 in Ethanol (---) zum Vergleich

In Abb. 1 sind die CD-Kurven von 1a, 2 und 3 wiedergegeben. Auffällig erscheint das Cyclophan 1a, dessen Cotton-Effekte lediglich im positiven Bereich von  $\lambda = 220-295$

nm zu beobachten sind. Der erste der insgesamt drei Cotton-Effekte bei  $\lambda = 234$  nm ist zugleich der intensivste. Das entsprechende Oxa[2.2]naphthalinophan 2 zeigt im Bereich  $\lambda = 220-285$  nm drei annähernd gleich starke Cotton-Effekte alternierender Vorzeichen; oberhalb  $\lambda = 290$  bis 345 nm finden sich nur noch vier weitere, jedoch schwache, im negativen Kurvenbereich. Mit  $\lambda = 242$  nm erfährt der erste und zugleich intensivste Cotton-Effekt im Naphthalinophan eine geringe bathochrome Verschiebung. Im [2.1]-Phan 3, das im Bereich von  $\lambda = 220-300$  nm vier Cotton-Effekte wechselnden Vorzeichens zeigt, weist der intensivste Cotton-Effekt eine Bandenverbreiterung und geringe Verschiebung nach  $\lambda = 245$  nm auf. Mit den Oxaphanen 1a und 2 sind die beiden ersten Vertreter einer arenologen Hetera[2.2]phan-Reihe zugänglich. Aussagen über die Auswirkung der Variation eines Chromophors auf den CD sind derzeit nur beschreibend möglich.

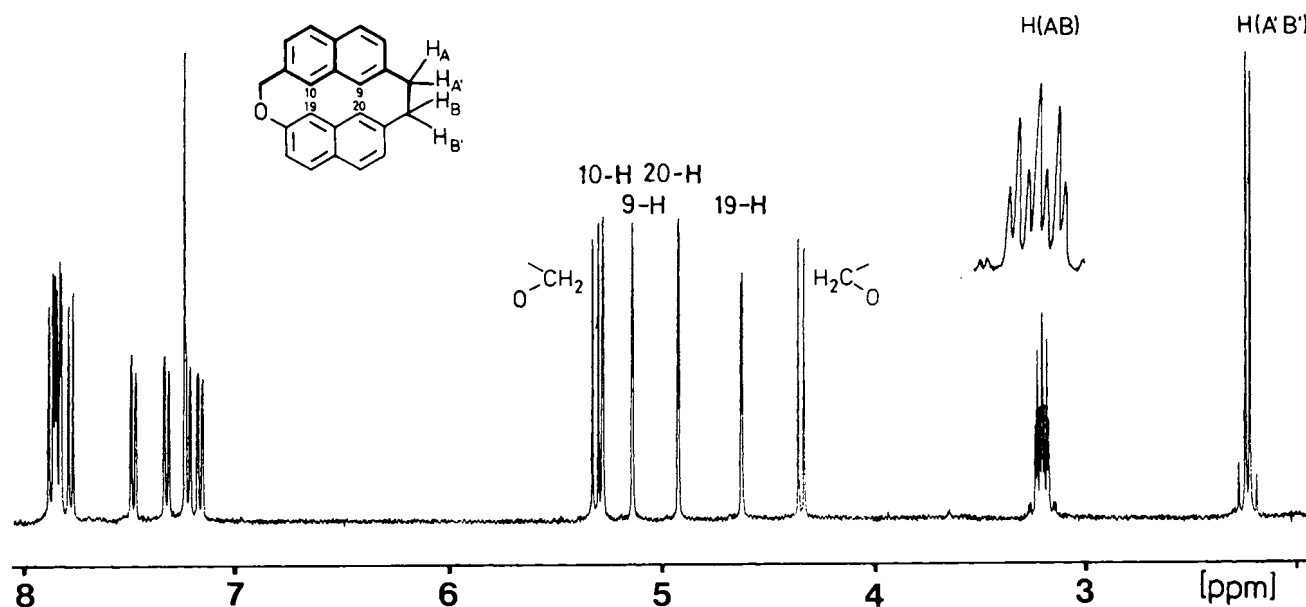
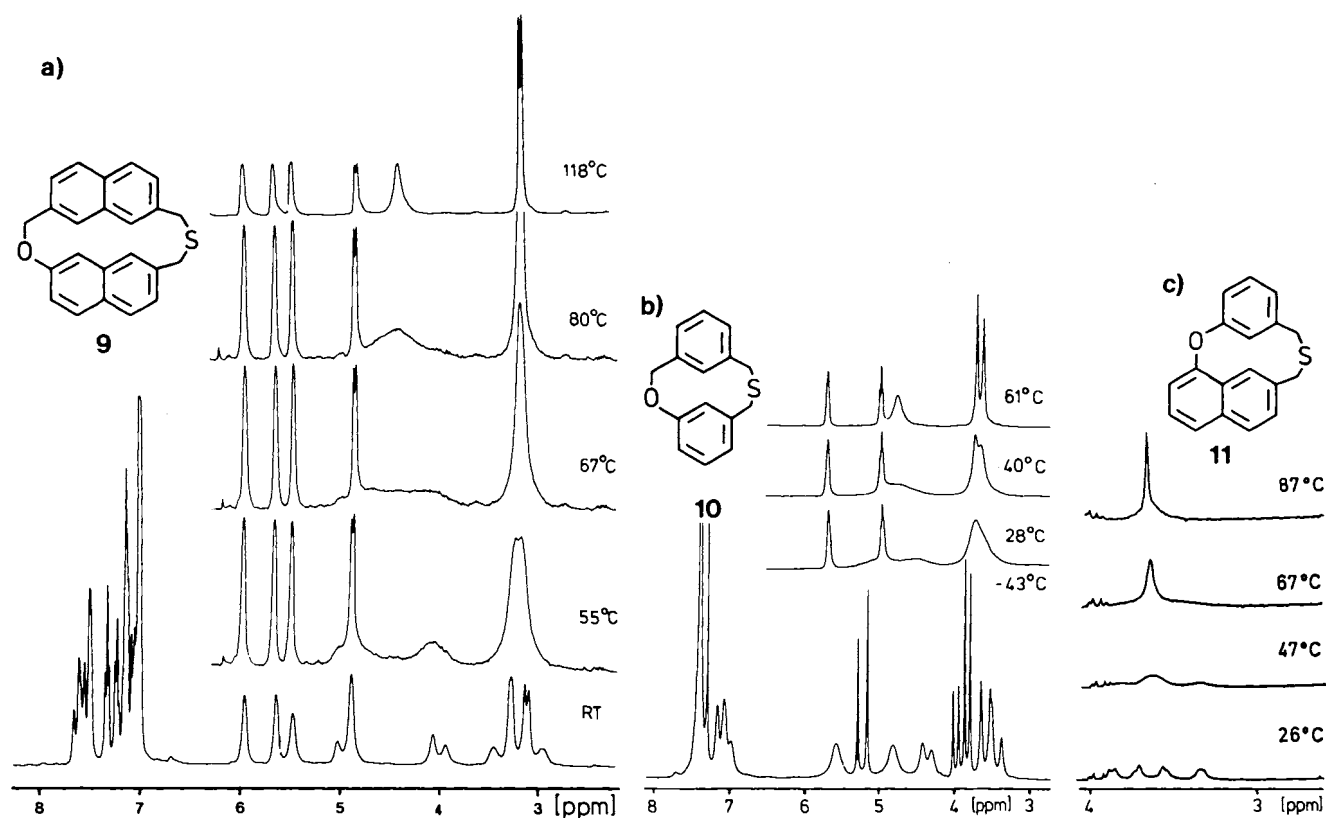
## 3. Racemisierung und Interkonversion

Die Racemisierungs- bzw. Interkonversionsbarriere von (+)-2 wurde nach der Drehwert-Methode bestimmt. Erhitzen der Proben und anschließende Polarimetrie bei einer Wellenlänge von 365 nm ergab eine freie Aktivierungsenthalpie der Racemisierung (Interkonversion) zu  $\Delta G_{\text{Rac}}^{\ddagger} = 137$  kJ/mol ( $\Delta G_{\text{Int}}^{\ddagger} = 140$  kJ/mol).

Die Barriere liegt damit bei 2 bemerkenswerterweise geringfügig höher als beim 10gliedrigen Oxaphan 1a ( $\Delta G_{\text{Rac}}^{\ddagger} = 132$  kJ/mol)<sup>1)</sup>. Wegen der hohen Spannung in dem extrem eng verklammerten [2.1]Phan 3<sup>7)</sup> findet man hier bis 200°C stabile Isomere, die erst nach 30 min Erhitzen auf 250°C infolge transanularer Ringschlußreaktionen zu optisch inaktiven Substanzen umlagern. Die höhere Barriere von 2 gegenüber 1a ist größtenteils den vier intraanularen Protonen zuzuschreiben. Die durch die in den 14gliedrigen Ring hineinragenden Wasserstoffatome aufgebaute Spannung kann von dem größeren Naphthalinring nicht überkompensiert werden.

## 4. Statische und dynamische Kernresonanz

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2 befindet sich in guter Übereinstimmung mit der in der [2.2]Metacyclophan-Reihe charakteristischen Hochfeldverschiebung der Signale der intraanularen Protonen ( $H_i$ ) bei Vorliegen der fixierten, stufenförmigen *anti*-Konformation. Die Durchführung einer C-H(direkt)- sowie long-range-Korrelation von 2 bei 400 MHz ermöglicht die Zuordnung der Protonensignale. Für die intraanularen Protonen ergeben sich die Verschiebungen zu 20-H = 4.91, 19-H = 4.61, 10-H = 5.27 und 9-H = 5.13 ppm (vgl. Abb. 2). Eine ähnlich hohe Verschiebung wie im [2.2]Phan 1a ( $\delta = 4.46$  und 3.86) war wegen des größeren Ringsystems nicht zu erwarten ([2.1]Phan 3:  $\delta = 4.66$  und 4.75). Die Protonen der Ethanobrücke zeigen zwei AA'BB'-Systeme, die durch je zwei chemische Verschiebungen  $H_A$  bzw.  $H_{A'}$  und  $H_B$  bzw.  $H_{B'}$  sowie vier Kopplungskonstanten charakterisiert sind.  $H_A$  und  $H_B$  bilden Doppel-doublets mit den Kopplungskonstanten  $^1J_{AA'} = 13$ ,  $^3J_{AB'} = 8.5$  Hz sowie  $^1J_{BB'} = 12$  und  $^3J_{BA} = 8.5$  Hz. Aufgrund der

Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)Abb. 3. Temperaturabhängige Protonenresonanzen (90 MHz): a) von **9** ( $[\text{D}_8]$ Toluol, Koaleszenztemperatur  $70^\circ\text{C}$ ); b) von **10** ( $\text{CDCl}_3$ , Koaleszenztemperatur  $30^\circ\text{C}$ ); c) von **11** ( $\text{CDCl}_3$ , Koaleszenztemperatur  $20^\circ\text{C}$ )

geringen Verschiebungsunterschiede von 3.2 ppm für  $\text{H}_\text{A}$  und 3.19 ppm für  $\text{H}_\text{B}$  erscheinen sie als „Septett“. Die Protonen  $\text{H}_{\text{A}'}$  und  $\text{H}_{\text{B}'}$  erscheinen als Dublett bei  $\delta_{\text{A}'} = 2.2$ ,  $^1J_{\text{AA}'} = 13$  Hz und  $\delta_{\text{B}'} = 2.25$ ,  $^1J_{\text{BB}'} = 12$  Hz. Infolge der konformativen Fixierung spaltet das Signal der dem Hetero-

atom benachbarten Methylengruppe in ein AB-System auf ( $\delta_{\text{A}} = 4.33$ ,  $\delta_{\text{B}} = 5.30$ ,  $^2J = 11$  Hz).

Die geringere Spannung der [3.2]-verklammerten Phase **9**, **10** und **11** ermöglicht deren konformative Beweglichkeit: Alle drei Verbindungen zeigen temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -

NMR-Spektren. Die Ringinversionsbarriere der [3.2]Phane wurde über die Koaleszenz der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta G^\ddagger = 19.1 \cdot T_c [9.97 + \lg(T_c / \sqrt{\Delta v^2 + 6J_{AB}^2})] \text{ J/mol}$$

bestimmt. Für das 2-Thia[3.2]metacyclophan beträgt die Energiebarriere 55 kJ/mol<sup>8)</sup>. Das Naphthalinophan **9** weist mit 98 kJ/mol eine gegenüber dem Benzo-Analogen **10** um 10 kJ/mol erhöhte Inversionsbarriere<sup>1)</sup> auf. Auch hier scheint der Einfluß der vier intraanularen Protonen durch die Deformierbarkeit der beiden Naphthalinringe nicht überkompensiert zu werden.

Wir danken Herrn Prof. Y. Okamoto sehr für die wiederholte Zurverfügungstellung von Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat sowie Herrn Dr. B. Steffan, Frau Dr. I. Casser und Herrn C. Schmidt für  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

[7-(Ethoxycarbonyl)-2-naphthyl]-{[7-(ethoxycarbonyl)-2-naphthyl]methyl}-ether (**6a**): Zu 540 mg (2.50 mmol) **6**<sup>9)</sup> und 170 mg (2.50 mmol) Natriumethanolat in 30 ml DMSO tropft man innerhalb von 15 min eine Lösung von 730 mg (2.50 mmol) **5**<sup>9)</sup> in 10 ml DMSO. Die Temperatur darf 35°C nicht überschreiten. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 14 h bei Raumtemp., gießt auf Wasser, säuert die Reaktionsmischung an und ethert den Diester aus. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.  $R_f = 0.22$  [ $\text{SiO}_2$ , Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan 1:1]. Ausb. 810 mg (74%), Schmp. 105–106°C. – MS (DE 90°C):  $m/z$  (%) = 428.1630 (8.9,  $M^+$ , ber. 428.1623). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.36$  (t, 3H), 1.37 (t, 3H), 4.36 (q, 2H), 4.39 (q, 2H), 5.44 (s, 2H), 7.46 (dd, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 7.73–8.08 (8 arom. H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.32 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 14.1$ , 60.7, 60.8, 69.2, 108.7, 121.3, 122.6, 125.0, 127.6, 127.8, 128.0, 128.2, 128.3, 128.5, 129.1, 129.3, 130.3, 130.6, 131.9, 133.4, 134.6, 135.4, 156.8, 165.7, 165.9. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 750 \text{ cm}^{-1}$ , 830, 850, 1282 (Aryl-C–H), 1238 (C–O), 1610, 1640 (C=C), 1730 (C=O), 2960 (C–H), 3020 (C–H Aromat).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_5$  Ber. C 75.742 H 5.650 Gef. C 75.942 H 5.850

[7-(Hydroxymethyl)-2-naphthyl]-{[7-(hydroxymethyl)-2-naphthyl]methyl}-ether (**7**): Zu einer Suspension von 1.5 g  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ml absol. Diethylether werden 2.0 g (4.67 mol) des Diesters **6a** in 50 ml absol. THF getropft. Dann wird 1/2 h bei Raumtemp. gerührt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß  $\text{LiAlH}_4$  wird mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  (ca. 1 ml) und anschließend mit 15proz. NaOH-Lösung hydrolysiert. Es wird noch einmal zum Sieden erhitzt, vom ausgefallenen Hydroxid abfiltriert und der Rückstand im Soxhlet-Extraktor mit THF 24 h extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird abgedampft.  $R_f = 0.55$  [ $\text{SiO}_2$ , Ethanol/Petrolether (40–60°C) 1:5], Ausb. 1.2 g (75%), Schmp. 213°C (Ethanol). – MS (DE 180°C):  $m/z$  (%) = 344.1412 (14.29,  $M^+$ , ber. 344.1407). –  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 4.68$  (s, 2H), 4.71 (s, 2H), 5.43 (s, 2H), 7.20–8.06 (12 arom. H). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 720 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ); 815, 850, 905, 920 (C–H Aromat); 1050 (C–O); 1190, 1210, 1230, 1260, (C–O); 1400 (OH); 1470 (C–H); 1520, 1615, 1640 (C=C); 2860–2910, 2945–3000 (C–H); 3100 (C–H Aromat); 3310 (OH).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$  Ber. C 80.273 H 5.858 Gef. C 80.664 H 5.986

[7-(Brommethyl)-2-naphthyl]-{[7-(brommethyl)-2-naphthyl]methyl}-ether (**8**): 1.23 g (3.5 mmol) Dialkohol **7** werden bei 80°C (Badtemp.) in 60 ml Benzol gelöst. Man läßt auf 50°C abkühlen, gibt einen Tropfen Pyridin zu und tropft über einen Zeitraum von 45 min 2.9 g (10.7 mmol)  $\text{PBr}_3$  zu. Danach wird noch 2 h bei 50°C gerührt, die Reaktionslösung i. Vak. eingengt, der verbleibende Feststoff in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und die Lösung zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert aus  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether (40:60) um.  $R_f = 0.81$  [ $\text{SiO}_2$ , Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan 1:1], Ausb. 1.15 g (70%), Schmp. 162°C. – MS (DE 180°C):  $m/z$  (%) = 467.9706 (5.42,  $M^+$ , ber. 467.9719). –  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.53$  (s, 2H), 4.66 (s, 2H), 5.35 (s, 2H), 7.01–7.92 (12 arom. H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.9$  ( $\text{H}_2\text{CBr}$ ), 34.1 ( $\text{H}_2\text{CBr}$ ), 70.1 ( $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ ), 107.5 (CH), 119.7 (CH), 124.8 (CH), 125.9 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (C), 129.4 (CH), 132.8 (C), 133.1 (C), 134.4 (C), 135.0 (C), 135.6 (C), 135.7 (C), 157.2 (C). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 625 \text{ cm}^{-1}$ , 665 (Alkyl-Br), 725 ( $\text{H}_2\text{C}$ ); 845, 855, 905, 920 (C–H Aromat); 1010, 1180, 1210, 1230, 1260 (C–O); 1380, 1390, 1470 (C–H); 1520, 1615, 1640 (C=C); 2960, 2900 (C–H); 3090 (C–H Aromat).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$  Ber. C 58.499 H 3.842 Gef. C 58.359 H 3.834

12-Oxa-2-thia[3.2](2,7)naphthalinophan (**9**): In einer 2C-VP-Apparatur<sup>10)</sup> werden zu 540 mg (1.6 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in 1 l siedendem Acetonitril aus zwei Präzisionstropftrichtern gleichzeitig innerhalb von 9 h die Lösungen A [700 mg (1.48 mmol) des Dibromids **8** in 250 ml Toluol] und B [355 mg (1.48 mmol)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 250 ml Ethanol] getropft. Nach 3 h unter Rückfluß wird i. Vak. vollständig eingengt, der Rückstand mit 150 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, heiß abfiltriert und das eingedampfte Filtrat an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) als Eluent chromatographiert.  $R_f = 0.31$  [Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan (1:1)], Ausb. 400 mg (79%), Schmp. 152–154°C. – MS (DE 180°C):  $m/z$  (%) = 342.1085 (51.91,  $M^+$ , ber. 342.1073). –  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.68$  (dd,  $^2J = 13$ ,  $^4J = 6$  Hz, 2H), 4.0 (dd,  $^2J = 13$ ,  $^4J = 6$  Hz, 2H), 4.48 (d,  $^2J = 11$  Hz, 1H), 4.98 (bs, 1H), 5.33 (d,  $^2J = 11$  Hz, 1H), 5.76 (bs, 1H), 5.9 (bs, 1H), 6.23 (bs, 1H), 7.18 (dd,  $^3J = 9$ ,  $^4J = 2$  Hz, 1H), 7.35 (dd,  $^3J = 9$ ,  $^4J = 2$  Hz, 1H), 7.47 (dd,  $^3J = 9$ ,  $^4J = 2$  Hz, 1H), 7.48 (dd,  $^3J = 9$ ,  $^4J = 2$  Hz, 1H), 7.7–7.9 (4 arom. H). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.67$  (m, 2H), 4.0 (t, 2H), 4.46 (d, 1H), 4.96 (bs, 1H), 5.35 (d, 1H), 5.70 (bs, 1H), 5.91 (bs, 1H), 6.19 (bs, 1H), 7.19 (dd, 1H), 7.37 (dd, 1H), 7.49 (dd, 1H), 7.5 (dd, 1H), 7.72–7.9 (d, 4 arom. H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.32 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 36.8$  (2  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 78.9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 123.3 (CH), 125.1 (CH), 126.2 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (2 CH), 128.5 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (C), 131.7 (C), 132.7 (C), 132.9 (C), 133.7 (C), 133.8 (CH), 134.9 (2 C), 152.9 (C). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 480 \text{ cm}^{-1}$ , 710, 860, 890, 920, 930 (C–H); 1130, 1150, 1175 (C–S); 1260 (C–O); 1355, 1370, 1420, 1465 (C–H); 1510, 1525, 1610, 1635 (C=C); 2900, 2960 (C–H); 3020, 3090 (C–H Aromat).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{OS}$  Ber. C 80.667 H 5.298 Gef. C 80.14 H 5.42

Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messung (90 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8/\text{TMS}_{\text{int}}$ )

$T = 293 \text{ K}$  (Raumtemp.):  $\delta = 3.26$  (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.57 (d,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.13 (d,  $^2J = 10.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.92 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 5.1 (d,  $^2J = 10.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.48 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 5.62 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 5.9 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 6.89–7.5 (8H, Naphthyl-H).

$T = 299.3 \text{ K}$  (26.3°C):  $\delta = 3.27$  (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.58 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.13 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.94 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 5.01 (d, 1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.48 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 5.64 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 5.92 (s, 1H,  $\text{H}_i$ ), 6.89–7.5 (8H, Naphthyl-H).

## Das erste helicale Naphthalinophan

$T = 341.1 \text{ K (} 41.1^\circ\text{C)}$ :  $\delta = 3.45$  (d, 2H, CH<sub>2</sub>S), 4.16 (s, breit, 3H, CH<sub>2</sub>), 4.95 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 4.99 (s, breit, 1H, CH<sub>2</sub>O), 5.48 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.64 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.93 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.89–7.5 (8H, Naphthyl-H).

$T = 327.5 \text{ K (} 54.5^\circ\text{C)}$ :  $\delta = 3.43$  (d, 2H, CH<sub>2</sub>S), 4.22 (s, breit, 3H, CH<sub>2</sub>), 4.93 (d, 1H, H<sub>i</sub>), 4.94 (s, breit, 1H, CH<sub>2</sub>O), 5.50 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.65 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.95 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.89–7.5 (8H, Naphthyl-H).

$T = 340 \text{ K (} 67^\circ\text{C)}$ :  $\delta = 3.46$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>S), 4.54 (sehr breiter Berg, 4H, CH<sub>2</sub>S und CH<sub>2</sub>O), 4.94 (d, 1H, H<sub>i</sub>), 5.50 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.66 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.94 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.89–7.5 (8H, Naphthyl-H).

$T = 353 \text{ K (} 80^\circ\text{C)}$ :  $\delta = 3.45$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>S), 4.58 (Berg, 4H, CH<sub>2</sub>S und CH<sub>2</sub>O), 4.95 (d, 1H, H<sub>i</sub>), 5.63 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.69 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.96 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.89–7.5 (8H, Naphthyl-H).

$T = 391 \text{ K (} 118^\circ\text{C)}$ :  $\delta = 3.73$  (d, 2H, CH<sub>2</sub>S), 4.95 (s, breit, 4H, CH<sub>2</sub>S und CH<sub>2</sub>O), 4.96 (d, 1H, H<sub>i</sub>), 5.55 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 5.73 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.0 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.89–7.5 (8H, Naphthyl-H).

Inversionsbarriere, bestimmt am AB-System der Phenoxymethyl-Gruppe:  $^2J = 10.8 \text{ Hz}$ ,  $\Delta\nu = 78.3 \text{ Hz}$ ,  $T_c = 343 \text{ K (} 70^\circ\text{C)}$ ,  $\Delta G_{\text{inv}}^* = 99.3 \text{ kJ/mol}$ .

*1-Oxa[2.2](2,7)naphthalinophan (2)*: Triethylphosphit wird unter Argon über Natrium frisch destilliert. In einem 25-ml-Quarz Kolben mit seitlichem Hahn werden 130 mg (0.3 mmol) des Thiaphans **9** vorgelegt. Der Kolben wird gut mit Argon gespült, mit einem Schutzgas-Ballon versehen, und 12 ml Triethylphosphit werden eingespritzt. Unter Rühren und im Ultraschallbad löst sich die Substanz teilweise auf. Mit einer Hg-Dampflampe und unter Argon wird 18 h bestrahlt (Abstand zum Kolben 5–6 cm). Danach wird das Triethylphosphit i. Ölpumpenvak. abdestilliert, der gelbe Rückstand in Chloroform aufgenommen und an einer Kieselgelsäule gereinigt.  $R_f = 0.43$  [SiO<sub>2</sub>, Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan 1:1]. Nach Kristallisation aus Hexan erhält man 20 mg (16.9%) farblose Nadeln, Schmp. 206–208°C. — MS (DE 180°C):  $m/z$  (%) = 310.1359 (100, M<sup>+</sup>, ber. 310.1353). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 2.20$  (d, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 1H), 2.25 (d, <sup>2</sup>J = 12 Hz, 1H), 3.19 (dd, <sup>2</sup>J = 12, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H), 3.23 (dd, <sup>2</sup>J = 13, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H), 4.33 (d, <sup>2</sup>J = 11 Hz, 1H), 4.61 (19-H<sub>i</sub>, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 1H), 4.91 (20-H<sub>i</sub>, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 1H), 5.13 (9-H<sub>i</sub>, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 1H), 5.27 (10-H<sub>i</sub>, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 1H), 5.30 (d, <sup>2</sup>J = 11 Hz, 1H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 17-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 14-H), 7.32 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 7-H), 7.47 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 4-H), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 15-H), 7.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 16-H), 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 6-H), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 5-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 79.4$  (C-2), 130.2 (C-3), 127.3 (C-4), 128.0 (C-5), 132.7 (C-5a), 127.69 (C-6), 127.9 (C-7), 136.4 (C-8), 130.5 (C-9), 131.1 (C-9a), 133.5 (C-10), 38.4 (C-11/12), 38.5 (C-11/12), 136.1 (C-13), 126.2 (C-14), 127.62 (C-15), 130.1 (C-15a), 129.7 (C-16), 121.9 (C-17), 151.6

(C-18), 125.4 (C-19), 133.8 (C-19a), 130.3 (C-20). — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 215 (64800), 290 (6225), 330 (2980).

*Enantiomerentrennung des Oxaphans 2*: Die Trennung erfolgte mittels HPLC an Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat. Säulendimension 500 × 4.6 mm; Eluent-Hexan/2-Propanol (100:1); Durchflußgeschwindigkeit 0.5 ml/min; Arbeitsdruck 400 psi; Detektion polarimetrisch bei  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , UV bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .

(+)-**2**:  $[\alpha]_{365}^{\text{RT}} = 72$  ( $c = 0.79$ , *n*-Butanol); Retentionszeit 33.5 min. — CD (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 241 (–), 255 (+), 270 (–), 302 (+), 312 (+), 318 (+), 372 (+).

(–)-**2**:  $[\alpha]_{365}^{\text{RT}} = -102.4$  ( $c = 0.41$ , CHCl<sub>3</sub>); Retentionszeit 37.5 min. — CD (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 241 (+), 255 (–), 270 (+), 302 (–), 312 (–), 318 (–), 372 (–). — CD (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 241 (+), 246 (+), 255 (–), 270 (+), 302 (–), 312 (–), 318 (–), 372 (–).

## CAS-Registry-Nummern

(–)-**1a**: 115074-94-7 / **2**: 118797-88-9 / (+)-**2**: 118797-89-0 / (–)-**2**: 118797-90-3 / **3**: 118916-41-9 / **5**: 118797-83-4 / **6**: 84701-39-3 / **6a**: 118797-84-5 / **7**: 118797-85-6 / **8**: 118797-86-7 / **9**: 118797-87-8 / Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat: 103938-44-9

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> F. Vögtle, J. Struck, H. Puff, P. Woller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1248. — <sup>1b)</sup> F. Vögtle, K. J. Przybilla, A. Mannschreck, N. Pustet, P. Büllsbach, H. Reuter, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 823. — <sup>1c)</sup> K. J. Przybilla, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **100** (1988) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 976. — <sup>1d)</sup> K. J. Przybilla, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **122** (1989) 347. — <sup>1e)</sup> K. J. Przybilla, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1988.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215. — <sup>2b)</sup> H. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3053. — <sup>2c)</sup> V. Boekelheide, J. Reingold, M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396. — <sup>3b)</sup> L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> N. Sendhoff, W. Kießner, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2179. — <sup>4b)</sup> Übersicht: B. Klieser, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Darmstadt)* **1** (1984) 3. — <sup>4c)</sup> J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4481. — <sup>4d)</sup> K. Meurer, F. Luppertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4433.
- <sup>5)</sup> A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Synthesis*, **1988**, 1003.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> Y. Okamoto, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1986**, 1237. — <sup>6b)</sup> Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Chromatographie* **363** (1986) 173.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> K.-H. Duchêne, F. Vögtle, *Angew. Chemie* **97** (1985) 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 885. — <sup>7b)</sup> K.-H. Duchêne, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1985.
- <sup>8)</sup> T. Sato, M. Wakabayashi, K. Hata, M. Kainosho, *Tetrahedron* **27** (1971) 2737.
- <sup>9)</sup> S. Hegemann, *Diplomarbeit*, Univ. Bonn, 1986.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> Siehe Lit. <sup>3a)</sup>. — <sup>10b)</sup> Hersteller Normag, Otto Fritz GmbH; D-6238 Hofheim/Taunus.

[345/88]