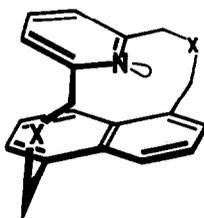


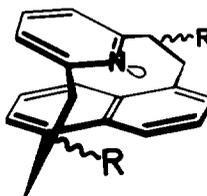
version ist bei aliphatischen Aminen eine solche Orientierung des Elektronenpaares nur bedingt möglich. Im [2](2,6)Pyridino[2]paracyclophan-1,9-dien (2), das von Boekelheide, Galuszko und Szeto³⁾ im Zusammenhang mit Untersuchungen über die konformative Beweglichkeit des [2.2]Metaparacyclophan-Systems beschrieben wurde, wird die gewünschte Geometrie durch die senkrechte Anordnung von Pyridin auf dem Benzol-Ring⁴⁾ erreicht. Als Modell für die spektroskopische Untersuchung dieser n- π -Wechselwirkung wählten wir das [2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan (3) und das entsprechende 1,11-Dien (4), da die bessere Elektronen-Acceptor-Eigenschaft des Naphthalins und die Fixierung des Stickstoffes direkt über der zentralen Naphthalin- π -Bindung einen ausgeprägten Effekt erwarten ließen.

Zur Synthese von 3 und 4 wurden 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin und 2,6-Bis(mercaptomethyl)pyridin durch Zutropfen einer äquivalenten Mischung in Dioxan zu einer Lösung von Kaliumhydroxid in siedendem 90 proz. Ethanol zu 2,13-Dithia[3](1,5)naphthalino[3](2,6)pyridinophan (5, farblose Kristalle vom Schmp. 185°C, 53% Ausb.) cyclisiert⁵⁾. Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure in Chloroform ergab Disulfon 6 (79% Ausb.), bei dessen Pyrolyse in der Gasphase (500°C, 0.2 Torr)⁶⁾ 3 (farblose Kristalle vom Schmp. 110 - 112°C, 65% Ausb.) erhalten wurde⁵⁾. Reaktion von 5 in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium in n-Hexan (0°C, 5 min) und anschließende Methylierung mit Methyljodid ergab die isomeren Thioether 7 (viskoses Öl, 65% Ausbeute), die durch Oxidation mit zwei Äquivalenten m-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid bei -20°C in die Sulfoxide 8 (Schmp. 170 - 187°C, 95% Ausb.) überführt wurden. Pyrolyse in der Gasphase bei 320°C und 0.2 Torr ergab 4 (intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 115°C, 44% Ausb.)⁵⁾. Die Reaktionsfolge



5: X = S

6: X = SO₂



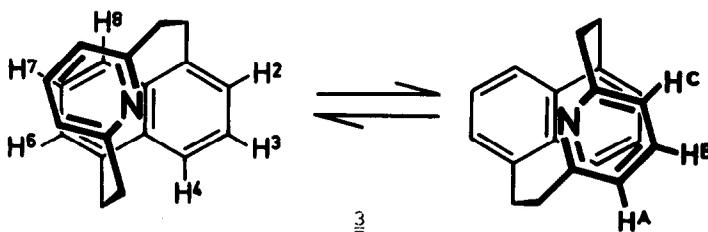
7: R = SCH₃

8: R = S(O)CH₃

über die Wittig-Umlagerung der Thioether⁷⁾ anstelle der sonst üblichen Stevens-Umlagerung, Oxidation zu den Sulfoxiden und thermische Eliminierung von Methylsulfensäure⁸⁾ umgeht das Problem der selektiven Methylierung des Schwefels bei Stickstoff enthaltenden Substraten³⁾.

Das ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz)⁹⁾ von 3 ist temperaturabhängig und läßt sich mit einem dynamischen Prozeß zwischen zwei 3-Konformationen interpretieren, in denen der Pyridin-Ring über einem der beiden Naphthalin-Sechsringe

schräg geneigt bis nahezu parallel angeordnet ist: Bei -54°C in CD_2Cl_2 (langsamer Austausch) beobachtet man für das 1,5-disubstituierte Naphthalin je ein ABC-System bei tieferer $[\delta = 7.85(\text{m})$ für 4-H und $\delta = 7.44(\text{m})$ für 2,3-H] und höherer Feldstärke $[\delta = 7.17(\text{d}, J = 8.6 \text{ Hz})$ für 8-H, $\delta = 6.71(\text{dd}, J = 8.6 \text{ Hz}, J = 6.4 \text{ Hz})$ für 7-H und $\delta = 6.47(\text{d}, J = 6.4 \text{ Hz})$ für 6-H], für die Pyridin-Protonen ein ABC-System $[\delta_{\text{A}} = 6.65, \delta_{\text{B}} = 7.01, \delta_{\text{C}} = 6.37, J_{\text{AB}} = J_{\text{BC}} = 7.6 \text{ Hz}$ und $J_{\text{AC}} \approx 1 \text{ Hz}]$ und für die beiden Methylen-Brücken unterschiedlicher Konformation sieben Multipletts entsprechend zweier sich überlagernder ABCD-Systeme $[\delta \approx 3.90; 3.39; 3.13; 2.88(2\text{H}); 2.78; 2.50; 2.06]$. Bei 83°C in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (schneller Austausch) zeigt die Naphthalin-Einheit ein ABC-System zu je 2H mit $\delta = 7.45(\text{d}, J = 8.2 \text{ Hz})$ für 4,8-H, $\delta = 7.03(\text{dd}, J = 8.2 \text{ Hz}, J = 6.4 \text{ Hz})$ für 3,7-H und $\delta = 6.88(\text{d}, J = 6.4 \text{ Hz})$ für 2,6-H, der Pyridin-Ring ein A_2B -System mit $\delta_{\text{A}} = 6.42, \delta_{\text{B}} = 6.93$ und $J_{\text{AB}} = 7.7 \text{ Hz}$ sowie die beiden Brücken ein ABCD-System zu je 2H mit $\delta \approx 3.61; 2.90; 2.72; 2.51$. Im gesamten Temperaturbereich bleibt das Triplet bei $\delta = 7.01$ (CD_2Cl_2) bzw. $\delta = 6.63$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) als einziges Signal vollkommen scharf, da das Pyridin-4-Proton (H^{B} des ABC- bzw. A_2B -Systems) in beiden Konformationen magnetisch äquivalent ist und die Kopplungen zu den beiden sich austauschenden Pyridin-3,5-Protonen gleich sind.



Aus den Koaleszenztemperaturen der Naphthalin-4,8-Protonen bei -3°C und der Pyridin-3,5-Protonen bei -13°C wird eine Energiebarriere für das Umklappen des Pyridin-Ringes zu $\Delta G^{\ddagger}_{-3^{\circ}} \approx \Delta G^{\ddagger}_{-13^{\circ}} \approx 51.5 \text{ kJ/mol}$ (12.3 kcal/mol) erhalten, die nur wenig höher ist als in 1 (44.8 kJ/mol bzw. 10.7 kcal/mol)³⁾. Das ^1H -NMR-Spektrum von 4 (90 MHz, CD_2Cl_2) zeigt dagegen bis -90°C keine Temperaturabhängigkeit und läßt sich im Einklang mit der senkrechten Orientierung von Pyridin und Naphthalin oder mit einem sehr schnellen Umklappen des Pyridins interpretieren: ABC-System der Naphthalin-4,8-, 3,7- und 2,6-Protonen mit $\delta_{\text{A}} = 7.60, \delta_{\text{B}} = 7.25, \delta_{\text{C}} = 6.80, J_{\text{AB}} = 8.2 \text{ Hz}, J_{\text{BC}} = 6.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{AC}} \approx 1 \text{ Hz}$, A_2B -System der Pyridin-Protonen mit $\delta_{\text{A}} = 6.46, \delta_{\text{B}} = 7.12$ und $J_{\text{AB}} = 7.8 \text{ Hz}$ sowie AB-System der Olefin-Brücken mit $\delta_{\text{A}} = 7.38, \delta_{\text{B}} = 6.13$ und $J_{\text{AB}} = 11.0 \text{ Hz}$; die Olefin-Protonen bei tieferer Feldstärke und 2,6-H des Naphthalins koppeln mit 1.2 Hz. Die unterschiedlichen Farben und die UV-Spektren [in Cyclohexan, 3: $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 244 (4.36), 280 (\text{sh } 3.73), 306 (3.50), 316 (\text{sh } 3.44), 338 (\text{sh } 3.00), 354 \text{ nm } (2.94)$; 4: $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 217 (4.55), 252 (\text{sh } 4.46), 257 (4.50), 298 (\text{sh } 3.89), 304 (3.91), 365 \text{ nm } (3.08, \text{breite Bande bis } 450 \text{ nm})]$ lassen auf stark unterschiedliche Konformationen von 3 und 4 schließen. Der bisher wohl eindeutigste Hinweis für die senkrechte Anordnung von Pyridin und

Naphthalin in 4 folgt aus den Fluoreszenzspektren (in n-Oktan) bei 1.3 K, da die gegenüber 1,5-Dimethylnaphthalin in ihrer Größe völlig unterschiedlichen Rotverschiebungen der strukturlosen Fluoreszenzbanden (4900 cm^{-1} in 3 gegenüber 11600 cm^{-1} in 4) nur mit einem vollkommen anderen Wechselwirkungsmechanismus zwischen Pyridin und Naphthalin in 3 und 4 erklärt werden können¹⁰). Röntgenstrukturanalysen sowie Untersuchungen der angeregten Zustände von 3 und 4 sind im Gange.

Herrn Professor Dr. H. A. Staab, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danke ich für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

- 1) Transannulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 15. Mitteilung.- Als 13. und 14. Mitteilung sollen gelten: D.Schweitzer, K.H.Hausser und M.W. Haenel, Chem. Phys. 29, 181 (1978); J.P.Colpa, K.H.Hausser und D.Schweitzer, Chem. Phys. 29, 187 (1978).
- 2) Excimer-Modelle: M.W.Haenel, Chem. Ber. 111, 1789 (1978); D.Schweitzer, J.P.Colpa, J.Behnke, K.H.Hausser, M.Haenel und H.A.Staab, Chem. Phys. 11, 373 (1975); D.Schweitzer, K.H.Hausser, R.G.H.Kirrstetter und H.A.Staab, Z. Naturforsch. 31a, 1189 (1976); N.E.Blank und M.W.Haenel, Tetrahedron Lett. 1978, 1425. - CT-Komplex-Modelle: H.A.Staab und W.Rebafka, Chem. Ber. 110, 3351 (1977); H.A.Staab und V.Taglieber, Chem. Ber. 110, 3366 (1977); R.Reimann und H.A.Staab, Angew. Chem. 90, 385 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 374 (1978); D.Schweitzer, K.H.Hausser, V.Taglieber und H.A.Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976); M.W.Haenel, A.Flatow, V.Taglieber und H.A.Staab, Tetrahedron Lett. 1977, 1733; und weitere dort zitierte Literatur.
- 3) V. Boekelheide, K.Galuszko und K.S.Szeto, J. Am. Chem. Soc. 96, 1578 (1974).
- 4) L.H.Weaver und B.W.Matthews, J. Am. Chem. Soc. 96, 1581 (1974).
- 5) Für alle neuen Verbindungen wurden zutreffende Analysenwerte und massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewichte erhalten.
- 6) H.A.Staab und M.Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973).
- 7) T.Otsubo und V.Boekelheide, Tetrahedron Lett. 1975, 3881; J. Org. Chem. 42, 1085 (1977).
- 8) P.J.Jessup und J.A.Reiss, Aust. J. Chem. 30, 851 (1977); F.A.Davis, S.G.Yocklovich und G.S.Baker, Tetrahedron Lett. 1978, 97.
- 9) Für die ¹H-NMR-Spektren danke ich Herrn Professor Dr. J.Dabrowski und Herrn D.Griebel, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg (360 MHz), sowie Herrn Dr. G.Schilling, Universität Heidelberg (90 MHz).
- 10) D.Schweitzer, unveröffentlicht.

(Received in Germany 8 August 1978; received in UK for publication 21 August 1978)