

GESPANNTE [2]NAPHTHALINO[2]PARACYCLOPHANE ¹⁾

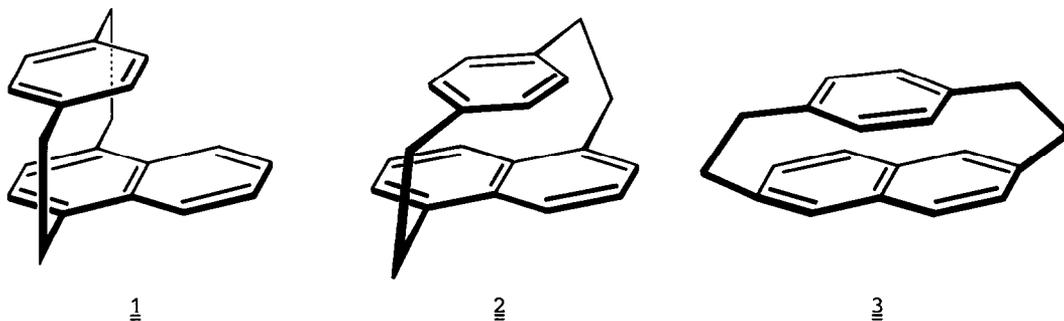
Matthias W. Haenel

Institut für Organische Chemie der Universität

Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

(Received in Germany 17 August 1977; received in UK for publication 11 October 1977)

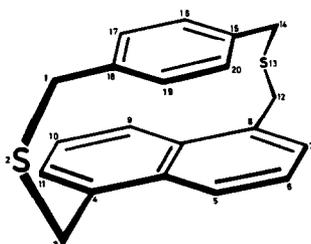
In Fortführung unserer Untersuchungen über die Wechselwirkung aromatischer π -Elektronen-Systeme in [2.2]Phanen ^{1,2)} interessierten die zu [2](1,4)Naphthalino[2]paracyclophan (Benzo[2.2]paracyclophan, 1) ³⁾ isomeren Verbindungen (2) und (3) mit 1,5- bzw. 2,6-Verknüpfung der Naphthalin-Einheit.



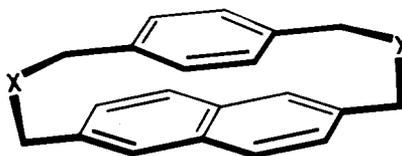
Zur Synthese von (2) cyclisierte man 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin und 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol durch Zutropfen einer äquimolaren Mischung in Dioxan zu einer siedenden Lösung von Kaliumhydroxid in 90 proz. Ethanol unter Anwendung des Verdünnungsprinzips zu 2,13-Dithia[3]naphthalino[3]paracyclophan (4, Fp = 212-215 °C; 37 % Ausb.). Die photolytische Desulfurierung unter Ringverengung zum [2.2]Phan ⁴⁾ durch Bestrahlung (450 W Hg-Hochdrucklampe, Duranfilter; 6 h) in Triethylphosphit ergab aus (4) [2](1,5)Naphthalino[2]paracyclophan (2, farblose Nadeln vom Fp = 205-207 °C; 69 % Ausb.). Analog wurde durch Cyclisierung von 2,6-Bis(brommethyl)naphthalin mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol das zu (4) isomere 2,13-Dithia[3](2,6)naphthalino[3]paracyclophan (5, Fp = 188-189 °C; 57 % Ausb.) erhalten. Die Photolyse von (5) in Trimethylphosphit (3 h) ergab neben Dimeren mit 2.5 proz. Ausb. [2](2,6)-Naphthalino[2]paracyclophan (3, Fp = 185 °C).

Die im Vergleich zu (2) stark verminderte Ausbeute an (3) bei der photo-

lytischen Desulfurierung demonstriert die in (3) beträchtlich größere Ringspannung ⁵⁾. Ein Einfluß der Ringspannung wurde auch auf den Verlauf der



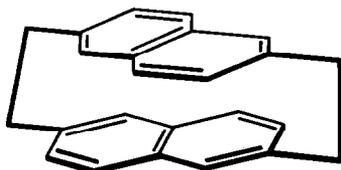
4



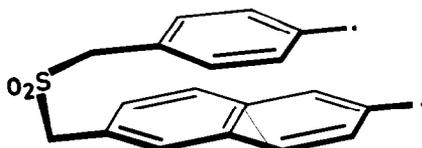
5 X = S

6 X = SO₂

pyrolytischen Ringverengung durch Gasphasen-Pyrolyse ⁶⁾ des Disulfons (6) gefunden. Die Pyrolyse des aus (5) durch Oxidation mit Eisessig/Wasserstoffperoxid erhaltenen Disulfons (6) bei 500 °C und 0.1 Torr ergab (3) (9 % Ausb.), das chirale [2.2](2,6)Naphthalinophan (7) ⁷⁾ (3.5 % Ausb.) und einen Film aus polymerem Material. In der Regel verlaufen Pyrolysen von Disulfonen zu [2.2]-Phanen mit verschiedenen Aromaten-Einheiten einheitlich und ohne Bildung von "Kreuzungsprodukten" ⁸⁾. Verständlich ist dies mit der Annahme der Schwefeldioxid-Abspaltung in zwei Schritten über ein intermediäres [3.2]Phan, so daß die beiden Aromaten-Einheiten zu keinem Zeitpunkt voneinander getrennt werden ⁶⁾. Das abweichende Verhalten des Disulfons (6) ist demnach mit der erschwerten Bildung der C-C-Bindung bei der Diradikal-Zwischenstufe (8) zu erklären; die zweite SO₂-Abspaltung erfolgt teilweise, bevor der Ringschluß zum schon stark gespannten intermediären [3.2]Phan stattfindet. [2.2]Paracyclophan konnte nicht nachgewiesen werden, offenbar polymerisiert das p-Chinodimethan (p-Xylyliden) unter den Reaktionsbedingungen.



7



8

Die Strukturen von (2) und (3) folgen aus den ¹H-NMR-Daten ⁹⁾: (2) (360 MHz, CDCl₃) zeigt Absorptionen für die 2-, 3- und 4-Protonen der Naphthalin-Einheit bei $\delta = 7.03$ (d, $J_{23} = 6.8$ Hz; 2 H), 6.99 (dd, $J_{23} = 6.8$ Hz,

$J_{34} = 8.2$ Hz; 2 H) und 7.37 (d, $J_{34} = 8.2$ Hz; 2 H), für die Benzol-Protonen bei $\delta = 6.03$ und 5.52 (AA'BB', $J_{AB} = 8.0$ Hz, $J_{AB'} \sim 1.5$ Hz; 4 H) und für die Methylen-Brücken (ABCD) 4 Multipletts zu je 2 H bei $\delta = 3.37, 3.12, 3.01$ und 2.57. Für (3) (90 MHz, CDCl_3) findet man für die Naphthalin-Einheit $\delta = 7.22, 7.04, 6.82$ (ABX, $J_{AB} \sim 8$ Hz, $J_{BX} \sim 1.5$ Hz; 6 H), für den Benzol-Ring $\delta = 6.08$ und 5.99 (AA'BB', $J_{AB} \sim 8$ Hz; 4 H) und für die Methylen-Brücken $\delta = 3.30 - 2.05$ (m; 8 H).

Die UV-Absorptionen von (2) und (4) (in Cyclohexan, Abb. 1) zeigen gegenüber der äquimolaren Mischung von p-Xylol und 1,5-Dimethylnaphthalin deutlich die Zunahme der Wechselwirkung mit kleinerem transanularem Abstand. Man beobachtet zunehmende bathochrome Verschiebungen mit gleichzeitig zunehmender Löschung der Schwingungsstruktur und das Auftreten einer neuen Bande um 240 nm. Bei (3) (Abb. 2, in Cyclohexan) bleibt die Schwingungsstruktur der α -Bande des Naphthalin-Chromophors trotz der bathochromen Verschiebung um 18 nm weitgehend erhalten. Für (5) findet man eine fast strukturlose UV-Absorption (in Dioxan ¹⁰), die der von [2.2](2,6)Naphthalinophan (7) ⁷ sehr ähnlich ist; dies deutet auf eine starke transanulare Wechselwirkung im Dithia[3.3]-phan (5). Das abweichende Verhalten von (3) führen wir auf die enorme Deformation der Naphthalin-Einheit zurück ⁵.

Über die Emissionsspektren und die Eigenschaften des angeregten Triplett-Zustands von (2) wurde bereits berichtet ¹¹; das Verhalten von (3) wird untersucht.

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

- 1) Transanulare Wechselwirkungen bei [2.2.]Phanen, 11. Mitteilung. - 10. Mitteilung: M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1977, 1273.
- 2) Vgl. M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1974, 3053; 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) und weitere dort zitierte Arbeiten.
- 3) D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. 85, 1088 (1963); substituierte Verbindungen (1) werden beschrieben von: K.-D. Gundermann, und K.-D. Röker, Liebigs Ann. Chem. 1976, 140; C. P. Herz und H. A. Staab, Angew. Chem. 89, 407 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 394 (1977).
- 4) J. Bruhin und W. Jenny, Tetrahedron Lett. 1973, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 406.
- 5) Dreiding-Modelle zeigen wegen der unterschiedlichen Ausdehnung von Benzol und 2,6-disubstituiertem Naphthalin ein äußerst stark verbogenes Naphtha-

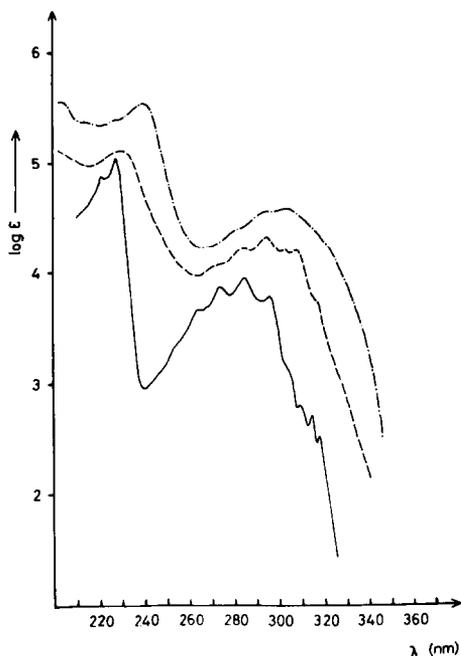


Abb. 1: UV-Absorption (in Cyclohexan) von (2) (---), (4) (-.-) und der äquimol. Mischung von p-Xylol und 1,5-Dimethylnaphthalin(—).

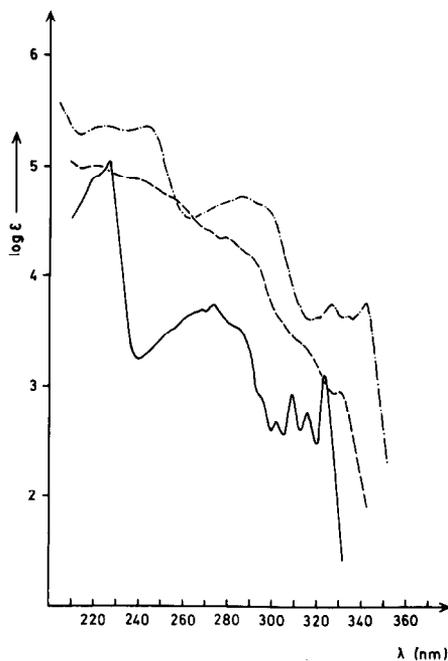


Abb. 2: UV-Absorption von (3) (-.-), Cyclohexan), (5) (---, Dioxan ¹⁰) und der äquimol. Mischung von p-Xylol und 2,6-Dimethylnaphthalin(—, Cyclohex.).

Die Spektren von (4) und (2) sowie von (5) und (3) sind um 0.5 bzw. 1.0 Ordinaten-Einheiten verschoben.

lin-Gerüst und einen weitgehend planaren Benzol-Ring ("Bogen und Sehne").

- 6) M. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. 1970, 3585; H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973).
- 7) M. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber. 106, 2203 (1973).
- 8) Vgl. M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1976, 3121; H. A. Staab und H. Haffner, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck.
- 9) Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. G. Schilling, Universität Heidelberg (90 MHz), Herrn Professor Dr. J. Dabrowski und Herrn D. Griebel, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung (360 MHz).
- 10) Die gesättigte Lösung von (5) in Cyclohexan zeigt qualitativ die gleiche UV-Absorption.
- 11) D. Schweitzer, J. P. Colpa, K. H. Hausser, M. Haenel und H. A. Staab, J. Luminescence 12/13, 363 (1976).