

Naphthalenophane durch doppelte Photocyclodimerisierung von Distyrylnaphthalinen

Herbert Meier*, Ellen Praß, Rudolf Zertani und Heinz-Ludwig Eckes

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becherweg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 26. April 1989

Key Words: Excimer formation / Cyclophanes / Photodimerization / Rotamer population

Bei der Belichtung von Distyrylnaphthalinen entstehen in regio-spezifischen Kopf-Kopf-Cycloadditionen Naphthalenophane. Je nach Stellung der Styryl-Gruppen beobachtet man vollkommen stereospezifische Prozesse ($1d \rightarrow 2$, $1g \rightarrow 3$, $1h \rightarrow 4$) und Dimerisierungen mit partiellen Stereoselektivitäten ($1b \rightarrow 5-8$, $1i \rightarrow 9$, 10). Maßgeblich sind die Rotamerenpopulation im Ausgangsprodukt **1** und die elektronischen und sterischen Effekte in den Excimeren. Prinzipiell sind Excimere mit paralleler Anordnung möglichst vieler π -Zentren bevorzugt – ein experimenteller Befund, der durch HMO-Rechnungen untermauert wird.

Vor einiger Zeit haben wir als neues Syntheseprinzip für die Herstellung von Cyclophanen photochemische Cyclodimerisierungen in Angriff genommen¹⁻³. Man belichtet dazu zwei- oder mehrfach funktionalisierte Aromaten, wobei die Funktionen für Photocycloadditionen geeignet sein müssen. Besonders bewährt haben sich dabei (*E*)-Styryl-¹⁻⁶ und (*E*)-Zimtsäure-Systeme^{5,7}. Bei letzteren muß die erste [$2\pi + 2\pi$]-Cyclodimerisierung im Festkörper durchgeführt werden. Die topochemische Kontrolle führt dann zu einer vollkommenen Regio- und Stereospezifität und entscheidet darüber hinaus, ob in Lösung oder im festen Zustand eine zweite, dann intramolekular ablaufende Photocycloaddition zu einem Cyclophan möglich ist⁵⁻⁷. Auch bei Lösungsphotolysen lassen sich häufig ausgeprägte Regio- und Stereoselektivitäten beobachten, was auf die Bildung von Singulett-Excimeren mit bevorzugter Geometrie zurückgeführt werden kann¹⁻⁵. Die „Bevorzugung“ scheint auf sterische Gegebenheiten und vor allem auf eine maximale π -Elektronenwechselwirkung in den Excimeren [S_0S_1] zurückzugehen; so entstehen z. B. aus 1,3-Distyrylbenzolen ausschließlich *syn*-Cyclophane^{5,8}. Zur genaueren Untersuchung dieser Selektivitäten haben wir nun die Distyrylnaphthaline herangezogen.

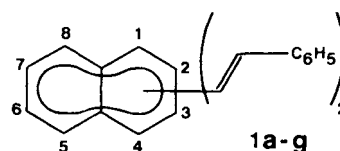
Distyrylnaphthaline (Bis[2-phenylethenyl]naphthaline)

Es gibt zehn stellungsisomere Distyrylnaphthaline, **1a–j** (Tab. 1). Für doppelte Photocyclodimerisierungen kommen jeweils nur die (*E,E*)-Konfigurationen in Frage. Ihre stereospezifische Herstellung gelingt in den meisten Fällen aus den entsprechenden Dimethylnaphthalinen durch basekatalysierte Kondensationsreaktionen mit *N*-Benzyldenylanilin¹⁰. Problematisch sind dabei lediglich die Fälle **1a** und **1g**.

Naphthalenophanes by Twofold Photocyclodimerization Reactions of Distyrylnaphthalenes

Regiospecific head-to-head cycloaddition reactions in the irradiation of distyrylnaphthalenes lead to naphthalenophanes. Depending on the position of the styryl groups completely stereospecific processes ($1d \rightarrow 2$, $1g \rightarrow 3$, $1h \rightarrow 4$) and dimerizations with partial stereoselectivities ($1b \rightarrow 5-8$, $1i \rightarrow 9$, 10) are observed. The population of the rotamers of **1** and the electronic and steric effects in the excimers are decisive factors. Principally, excimers with a parallel arrangement of as many π centres as possible are preferred – an experimental result, that is supported by HMO calculations.

Während wir 1,2-Distyrylnaphthalin (**1a**) mit dieser Methode bisher nicht erhalten konnten¹¹, ist das 1,8-Isomere **1g** – wenn auch in kleiner Ausbeute von 5% – damit zugänglich. In beiden Fällen scheint das weitgehende Versagen dieses Syntheseverfahrens an schnellen Folgereaktionen zu liegen, die unter den Bedingungen der Siegrist-Reaktion¹⁰ auftreten können. **1g** kann besser mit Hilfe einer Wittig-Reaktion gewonnen werden¹²⁻¹⁴.



Tab. 1. Konstitutionsisomere (*E,E*)-Distyrylnaphthaline **1a–j**

	$-(C_8H_7)_2C_{10}H_6$	Schmp. [°C]	Rotamerenzahl (maximal)	Lit.
a	1,2-	—	4	11)
b	1,3-	118	4	10)
c	1,4-	185	3	10)
d	1,5-	191	3	10)
e	1,6-	149	4	10)
f	1,7-	242	4	10)
g	1,8-	146	3	12–14)
h	2,3-	158	3	10)
i	2,6-	292	3	10)
j	2,7-	260	3	15)

Je nach Symmetrie existieren bei **1a–j** formal drei oder vier Konformere (Tab. 1), die allerdings ganz unterschiedlich populiert sein können. Die exakte räumliche Struktur re-

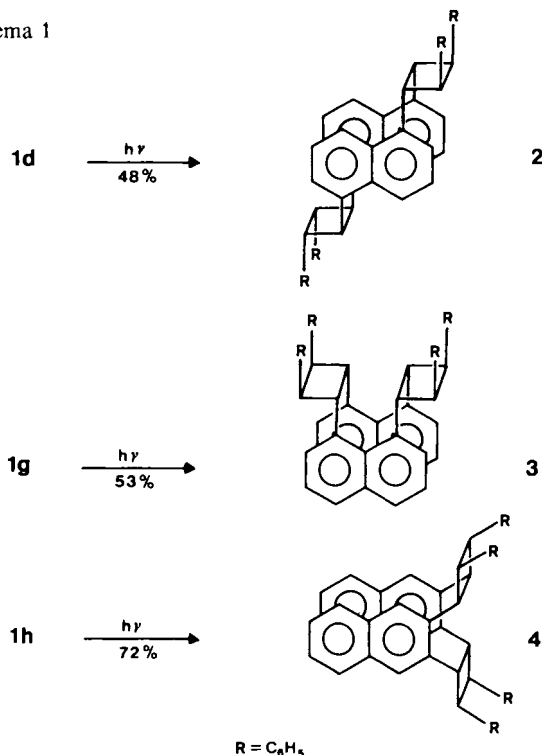
suliert dabei jeweils aus einem Kompromiß zwischen sterischer Energie und Mesomerieenergie und kann natürlich von der ebenen Anordnung abweichen.

Geht man bei der Excimerenbildung [S_0S_1] davon aus, daß S_0 und S_1 derselben Konformation angehören, und eine maximale Wechselwirkung aller π -Zentren bei paralleler Anordnung von S_0 und S_1 stattfindet, dann ist die Anzahl der möglichen Cyclophane bei der doppelten Photocyclodimerisierung gleich der Konformerenzahl in der Ausgangsverbindung. Läßt man diese Einschränkungen ganz oder teilweise fallen, dann kann die Stereoisomerenzahl bei der Cyclophan-Bildung aus **1** stark ansteigen. Umgekehrt besteht die Hoffnung, daß die sterischen Verhältnisse zu ausgeprägten Stereoselektivitäten bei der Photodimerisierung führen könnten. Für diese Überlegungen ist es dabei gleichgültig, daß die Photodimerisierung zu Cyclophanen ein Zwei-Photonen-Prozeß ist, also in zwei getrennten photochemischen Reaktionsschritten stattfindet¹⁶.

Cyclophan-Bildung

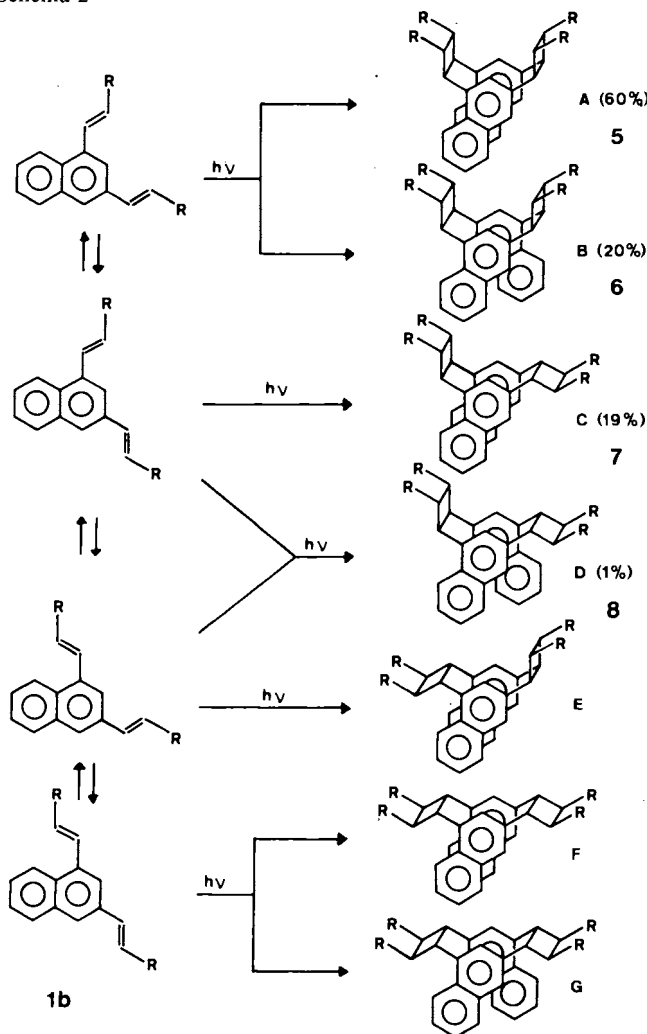
Als Beispiel für regio- und stereospezifische Photodimerisierungen können die Cyclophane **2**, **3** und **4** dienen (Schema 1). (*E,E*)-1,5-Distyrylnaphthalin (**1d**) bildet das Dimer **2**. Offensichtlich können sich die Vierringe aus sterischen Gründen nicht nach „innen“ orientieren. Das trifft erst recht für das bereits früher gefundene System **3**¹² zu, das aus (*E,E*)-1,8-Distyrylnaphthalin (**1g**) bei Belichtung in konzentrierter Lösung entsteht. Überraschenderweise haben wir auch bei (*E,E*)-2,3-Distyrylnaphthalin (**1b**) mit einer Ausbeute von 72% nur ein einziges Dimerisierungsprodukt gefunden. **2**, **3** und **4** besitzen alle beträchtliche sterische Energie. Eine „geometrische“ Cyclophan-Spannung ist allerdings nur bei dem [2.2](1,5)Naphthalenophan **2** gegeben.

Schema 1



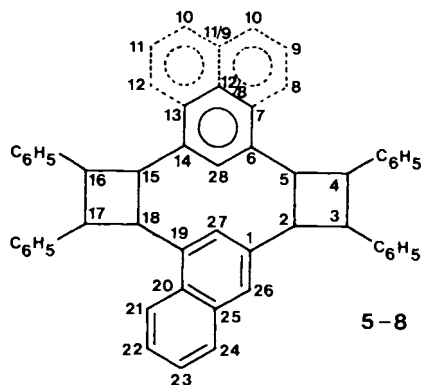
Als Gegenbeispiel mit uneinheitlichem Verlauf ist in Schema 2 die doppelte Photocyclodimerisierung von (*E,E*)-1,3-Distyrylbenzol (**1b**) formuliert. Die vier Konformeren könnten prinzipiell zu sieben Cyclophanen mit *syn*-angeordneten Naphthalin-Systemen führen (Strukturen A–G in Schema 2, wobei für die chiralen Systeme B, D und G zu der gezeichneten Konfiguration noch das Enantiomere hinzukommt). Tatsächlich gefunden werden vier Dimere **5**, **6**, **7** und **8**, die in dieser Reihenfolge den Strukturvorschlägen A, B, C und D entsprechen. Die Gesamtausbeute beträgt 42%, die Verteilung 60:20:19:1. HPLC-Trennung des Reaktionsgemisches liefert **5** und **6** in reiner Form, **7** fällt zusammen mit einer Spur von **8** an.

Schema 2



Zur Strukturzuordnung von **2**–**8** wurden zahlreiche Doppelresonanz-, INDOR- und NOE-Messungen in der ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die wichtigsten Informationen bezüglich der isomeren Strukturen **5**–**7** sind in Tab. 2–4 zusammengestellt.

Zur Veranschaulichung sei exemplarisch das Beispiel **7** ≡ C besprochen: Aus den Doppelresonanz-Messungen folgt, daß das Molekül eine Symmetrieebene besitzen muß. Einstrahlung auf das Dublett von 12-H/21-H ergibt einen po-



Tab. 2. Homonucleare Doppelresonanz- und NOE-Messungen (HD/NOE) zur Strukturzuordnung von **5** \equiv A; \int : Einstrahlung, +: positiver Effekt

¹ H-NMR (CDCl ₃)	27-H 28-H	12-H 21-H	7-H 26-H	15-H 18-H	3-H 4-H	16-H 17-H	2-H 5-H
δ (ppm)	7.75 s	7.74 d	7.00 s	5.56 AA'	5.03 AA'	4.94 BB'	4.55 BB'
HD	s s	d d	s s	\int AA'	AA' \int	s BB'	BB' s
NOE	+ +	+ \int	+ \int	\int +	\int +	\int +	\int +

Tab. 3. Homonucleare Doppelresonanz- und NOE-Messungen zur Strukturzuordnung von **6** \equiv B; \int : Einstrahlung, +: positiver Effekt

¹ H-NMR (CDCl ₃)	8-H 21-H	27-H 28-H	13-H 26-H	4-H 18-H	5-H 17-H	3-H 16-H	2-H 15-H
δ (ppm)	8.05 d	7.75 s	6.43 s	5.75 t	5.45 6	4.55 dd	4.20 dd
HD	d d d	s s s	s s s	\int d t	d \int d	dd d d	dd dd \int
NOE	\int	\int	\int	+ \int	+ +	+ +	+ \int

sitiven Kern-Overhauser-Effekt bei 15-H/18-H; damit lassen sich die beiden AA'BB'-Systeme eindeutig den beiden Vierringen zuordnen. Das NOE-Differenzspektrum, das bei der Einstrahlung in das Singulettsignal von 27-H/28-H gewonnen wird, zeigt eine starke Intensitätszunahme für 16-H/17-H und eine nur etwa halb so große für 2-H/5-H. Dadurch ist es möglich die sterische Anordnung der Vierringe festzulegen. Der Effekt bei einer „Sechsringanordnung“ ist stets erheblich größer als bei einer „Fünfringanordnung“^{4,5}.



Tab. 4. Homonucleare Doppelresonanz und NOE-Messungen zur Strukturzuordnung von **7** \equiv C; \int : Einstrahlung, +: positiver Effekt

¹ H-NMR (CDCl ₃)	12-H 21-H	27-H 28-H	7-H 26-H	15-H 18-H	2-H 5-H	16-H 17-H	3-H 4-H
δ (ppm)	7.73 d	7.21 s	7.19 s	5.52 AA'	4.85 AA'	4.80 BB'	4.65 BB'
HD	d d	s s	s s	\int AA'	\int AA'	s BB'	BB' s
NOE	\int +	\int +	\int +	+ \int	+ \int	+ \int	\int \int

Das gilt auch für die Kern-Overhauser-Effekte der *o*-Protonen in den Phenyl-Resten, wodurch die Zuordnung der dazu α - und β -ständigen Vierringprotonen kontrolliert werden kann. Aus dem Voranstehenden wird deutlich, daß von den Strukturen mit C_s-Symmetrie für **7** nur C in Frage kommt.

In der nicht-umkristallisierten HPLC-Fraktion von **7** erkennt man einen ganz geringen Anteil (19:1) eines Dimeren **8**, das acht ¹H- und acht ¹³C-NMR-Signale im Vierringbereich aufweist. Unter den möglichen Dimeren A–G besitzt nur D keinerlei Symmetrieelement, für **8** ist somit die Struktur D anzunehmen.

Insgesamt werden aus **1b** bei der Belichtung vier von sieben möglichen Cyclophan-Isomeren mit *syn*-ständigen Naphthalin-Systemen gebildet. Im Verhältnis 79:21 dominieren dabei die Strukturen **5** \equiv A und **7** \equiv C, die eine parallele Anordnung der Naphthalinringe besitzen. Bei **6** \equiv B und **8** \equiv D ist diese Wechselwirkung der π -Zentren infolge der „versetzten“ Naphthalin-Ringe geringer, aber es handelt sich immer noch um *syn*-[2.2](1,3)Naphthalenophane. Normalerweise sind *syn*-[2.2](1,3)Cyclophane thermodynamisch erheblich ungünstiger als die entsprechenden *anti*-Verbindungen^{9,17}. Das unsubstituierte *syn*-[2.2](1,3)Cyclophan konnte erst vor kurzem synthetisiert werden^{18,19}; es geht schon bei 0°C quantitativ in das *anti*-Isomere über: $E_a \approx 20$ kcal/mol¹⁹. Dieser Prozeß ist hier durch die Vierringe blockiert. Dennoch ist im Gegensatz zu den starren Systemen **2**, **3**, und **4** von vornherein nicht jede Moleküldynamik auszuschließen. Die Inversion des zentralen Zehnrings hätte die Diastereomeren-Gleichgewichte $A \rightleftharpoons F$, $B \rightleftharpoons G$ ²⁰, $C \rightleftharpoons E$ und das Enantiomeren-Gleichgewicht $D \rightleftharpoons D$ zur Folge. An keiner der Verbindungen **5–8** haben wir bisher eine solche Dynamik beobachtet. Offensichtlich liegen die Aktivierungsenergien dafür recht hoch (bei extremem Erhitzen auf ca. 300°C zerfallen die Dimeren **5–8** wieder zu **1b**).

Die entsprechenden *anti*-Isomeren könnten natürlich auch unmittelbar bei der Photodimerisierung entstehen. Ihr Nachweis sollte recht einfach sein, da dann die aromatischen Protonen 27-H und 28-H Resonanzen bei hohem Feld zeigen müßten: $5 \geq \delta \geq 4$ ¹⁹. In dem ¹H-NMR Spektrum der nach der Photolyse von **1b** isolierten Rohsubstanz fehlen solche Singulettsignale. Die gefundenen Resonanzen für 27/

28-H liegen vielmehr zwischen $\delta = 7.2$ und 7.8 , wobei mit zunehmender sterischer Hinderung – z.B. beim Vergleich $7 \equiv C$ und $5 \equiv A$ eine Tieffeldverschiebung charakteristisch ist^{4,5}.

Die doppelte Photocycloaddition von **1b** ist also streng regiospezifisch Kopf-Kopf; sie ist außerdem streng stereospezifisch bezüglich der Bildung von *syn*-Cyclophanen und sie besitzt eine gewisse Selektivität zu Gunsten der Systeme mit maximaler Wechselwirkung der Naphthalin-Ringe (79:21), im Hinblick auf die Stellung des Vierrings an der 1-Position des Naphthalins (99.5:0.5) und im Hinblick auf die Stellung des Vierrings an der 3-Position des Naphthalins (80.5:19.5).

Als weiteres Beispiel einer nicht einheitlichen Cyclophan-Bildung sei hier noch kurz die Photodimerisierung von 2,6-Distyrylnaphthalin (**1i**) besprochen. Die drei Rotameren von **1i** können prinzipiell zu drei Cyclophanen mit parallelen und zu zwei Cyclophanen mit versetzten Naphthalin-Systemen führen (A', C', D' bzw. B', E'). Eine Symmetriebetrachtung A' (C_{2h}), B' (C_2), C' (C_{2h}), D' (C_s), E' (C_1) zeigt, daß bei B' und E' außer den in Schema 3 gezeichneten Strukturen noch die Enantiomeren zu berücksichtigen sind. Experimentell erhält man ein auch durch HPLC bisher nicht trennbares Gemisch, in dem laut ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren zwei Cyclophane **9** und **10** enthalten sind (Rohausbeute 43%, Verteilung ca. 1:1). Der Vergleich mit **2–8** legt nahe,

daß es sich bei **9** um A' und bei **10** um D' handelt. Die Analytik wird in diesem Fall durch die Anwesenheit von Oligomeren erheblich erschwert²¹.

Regio- und Stereoselektivitäten

Die Cyclophan-Bildung durch Photodimerisierung von Styryl-substituierten Arenen verläuft in allen bisher untersuchten Fällen^{1–5}) streng regiospezifisch über Kopf-Kopf-Addukte, obwohl z.B. bei 1,3-Distyrylbenzol⁴) oder 1,3-Distyrylnaphthalin eine doppelte Kopf-Schwanz-Cycloaddition zu viel weniger gespannten [3.3]Cyclophanen führen würde. Hinzu kommt, daß aus den vielen stereochemischen Möglichkeiten immer nur wenige verwirklicht werden, oft sogar nur eine einzige. Wie schon mehrfach betont, ist ein ganz entscheidendes Argument dabei die Bildung von kurzlebigen Singulettexcimeren [S_0S_1]. Solche in einer flachen Potentialmulde angesiedelte Zweieraggregate können schnell wieder zerfallen oder zum Cycloaddukt kollabieren – eine gegenüber S_1 langwellig verschobene Eigenfluoreszenz ist dann wenig wahrscheinlich und wurde bei unseren umfangreichen Fluoreszenz-Untersuchungen^{22,23}) bisher auch nie beobachtet.

Wir sind nun der Frage nachgegangen, wie man die Stabilisierungsenergie der Excimerenbildung S_0S_1 mit einer parallelen Anordnung möglichst vieler π -Zentren von S_0 und S_1 in Zusammenhang bringen kann. Wegen der Größe der hier interessierenden Moleküle haben wir eine Rechnung auf HMO-Basis für die Ausdrücke

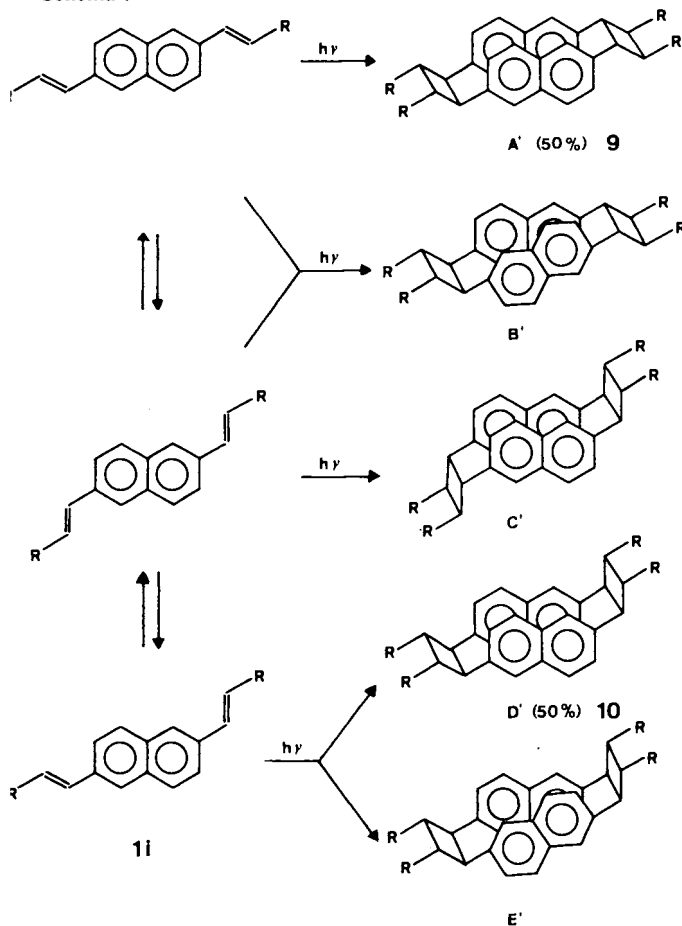
$$E_1 = \sum_{i,j} c_{1i} \cdot c_{2j} \cdot H_{ij} \quad \text{und} \quad E_2 = (\sum_{i,j} c_{1i} \cdot c_{2j} \cdot H_{ij})^2$$

durchgeführt. Die Produkte der Orbitalkoeffizienten $c_{1i} \cdot c_{2j}$ beziehen sich dabei auf die Wechselwirkung von π -Zentrum i im Molekül 1 mit π -Zentrum j im Molekül 2. Summiert wird über alle Paare i, j von sich überlagernden π -Zentren. Dabei sollte es in erster Näherung genügen, für die Excimeren die Wechselwirkungen HOMO – „HOMO“ und LUMO – „LUMO“ zu berücksichtigen²⁴). Bei Wechselwirkungen entarteter Orbitale handelt es sich um Störungen erster Ordnung, was durch den Term E_1 erfaßt wird; der Term E_2 bezieht sich auf Störungen zweiter Ordnung, die bei Aufhebung der Entartung zum Tragen kommen können²⁵). Da die Größe der energetischen Aufspaltung bei der Wechselwirkung von S_0 und S_1 nicht bekannt ist, sollen hier beide Fälle betrachtet werden. Mit wachsenden Stabilisierungsenergien E_1 bzw. E_2 , sollte die Dimerisierungstendenz über das entsprechende Excimer zunehmen.

In Abb. 1 sind diese Wechselwirkungen anhand der HMO-Koeffizienten der Grenzorbitale von (*E,E*)-1,3-Distyrylnaphthalin (**1b**) für eine bestimmte Anordnung im Excimeren veranschaulicht.

Aus den HMO-Koeffizienten in Abb. 1 ergeben sich die Werte $E_1 = 2.00$ und $E_2 = 4.00$. Tab. 5 zeigt, daß das bei weitem die günstigsten Stabilisierungsenergien sind. Bei den Cyclophanen mit *syn*-Anordnung wird dadurch erklärt, warum die eclipsed-Systeme gegenüber den „versetzten“ Systemen dominieren, also **5** \equiv A gegenüber **6** \equiv B und **7** \equiv C gegenüber **8** \equiv D (Schema 2). Auch in unsubstituierten

Schema 3



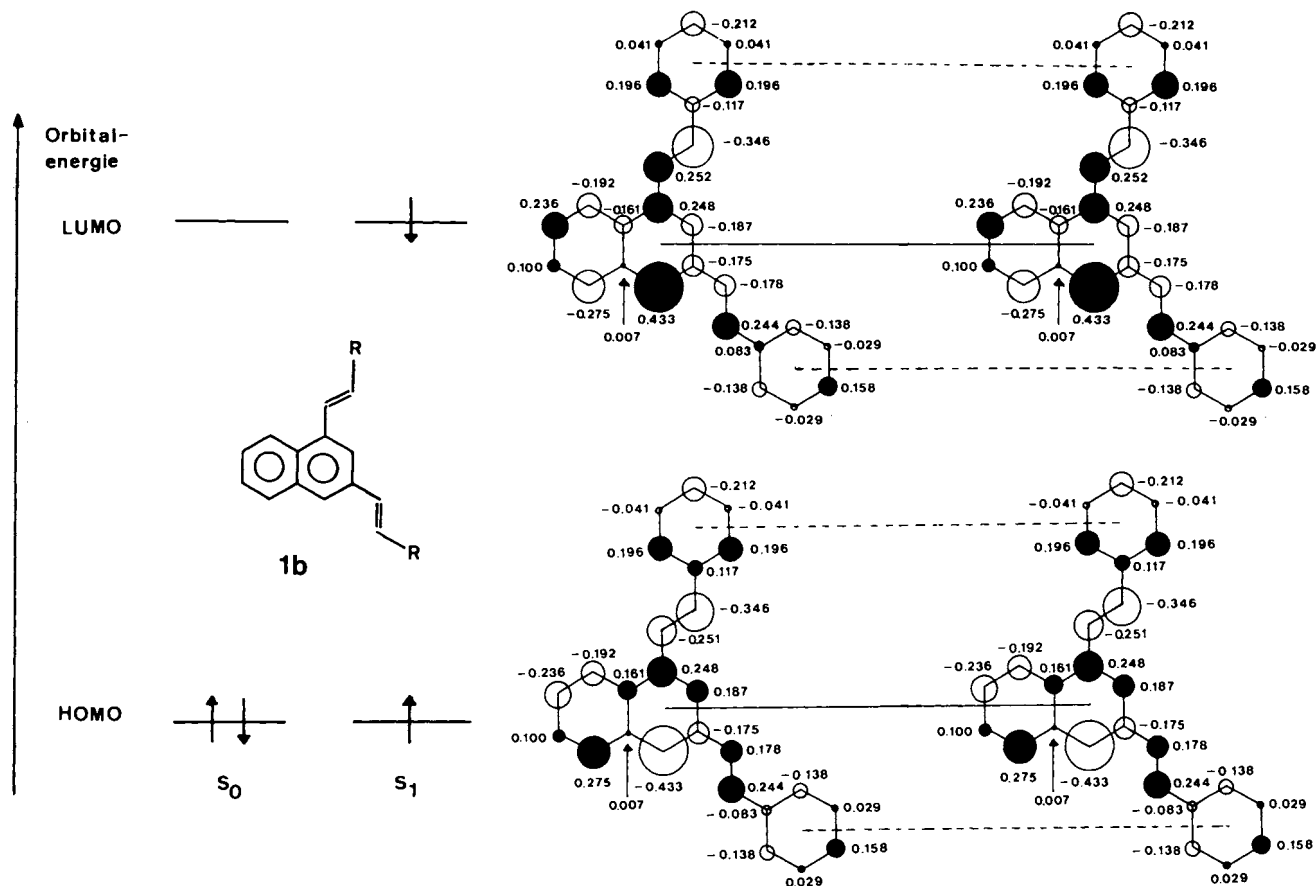


Abb. 1. Grenzorbitalwechselwirkungen bei der Excimerenbildung $[S_0S_1]$ von (E,E) -1,3-Distyrylnaphthalin (**1b**) für den Fall einer parallelen Anordnung sämtlicher π -Zentren (eclipsed-Anordnung) von S_0 und S_1

Tab. 5. Stabilisierungsenergien bei der Excimerenbildung von **1b** in den Reaktionskanälen zu **5** \equiv A und **6** \equiv B, den entsprechenden *anti*-konfigurierten [2.2]Naphthalenophanen (*anti*-5 und *anti*-6) und den [3.3]Naphthalenophanen

System	Naphthalin-Kerne	$\sum_{ij} c_{1i}c_{2j}$	olefin. Doppelb.	Phenyl-Reste	E_1/H_{ij}	E_2/H_{ij}^2
<i>syn</i> -5 \equiv A						
[2.2](1,3)(1,3)	1.038	0.548	0.416	2.00	4.00	
<i>syn</i> -6 \equiv B						
[2.2](1,3)(3,1)	0.232	0.517	0.196	0.95	0.89	
<i>anti</i> -5						
[2.2](1,3)(1,3)	—	0.548	—	0.55	0.30	
<i>anti</i> -6						
[2.2](1,3)(3,1)	—	0.517	—	0.52	0.27	
[3.3](1,3)(1,3)	—	0.0	—	0.0	0.0	
[3.3](1,3)(3,1)	—	0.0	—	0.0	0.0	

Naphthalenophane selbst ist die Wechselwirkung im eclipsed-Fall am größten²⁶⁾. E_1 und E_2 zeigen einen parallelen Gang; d.h. diese Ableitung gilt unabhängig von der Ordnung der Störung.

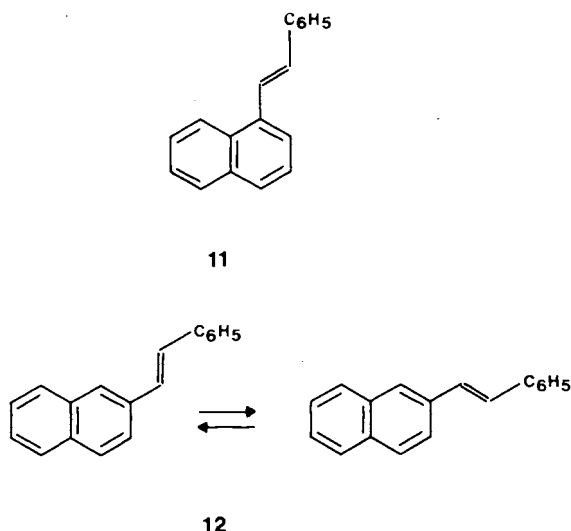
Noch erheblich ungünstiger ist die *anti*-Anordnung der Naphthalin-Gerüste, die zu *anti*-5 und *anti*-6 führen sollte

(Tab. 5). Hinzu kommt, daß für diese Systeme die olefinische Doppelbindung bei der Excimeren-Bildung stark aus der Molekülebene herausgedreht werden müßte. Für die wesentlich weniger gespannten [3.3]Cyclophane ergibt die Abschätzung der Stabilisierungsenergien eine vollständige Annullierung; das gilt sowohl für das [3.3](1,3)(1,3)Naphthalenophan wie für sein [3.3](1,3)(3,1)-Isomeres. Prinzipiell könnte man es auch mit „gemischten“ Systemen [2.3] zu tun haben, konkret mit [2.3](1,3)(1,3)-, [2.3](1,3)(3,1)- und [2.3](3,1)(3,1)Naphthalenophan. In diesen Fällen liegen die $E_{1,2}$ -Werte zwischen 0 und den entsprechenden Werten für die [2.2]-Systeme in Tab. 5.

Dieser einfachen Excimeren-Theorie²⁷⁾ läßt sich also entnehmen, daß die Kopf-Kopf-Cycloaddition zu [2.2]Cyclophanen wesentlich günstiger ist als die Kopf-Schwanz-Cycloaddition zu den [3.3]Isomeren. Außerdem ist eine vollständig parallele Anordnung in den eclipsed-*syn*-Formen vorteilhaft. Die versetzten *syn*-Anordnungen werden offensichtlich noch realisiert, während die *anti*-Anordnungen nicht relevant sind.

Unabhängig von der Regiospezifität (Kopf-Kopf), der „*syn*“-Stereospezifität und der „eclipsed“-Stereo-selektivität existieren für die Anordnung der Vierringe mehrere Möglichkeiten: A, C, E und F (Schema 2). Bestimmender Faktor dabei ist die sterische Energie. Das betrifft bereits die Rotamerenpopulation in **1b**. Am 1-Styrylnaphthalin (**11**)

konnte gezeigt werden, daß nur das Rotamere populiert ist, dessen Styryl-Rest nach „außen“ orientiert ist²⁸⁾, beim 2-Styrylnaphthalin (**12**) treten dagegen beide Rotameren auf^{29–32)}.



Übertragen auf **1b** bedeutet das, daß weitgehend oder sogar ausschließlich die beiden oberen Rotameren in Schema 2 populiert sein sollten. Bei der elektronischen Anregung $S_0 \rightarrow S_1$ erhöhen sich die Bindungsordnungen zwischen dem Naphthalin-Kern und den Styryl-Resten (vgl. Abb. 1). Eine Rotation in den elektronisch angeregten Molekülen S_1 ist daher wenig wahrscheinlich. In den Excimeren [S_0S_1] selbst hat man ganz ähnliche sterische Argumente zu berücksichtigen wie im Grundzustand S_0 . Wir gehen also davon aus, daß sich die Population der Rotameren von **1b** in der Population der verschiedenen Excimeren wiederfindet.

Bei der Produktbildung zu den Cyclophanen **5–8** kommt es durch die Entstehung der Vierringe und durch die Cyclophan-Spannung zu geometrischen Veränderungen, vor allem zu Winkelveränderungen; die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Excimeren zum Produkt zu „kollabieren“ oder zu zerfallen, könnte also durchaus verschieden sein. Wie weit sich z. B. das Produktverhältnis $5 \equiv A/7 \equiv C$ von der Rotameren-Verteilung in **1b** unterscheidet, ist eine hoch interessante Frage, die noch nicht abschließend beantwortet werden kann.

Bei der Cyclophan-Bildung aus **1i** konnten wir nur eclipsed-Systeme (**9** \equiv A', **10** \equiv D') nachweisen. Im Gegensatz zu den gerade diskutierten Strukturen B, D, G (Schema 2) mit jeweils einem „versetzten“ Naphthalin-Ring sind bei B' und E' (Schema 3) beide Naphthalin-Ringe gedreht. Die Stabilisierungsenergie bei der Excimerenbildung wird dadurch noch ungünstiger. Die bevorzugte Anordnung der Vierringe (**9** \equiv A' bzw. **10** \equiv D' gegenüber C') entspricht der in den Dimerisierungsprodukten von **1b**; d. h. die Cyclobutan-Ringe in β -Stellung des Naphthalins sind überwiegend zur anderen β -Stellung hin orientiert. Fischer³³⁾ konnte allerdings zeigen, daß in **1i** alle drei Rotameren populiert sind. Möglicherweise ist in geringem Umfang ein wei-

teres Cyclophan in dem relativ hohen Oligomerenanteil verborgen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Beckman Acculab 4. – PFT-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 400, CDCl₃ als Lösungsmittel und interner Standard ($\delta = 7.2399$ bzw. $\delta = 76.999$). – Massenspektren: MAT 711 und CH 7 A der Firma Varian, 70 eV Ionisierungsenergie. – HPLC: Gerät der Firma Gilson Abimed mit UV-Detektion. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Herstellung der Distyrylnaphthaline (Bis[2-phenylethenyl]naphthaline) 1b, d, g, h, i nach einer modifizierten Vorschrift¹⁰⁾. 3.84 g (24.6 mmol) Dimethylnaphthalin werden in 150 ml absolutem DMF³⁴⁾ unter Stickstoff und Rühren portionsweise mit 11.2 g (100 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Bei 80°C tropft man 9.40 g (52.0 mmol) *N*-Benzylidenanilin (Benzalanilin) in 50 ml absol. DMF zu. Die Lösung wird dabei dunkel. Nach 1 h weiterem Rühren bei 90–95°C kühlt man auf 10°C ab und tropft 150 ml Wasser zu. Die so erhaltene rote Lösung wird langsam mit 150 ml 10proz. HCl versetzt, wobei ein Farbumschlag nach Orange gelb eintritt, und ein Feststoff ausfällt. Der gelbe Niederschlag wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend 30 min mit zweimal je 100 ml Methanol behandelt. Dabei löst sich ein großer Teil der Verunreinigungen, der Rest wird an einer Kieselgel-Säule [60 \times 3 cm, Petrolether (Siedebereich) 50–80°C/Toluol (1:3)] abgetrennt. Das an der Eigenfluoreszenz leicht zu erkennende Distyrylnaphthalin wird dann aus Ethanol oder Tetrachlorethylen umkristallisiert.

1,3-Bis(2-phenylethenyl)naphthalin (1b): Ausb. 2.37 g (29%), Schmp. 118°C (Lit.¹⁰⁾ 27%, 117.5–118°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.17$ (m, 1H, 8-H), 7.98 (s, 1H, 4-H), 7.88 (d, ³J = 16.1 Hz, 1H, olefin. H), 7.86 (m, 1H, 5-H), 7.81 (s, 1H, 2-H), 7.65 (d, 2H)/7.60 (d, 2H) (*o*-H, Phenyl), 7.50 (m, 2H, 6-, 7-H), 7.43 (t, 2H)/7.41 (t, 2H) (*m*-H, Phenyl), 7.35 (t, 2H, *p*-H, Phenyl), 7.30 („s“, 2H, olefin. H), 7.22 (d, ³J = 16.1 Hz, 1H, olefin. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 137.6/137.4/135.6/134.6/134.1/131.2$ (quart. C), 132.2/129.3/128.8/128.8/127.9/127.7/126.6/126.3/126.1/125.9/123.9/121.5 (12 CH), 128.8/128.8/126.8/126.6 (*o*-, *m*-CH, Phenyl).

1,5-Bis(2-phenylethenyl)naphthalin (1d): Ausb. 3.27 g (40%), Schmp. 189–191°C (Lit.¹⁰⁾ 48%, 190.5–191°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.19$ (d, 2H, 4-, 8-H), 7.90 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H, olefin. H), 7.77 (d, 2H, 2,6-H), 7.62 (d, 4H, *o*-H, Phenyl), 7.55 (t, 2H, 3-, 7-H), 7.42 (t, 4H, *m*-H, Phenyl), 7.31 (t, 2H, *p*-H, Phenyl), 7.15 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H, olefin. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 137.6/135.7/131.8$ (quart. C), 132.1/127.8/126.3/125.8/123.8/123.8 (6 CH), 128.7/126.7 (*o*-, *m*-CH, Phenyl).

1,8-Bis(2-phenylethenyl)naphthalin (1g): Ausb. 410 mg (5%), Schmp. 146°C (Lit.¹²⁾ 145–146°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.03$ (d, ³J = 16.0 Hz, 2H, olefin. H), 7.81 (d, 2H, 4-, 5-H), 7.64 (d, 2H, 2-, 7-H), 7.49 (t, 2H, 3-, 6-H), 7.45 (m, 4H, *o*-H, Phenyl), 7.27 (m, 4H, *m*-H, Phenyl), 7.19 (m, 2H, *p*-H, Phenyl), 6.92 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H, olefin. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 137.5/137.1/134.8/130.5$ (quart. C), 132.6/129.2/128.7/127.5/126.7/125.7 (6 CH), 128.6/126.6 (*o*-, *m*-CH, Phenyl).

Da bei dieser Synthesemethode eine weitere Verbindung auftritt, die als Sekundärprodukt aus **1g** unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen entsteht, ist es vorteilhaft **1g** nach dem Verfahren von Meinwald und Young¹²⁾ herzustellen.

2,3-Bis(2-phenylethenyl)naphthalin (1h): Ausb. 4.16 g (51%), Schmp. 158 °C (Lit.¹⁰ 33%, 158 °C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.01 (s, 2H, 1-, 4-H), 7.84 (m, 2H, 5-, 8-H), 7.57 (d, 4H, *o*-H, Phenyl), 7.53 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H, olefin. H), 7.46 (m, 2H, 6-, 7-H), 7.39 (t, 4H, *m*-H, Phenyl), 7.30 (t, 2H, *p*-H, Phenyl), 7.13 (d, ³J = 16.0 Hz, 2H, olefin. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.6/134.9/133.1 (quart. C), 131.8/127.8/127.7/127.1/126.1/125.4 (6 CH), 128.7/126.7 (*o*-, *m*-CH, Phenyl).

2,6-Bis(2-phenylethenyl)naphthalin (1i): Ausb. 5.80 g (71%), Schmp. 292 °C (Lit.¹⁰ 68%, 292–293 °C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.86 (s, 2H, 1,5-H), 7.84 (d, 2H, 4-, 8-H), 7.77 (d, 2H, 3-, 7-H), 7.59 (d, 4H, *o*-H, Phenyl), 7.39 (t, 4H, *m*-H, Phenyl), 7.29 (t, 2H, *p*-H, Phenyl), 7.29 („s“, 4H, olefin. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.9/135.5/133.8 (quart. C), 129.5/129.0/128.8/128.2/126.7/124.5 (6 CH), 129.2/127.0 (*o*-, *m*-C, Phenyl).

Synthesen der Cyclophane 2–10: Eine durch die Gefrier-Pump-Tau-Technik entgaste Lösung von 0.33–2.00 g (1–6 mmol) **1b,d,g,h,i** in 180 ml wasserfreiem Benzol wird unter reinem Stickstoff mit einer Hanovia-450-W-Lampe mit Pyrex-Filter (λ ≥ 290 nm)³⁵ belichtet³⁶. Wenn nach der DC-Kontrolle (Kieselgel/Toluol) kaum mehr Ausgangsverbindung vorhanden ist, bricht man die Belichtung ab, entfernt das Solvens und reinigt den Rückstand von Oligomeren durch Säulenchromatographie; bei **2–8** bewährt sich eine Kieselgel-Säule (30 × 3 cm) mit Petrolether (Siedebereich 40–70 °C)/Toluol (2:1 bis 1:1), bei **9, 10** gelingt die Oligomerenabtrennung nicht vollständig – auch nicht bei Verwendung von Al₂O₃ (80 × 2 cm) und Chloroform als Elutionsmittel.

3,4,13,14-Tetraphenylheptacyclo[14.4.4.4^{6,11}.0^{2,5}.0^{7,28}.0^{12,15}.0^{17,21}]-octacos-1(20),6(25),7(28),8,10,16(24),17(21),18,22,26-decaen (2): Ausb. 48%, Schmp. 259 °C (Umfällen aus Chloroform). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3035 cm⁻¹, 2920, 1590, 1495, 780, 750, 720, 695. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.51 (d, 4H, 8-, 18-, 22-, 27-H), 7.29 (d, 8H, *o*-H, Phenyl), 7.22 (t, 8H, *m*-H, Phenyl), 7.13 (t, 4H, *p*-H, Phenyl), 6.86 (m, 8H, 9-, 10-, 19-, 20-, 23-, 24-, 25-, 26-H), 5.23 (4H)/4.68 (4H) (AA'BB', 2-, 3-, 4-, 5-, 12-, 13-, 14-, 15-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 48.5/44.6 (C-2, -3, -4, -5, -12, -13, -14, -15), 140.0 bis 124.0 (aromat. C, durch die schlechte Löslichkeit ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 664/665 (1) [M⁺], 332 (100) [C₂₆H₂₀⁺].

C₅₂H₄₀ (664.9) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.94 H 6.05

3,4,16,17-Tetraphenylheptacyclo[17.7.1^{16,10}.0^{2,5}.0^{14,28}.0^{15,18}.0^{23,27}]-octacos-1(26),6,8,10(28),11,13,19,21,23(27),24-decaen³⁷ (3): Ausb. 50–56%, Schmp. 335 °C (Lit.¹² 53%, 333–334 °C).

3,4,17,18-Tetraphenylheptacyclo[18.8.0.0^{2,5}.0^{6,15}.0^{8,13}.0^{16,19}.0^{22,27}]-octacos-1(28),6,8(13),9,11,14,20,22(27),23,25-decaen (4): Ausb. 72%, Schmp. 296 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹, 2930, 1595, 1490, 1450, 880, 780, 750, 720, 695. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.76 (s, 4H, 7-, 14-, 21-, 28-H), 7.71 (m, 4H, 9-, 12-, 23-, 26-H), 7.37 (d, 8H, *o*-H, Phenyl), 7.35 (m, 4H, 10-, 11-, 24-, 25-H), 7.28 (t, 8H, *m*-H, Phenyl), 7.19 (t, 4H, *p*-H, Phenyl), 4.90 (s, 8H, 2-, 3-, 4-, 5-, 16-, 17-, 18-, 19-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 140.7/137.6/132.2 (quart. C), 127.3/126.1/125.3/124.3 (aromat. CH), 128.3/128.2 (*o*-, *m*-C, Phenyl), 46.2/45.3 (CH, Vierring). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 664/665 (3) [M⁺], 332 (100) [C₂₆H₂₀⁺].

C₅₂H₄₀ (664.9) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.94 H 6.07

3,4,16,17-Tetraphenylheptacyclo[17.7.1^{16,14}.0^{2,5}.0^{8,13}.0^{15,18}.0^{20,25}]-octacos-1(26),6,8,(13),9,11,14(28),19(27),20(25),21,23-decaen (5 ≡ A, 7 ≡ C) und 3,4,16,17-Tetraphenylheptacyclo[17.7.1^{16,14}.0^{2,5}.0^{7,12}.0^{15,18}.0^{20,25}]-octacos-1(26),6(28),7(12),8,10,13,19(27),20(25),21,23-decaen (6 ≡ B, 8 ≡ D): Nach der säulenchromato-

graphischen Abtrennung der Oligomeren (siehe oben) erhält man ein Isomerengemisch der Cyclophane **5–8** (Ausb. 42%), das laut ¹H-NMR-Spektrum folgende Zusammensetzung hat: **5:6:7:8** = 60:20:19:1. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3025 cm⁻¹, 2920, 1585, 1495, 840, 780, 755, 720, 695.

C₅₂H₄₀ (664.9) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.89 H 6.07

Die weitere Auftrennung erfolgt mittels HPLC [Säule: Kieselgel Si 60, 10 μm, 250 × 20.5 mm; mobile Phase: *n*-Hexan/Chloroform (95:5), Fluß 3 ml/min.; Detektion: UV-Absorption bei λ = 290 nm]. Die Cyclophane werden in der Reihenfolge **6, 5, 7/8** eluiert.

5 ≡ A: Schmp. 210 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.75 (s, 2H, 27-, 28-H), 7.74 (d, 2H, 12-, 21-H), 7.32 (d, 4H, *o*-H, Phenyl an C-16, -17), 7.26 (d, 4H, *o*-H, Phenyl an C-3, -4), 7.25 (m, 8H, *m*-H, Phenyl), 7.24–6.97 (m, 10H, 9-, 10-, 11-, 22-, 23-, 24-, *p*-H, Phenyl), 7.00 (s, 2H, 7-, 26-H), 5.56 (m, 2H, 15-, 18-H), 5.03 (m, 2H, 3-, 4-H), 4.94 (m, 2H, 16-, 17-H), 4.55 (m, 2H, 2-, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.8/141.6/135.6/133.8/133.7/130.7 (quart. C), 127.8/127.1/126.0/125.9/125.5/125.0/124.6/122.1 (aromat. CH), 128.4/128.4/128.2/128.1 (*o*-, *m*-C, Phenyl), 53.7/48.5/44.8/44.3 (CH, Vierring). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 664/665 (1) [M⁺], 484 (2) [M⁺ – C₁₄H₁₂], 332 (100) [C₂₆H₂₀⁺]³⁸.

6 ≡ B: Schmp. 213 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.05 (d, 2H, 8-, 21-H), 7.75 (s, 2H, 27-, 28-H), 7.40 (d, 4H, *o*-H, Phenyl an C-4, -17), 7.33 (m, 2H, 9-, 22-H), 7.28 (t, 4H, *p*-H, Phenyl), 7.13–7.20 (m, 12H, *o*-H, Phenyl an C-3, -16, *m*-H, Phenyl), 7.10 (m, 4H, 10-, 11-, 23-, 24-H), 6.43 (s, 2H, 13-, 26-H), 5.75 (t, 2H, 18-H), 5.45 (t, 2H, 4-, 17-H), 4.55 (dd, 2H, 3-, 16-H), 4.20 (dd, 2H, 2-, 15-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.0/141.1/135.6/133.7/133.7/130.6 (quart. C), 128.1/126.9/126.3/126.3/125.7/125.1/125.0/122.1 (aromat. CH), 128.9/128.3/128.0/127.7 (*o*-, *m*-C, Phenyl), 55.5/47.0/46.8/42.2 (CH, Vierring). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 664/665 (1) [M⁺], 484 (1) [M⁺ – C₁₄H₁₂], 332 (100) [M⁺ – C₂₆H₂₀].

7 ≡ C und 8 ≡ D: Schmp. 110–120 °C.

7: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73 (d, 2H, 12-, 21-H), 7.29 (d, 4H, *o*-H, Phenyl an C-3, -4), 7.27 (d, 4H, *o*-H, Phenyl an C-16, -17), 7.10–7.30 (m, 12H, *m*-, *p*-H, Phenyl), 7.21 (s, 2H, 27-, 28-H), 7.19 (s, 2H, 7-, 26-H), 7.01 (m, 6H, 9-, 10-, 11-, 22-, 23-, 24-H), 5.52 (m, 2H, 15-, 18-H), 4.85 (m, 2H, 2-, 5-H), 4.80 (m, 2H, 16-, 17-H), 4.65 (m, 2H, 3-, 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.6/141.1/135.9/133.9/133.6/130.5 (quart. C), 130.4/127.9/126.0/126.0/125.0/124.5/122.5/122.2 (aromat. CH), 128.4/128.3/128.2/128.1 (*o*-, *m*-C, Phenyl), 51.2/48.1/44.5/43.8 (CH, Vierring). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 664/665 (1) [M⁺], 484 (1) [M⁺ – C₁₄H₁₂], 332 (100) [M⁺ – C₂₆H₂₀].

8: In der nicht-umkristallisierten dritten HPLC-Fraktion ist neben **7** eine geringe Menge von **8** enthalten (Verhältnis **7:8** = 19:1 laut ¹H-NMR-Spektrum). Im Bereich der aromatischen ¹H- und ¹³C-NMR-Signale hat man eine starke Überlagerung mit den Signalen von **7**; die eindeutige Identifizierung der Struktur **D** mit C₁-Symmetrie ist anhand der jeweils acht Vierringsignale möglich: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.7 (m, 1H)/5.5 (m, 1H)/5.3 (m, 1H)/5.1 (m, 1H)/4.6–4.7 (m, 3H)/4.2 (m, 1H) (CH, Vierring). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 53.9/52.2/50.2/49.3/46.5/45.0/44.0/43.0.

3,4,13,14-Tetraphenylheptacyclo[14.4.4.4^{6,11}.0^{2,5}.0^{8,27}.0^{12,15}.0^{18,22}]-octacos-1(21),6,8(27),9,11(28),16,18(22),19,23,25-decaen (9/10): Rohausb. 43%, Schmp. 225 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3015 cm⁻¹, 2915, 1590, 1485, 1440, 960, 815, 745, 690. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.90–6.50 (m, 64H, überlagerte aromat. CH von **9** und **10**), 4.72 (m, 4H)/4.52 (m, 4H) (AA'BB', CH der Vierringe von **9** ≡ A'), 4.88 (m, 2H)/4.76 (m, 2H)/4.66 (m, 2H)/4.51 (m, 2H) (zwei AA'BB'-Systeme, CH der Vierringe von **10** ≡ D'). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.2/51.8 (CH, Vierringe von **9** ≡ A'), 44.8/48.4/50.7/52.6 (CH, Vierringe von **10** ≡ D'). Die Signale der insgesamt 88 aromat. C sind

sehr stark überlagert. Aus der Integration des Vierringteils in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ergibt sich eine Verteilung von **9**: **10** \approx 1:1. – MS (70 eV): m/z (%) = 664/665 (3) [$\text{M}^{+\bullet}$], 484 (6) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{14}\text{H}_{12}$], 332 (100) [$_{26}\text{H}_{20}^{+\bullet}$], 304 (3) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{14}\text{H}_{12} - \text{C}_{14}\text{H}_{12}$]³⁹⁾.

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}$ (664.9) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.76 H 6.14

Trotz erheblicher Anstrengungen gelang es nicht, die in allen gängigen Lösungsmitteln schlecht lösliche Substanz chromatographisch von dem Restgehalt an Oligomeren zu befreien und aufzutrennen.

CAS-Registry-Nummern

1b: 121373-46-4 / **1d**: 80236-27-7 / **1g**: 30750-56-2 / **1h**: 72160-80-6 / **1i**: 80236-22-2 / **2**: 121373-47-5 / **3**: 32659-60-2 / **4**: 121373-48-6 / *syn*-**5**: 121373-49-7 / *anti*-**5**: 121466-54-4 / *syn*-**6**: 121373-50-0 / *anti*-**6**: 121466-55-5 / **7**: 121466-51-1 / **8**: 121466-52-2 / **9**: 121373-51-1 / **10**: 121466-53-3 / 1,3-Dimethylnaphthalin: 575-41-7 / 1,5-Dimethylnaphthalin: 571-61-9 / 1,8-Dimethylnaphthalin: 569-41-5 / 2,3-Dimethylnaphthalin: 581-40-8 / 2,6-Dimethylnaphthalin: 581-42-0 / *N*-Benzylidenanilin: 538-51-2 / [3.3](1,3)(3,1)-Naphthalenophan: 121373-52-2 / [3.3](1,3)(3,1)-Naphthalenophan: 121373-53-3

- ¹⁾ H. Meier, J. Juriew, W. Winter, *J. Photochem.* **17** (1981) 92.
- ²⁾ J. Juriew, T. Skorochodova, J. Merkushev, W. Winter, H. Meier, *Angew. Chem.* **93** (1981) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 269.
- ³⁾ W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, M. Merkushev, J. Juriew, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2452.
- ⁴⁾ R. Zertani, H. Meier, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1704.
- ⁵⁾ H. Meier, E. Praß, K. Noller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1637.
- ⁶⁾ D. Oelkrug, K. Rempfer, E. Praß, H. Meier, *Z. Naturforsch., Teil A*, **43** (1988) 583.
- ⁷⁾ G. Kaupp, H. Frey, G. Behmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2135.
- ⁸⁾ Die [2.2](1,3)Cyclophane besitzen in der ganz überwiegenden Zahl *anti*-Konfiguration⁹⁾.
- ⁹⁾ V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 65.
- ¹⁰⁾ A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, *Helv. Chim. Acta* **82** (1969) 2521.
- ¹¹⁾ Vgl. dazu aber T. T. Skorochodova, K. I. Berzin, E. B. Merkushev, U.S.S.R. SU 929, 621 (23. Mai 1982), Appl. 2, 899, 307 (14. Februar 1980) [*Chem. Abstr.* **97** (1982) 144538g].
- ¹²⁾ J. Meinwald, J. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 725.
- ¹³⁾ P. R. Houlton, W. Kemp, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1045.
- ¹⁴⁾ E. D. Bergmann, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 2407.
- ¹⁵⁾ R. H. Martin, J.-J. Marchant, J. Baes, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 385.

- ¹⁶⁾ Bisher gelang es nicht, die Rotamerenverteilung bei **1** quantitativ zu bestimmen. Aus sterischen Gründen sollte sich diese Verteilung nicht drastisch von dem Populationsverhältnis in der Zwischenstufe mit *einem* geschlossenen Vierring unterscheiden.
- ¹⁷⁾ Y. Fujise, Y. Nakasato, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2907.
- ¹⁸⁾ R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. W. Bushnell, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3340.
- ¹⁹⁾ R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. J. Bodwell, K. S. Weerawarna, W. Auker, R. V. Williams, G. W. Bushnell, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 15.
- ²⁰⁾ Aus Struktur C sollte bei der Ringinversion das Enantiomere der in Schema 2 gezeichneten Struktur G entstehen.
- ²¹⁾ Die Nachweisgrenze für weitere Isomere, die bei der Photolyse von **1b** unter 1% liegt, ist hier sicherlich höher anzusetzen.
- ²²⁾ H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug, G. Krabichler, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1716.
- ²³⁾ D. Oelkrug, K. Rempfer, E. Praß, H. Meier, *Z. Naturforsch., Teil A*, **43** (1988) 583.
- ²⁴⁾ N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Publ. Comp., Menlo Park, 1978.
- ²⁵⁾ L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 543, 553.
- ²⁶⁾ Vgl. M. W. Haenel, D. Schweitzer in *Polynuclear Aromatic Compounds* (L. B. Ebert, Ed.), S. 333, Am. Chem. Soc., Washington, DC 1988.
- ²⁷⁾ Bei dieser auf die Wechselwirkung der Grenzorbitale beschränkten Theorie bleibt z. B. ein charge-transfer ganz unberücksichtigt. Bei Excimeren aus polarerer Molekülen als **1** ist das sicherlich nicht gerechtfertigt.
- ²⁸⁾ Der nach „innen“ gedrehte Styryl-Rest hätte eine starke sterische Hinderung mit 8-H.
- ²⁹⁾ E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 403.
- ³⁰⁾ E. Fischer, N. Castel, *J. Mol. Struct.* **127** (1985) 159, **140** (1986) 365, **145** (1986) 367.
- ³¹⁾ E. Fischer, *J. Photochem.* **28** (1985) 139.
- ³²⁾ H. Goerner, D. W. Eaker, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7164.
- ³³⁾ G. Fischer, E. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 1264.
- ³⁴⁾ Das verwendete DMF wird 8 h über CaH_2 zum Rückfluß erhitzt, i. Hochvak. (ca. 1 Torr) destilliert und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.
- ³⁵⁾ Der energieärmste erlaubte $\pi\pi^*$ -Übergang der Distyrylnaphthaline liegt zwischen 280 < λ_{max} < 380 nm; vgl. auch Lit.¹⁰⁾
- ³⁶⁾ In der Regel handelt es sich um Raumtemp.-Photolysen, lediglich bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze arbeitet man bei 70°C.
- ³⁷⁾ Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe.
- ³⁸⁾ Der Elektronenstoß-induzierte Zerfall der Cyclophane führt zurück zu den Molekülonen der Monomeren (Basispeak). In untergeordnetem Maß beobachtet man jedoch auch die umgekehrte Spaltung der Vierringe unter Eliminierung von Stilben ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$).
- ³⁹⁾ Die doppelte Stilben-Eliminierung weist auf ein [2.2](2.6)(2.6)-Naphthalenophan mit Doppelbindungen in den C_2 -Brücken hin.

[136/89]