

Tabelle 1. Schmelzpunkte und  $^1\text{H}$ -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]  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz; in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ -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  $\pi$ -Basizität im offenkettigen System entsprechen<sup>[9a]</sup>. Eine Deutung<sup>[9b]</sup> der kürzerwelligen Absorptionen der TCNE-Addukte von (1), (2) und (5) ist dadurch erschwert, daß die Rolle des Naphthalinkerns in den Phanen als  $\pi$ -Base schwierig abzuschätzen ist.

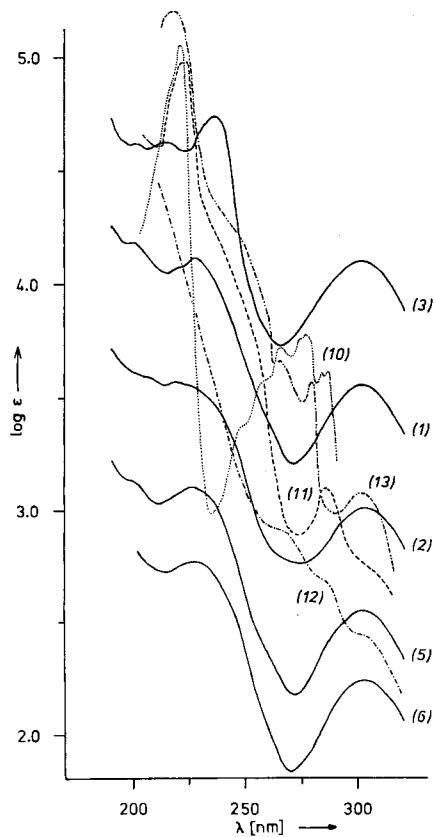


Abb. 1. UV-Spektren der Verbindungen (1), (2), (3), (5) und (6) (in Cyclohexan); zum Vergleich die Spektren des Naphthalins (10), des [2.2]Paracyclopans (11) sowie seines Diens (12) [10a] und des [3.2]Paracyclopans (13) [10b] (in Ethanol). Die Verbindungen (1), (2), (5) und (6) sind gegenüber (3) sukzessive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

Die – in Anbetracht des signifikanten  $^1\text{H}$ -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  $\text{CCl}_4$  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).

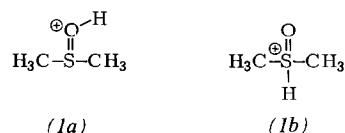
[10] a) K. C. Dewhirst, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 80, 3115 (1958); b) D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, ibid. 76, 6132 (1954).

### Ort der Protonierung von Dimethylsulfoxid: Aussagen der Raman-Spektroskopie<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Spiekermann und Bernhard Schrader<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>.

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<sup>[2, 3]</sup>.

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<sup>[4]</sup>. Die Aufnahme von IR-Spektren supersaurärer Lösungen stößt auf große experimentelle Schwierigkeiten<sup>[2b, 5]</sup>; 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.

Wir haben die Raman-Spektren von ca. 30 molproz. Lösungen von (1) sowie von Dimethylsulfid (2) in 100 proz. Magischer Säure ( $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ , 1 : 1) untersucht (Raman-Spektrometer Coderg PHO mit Tieftemperatur-Meßzelle,  $-40$  bis  $+20^\circ\text{C}$ , Argon-Ionen-Laser  $5145 \text{ \AA}^{[5]}$ ). Die Spektren der protonierten Spezies zeigen im Vergleich mit denen der reinen Verbindungen (1) und (2) sowie dem der reinen Supersäure (Abb. 1) neue Banden und/oder Bandenverschiebungen. Ihre Interpretation im Bereich der Gerüstschwingungen unterhalb  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ist erschwert, da hier viele Signale der protonierten Spezies durch Banden der reinen Supersäure sowie der komplexen Anionen in Lösungen dieser Art<sup>[6]</sup> überlagert sind. Oberhalb  $1500 \text{ cm}^{-1}$  tritt für Verbindungen mit SH-Gruppen das S—H-Valenzschwingungssignal bei  $2550$  bis  $2600 \text{ cm}^{-1}$  auf.

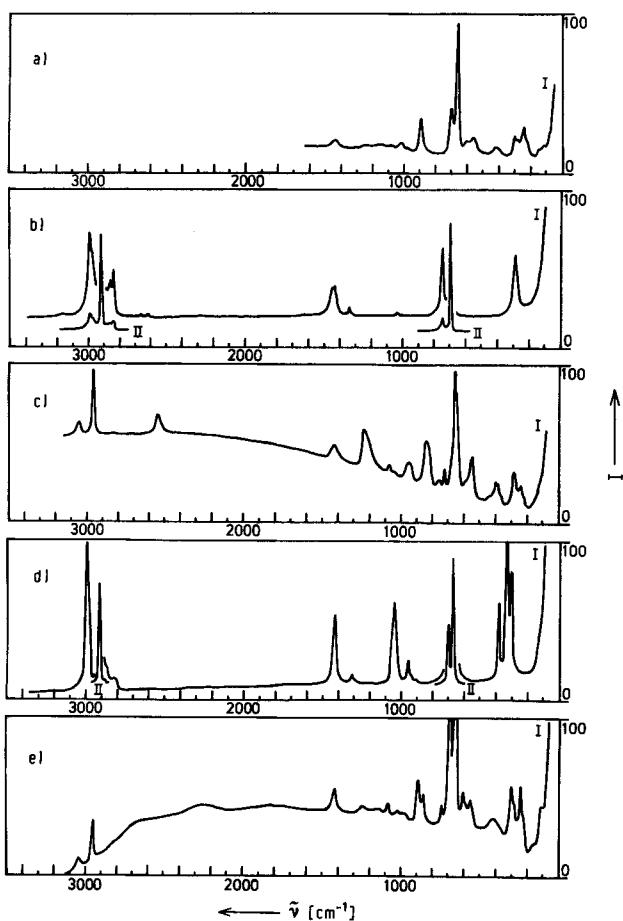


Abb. 1. Raman-Spektren von a) Magischer Säure (MA),  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$  (100 %); b)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (2); c) 30 molproz. (2) in MA; d)  $(\text{CH}_3)_2\text{S=O}$  (1); e) 30 molproz. (1) in MA [I = Verstärkung 1 ×; II = Verstärkung 0.2 ×].

Im Spektrum des protonierten Sulfids (2) ist diese Bande bei  $2550 \text{ cm}^{-1}$  klar zu erkennen (Abb. 1c), im Spektrum des protonierten Sulfoxids (1) ist dieser Bereich hingegen frei von Banden (Abb. 1e). Unseres Erachtens ist dies ein sicheres Indiz für die Abwesenheit von SH-Gruppen im protonierten Dimethylsulfoxid und damit ein Beweis für die Struktur (1a).

Eingegangen am 7. Januar 1977 [Z 646]

[1] G. Modena, Int. J. Sulfur Chem. C 7, 95 (1972).

[2] Pro (1b): a) G. A. Olah, A. T. Ku, J. A. Olah, J. Org. Chem. 35, 3904 (1970); b) G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, Chem. Rev. 70, 561 (1970).

[3] Pro (1a): Q. Appleton, L. Bernander, G. Olofsson, Tetrahedron 27, 5921 (1971); G. Gatti, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 251; vgl. auch [1].

[4] B. Schrader, Angew. Chem. 85, 925 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 884 (1973).

[5] M. Spiekermann, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1975.

[6] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972.

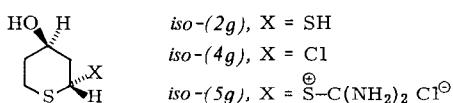
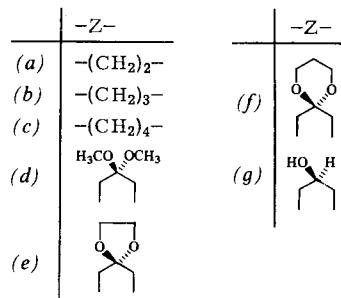
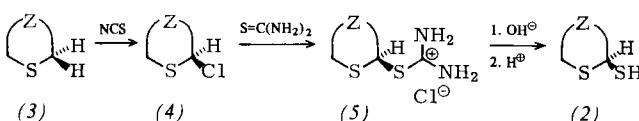
## Cyclische Dithiohemiacetale — Synthese und Eigenschaften<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Joachim Gais<sup>[\*]</sup>

Während die Ring-Ketten-Tautomerie und der anomeriche Effekt in cyclischen Hemiacetalen (1) seit langem als fundamentale Gesetzmäßigkeiten – z. B. in der Kohlenhydratchemie – erkannt worden sind<sup>[1]</sup>, ist über das Verhalten der Schwefelanaloga von (1), der cyclischen Dithiohemiacetale (2), noch nichts bekannt<sup>[2]</sup>.



Wir berichten über Synthese und Eigenschaften der cyclischen Dithiohemiacetale (2a) bis (2g) und iso-(2g). Sie sind die ersten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse<sup>[3]</sup>, für deren Darstellung sich die Reaktionsfolge (3) → (4) → (5) → (2) am vorteilhaftesten erwies.



Die aus den Sulfiden (3a) bis (3g) durch Umsetzung mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) in Tetrachlorkohlenstoff leicht zugänglichen  $\alpha$ -Chlorsulfide (4a) bis (4g) und iso-(4g)<sup>[4, 5]</sup> werden mit Thioharnstoff in die haltbaren Isothiouroniumsalze (5a) bis (5g) und iso-(5g) überführt. Aus diesen erhält man mit befriedigenden Ausbeuten die Dithiohemiacetale (2a) bis (2g) und iso-(2g) (Tabelle 1) als farblose, flüssige oder kristalline Verbindungen von charakteristischem Geruch, die in Substanz und in Lösung längere Zeit stabil und erstaunlich wenig oxidationsempfindlich sind<sup>[6]</sup>.

Die für die cyclische Struktur der Dithiohemiacetale (2) beweisenden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) geben in keinem

[\*] Dr. H.-J. Gais

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ein Teil der Untersuchungen wurde im Department of Chemistry der Harvard University (Prof. R. B. Woodward) durchgeführt.