

Transanulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, III¹⁾

[2.2](2,6)Naphthalinophan und [2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-dien

Matthias Haenel und Heinz A. Staab *

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 19. März 1973

Das chirale [2.2](2,6)Naphthalinophan **2** wurde ausgehend vom cyclischen Disulfid **7** über das Disulfon **8** durch Dampfphasen-Pyrolyse synthetisiert. Die S-analoge *Stevens*-Umlagerung des aus **7** erhaltenen Bis-sulfoniumsalzes **10** ergab **12**, aus dem über **13** das [2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-dien **4** erhalten wurde. Bei diesen Synthesen war das Entstehen der achiralen Verbindungen **1** und **3** nicht nachzuweisen. Katalytische Hydrierung überführte **4** in **2**. — Über diastereomere Charge-Transfer-Komplexe mit (–)-2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure ließ sich **2** in seine Enantiomeren trennen. Anhand sterischer Modelle der Komplexe wird für (–)-**2** die *S*-Chiralität vorgeschlagen. — Die spektroskopischen Eigenschaften von **2**, **4** und den in der voranstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen [2.2]Phanen werden unter dem Gesichtspunkt der transanularen Wechselwirkung und der Moleküldeformation diskutiert.

Transanular Interactions in [2.2]Phanes, III¹⁾

[2.2](2,6)Naphthalinophane and [2.2](2,6)Naphthalinophane-1,11-diene

Starting from the cyclic disulfide **7** the chiral [2.2](2,6)naphthalinophane **2** was synthesized by vapor phase pyrolysis of the disulfone **8**. S-analogous *Stevens* rearrangement of the bis-sulfonium salt **10** (derived from **7**) yielded **12** from which [2.2](2,6)naphthalinophane-1,11-diene **4** was obtained *via* **13**. There was no evidence for the formation of the corresponding achiral compounds **1** and **3**. Catalytic hydrogenation converted **4** into **2**. — **2** was resolved into enantiomers *via* diastereomeric charge transfer complexes with (–)-2-(2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionic acid. On the basis of sterical models for these complexes *S*-chirality is proposed for (–)-**2**. — The spectroscopic properties of **2**, **4**, and the [2.2]phanes reported in the previous paper¹⁾ are discussed under the aspect of transanular interactions and molecular deformations.

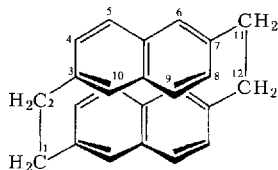
In der voranstehenden Arbeit¹⁾ berichteten wir über Synthesen und Eigenschaften von [2.2](4,4')Biphenylophan, [2.2](2,7)Phenanthrenophan und dem aus zwei verschiedenen Aromaten-Einheiten zusammengesetzten [2](4,4')Biphenylo[2](2,7)phenanthrenophan²⁾, die wir durch Dampfphasen-Pyrolyse von cyclischen Disulfonen erhielten. Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthesen des [2.2](2,6)Naphthalinophans (**1** bzw. **2**)³⁾ und des [2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-diens (**3** bzw. **4**) sowie die

¹⁾ II. Mitt.: H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973), vorstehend.

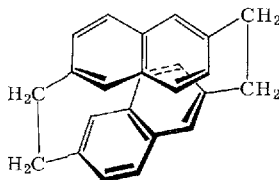
²⁾ Zur Nomenklatur der Phane vgl. Lit.¹⁾ (Fußnote²⁾).

³⁾ Vorläufige Mitt.: M. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. 1970, 3585.

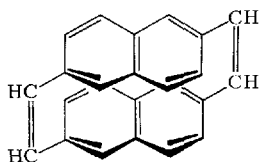
Stereochemie der erhaltenen Verbindungen. Ferner werden die spektroskopischen Eigenschaften diskutiert, die — besonders im Vergleich zu denen der bereits bekannten



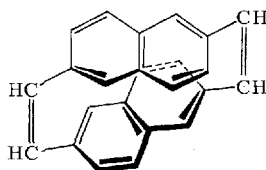
1



2



3



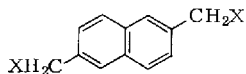
4

syn- und *anti*-[2.2](1,4)Naphthalinophane⁴⁾ — einen Beitrag zu der Frage ermöglichen sollten, inwieweit transannuläre π -Elektronen-Wechselwirkung und Deformation der aromatischen Bindungssysteme die Eigenschaften solcher [2.2]Phane beeinflussen.

[2.2](2,6)Naphthalinophan (2)

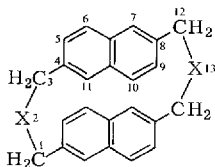
Auf Grund der guten Erfahrungen, die wir mit der Dampfphasen-Pyrolyse cyclischer Disulfone zur Darstellung von [2.2]Phanen gemacht hatten^{1,3)}, wurde die Synthese von **1** bzw. **2** auf analogem Wege versucht⁵⁾.

Aus 2,6-Bis(brommethyl)naphthalin (**5**) wurde durch Umsetzen mit Thioharnstoff und anschließende Hydrolyse des Bis-isothiuroniumsalzes 2,6-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (**6**, 77%) erhalten. Die Cyclisierung des Kaliumsalzes von **6** mit **5** in



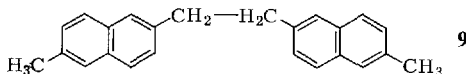
5: X = Br

6: X = SH



7: X = S

8: X = SO₂



9

⁴⁾ D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1088 (1963); H. H. Wasserman und P. M. Keehn, ebenda **91**, 2374 (1969).

⁵⁾ Über einen erfolglosen Versuch zur **1**-Synthese berichtete J. H. Golden, J. Chem. Soc. **1961**, 3741: Während Natriumjodid in Aceton 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen mit 63% Ausbeute in [2.2](9,10)Anthracenophan überführte, ergab die entsprechende Behandlung des 2,6-Bis(brommethyl)naphthalins (**5**) weder **1** noch **2**, sondern nur 2,6-Bis(jodmethyl)naphthalin.

Äthanol unter Anwendung des Verdünnungsprinzips ergab mit bis zu 40% Ausb. 2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan (7). Durch Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Benzol/Eisessig entstand das Disulfon 8 (92%), das bei der Pyrolyse (500°C, 0.1 Torr, exp. Details s. Versuchsteil und Lit.¹⁾) 2 (Schmp. 368–369°C, 48%) lieferte. Daneben wurden bei der Chromatographie an Aluminiumoxid aus Cyclohexan/Benzol 2,6-Dimethylnaphthalin (1–2%) und 1,2-Bis(6-methyl-2-naphthyl)äthan (9, 2%) isoliert.

Dem erhaltenen [2.2](2,6)Naphthalinophan (Massenspektrum: Molekelpeak $m/e = 308$, Basispeak $m/e 154$ durch Fragmentierung der C₂-Brücken) ordnen wir auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums (Abb. 1) die chirale Struktur 2 mit gekreuzter Anordnung der Naphthalin-Einheiten zu. Das ABX-System der Aromaten-Protonen [$\tau_A = 2.87$ (4H), $\tau_B = 3.09$ (4H), $\tau_X = 3.55$ (4H), $J_{AB} = 8.5$ und $J_{BX} \sim 1$ Hz, 100 MHz, AsCl₃] mit dem beträchtlichen Unterschied von 0.68 ppm zwischen den beiden Gruppen von je vier äquivalenten α -Protonen (H_A und H_X) ließe sich mit der Annahme der achiralen Struktur 1 nicht verstehen. Dagegen zeigen Modelle für die Struktur 2 die Anordnung der H_X -Protonen direkt über bzw. unter den α -Kohlenstoffatomen der gegenüberliegenden Naphthalin-Einheit, so daß sie deren abschirmenden Einfluß ausgesetzt sind; die H_A -Protonen befinden sich mehr an der Peripherie des Gesamtmoleküls und unterliegen diesem Einfluß des Nachbar-Aromaten daher weniger. Aus den Modellen geht ferner hervor, daß in 2 die beiden CH₂CH₂-Brücken nicht senkrecht, sondern schräg zu den Naphthalin-Ebenen und gekreuzt zueinander angeordnet sind, wodurch sich von jeder Methylen-Gruppe das eine Proton mehr in der Aromaten-Ebene, das andere mehr über dieser Ebene befindet. Dem entsprechen die beiden relativ weit getrennten, zueinander symmetrischen Multipletts (je 4H) mit den Zentren $\tau = 6.77$ und 7.32. Durch Trennung in optisch aktive Enantiomeren (s. unten) konnte diese Strukturzuordnung gesichert werden. Das

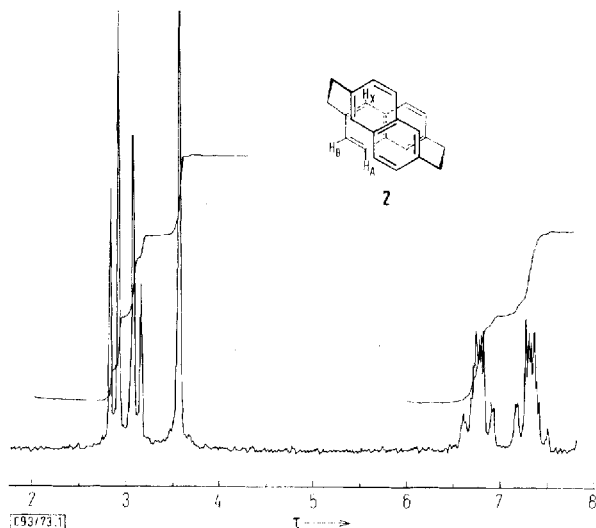


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von 2 (100 MHz, AsCl₃)

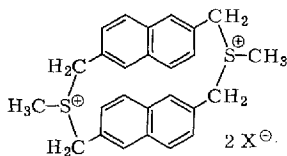
achirale Isomere **1** ließ sich im Pyrolyse-Produkt nicht nachweisen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Absorption der Methylen-Protonen von **2** bleibt bis 175°C (in Biphenyl) unverändert, so daß sich Hinweise auf eine Isomerisierung **2** \rightarrow **1** nicht erhalten ließen.

Im Gegensatz zu **2** zeigt **9** in seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\tau_{\text{A}} = 2.29$, $\tau_{\text{B}} = 2.64$, $\tau_{\text{X}} = 2.40$, $J_{\text{AB}} = 8.5$, $J_{\text{BX}} \sim 1$ Hz, $\tau_{\text{CH}_2} = 6.83$, $\tau_{\text{CH}_3} = 7.50$; 60 MHz, in AsCl_3) weitgehende Übereinstimmung mit dem des 2,6-Dimethylnaphthalins ($\tau_{\text{A}} = 2.35$, $\tau_{\text{B}} = 2.70$, $\tau_{\text{X}} = 2.43$, $J_{\text{AB}} = 8.5$, $J_{\text{BX}} \sim 1$ Hz, $\tau_{\text{CH}_3} = 7.52$; 60 MHz, in AsCl_3)⁶⁾.

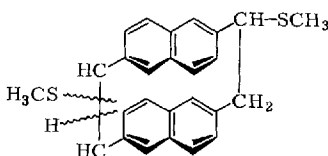
[2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-dien (**4**)

Ausgehend von entsprechenden Dithia[3.3]phanen lassen sich nach *Mitchell* und *Boekelheide* [2.2]Phandiene und [2.2]Phane darstellen, wobei die Ringverengung durch doppelte S-analoge *Stevens*-Umlagerung erfolgt⁷⁾. Da hierbei in der [2.2]Metacyclophan-Reihe neben den *anti*- auch die bis dahin unbekannten *syn*-Verbindungen erhalten wurden, erschien uns diese Reaktionsfolge aussichtsreich, um außer dem **2** entsprechenden chiralen Dien **4** auch die Verbindungen **1** und **3** der achiralen Reihe zu erhalten.

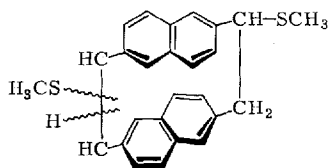
2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan (**7**) wurde mit Dimethoxycarbonium-tetrafluoroborat bzw. Fluorsulfonsäure-methylester in Methylenchlorid zu den Bis-sulfoniumsalzen **10a** bzw. **b** methyliert. Die *Stevens*-Umlagerung mit Natriumhydrid in siedendem Tetrahydrofuran ergab mit 56% Ausbeute ein farbloses Pulver, das nach Massenspektrum (Molekelpeak m/e 400) und $^1\text{H-NMR}$ -Absorption ($\tau = 2.60$ bis



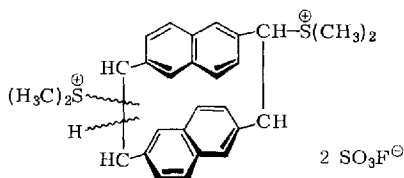
10a: X = BF_4^-
b: X = SO_3F^-



11



12



13

3.70 m, 12 arom. H; 5.40–7.80 m, 6 Methylen- bzw. Methin-H; 7.85 verbr. s, 6 Methyl-H; 60 MHz, CDCl_3) für das Stereoisomeren-Gemisch **12** gehalten werden muß. Die Linienanordnung der Aromaten-Absorption läßt das für das chirale [2.2](2,6)Naphthalinophan-System typische ABX-Muster (vgl. Abb. 1) erkennen; die

⁶⁾ Vgl. D. C. F. Garbutt, K. G. R. Pachler und J. R. Parrish, J. Chem. Soc. **1965**, 2324.

⁷⁾ ^{7a)} R. H. Mitchell und V. Boekelheide, Tetrahedron Lett. **1970**, 1197; Chem. Commun. **1970**, 1555; J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3510 (1970). – ^{7b)} Vgl. auch V. Boekelheide und R. A. Hollins, ebenda **92**, 3512 (1970); V. Boekelheide und J. A. Lawson, Chem. Commun. **1970**, 1558; V. Boekelheide und P. H. Anderson, Tetrahedron Lett. **1970**, 1207.

einzelnen Signale sind jedoch wegen der Nichtäquivalenz der A-, B- und X-Protonen infolge der Substitution in den C₂-Ketten weiter aufgespalten. Vom achiralen Naphthalinophan **1** abgeleitete Stereoisomere **11** ließen sich in dem Produkt der *Stevens*-Umlagerung weder ¹H-NMR-spektroskopisch noch durch chromatographische Auftrennung nachweisen. Auch die Durchführung der *Stevens*-Umlagerung bei Raumtemperatur mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran hatte kein anderes Ergebnis.

Methylierung von **12** mit Fluorsulfonsäure-methylester in Methylenchlorid ergab nahezu quantitativ das Bis-sulfoniumsalz **13**, aus dem durch Eliminierung mit *n*-Butyllithium oder Kalium-*tert*-butylat [2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-dien (**4**, 33–41 %) erhalten werden konnte⁸⁾.

4 bildet farblose Kristalle vom Schmp. 218–219°C. Im Vergleich zu **2** (Schmp. 368–369°C) ist der wesentlich niedrigere Schmelzpunkt und die sehr viel bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (z. B. Chloroform, Petroläther) bemerkenswert. Das Massenspektrum zeigt als Basispeak den Molekelpick *m/e* 304. Außer Wasserstoffabstraktionen (*m/e* 303, 302, 301, 300) treten keine wesentlichen Fragmentierungen auf; dementsprechend findet man mehr als bei **2** die doppelt geladenen Ionen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** absorbieren die 12 Aromaten-Protonen als ABX-System mit $\tau_A = 2.87$, $\tau_B = 3.13$, $\tau_X = 3.49$, $J_{AB} = 8.8 \pm 0.2$ und $J_{BX} = 1.3 \pm 0.2$ Hz, die vier Doppelbindungsprotonen als Singulett bei $\tau = 2.80$ (100 MHz, CDCl₃). Aus den nahezu identischen Aromaten-Absorptionen von **2** und **4** ist entsprechend der für **2** durchgeführten Betrachtung auch für das Dien die chirale Struktur **4** abzuleiten. Dementsprechend ergab die Hydrierung von **4** in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle nahezu quantitativ **2**.

Zum bevorzugten Entstehen der chiralen Verbindungen **2** und **4**

Nach Reich und Cram⁹⁾ racemisieren optische Antipoden substituierter [2.2]Paracyclophane oberhalb 200°C durch Öffnen und Schließen einer CH₂CH₂-Brücke über eine Diradikal-Zwischenstufe; entsprechend isomerisieren mit je einem Substituenten pro Ring disubstituierte [2.2]Paracyclophane zu einem Gleichgewicht der *syn-anti*-Isomeren. *syn*-[2.2](1,4)Naphthalinophan¹⁰⁾ und *syn*-[2.2](1,4)Anthracenophan¹¹⁾ gehen oberhalb von 250 bzw. 240°C in die stabileren *anti*-Verbindungen über; für die Naphthalinophan-Isomerisierung wurde die Reaktionsenthalpie zu –6 kcal/mol bestimmt. Wenn auch die Isomerisierung zwischen achiralem **1** und chiralem **2** wegen der geringeren Ringspannung wahrscheinlich eine etwas höhere Temperatur erfordert, so sollte doch die bei 500°C durchgeführte Pyrolyse des Disulfons **8**, die in dem zweiten Reaktionsschritt die gleiche Diradikal-Zwischenstufe durchläuft¹²⁾, wie sie für eine Isomerisierung anzunehmen ist, zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen **1** und **2** führen. Eine Abschätzung dieses Gleichgewichts zeigt, daß eine Enthalpiedifferenz von einigen kcal/mol genügt, um die weit überwiegende Bildung des stabileren Isomeren zu

⁸⁾ Nach Abschluß dieser Untersuchung berichteten J. R. Davy und J. A. Reiss, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3639, über einen erfolglosen Versuch, auf entsprechendem Wege das zu **4** strukturisomere [2.2](2,7)Naphthalinophan-1,11-dien zu erhalten.

⁹⁾ H. J. Reich und D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3517 (1969).

¹⁰⁾ J. M. McBride, P. M. Keehn und H. H. Wasserman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4147.

¹¹⁾ T. Toyoda, I. Otsubo, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1731.

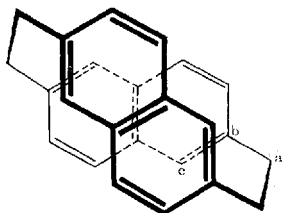
¹²⁾ Vgl. die Bemerkungen zum Mechanismus der Pyrolyse von Disulfonen in Lit.¹⁾.

erklären¹³⁾. Eine in dieser Größenordnung höhere Stabilität läßt sich aber in der Tat für die chirale Verbindung **2** aus Modellbetrachtungen ableiten; denn im Gegensatz zu **1** sind hier die Atome sowohl der Methylen-Brücken als auch der Naphthalin-Einheiten weitgehend „auf Lücke“ angeordnet.

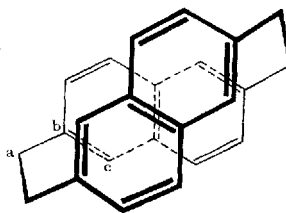
Überraschend erscheint zunächst in Anbetracht der Bildung der *syn*- und der *anti*-Form bei der entsprechenden Reaktion in der [2.2]Metacyclophan-Reihe^{7a)}, daß bei der *Stevens*-Umlagerung des Bis-sulfoniumsalzes **10** nicht auch das Stereoisomere **11** mit achiralem Naphthalinophan-Gerüst neben **12** gebildet wird. Infolge des größeren Abstandes zwischen den beiden Naphthalin-Einheiten sollte für das 2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan (**7**) keines der beiden **1** und **2** entsprechenden Stereoisomeren energetisch besonders bevorzugt sein, so daß sie nebeneinander bei der Cyclisierung aus **5** und **6** entstehen sollten. Wegen der Schwerlöslichkeit von **7** kann ¹H-NMR-spektroskopisch über das Verhältnis der beiden Isomeren und die Potentialbarriere für ihre Umlagerung nichts ausgesagt werden. Aus vergleichbaren Ergebnissen in der [n.m]Paracyclophan-Reihe läßt sich jedoch schließen¹⁴⁾, daß eine Isomerisierung zwischen chiraler und achiraler Form bereits auf der 2,13-Dithia[3.3](2,6)-naphthalinophan-Stufe (**7**) unter den Bedingungen der *Stevens*-Reaktion (Raumtemp.) sehr langsam sein muß. Die ausschließliche Bildung des energetisch günstigeren **12** kann mit der Annahme einer Ringöffnung während der *Stevens*-Umlagerung erklärt werden, was mit der neuerdings für die *Stevens*-Umlagerung vorgeschlagenen Radikal-Paar-Zwischenstufe¹⁵⁾ vereinbar ist. Der Unterschied zu den Ergebnissen in der [2.2]Metacyclophan-Reihe wäre dann darauf zurückzuführen, daß der energetische Unterschied zwischen **11** mit achiralem und **12** mit chiralem Naphthalinophan-Gerüst größer ist als der zwischen *syn*- und *anti*-[2.2]Metacyclophanen.

Enantiomeren-Trennung von **2**

Als chirale Verbindung (keine Symmetrieebene, keine Drehspiegelachse, Punktgruppe *D*₂) existiert **2** in Form zweier Enantiomeren, deren molekulare Chiralität nach den Regeln von *Cahn*, *Ingold* und *Prelog*¹⁶⁾ festzulegen ist. Dies geschieht durch Bestimmung der *S*- bzw. *R*-Chiralität der beiden gleichen in den Naphthalin-Ebenen liegenden Chiralitätsebenen jedes der beiden Enantiomeren als (*S*)-**2** und (*R*)-**2** in der angegebenen Weise:



(*S*)-**2**



(*R*)-**2**

¹³⁾ Vernachlässigt man für die Isomerisierung **1** → **2** eine Entropieänderung, so entspricht $\Delta H = -6$ kcal/mol bei 300°C $K = [2]/[1] = 193$.

¹⁴⁾ [3.3]Paracyclophan-5-carbonsäure racemisiert bis 240°C nicht, die entsprechende [3.4]-Verbindung racemisiert bei 160°C mit einer Aktivierungsenergie von 33 kcal/mol und erst die [4.4]-Verbindung racemisiert so schnell, daß eine Enantiomeren-Trennung nicht möglich war: *D. J. Cram* und *J. M. Cram*, *Accounts Chem. Res.* **4**, 204 (1971).

¹⁵⁾ *U. Schöllkopf*, *J. Schossig* und *G. Ostermann*, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 158 (1970); *J. E. Baldwin*, *W. F. Erickson*, *R. E. Hackler* und *R. M. Scott*, *Chem. Commun.* **1970**, 576.

¹⁶⁾ *R. S. Cahn*, *C. K. Ingold* und *V. Prelog*, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).

Da **2** als Naphthalin-Derivat über eine genügend große π -Donator-Stärke verfügen sollte, kam die Enantiomeren-Trennung über diastereomere Charge-Transfer-Komplexe mit (+)- oder (-)-2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure („TAPA“, „Newman-Reagenz“¹⁷⁾ als optisch aktivem Acceptor in Frage.

Chromatographie von **2** aus Cyclohexan an Silicagel, das zu 17% mit (-)-TAPA imprägniert war¹⁸⁾, ergab rechts- und linksdrehende Fraktionen mit den maximalen Drehwerten $[\alpha]_{365}^{20,21} = +15.8^\circ$ und -10.7° (s. exp. Teil). Wie der kleinere R_F -Wert zeigt, bildet (-)-**2** mit dem an Silicagel adsorbierten (-)-TAPA den stabileren, das (+)-Enantiomere den instabileren Komplex. Auch durch dreimaliges Umkristallisieren von **2** mit (-)-TAPA aus Benzol ließ sich eine Enantiomeren-Trennung erreichen: das auskristallisierte **2** hatte $[\alpha]_{365}^{20} = +6.6^\circ$, das aus der Komplex-Lösung isolierte **2** $[\alpha]_{365}^{20} = -4.9^\circ$. Demnach bildet auch in Lösung (-)-**2** mit (-)-TAPA den stabileren Komplex.

Die Reproduzierbarkeit der Enantiomeren-Trennung beweist trotz der nur kleinen Drehwerte die auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums postulierte chirale Struktur von **2**. Über den erreichten Anreicherungsgrad bei der partiellen Trennung der **2**-Enantiomeren lassen sich keine Angaben machen. Auch zur Frage der Razemisierung von optisch aktivem **2** liegen nur vorläufige Ergebnisse vor: 12stündiges Erhitzen von (+)-**2** in Mesitylen auf 150°C ergab keine feststellbare Razemisierung.

Die bekannte absolute Konfiguration von (+)- und (-)-TAPA¹⁹⁾ legte den Versuch einer absoluten Chiralitätszuordnung der **2**-Enantiomeren nahe. Unser Versuch basiert auf dem folgenden einfachen sterischen Modell zur Voraussage der relativen Stabilitäten der an Silicagel adsorbierten diastereomeren TAPA-Komplexe: TAPA soll in einer durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke auch im nichtaromatischen Teil weitgehend eingeebneten Konformation an der Silicagel-Oberfläche adsorbiert sein (Abb. 2); die Adsorption erfolgt so, daß die hydrophobe Methyl-Gruppe von der polaren Gel-Oberfläche abgewandt ist; die Stabilität der diastereomeren Charge-Transfer-Komplexe ist für dasjenige Enantiomere am größten, dessen π -Elektronen-System mit der unter den vorgenannten Bedingungen adsorbierten Acceptor-Molekel am besten überlappen kann²⁰⁾. Modelle der **2**-Komplexe mit (-)-TAPA, das die *R*-Konfiguration hat¹⁹⁾, lassen für (*S*)-**2** eine geringere sterische Behinderung der Annäherung von **2** an TAPA durch die Methyl-Gruppe von TAPA (Abb. 2) und somit für dieses Enantiomere eine größere Komplexstabilität erwarten. Nach dem R_F -Wert

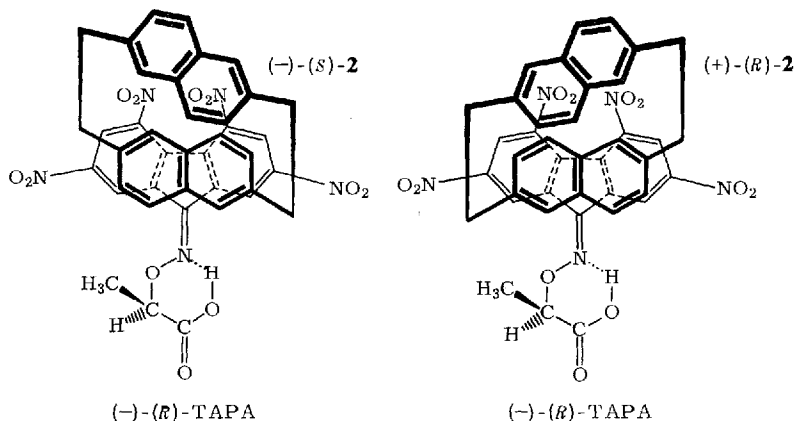
¹⁷⁾ P. Block jr. und M. S. Newman, Org. Syn. **48**, 120 (1968); dort Hinweise auf Anwendungen zur Enantiomeren-Trennung. Vgl. auch die Verwendung von TAPA zur Trennung eines chiralen Tetramethyl[2.2]paracyclophans: D. T. Longone und M. T. Reetz, Chem. Commun. **1967**, 46.

¹⁸⁾ L. H. Klemm und D. Reed, J. Chromatogr. **3**, 364 (1960); L. H. Klemm, K. B. Desai und J. R. Spooner jr., ebenda **14**, 300 (1964).

¹⁹⁾ L. H. Klemm, W. Stalick und D. Bradway, Tetrahedron **20**, 1667 (1964).

²⁰⁾ Mit Ausnahme der ersten — für unsere Zuordnung jedoch entscheidenden — Bedingung entsprechen diese Annahmen denen von Klemm, Stalick und Bradway¹⁹⁾. Die von diesen Autoren für die TAPA-Konformation angegebene Formulierung (Lit.¹⁹⁾, Abb. 1) erscheint uns unverständlich; die dort richtig abgeleitete Chiralitätsbestimmung für das 9,10-Dihydrodibenzo[*c,g*]phenanthren [vgl. hierzu K. Mislow, Angew. Chem. **70**, 683 (1958); H. Akimoto, T. Shioiri, Y. Iitaka und S. Yamada, Tetrahedron Lett. **1968**, 97] folgt auch aus unserem Modell mit einer anderen, unseres Erachtens aber plausibleren sterischen Anordnung des π -Komplexes.

bei der chromatographischen Enantiomeren-Trennung bildet $(-)-2$ mit $(-)-(R)$ -TAPA den stabileren Komplex, so daß wir für $(-)-2$ mit dem Vorbehalt der Richtigkeit des verwendeten Modells die *S*-Chiralität vorschlagen.



[C 93/73:2]

Abb. 2. Modell der Wechselwirkung von $(-)-(S)-$ und $(+)-(R)-2$ mit $(-)-2$ -(2,4,5,7-Tetra-nitro-9-fluorenylideneaminoxy)propionsäure (TAPA) an der Silicagel-Oberfläche

Zur transanularen Wechselwirkung bei [2.2]Phanen: Spektroskopische Eigenschaften

Die 1H -NMR-Absorption der aromatischen Protonen in **2** und **4** (s. oben) sowie in den in der voranstehenden Arbeit beschriebenen [2.2]Phanen¹⁾ läßt sich befriedigend allein durch den Anisotropie-Einfluß der aromatischen Ringe erklären. Daß demgegenüber der Einfluß der Ringdeformation zurücktritt, zeigt der Vergleich von [2.2]-Paracyclophan und seinen ebenfalls 1,4-überbrückten Benzo-Analoga mit unseren [2.2]Phanen, bei denen die Abweichung von der Koplanarität für die einzelne Sechsring-Einheit wegen der Verteilung der Ringspannung auf eine größere Zahl von Bindungen geringer ist: die Verschiebung der aromatischen Protonen nach höherer Feldstärke liegt bei beiden [2.2]Phan-Gruppen in gleicher Größenordnung und wird für die einzelnen Protonen jeweils durch ihre Stellung im Anisotropie-Bereich des gegenüberliegenden Ringes bestimmt. Eine deformationsbedingte Hybridisierungsänderung der C—H-Bindungen ist für die Verschiebung der Aromaten-Absorption nach höherer Feldstärke offenbar von geringerer Bedeutung, als für das [2.2]Paracyclophan-System zunächst angenommen wurde. Dies geht auch aus Ergebnissen bei den [n]Paracyclophanen hervor, von denen kürzlich das [7]Paracyclophan mit extremer Deformation des aromatischen Ringes, jedoch gegenüber *p*-Xylol kaum verschobener Aromaten-Absorption dargestellt wurde²¹⁾.

In den IR-Spektren der [n.m]Paracyclophane wird mit zunehmender Annäherung von *n* und *m* an *n* = *m* = 2 die bei normalen planaren Benzol-Ringen nur sehr schwache Bande bei 1600 cm⁻¹ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben und gleich-

²¹⁾ N. L. Allinger und T. J. Walter, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 9267 (1972); dort Hinweise auf weitere Arbeiten über [n]-Paracyclophane.

zeitig in der Intensität stark erhöht²²⁾. Dieser Effekt wird der in der angegebenen Reihe zunehmenden Deformation der Benzol-Ringe zugeschrieben. Im [2.2](4,4')Biphenylophan¹⁾ findet man beim Vergleich mit den offenkettigen Analoga und der [3.3]Phan-Vorstufe einen analogen Effekt, der aber — besonders in der Bandenverschiebung — weniger ausgeprägt ist. Die übrigen [2.2]Phane dieser und der voranstehenden Arbeit¹⁾ lassen sich wegen der kondensierten Aromaten-Einheiten mit den [2.2]Phanen, die 1,4-disubstituierte Benzol-Ringe enthalten, nicht streng vergleichen. Doch findet man auch bei diesen [2.2]Phanen im gleichen Wellenlängenbereich ähnliche, jedoch kleinere Effekte, z. B. bei **2** und **4** im Vergleich zu **7** und entsprechenden offenkettigen Systemen.

Das UV-Spektrum des [2.2]Paracyclophan zeigt gegenüber dem der offenkettigen Vergleichsverbindung 4,4'-Diäthylbibenzyl folgende Veränderungen: 1) ein weitgehendes Verschwinden der Schwingungsstruktur, 2) eine bathochrome Verschiebung der 265 nm-Bande, 3) eine neu auftretende Schulter bei 244 nm und 4) eine langwellige Schulter bei 302 nm^{22, 23)}. Die Löschung der Feinstruktur kann auf Torsionsschwingungen²⁴⁾ zurückgeführt werden. Für die unter 2) bis 4) aufgeführten Absorptionsänderungen werden die transannulare π -Elektronen-Wechselwirkung und die Deformation der Benzol-Ringebenen verantwortlich gemacht. Zwischen beiden Einflüssen hat man durch Vergleich mit [n]Paracyclophanen²¹⁾, bei denen nur die Ringdeformation wirksam ist, und mit den weniger gespannten [m.n]Paracyclophanen²³⁾, bei denen Deformationseffekte gegenüber der transannularen Wechselwirkung zurücktreten sollten, zu differenzieren versucht: Danach wird die Absorptionsschulter bei 244 nm auf transannulare Wechselwirkung, die Verschiebung der 265 nm-Bande auf Ringdeformation und die Verschiebung der 273 nm-Bande auf beide Einflüsse gemeinsam zurückgeführt, was mit theoretischen Abschätzungen²⁵⁾ vereinbar ist.

[2.2](4,4')Biphenylophan¹⁾ unterscheidet sich im UV-Spektrum von 1,2-Bis(4'-methyl-4-biphenyl)äthan nur durch das Auftreten einer langwelligen Schulter um 285 nm. Daß sich Deformationseffekte hier auf die Lichtabsorption weniger auswirken als beim [2.2]Paracyclophan, läßt sich damit erklären, daß die Ringspannung in der Hauptsache zu einem Abwinkeln der mittleren C—C-Einfachbindung der Biphenyl-Einheiten unter weitgehendem Erhalt der Planarität der Benzol-Ringe führt. Überraschend klein scheint aber auch die transannulare Wechselwirkung zu sein, die das UV-Spektrum weniger beeinflusst als beim [2.3]Paracyclophan und selbst beim [3.3]Paracyclophan.

²²⁾ D. J. Cram und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5691 (1951); D. J. Cram und N. L. Allinger, ebenda **76**, 726 (1954); D. J. Cram, N. L. Allinger und H. Steinberg, ebenda **76**, 6132 (1954).

²³⁾ D. J. Cram, R. H. Bauer, N. L. Allinger, R. A. Reeves, W. J. Wechter und E. Heilbronner, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5977 (1959); R. C. Helgeson und D. J. Cram, ebenda **88**, 509 (1966).

²⁴⁾ Vgl. J. T. S. Andrews und E. F. Westrum jr., J. Phys. Chem. **74**, 2170 (1970); H. Hope, J. Bernstein und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. B **28**, 1733 (1972).

²⁵⁾ L. L. Ingraham, J. Chem. Phys. **27**, 1228 (1957); D. S. McClure, Can. J. Chem. **36**, 59 (1958); J. Koutecký und J. Paldus, Tetrahedron **19**, Suppl. **2**, 201 (1963); M. T. Vala, I. H. Hillier, S. A. Rice und J. Jortner, J. Chem. Phys. **44**, 23 (1966). Nach R. Gleiter, Tetrahedron Lett. **1969**, 4453, verursacht auch eine σ - π -Wechselwirkung zwischen den parallel angeordneten π -Elektronen und den beiden C—C-Bindungen der Methylenbrücken eine Absorption im 280—300 nm-Bereich.

Beim 5,6,17,18-Tetrahydro[2.2](2,7)phenanthrenophan¹⁾, das das chromophore System des [2.2](4,4')Biphenylophans — jedoch in starrer Anordnung — enthält, ist gegenüber 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren eine ausgeprägte Verschiebung der längstwelligen Bande von 302 nach 318 nm zu beobachten. [2.2](2,7)Phenanthrenophan und [2](4,4')Biphenylo[2](2,7)phenanthrenophan haben im Vergleich zu ihren offenkettigen Analoga zusätzliche Absorptionen um 240 nm²⁶⁾.

Das UV-Spektrum von **2** (Abb. 3) ist gegenüber dem des offenkettigen **9**²⁷⁾ in qualitativ ähnlicher Weise verändert, wie dies für [2.2]Paracyclophan beschrieben wurde (s. oben). Zwischen β - und p-Bande des Naphthalin-Chromophors treten zwei neue Absorptionen bei 240 nm (ϵ 17600) und 253 nm (ϵ 9400) auf; die p-Banden-Gruppe [**9**: 267 nm (ϵ 10500); 274 (10700); 282 (7700)] ist nach 275 nm (ϵ 4900), 286 nm (ϵ 4600) und 301 nm (ϵ 2700) unter Extinktionsabnahme verschoben, wobei die typische Schwingungsstruktur erkennbar bleibt; an Stelle der bei **9** stark strukturierten α -Bande [294 nm (ϵ 2100); 302 (1050); 308 (1650); 316 (1050); 323 (2200)] erscheinen nur die beiden längerwelligen Absorptionen bei 321 nm (ϵ 1300) und 336 nm (ϵ 500).

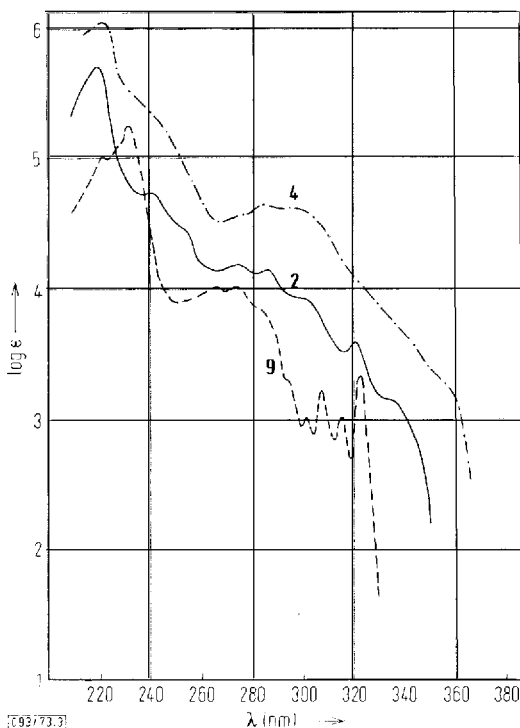


Abb. 3. UV-Spektren von **2** (—), **4** (---) und **9** (- · -) (in Cyclohexan).

Die Spektren von **2** und **4** sind um 0.5 bzw. 1 Ordinateneinheit verschoben

- ²⁶⁾ Für die längstwelligen Banden beider Verbindungen sind keine Aussagen möglich, weil wegen der Schwerlöslichkeit Absorptionen mit $\epsilon < 1000$ nicht gemessen werden konnten.
- ²⁷⁾ Die UV-Absorption von **9** stimmt bei Verdoppelung der molaren Extinktion mit der des 2,6-Dimethylnaphthalins weitgehend überein; eine auffallende Ausnahme bildet jedoch die Verschiebung der 226 nm-Bande des 2,6-Dimethylnaphthalins nach 232 nm bei **9**.

Das Dien **4**, dessen Doppelbindungsbrücken wegen der senkrechten Anordnung zu den Naphthalin-Einheiten nicht in Konjugation zu diesen stehen, zeigt im UV-Spektrum (Abb. 3) außer dem weiteren Verwischen der Schwingungsstruktur und der um etwa 20 nm bathochrom verschobenen langwelligen Absorptionsgrenze nur geringe Unterschiede zu **2**, wie es ähnlich auch für das Paar [2.2]Paracyclophan-dien/[2.2]-Paracyclophan gefunden wird²⁸⁾.

Zur Frage der transanulären Wechselwirkung sind ESR-Untersuchungen an Radikationen und Triplettzuständen der in dieser und in der voranstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen [2.2]Phane im Gange, über die an anderer Stelle berichtet wird²⁹⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

2,6-Bis(bromomethyl)naphthalin (**5**) wurde aus 2,6-Dimethylnaphthalin durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff in 60proz. Ausb. erhalten³⁰⁾. Schmp. 181 bis 183.5°C (Lit.: 182–183°C⁵⁾; 182.5–184°C³⁰⁾).

2,6-Bis(mercaptomethyl)naphthalin (**6**): 120 g (0.38 mol) **5** wurden mit 76 g (1 mol) Thioharnstoff in 1.2 Liter 95proz. Äthanol 6 h unter Rühren bei Rückfluß erhitzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Bis-isothiuroniumsalz abgesaugt und mit 60 g (1.5 mol) Natriumhydroxid in 1 Liter Wasser unter Einleiten von Stickstoff 3 h unter Rückfluß gerührt. Ausfällen des Dimercaptans durch Ansäuern mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Äthanol ergaben 65 g (77%) farblose Blättchen vom Schmp. 145–146°C.

$C_{12}H_{12}S_2$ (220.4) Ber. C 65.41 H 5.49 S 29.10 Gef. C 65.53 H 5.48 S 28.99

¹H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\tau = 2.16$ – 2.72 m, 6 arom. H; 6.14 d, $J = 7.5$ Hz, 4H (CH_2); 8.22 t, $J = 7.5$ Hz, 2H (SH).

2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan (**7**): Eine Lösung von 15.7 g (0.05 mol) **5** in 500 ml Tetrahydrofuran und eine Lösung von 11.0 g (0.05 mol) **6** zusammen mit 5.61 g (0.1 mol) Kaliumhydroxid in 500 ml 80proz. Äthanol wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern innerhalb von 8 h unter starkem Rühren und Durchleiten von Stickstoff zu 2 Liter siedendem Äthanol getropft. Nach weiterem 12stdg. Sieden unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 g basischem Aluminiumoxid gemischt und in einem Heißeextraktor 12 h mit Benzol extrahiert. Die Chromatographie des Extraktes über basisches Aluminiumoxid mit Toluol bei 100°C – Beheizung der Säule mit Dampf – und Umkristallisieren aus Benzol ergaben 3.1–8.0 g (17–40%) farblose Kristalle vom Schmp. 260–262°C.

$C_{24}H_{20}S_2$ (372.6) Ber. C 77.38 H 5.41 S 17.21

Gef. C 77.62 H 5.55 S 16.93

Mol.-Masse 372 (M^+ , massenspektrometr.)

2,13-Dithia[3.3](2,6)naphthalinophan-S,S,S',S'-tetraoxid (**8**): 3.73 g (0.01 mol) **7** wurden in 1 Liter Benzol und 0.6 Liter Eisessig suspendiert und mit 5 g 30proz. Wasserstoffperoxid bei Raumtemp. gerührt. Nach 8–10 h war vollständige Lösung eingetreten, und es wurden weitere 5 g 30proz. Wasserstoffperoxid zugesetzt. Im Laufe von 2 Tagen fiel ein weißer Nieder-

²⁸⁾ K. C. Dewhirst und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3115 (1958).

²⁹⁾ Diese Untersuchungen werden zusammen mit Professor K. H. Hausser und Dipl.-Phys. J. Behnke, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, durchgeführt, denen wir für Anregungen und Mithilfe danken.

³⁰⁾ J. Diekmann, W. R. Hertler und R. E. Benson, J. Org. Chem. **28**, 2719 (1963); vgl. a. W. Ried und H. Bodem, Chem. Ber. **91**, 1981 (1958).

schlag aus, Abfiltrieren und Waschen mit Äther ergaben 4.0 g (92 %) analysenreines **8**. Ein Schmp. ($> 400^{\circ}\text{C}$) läßt sich nicht angeben.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$ (436.6) Ber. C 66.03 H 4.62 S 14.69 Gef. C 66.18 H 4.88 S 14.42

IR (KBr): Starke Sulfonbanden bei 1320 und 1120 cm^{-1} .

[2.2](2,6)*Naphthalinophan* (**2**): In einer Pyrolyse-Apparatur, beschrieben in der voranstehenden Arbeit³¹⁾, wurden 5 g (11.5 mmol) **8** in Portionen von 500–800 mg bei 300–400°C verdampft und mittels Stickstoff als Trärgas durch eine auf 500°C erhitzte Pyrolyse-Zone geleitet. Die Chromatographie des schwach gelb gefärbten Pyrolysats (2.4 g) an Aluminiumoxid mit Cyclohexan und Cyclohexan/Benzol (5:1 bis 2:1) ergab neben ca. 70 mg (1–2 %) 2,6-Dimethylnaphthalin nach Umkristallisieren aus Benzol 1.7 g (48 %) **2**, farblose Kristalle vom Schmp. 368–369°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen), und 150 mg Gemisch aus **2** und **9**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54

Gef. C 93.47 H 6.60 Mol.-Masse 308 (M^+ , massenspektrometr.)

1,2-Bis(6-methyl-2-naphthyl)äthan(**9**): Durch Umkristallisieren des aus der Chromatographie des Pyrolysats erhaltenen Gemisches von **2** und **9** aus Benzol konnten 60 mg (2 %) **9**, farblose Kristalle vom Schmp. 218°C (Lit.³¹⁾: 213–215°C) erhalten werden.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14

Gef. C 92.79 H 7.37 Mol.-Masse 310 (M^+ , massenspektrometr.)

Bis-sulfoniumsalz **10a** bzw. **b**: 7.5 g (0.02 mol) **7** wurden unter Stickstoff in 300 ml Methylenchlorid suspendiert und mit 10 g (0.062 mol) Dimethoxycarbonium-tetrafluorborat³²⁾ 12 h unter Rückfluß gerührt. Abdestillieren des Methylenchlorids und Aufnehmen des etwas klebrigen hellen Rückstands in 200 ml heißem Aceton ergab einen filtrierbaren Niederschlag. Eine Probe des erhaltenen farblosen Pulvers (11.5 g, quantitativ, Schmp. $> 360^{\circ}\text{C}$) wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, wobei das Bis-sulfonium-tetrafluorborat **10a** mit einem Mol Kristallwasser erhalten wurde.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{S}_2]_2\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (594.3) Ber. C 52.55 H 4.75 S 10.79 Gef. C 52.76 H 5.03 S 10.93

In gleicher Weise ergab die Methylierung mit Fluorsulfonsäure-methylester („Magic Methyl“)³³⁾ das Bis-sulfonium-fluorsulfonat **10b**.

Bis(methylthio)[2.2](2,6)naphthalinophan (**12**)

a) 11.5 g (0.02 mol) Bis-sulfonium-tetrafluorborat **10a** und 2 g (0.084 mol) Natriumhydrid wurden in 500 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoff suspendiert. Da bei Raumtemp. keine Reaktion festzustellen war, wurde 12 h in der Siedehitze gerührt. Durch Hydrolyse, Ansäuern und Ausschütteln mit Benzol/Äther wurden 8 g gelbbraunes Rohprodukt erhalten, dessen Chromatographie an Aluminiumoxid mit Benzol/Cyclohexan (1:1) nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–70°C) 4.5 g (46 %) farbloses **12** als Pulver vom Schmp. 150 bis 165°C (Isomerengemisch) lieferte.

b) 9 g (0.015 mol) Bis-sulfonium-fluorsulfonat **10b** wurden in 500 ml Tetrahydrofuran mit 18.7 g (ca. 0.1 mol) Kalium-*tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol unter Stickstoff 15 h bei Raumtemp. gerührt. Analoge Aufarbeitung wie unter a) ergab 3.2 g (53 %) **12**.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{S}_2$ (400.6) Ber. C 77.95 H 6.04 S 16.01

Gef. C 78.06 H 6.00 S 15.97

Mol.-Masse 400 (M^+ , massenspektrometr.)

³¹⁾ M. Szwarc und A. Shaw, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1379 (1951).

³²⁾ R. F. Borch, J. Org. Chem. **34**, 627 (1969).

³³⁾ M. G. Ahmed, R. W. Alder, G. H. James, M. L. Sinnott und M. C. Whiting, Chem. Commun. **1968**, 1533; M. G. Ahmed und R. W. Alder, ebenda **1969**, 1389.

Bis-sulfoniumsalz 13: 3.2 g (0.008 mol) **12** wurden in 300 ml Methylenchlorid mit 2.5 g (0.022 mol) Fluorsulfonsäure-methylester 12 h unter Stickstoff in der Siedehitze gerührt. Durch Abfiltrieren und Waschen mit Aceton wurden 5 g (quantitat. Ausb.) farbloses Pulver erhalten.

[2.2](2,6)Naphthalinophan-1,11-dien (4): Zur Suspension von 3.14 g (0.005 mol) Bis-sulfonium-fluorsulfonat **13** in 300 ml Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff bei -78°C 10 mmol n-Butyllithium in Äther getropft. Unter Rühren wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemp. erwärmt. Hydrolyse, Ausschütteln mit Benzol und Chromatographie des gelblichen Rohprodukts an Aluminiumoxid mit Benzol/Cyclohexan (4: 6) und Umkristallisieren aus Petroläther ($60-70^{\circ}\text{C}$) ergaben 500 mg (33%) **4** als farblose Kristalle vom Schmp. $218-219^{\circ}\text{C}$.

Die Eliminierung durch Zufügen von 10 g (ca. 50 mmol) Kalium-*tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol zu 3.14 g (5 mmol) **13** in 500 ml Tetrahydrofuran bei -30°C und anschließendes 12stdg. Rühren unter Erwärmen auf Raumtemp. ergaben 620 mg (41%) **4**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}$ (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.42 H 5.36 Mol.-Masse 304 (M^+ , massenspektrometr.)

Hydrierung von 4 \rightarrow 2: 62 mg (0.2 mmol) **4** wurden in 50 ml Essigester in Gegenwart von Palladium(10%)/Aktivkohle bei Raumtemp. hydriert. Nach der Aufnahme von 10 ml (ca. 0.4 mmol) Wasserstoff (nach 3 h) wurde die Hydrierung abgebrochen. Filtrieren durch eine 3-cm-Schicht Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Benzol ergaben nahezu quantitativ **2** (Schmp. $368-369^{\circ}\text{C}$).

Enantiomeren-Trennung von 2

a) **Durch Chromatographie:** Nach Klemm und Reed¹⁸⁾ wurden 14 g (–)-2-(2,4,5,7-Tetra-nitro-9-fluorenylidenaminoxyp)propionsäure [TAPA; Schmp. $185-190^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{25} = -88^{\circ}$ ($c = 0.66$; Dioxan¹⁷⁾)] in 300 ml Chloroform auf Silicagel aufgezogen, wodurch 80 g zu etwa 17% imprägniertes Silicagel erhalten wurden. Eine Säule (60 cm Länge, 2.3 cm Durchmesser) wurde trocken 5 cm hoch mit reinem Silicagel und anschließend mit 80 g imprägniertem Silicagel (ca. 40 cm Schichthöhe) und einer 1-cm-Deckschicht aus reinem Seesand gefüllt. Nach Vorwaschen der Säule mit 400 ml Cyclohexan durch Saugen mit einer Wasserstrahlpumpe wurden 100 mg **2** aufgegeben und mit Cyclohexan eluiert. Das Fortschreiten der **2**-Front ließ sich gut anhand der rotbraunen Zone des Charge-Transfer-Komplexes auf dem gelben imprägnierten Silicagel verfolgen. Die aufgefundenen 100–200-ml-Portionen wurden in einem Luftstrom eingedunstet, die Rückstände in wenig Benzol gelöst und in gewogene Wügg-Kölbchen filtriert. Nach Eindunsten des Benzols, Trocknen bei 60°C im Trockenschrank und Bestimmung der Einwaage wurde der Inhalt mit Benzol in 1- bzw. 2-ml-Meßkölbchen übergeführt; die Drehwerte der einzelnen Fraktionen wurden bei 365 nm bestimmt (Polarimeter Modell 141 von Perkin-Elmer; $c = 0.18-0.56$, Benzol; s. Tab. S. 2216).

b) **Durch Kristallisation:** Zu einer heiß gesättigten Lösung von 103 mg (0.33 mmol) **2** in Benzol (ca. 10 ml) wurde eine konz. Lösung von 107 mg (0.23 mmol) (–)-TAPA (Schmp. $190-195^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{20} = -82^{\circ}$ ¹⁷⁾) in Benzol gegeben. Das beim Abkühlen der rotbraunen Komplex-Lösung auskristallisierte **2** wurde abfiltriert und nach dem Waschen mit wenig Benzol noch zweimal in der gleichen Weise aus der Lösung mit (–)-TAPA auskristallisiert. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit Benzol wurden 15 mg **2** mit $[\alpha]_{365}^{20} = +6.6^{\circ}$ ($c = 0.3$; Benzol) erhalten, während die Chromatographie der vereinigten rotbraunen Komplex-Lösungen 69 mg **2** mit $[\alpha]_{365}^{20} = -4.9^{\circ}$ ($c = 0.285$, Benzol) ergab.

Tab. Drehwerte (gemessene und spezifische) der bei der Chromatographie von **2** über (–)-TAPA auf Silicagel mit Cyclohexan eluierten Fraktionen

Fraktion Nr.	Einwaage mg/ml	$[\alpha]_{365\text{ nm}}^{20-21}$ (± 0.003)	$[\alpha]_{365\text{ nm}}^{20-21}$
8	4.7	± 0.076	± 15.8
9	4.6	± 0.043	± 9.3
10	5.2	± 0.020	± 3.9
11	5.6	—	—
12	4.2	—	—
13	4.1	—	—
14	3.9	—	—
15	4.1	-0.010	-2.4
16	3.2	-0.013	-4.1
17	5.1	-0.024	-4.7
18	3.5	-0.014	-4.0
19	1.8	-0.013	-7.2
20	2.7	-0.029	-10.7