

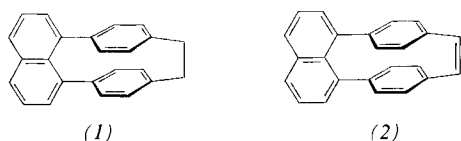
Eingegangen am 11. Januar 1977 [Z 647]

- [1] H. Reichenbach, H. Kleinig, H. Achenbach, Arch. Microbiol. 101, 131 (1974).
 [2] H. Achenbach, W. Kohl, H. Reichenbach, Arch. Microbiol., im Druck.
 [3] a) H. Achenbach, W. Kohl, H. Reichenbach, Tetrahedron Lett. 1974, 2555; b) Chem. Ber. 109, 2490 (1976); c) Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 1.
 [4] W. Bollag, H. Ruegg, G. Ryser, DOS 2.414.619; Chem. Abstr. 82, 111778 (1975).
 [5] A. Barns, N. Gerber, J. Org. Chem. 26, 4540 (1961).
 [6] F. Bohlmann, Chem. Ber. 90, 1519 (1957).
 [7] L. J. Haynes, I. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1947, 1583.

Synthese und Stereochemie gespannter Naphthalinophane^[**]

Von Wolfgang Bieber und Fritz Vögtle^[*]

Deformierte Benzolringe und transannuläre elektronische Effekte zwischen räumlich sich durchdringenden π -Elektronenwolken können vor allem an Helicenen und Phanen untersucht werden. Während zahlreiche Arbeiten sich mit dem extremen [2.2]Paracyclophan-System befassen^[1a], sind die kaum weniger gespannten Naphthalino-paracyclophane (1) und (2) noch nicht bekannt. Dem [3.2]Paracyclophan-System verwandt, jedoch zusätzlich versteift, sind sie wegen der Sonderstellung der sterischen Wechselwirkungen in der *peri*-Position des Naphthalinsystems^[2] und wegen der zugleich vorhandenen Parallelität und Orthogonalität der π -Systeme lohnende Syntheseeziele. Sie bieten auch die Chance, durch die Verklammerung zusätzlich hervorgerufene Effekte isoliert zu untersuchen, da die beiden Phenylenringe schon im offenkettigen Edukt (3) „face to face“^[3] ausgerichtet sind.



Synthese: Umsetzung des Di-*p*-tolyl-lithiumcuprates mit 1,8-Diiodnaphthalin führt zum 1,8-Di-*p*-tolyl-naphthalin (3)^[4], das bei NBS-Bromierung in CH_2Cl_2 ^[5] mit 80 % Ausbeute (4) ergibt. Der intramolekulare Ringschluß zum Phan (1) gelingt – durch die starre Struktur begünstigt – mit Phenyllithium in THF mit 65 % Ausbeute.

Die Geometrie der 1,8-Diarylnaphthaline erleichtert auch die alternative Synthese von (1) via Entschwefelung des Sulfids (5), das durch Umsetzung von (4) mit Na_2S in *tert*-Butanol/Benzol erhalten wird. Dessen Sulfon (6) (H_2O_2 -Oxidation

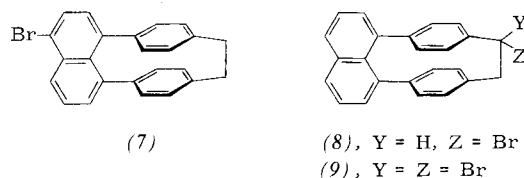


[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. W. Bieber
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

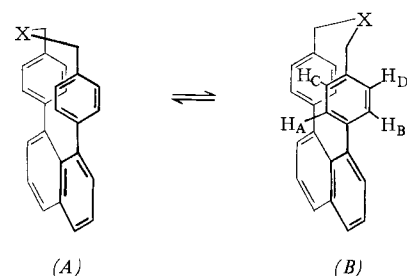
von (5) in Eisessig/Benzol) wandelt sich oberhalb des Schmelzpunkts (317°C) unter SO_2 -Abspaltung spontan und praktisch quantitativ in den Kohlenwasserstoff (1) um^[6].

Die NBS-Bromierung von (1) ist bemerkenswert lösungsmittelabhängig: in CH_2Cl_2 erhält man ausschließlich das kernbromierte Phan (7), während in CCl_4 das zur Darstellung von (2) erwünschte Monobromid (8) neben dem *gem*-Dibromid (9) entsteht. HBr-Eliminierung von (8) mit *tert*-Butanolat in THF führt in 55 % Ausbeute zu (2).



Stereochemie: Der Vergleich der ^1H -NMR-Absorptionen (Tabelle 1) zeigt, daß beim Übergang vom offenkettigen (3) zum verklammerten (1) eine charakteristische *Hochfeldverschiebung* von 0.2 ppm eintritt, die auf eine Verstärkung der Anisotropieeffekte durch die erwogene Annäherung der *p*-Phenylenringe zurückzuführen ist.

Tiefemperatur- ^1H -NMR-Spektren (90 MHz; in CD_2Cl_2 : $[\text{D}_6]$ -Aceton : $\text{CFCl}_3 = 1:5:5$) zeigen, daß den 14gliedrigen Ringen des Sulfids (5) und des Sulfons (6) eine – nach Modellbetrachtungen hauptsächlich durch Ringspannung gehinderte – konformative Beweglichkeit zukommt, die an die Ringtopomerisierung im Cyclohexan-System erinnert:



Die Konformationen (A) und (B) wandeln sich bei Raumtemperatur rasch im Sinne der NMR-Zeitskala ineinander um; die *p*-Phenylprotonen erscheinen gemittelt als AA'BB'-System. Unterhalb der Koaleszenzpunkte bei -75°C bzw. -65°C beobachtet man für Sulfid und Sulfon ein ABCD-System ($A \approx B$). Das Singulett der Brücken- CH_2 -Protonen spaltet beim Sulfon zum AB-System auf ($T_C = -65^\circ\text{C}$), beim Sulfid beobachtet man bis -140°C lediglich eine Verbreiterung des Methylen-singulets. ΔG^\ddagger für die Ringinversion beträgt näherungsweise bei (5) 9.6 (40.2) und bei (6) 10.0 kcal/mol (41.9 kJ/mol).

Während die NMR-Daten zusätzliche transannuläre π -Wechselwirkungen der Phenylenringe für (1) erkennen lassen, erschwert die, trotz der annähernden Orthogonalität der Naphthalin- und Phenylenringe zum Ausdruck kommende, Konjugation^[7] die Interpretation der UV-Absorptionen (Abb. 1). Auffallend ist die Rotverschiebung des kürzerwelligen Maximums beim Übergang von den Cyclen zum offenen System (3); dies kann mit der größeren Beweglichkeit der nicht verklammerten Phenylenringe gedeutet werden, welche die Kon-

Tabelle 1. Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Daten der neuen Naphthalinophane [a]; zum Vergleich die Daten des [2.2]- (11) sowie des [3.2]Paracyclophans (13) [1b].

Verb.	Fp [°C]	CH (Brücke) [b]	CH (Phenylen) [b]
(1)	245–246	3.07	6.51
(2)	249–251	7.35	6.69
(3)	179–179.5	2.15	6.72
(5)	215–218.5	3.84	6.70
(6)	317	4.46	6.98
(11)	285–287	3.05	6.37
(13)	148–149	2.10	6.48
		2.71	
		2.97	

[a] Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und Massenspektren erhalten. [b] ^1H -NMR (90 MHz; in CDCl_3); δ -Werte [ppm].

jugation mit dem Naphthalinkern erleichtert. Beim Olefin (2) findet man in Analogie zum [2.2]Paracyclophan-System eine Intensitätseinbuße der kürzerwelligen Maxima.

Die in den UV-Spektren der Tetracyanethylen-Addukte zu beobachtende Rotverschiebung von ca. 15 nm beim Übergang vom monoarylierten Naphthalin^[8] zum 1,8-Ditolynaphthalin-Addukt würde einer Erhöhung der π -Basizität im offenkettigen System entsprechen^[9a]. Eine Deutung^[9b] der kürzerwelligen Absorptionen der TCNE-Addukte von (1), (2) und (5) ist dadurch erschwert, daß die Rolle des Naphthalinkerns in den Phanen als π -Base schwierig abzuschätzen ist.

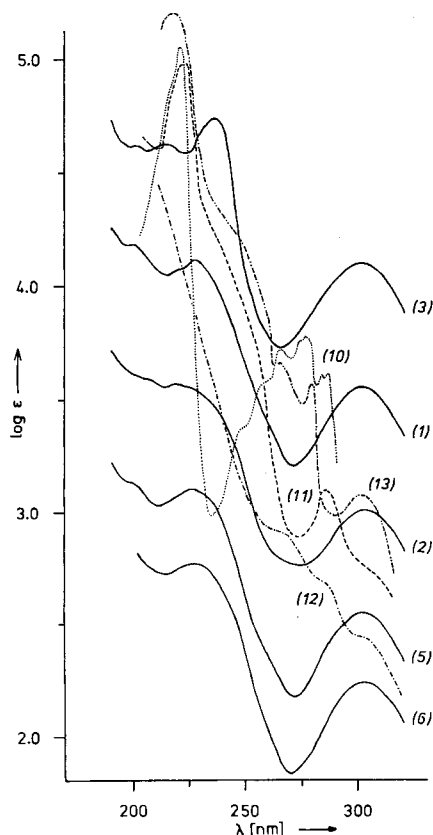


Abb. 1. UV-Spektren der Verbindungen (1), (2), (3), (5) und (6) (in Cyclohexan); zum Vergleich die Spektren des Naphthalins (10), des [2.2]Paracyclophans (11) sowie seines Diens (12) [10a] und des [3.2]Paracyclophans (13) [10b] (in Ethanol). Die Verbindungen (1), (2), (5) und (6) sind gegenüber (3) sukzessive um 0.5 Ordinateneinheiten (log ε) nach unten, (11) und (13) gegenüber (10) und (12) sukzessive nach oben versetzt.

Die – in Anbetracht des signifikanten ^1H -NMR-Unterschieds – auffallende Ähnlichkeit der UV-Spektren der cyclisierten mit denen der nicht cyclischen 1,8-Diarylnaphthaline macht in der Tat deutlich, daß das offenkettige System hier dem

verklammerten verwandter ist als in bisher bekannten Beispielen: 1,8-Diarylnaphthaline können – eine Konsequenz der stereochemischen Eigenart der *peri*-Stellung – als „offenkettige Cyclophane“ angesprochen werden.

Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 627]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 61491-12-1 / (2): 61491-13-2 / (3): 58541-18-7 / (4): 61491-14-3 / (5): 61491-15-4 / (6): 61491-16-5 / (7): 61491-17-6 / (8): 61491-18-7 / (9): 61491-19-8 / Di-*p*-tolyl-lithiumcuprat: 54747-02-3 / 1,8-Diiodnaphthalin: 1730-04-7 / NBS: 128-08-5.

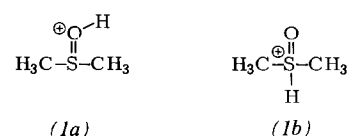
- [1] Übersicht: a) F. Vögtle, P. Neumann, *Synthesis* 1973, 85; b) Top. Curr. Chem. 48, 67 (1974).
- [2] V. Balasubramanian, *Chem. Rev.* 66, 567 (1966).
- [3] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5691 (1951).
- [4] In Anlehnung an die 1,8-Diphenylnaphthalin-Synthese von H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* 37, 1003 (1972). Nach Beendigung unserer Arbeiten berichteten R. L. Clough, P. Mison, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 41, 2252 (1976), über eine andere Darstellungsmethode für das damals unbekannte 1,8-Di-*p*-tolyl-naphthalin.
- [5] In CCl_4 betrug die Ausbeute nur 50 bis 60 %.
- [6] F. Vögtle, J. Grütze, *Angew. Chem.* 87, 543 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 559 (1975); J. Grütze, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] H. O. House, R. W. Magin, H. W. Thompson, *J. Org. Chem.* 28, 2403 (1963).
- [8] Wir danken R. Wingen für die Herstellung des bisher unbekannten 1-(3',5'-Dimethylphenyl)naphthalins.
- [9] a) M. Sheehan, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3553 (1969); b) vgl. E. Langer, H. Lehner, *Tetrahedron* 29, 375 (1973).
- [10] a) K. C. Dewhirst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3115 (1958); b) D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, *ibid.* 76, 6132 (1954).

Ort der Protonierung von Dimethylsulfoxid: Aussagen der Raman-Spektroskopie^[**]

Von Manfred Spiekermann und Bernhard Schrader^[*]

Zum Verständnis der säurekatalysierten Reaktionen von Sulfoxiden muß man sowohl die Lage des Säure-Base-Gleichgewichtes als auch die Position des Protons im ersten Schritt der Reaktion kennen^[1].

Dimethylsulfoxid (1) enthält in der S=O-Gruppe zwei potentiell basische Zentren. Daher wäre in starken Säuren grundsätzlich eine Protonierung des Sauerstoffatoms (1a) oder des Schwefelatoms (1b) möglich:



Untersuchungen über die tatsächliche Position des Protons im protonierten (1) anhand der NMR-Spektroskopie führten zu gegensätzlichen Ansichten^[2,3].

Die Analyse der Schwingungsspektren sollte zur weiteren Klärung des Problems beitragen. Für den Nachweis von OH-Gruppen wäre die IR-Spektroskopie, von SH-Gruppen die Raman-Spektroskopie besser geeignet^[4]. Die Aufnahme von IR-Spektren supersaurer Lösungen stößt auf große experimentelle Schwierigkeiten^[2b,5]; hinzu kommt, daß die Supersäure selbst OH-Gruppen enthält.

[*] Prof. Dr. B. Schrader, Dipl.-Chem. M. Spiekermann
Abteilung Theoretische Organische Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Neue Anschrift: Teilbereich Physikalische und Theoretische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 2, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Modena, Padua, und Prof. Kresze, München, für einführende Hinweise.