

DIASTEREOMERE [3.3](2,6)NAPHTHALINOPHANE ¹⁾

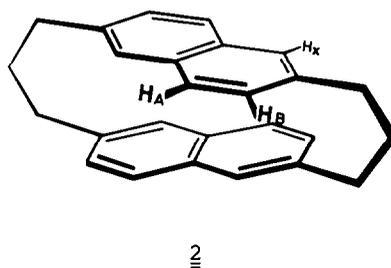
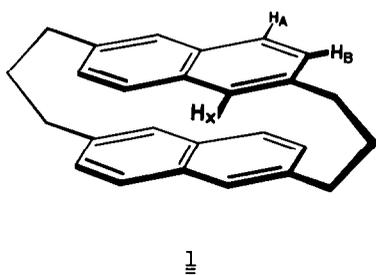
Norman E. Blank und Matthias W. Haenel ⁺

Institut für Organische Chemie, Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

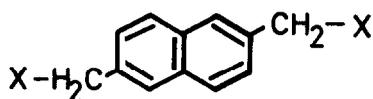
(Received in Germany 8 February 1978; received in UK for publication 28 February 1978)

In früheren Arbeiten haben wir [2.2]Phane mit übereinanderliegenden Naphthalin-Einheiten in unterschiedlicher Orientierung als Modellverbindungen für Excimere untersucht ²⁻⁴⁾. Die Ringspannung der [2.2]Phane bewirkt jedoch starke Deformationen der Naphthalin-Einheiten ⁵⁾, deren Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften die Interpretation der transanularen Wechselwirkungseffekte erschwert. Wir berichten hier über die diastereomeren [3.3](2,6)Naphthalinophane 1 und 2, die aufgrund der kleineren Abweichung der Naphthalin-Einheiten von der ebenen Anordnung bei einem transanularen Abstand von etwa 3.15 bis 3.30 Å als die besseren Excimeren-Modelle anzusehen sind.

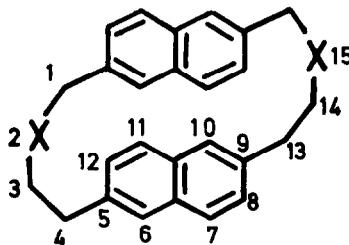


Zur Darstellung von 1 und 2 wurde die kürzlich beschriebene [3.3]Phan-Synthese durch Sulfon-Pyrolyse ¹⁾ benützt ⁶⁾. 2,6-Bis(cyanmethyl)naphthalin (5, aus 2,6-Dimethylnaphthalin über die Bis(brommethyl)-Verbindung 4 hergestellt ⁷⁾) wurde durch Reaktion mit Ethanol und Chlorwasserstoff-Gas und anschließender Hydrolyse in den Diester 6 (Schmp. 89 - 89.5° C, 51 % Ausb.)

überführt ⁸⁾. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum 2,6-Bis(hydroxyethyl)naphthalin (7, Schmp. 148 - 148.5° C, 75 % Ausb.) und



- 3 X = H
4 X = Br
5 X = CN
6 X = COOC₂H₅
7 X = CH₂OH
8 X = CH₂Br
9 X = SH



- 10 X = S
11 X = SO₂

Umsetzen mit Phosphortribromid in Toluol ergab 2,6-Bis(bromethyl)naphthalin (8, Schmp. 90.5 - 91.5° C, 59 % Ausb.) ⁸⁾. Cyclisierung von 8 mit 2,6-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (9) ²⁾ durch Zutropfen einer äquimolaren Mischung zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90-proz. Ethanol lieferte 2,15-Dithia[4.4](2,6)naphthalinophan (10, 25 % Ausb., Schmp. 240 - 242° C) ⁸⁾ Die Pyrolyse ⁹⁾ des aus 10 durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig erhaltenen Disulfons 11 (95 % Ausb., Zers.-P. ~ 385° C) bei 500° C und 0.1 Torr ergab mit 46 % Ausb. ein Gemisch von 1 und 2.

Chromatographie über Aluminiumoxid, Silicagel oder mit Silbernitrat imprägniertem Silicagel ³⁾ bewirkte keine Trennung der Diastereomeren. Durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie über mit 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon imprägniertem Silicagel (2 % auf mesh < 230, Glassäule 100 cm x 13 mm, Cyclohexan) und Umkristallisieren aus Petrolether (100 - 140°) konnte das chirale Isomere 2 (farblose Kristalle vom Schmp. 264° C, M⁺ ber. für C₂₆H₂₄ 336.1878, gef. 336.1892) rein erhalten werden, während 1 (kleinerer R_F-Wert, geringere Löslichkeit) nur angereichert wurde. Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie dieser angereicherten Fraktion (10 µm Lichrosorb Si 60, Säule

50 cm x 8 mm, n-Hexan/Methylenchlorid 9:1, 6 ml/min) und Umkristallisieren aus Petrolether (100 - 140°) ergab das achirale Isomere 1 (farblose Kristalle vom Schmp. 282° C, M⁺ ber. für C₂₆H₂₄ 336.1878, gef. 336.1854)¹⁰⁾.

Die Strukturzuordnung zu 1 und 2 folgt aus den ¹H-NMR-Spektren (360 MHz, CDCl₃)¹¹⁾: Im chiralen 2 mit gekreuzter Anordnung der Naphthalin-Einheiten befindet sich 1-H mehr über bzw. unter der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit; dem entspricht ein ABX-System der Aromaten-Protonen (δ_A 7.16, δ_B 6.97, δ_X 6.76, $J_{AB} = 8.4$ Hz, $J_{BX} \sim 1$ Hz) mit 1-H (H_X) bei hoher Feldstärke, während das achirale 1 (ABX mit δ_A 7.13, δ_B 6.83, δ_X 7.07, $J_{AB} = 8.4$ Hz, $J_{BX} \sim 1$ Hz) etwa die gleichen relativen chemischen Verschiebungen, nur insgesamt zu höherer Feldstärke verschoben wie 2,6-Dimethylnaphthalin (3, ABX mit δ_A 7.65, δ_B 7.25, δ_X 7.53, $J_{AB} = 8.5$ Hz, $J_{BX} = 1.5$ Hz)¹²⁾ aufweist.

Die UV-Absorptionen von 1 und 2 (in Cyclohexan, Abb. 1) zeigen gegenüber 3 langwellige Verschiebungen mit dem Auftreten neuer Banden und lassen eine Orientierungsabhängigkeit der π -Elektronen-Wechselwirkung erkennen. Die Unterschiede in den UV-Spektren zwischen 1 und 2 sind ähnlich denen, die für das Diastereomeren-Paar der [2.2](1,5)Naphthalinophane³⁾ beobachtet

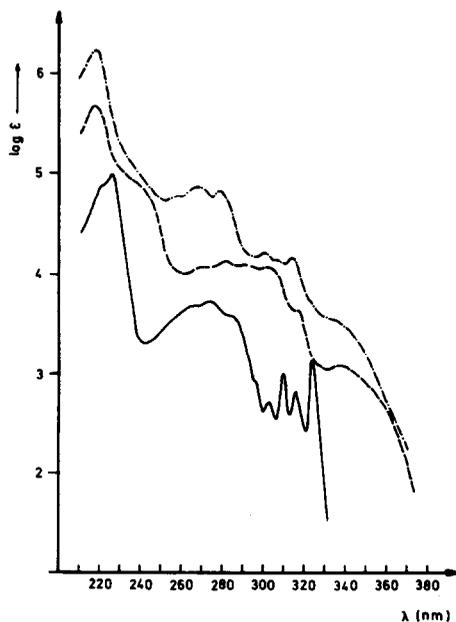


Abb. 1: UV-Absorptionen (in Cyclohexan) von 1 (---), 2 (----) und 3 (—).

Die Spektren von 1 und 2 sind um 1 bzw. 0.5 Ordinateneinheit verschoben.

werden. Eine weitere Stütze der Strukturzuordnung ist die große Ähnlichkeit der UV-Absorption von 2 mit der des chiralen [2.2](2,6)Naphthalinophans, für das die chirale Struktur durch Trennung in die Enantiomeren gesichert wurde ²⁾. Untersuchungen der Emissionsspektren und der Eigenschaften der angeregten Triplett-Zustände von 1 und 2, die weitergehende Aussagen über die π -Elektronen-Wechselwirkung ermöglichen ⁴⁾, sind im Gange und werden an anderer Stelle berichtet.

Herrn Professor Dr. H. A. Staab, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

-
- 1) Transannuläre Wechselwirkungen bei [3.3]Phanen, 2. Mitteilung. - 1. Mitteilung: M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. 1977, 1733.
 - 2) M. W. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber. 106, 2203 (1973).
 - 3) M. W. Haenel, Chem. Ber., im Druck; M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1974, 3053.
 - 4) D. Schweitzer, J. P. Colpa, J. Behnke, K. H. Hausser, M. W. Haenel und H. A. Staab, Chem. Phys. 11, 373 (1975); D. Schweitzer, J. P. Colpa, K. H. Hausser, M. W. Haenel und H. A. Staab, J. Luminescence 12/13, 363 (1976).
 - 5) Die Röntgenstrukturanalyse des achiralen [2.2](1,5)Naphthalinophans ³⁾ zeigt transannuläre Abstände zwischen den Naphthalin-C-Atomen von 2.80 bis 3.57 Å: H. Irngartinger, unveröffentlicht.
 - 6) Unabhängig von uns ¹⁾ beschreiben die gleiche [3.3]Phan-Synthese: D. T. Longone, S. H. Küseföglu und J. A. Gladysz, J. Org. Chem. 42, 2787 (1977); T. Otsubo, M. Kitasawa und S. Misumi, Chem. Lett. 1977, 977.
 - 7) J. Diekmann, W. R. Hertler und R. E. Benson, J. Org. Chem. 28, 2719 (1963)
 - 8) Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit der angegebenen Struktur überein.
 - 9) H. A. Staab und M. W. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973).
 - 10) Wir danken für die Hilfe bei der HPLC-Trennung Herrn Dr. B. Spiegelhalder und Herrn G. Würtele, Abt. für Toxikologie und Chemotherapie des Deutschen Krebsforschungszentrums, Heidelberg, sowie Herrn Dr. U. Kaiser und Herrn Dr. W. Werner, Waters GmbH, Königstein/Taunus.
 - 11) Für die 360-MHz-Spektren danken wir Herrn Prof. Dr. J. Dabrowski und Herrn D. Griebel, Abt. Organische Chemie, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.
 - 12) D. C. F. Garbutt, K. G. R. Pachler und J. R. Parrish, J. Chem. Soc. 1965, 2324.