

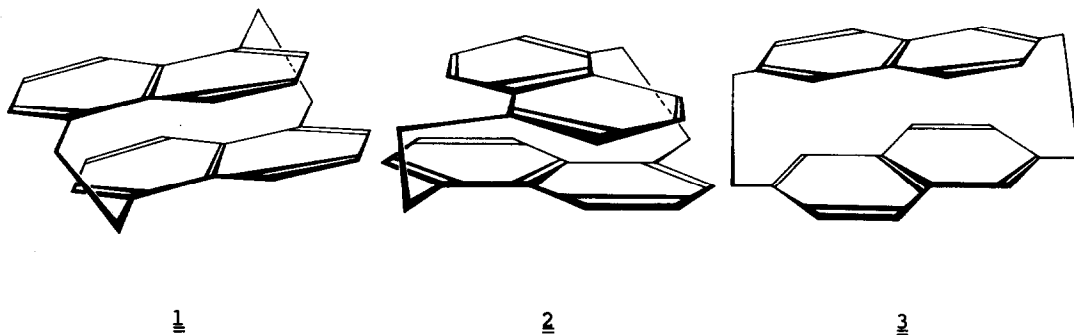
SYNTHESE VON ACHIRALEM UND CHIRALEM [2.2] (1,5)NAPHTHALINOPHAN <sup>1)</sup>

Matthias W. Haenel

Institut für Organische Chemie der Universität, D 6900 Heidelberg

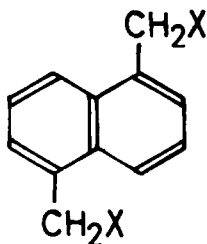
(Received in Germany 3 July 1974; received in UK for publication 12 July 1974)

In Fortführung unserer Arbeiten über transannulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen aus konjugierten und kondensierten Aromaten-Einheiten <sup>2)</sup>, speziell unserer Untersuchungen des [2.2] (2,6)Naphthalinophan-Systems <sup>2c)</sup>, interessierten uns die Eigenschaften der [2.2] (1,5)Naphthalinophane (1 und 2). Während im Falle des 2,6-Isomeren verschiedene Darstellungsmethoden nur das chirale [2.2] (2,6)Naphthalinophan (3) ergaben, beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit die Synthese sowohl der achiralen (1) als auch der chiralen Verbindung (2) mit spiegelsymmetrischer bzw. gekreuzter Anordnung der Naphthalin-Einheiten.



Zur Darstellung von 1 und 2 wurde 1,5-Bis(hydroxymethyl)naphthalin <sup>3)</sup> mit Bromwasserstoff-Gas in 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (4, Schmp. 210 - 212° <sup>4)</sup>, 80 %) überführt, aus dem über das Bis-isothiuronium-Salz 1,5-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (5, Schmp. 150 - 151°, 70 %) erhalten wurde <sup>5)</sup>. Die Cyclisierung des Kalium-Salzes von 5 mit 4 in siedendem Tetrahydrofuran/Wasser (7:3)

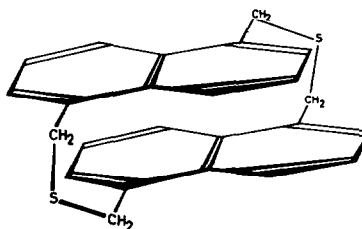
unter Anwendung des Verdünnungsprinzips ergab 2,13-Dithia[3.3](1,5)naphthalinophan (7, Schmp. 281 - 283<sup>o</sup>, 6.5 %). Die photolytische Desulfurierung unter Ringverengung zum [2.2]Phan-System <sup>6)</sup> ergab nach 24 stdg. Bestrahlung (450 W Hg-Hochdrucklampe Hanovia, Pyrexfilter) der Suspension von 7 in Tetrahydro-



4 X = Br

5 X = SH

6 X = H



7

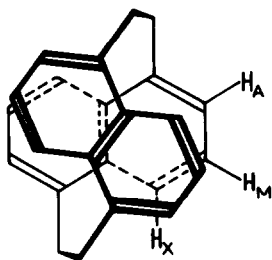
furan/Triäthylphosphit 1:1 in 37 proz. Ausb. ein 4:3-Gemisch von 1 und 2.

Im Gegensatz hierzu wurde aus dem zu 7 isomeren 2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan bei a) der Photolyse in Triäthylphosphit, b) der Desulfurierung durch Dampfphasen-Pyrolyse des entsprechenden Disulfons <sup>2c)</sup> und c) der Ringverengung durch S-analoge Stevens-Umlagerung <sup>2c)</sup> jeweils nur die 2 entsprechende chirale Verbindung 3 erhalten.

Während die Chromatographie des erhaltenen Gemisches an Silicagel und Aluminiumoxid aus Cyclohexan keine Trennung und die fraktionierte Kristallisation aus Petroläther nur mit 1 bzw. 2 angereicherte Fraktionen brachten, ließen sich 1 und 2 sehr gut durch präparative Schichtchromatographie an zu 20 % mit Silbernitrat imprägniertem Silicagel mit Cyclohexan/Essigester 10:1 trennen, wobei 1 den größeren Rf-Wert aufwies.

Beide Isomeren <sup>8)</sup>, farblose Kristalle, schmelzen unter Zersetzung zwischen 370 und 380<sup>o</sup>; die Frage nach einer thermischen Isomerisierung wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein <sup>9)</sup>. Die Strukturzuordnung wurde auf Grund der

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>8)</sup> getroffen: Die Absorption der Aromaten-Protonen von 2 läßt sich angenähert nach erster Ordnung als AMX-System mit  $\tau_A = 2.65$ ,  $\tau_M = 3.27$ ,  $\tau_X = 3.58$ ,  $J_{AM} \sim J_{MX} \sim 7 - 8$  Hz und  $J_{AX} \sim 1$  Hz deuten. Der beträchtliche Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen den drei Aromaten-Protonen läßt sich nur mit der Struktur 2 verstehen, in der die  $\text{H}_X$ -Protonen direkt unter bzw. über den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit und die  $\text{H}_M$ - und  $\text{H}_A$ -Protonen zunehmend mehr an der Peripherie des Gesamtmoleküls angeordnet sind und dementsprechend dem



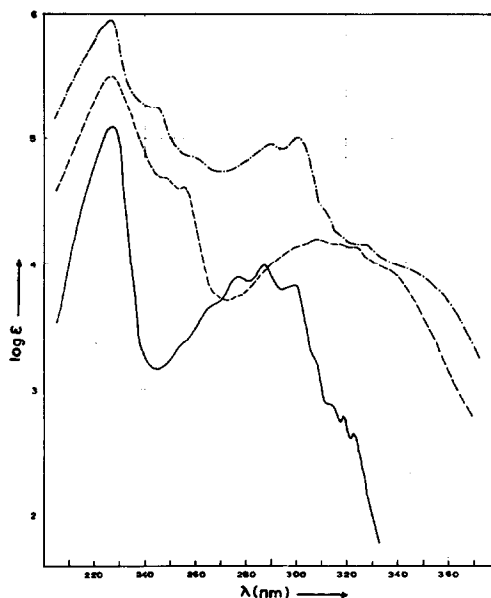
2

abschirmenden Einfluß der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit verschieden stark - von  $\text{H}_X$  über  $\text{H}_M$  nach  $\text{H}_A$  abnehmend - ausgesetzt sind. Aus Modellen geht ferner hervor, daß in 2 die beiden  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken nicht senkrecht, sondern schräg zu den Naphthalin-Ebenen und gekreuzt zueinander angeordnet sind, so daß sich von jeder Methylen-Gruppe das eine Proton mehr in, das andere mehr über der Aromaten-Ebene befindet.

Dem entsprechen zwei relativ weit getrennte Multipletts (je 4 H) mit den Zentren  $\tau = 6.21$  und  $6.81$ . Diese Interpretation ist zudem in guter Übereinstimmung mit der durch Trennung in optisch aktive Enantiomeren gesicherten Strukturzuordnung von 3<sup>2c)</sup>. Für das achirale Isomere 2 beobachtet man einen erwartungsgemäß viel schmaleren Absorptionsbereich der Aromaten-Protonen ( $\tau = 2.85 - 3.35$ ) mit zwei Liniengruppen im Verhältnis 2:1 um  $\tau \sim 2.95$  bzw.  $3.25$  und entsprechend der nun zu den Aromaten-Ebenen senkrechten Anordnung der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken ein Singulett der Methylen-Protonen bei  $\tau = 6.80$ .

Im UV-Spektrum (in Cyclohexan, Abb.) weisen 1 und 2 im Vergleich zu 1,5-Dimethylnaphthalin (6) ähnliche Veränderungen auf, wie sie für 3 und andere [2.2]Phane beobachtet werden. Zwischen  $\beta$ - und  $\rho$ -Bande des Naphthalin-Chromophors erscheinen neue Absorptionen (248 nm und 256 nm bei 1, 245 nm und 260 nm bei 2) mit ähnlichen Wellenlängen wie die mit transanularer  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung interpretierte 244 nm - Bande des [2.2]Pharacyclophans<sup>10)</sup>.

Abb.: UV-Spektren (in Cyclohexan)  
 von 1 (- - -), 2 (- - - - -)  
 und 6 (—). Die Spektren  
 von 1 und 2 sind um 0.5 bzw.  
 1 Ordinatoreinheit ver-  
 schoben.



Herrn Professor Dr. H. A. Staab, Universität Heidelberg, danke ich für die großzügige Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) Transannulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 6.Mitteilung. - 5.Mitteilung: W.Rebafka und H.A.Staab, *Angew.Chem.* **86**, 234 (1974); *Angew.Chem., Int.Ed. Engl.* **13**, 203 (1974).
- 2) a) M.Haenel und H.A.Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585; b) H.A.Staab und M.Haenel, *Chem.Ber.* **106**, 2190 (1973); c) M.Haenel und H.A.Staab, ebenda **106**, 2203 (1973).
- 3) T.Ando und M.Nakagawa, *Bull.Chem.Soc. Japan* **40**, 363 (1967).
- 4) W.Ried und H.Bodem, *Chem.Ber.* **91**, 1981 (1958).
- 5) Für alle neuen Verbindungen wurden zutreffende Analysenwerte und massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewichte erhalten.
- 6) J.Bruhlin und W.Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215; V.Boekelheide, I.D.Reingold und M.Tuttle, *Chem.Comm.* **1973**, 406; vgl. a. Lit. <sup>1)</sup>.
- 7) Zusätzlich wurde in kleiner Menge das als Zwischenstufe anzunehmende Monothia[2.3]phan erhalten und massenspektrometrisch identifiziert.
- 8) Für die Elementaranalysen und Massenspektren von 1 und 2 danke ich Professor W.G.Dauben, für die Aufnahme der 100 MHz - NMR-Spektren Herrn R.Twieg, beide Universität von Californien, Berkeley.
- 9) Vgl. hierzu u.a. die bei 250° eintretende Isomerisierung des syn-[2.2](1,4)-Naphthalinophans in die stabilere anti-Verbindung: J.M.McBride, P.M.Keehn und H.H.Wasserman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4147.
- 10) Vgl. die 3 - Absorptionen bei 240 nm und 253 nm und die Diskussion in Lit. <sup>2c)</sup>