

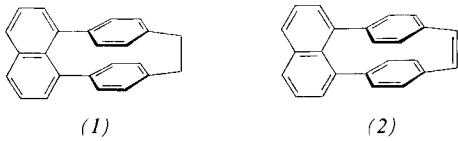
Eingegangen am 11. Januar 1977 [Z 647]

- [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. Burns, 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^[**]

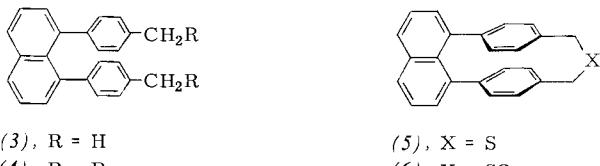
Von Wolfgang Bieber und Fritz Vögtle^[*]

Deformierte Benzolringe und transannulare 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 Synthesenziele. Sie bieten auch die Chance, durch die Verklammerung zusätzlich hervorgerufene Effekte isoliert zu untersuchen, da die beiden Phenlenringe schon im offenkettigen Edukt (3) „face to face“^[3] ausgerichtet sind.



Synthese: Umsetzung des Di-*p*-tolyl-lithiumcuprates mit 1,8-Diodinaphthalin führt zum 1,8-Di-*p*-tolylnaphthalin (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.

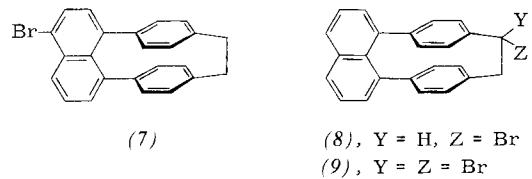
Die Geometrie der 1,8-Diarylnaphthaline erleichtert auch die alternative Synthese von (1) via Entschwefelung des Sulfids (5), das durch Umsetzung von (4) mit Na_2S in *tert*-Butanol/Benzol erhalten wird. Dessen Sulfon (6) (H_2O_2 -Oxidation



[*] 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.

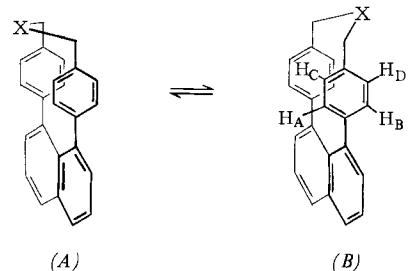
von (5) in Eisessig/Benzol) wandelt sich oberhalb des Schmelzpunkts (317°C) unter SO_2 -Abspaltung spontan und praktisch quantitativ in den Kohlenwasserstoff (1) um^[6].

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 $^1\text{H-NMR}$ -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 erzwungene Annäherung der *p*-Phenlenringe zurückzuführen ist.

Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz; in CD_2Cl_2 : $[\text{D}_6]\text{-Aceton} : \text{CFCl}_3 = 1 : 5 : 5$) 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*-Phenlenprotonen erscheinen gemäßigt 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_C^\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 transannulare π -Wechselwirkungen der Phenlenringe für (1) erkennen lassen, erschwert die, trotz der annähernden Orthogonalität der Naphthalin- und Phenlenringe 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 Phenlenringe 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]Paracyclopans (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-Ditolylnaphthalin-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.

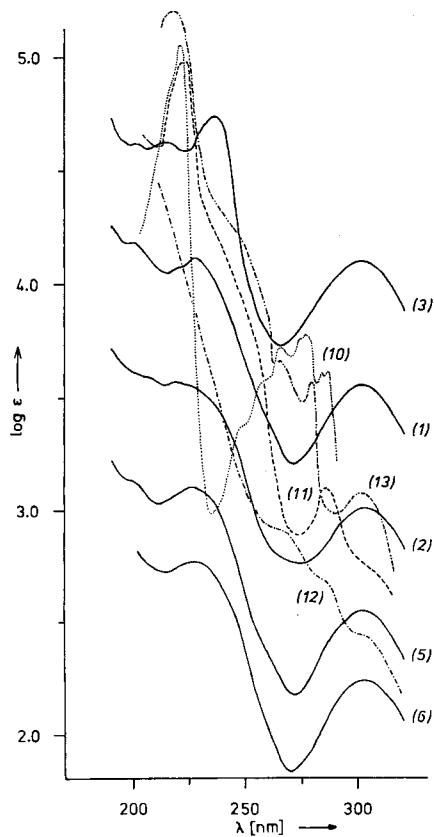


Abb. 1. UV-Spektren der Verbindungen (1), (2), (3), (5) und (6) (in Cyclohexan); zum Vergleich die Spektren des Naphthalins (10), des [2.2]Paracyclopans (11) sowie seines Diens (12) [10a] und des [3.2]Paracyclopans (13) [10b] (in Ethanol). Die Verbindungen (1), (2), (5) und (6) sind gegenüber (3) sukzessive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

[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).

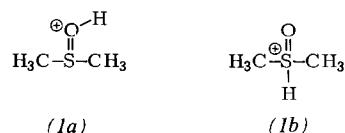
[10] a) K. C. Dewhirst, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 80, 3115 (1958); b) D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, ibid. 76, 6132 (1954).

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 supersaurärer 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.