

Transannulare Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, 29¹⁾

**Modelle für Amin-Aromaten-Exciplexe:
 π - π - versus n- π -Wechselwirkung bei isomeren
 [2]Naphthalino[2](2,6)pyridinophanen und
 [2]Naphthalino[2](2,6)pyridinophan-1,11-dienen**

*Matthias W. Haenel**^a, *Birgit Lintner*^a, *Reinhard Benn**^a,
*Anna Ruffńska**^a, *Gerhard Schroth**^a, *Carl Krüger***^a,
*Susanne Hirsch***^b, *Hermann Irgartinger***^b und *Dieter Schweitzer****^c

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr,

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, und

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Molekulare Physik^c,
 Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 11. April 1985

Als Exciplex-Modelle wurden die [2.2]Naphthalinopyridinophane **5**, **6** und die entsprechenden Diene **3**, **4** synthetisiert: Aus den Dithia[3.3]phanen **10** und **12**, dargestellt durch Cyclisierung von **7** mit **9** und **8** mit **9**, wurden die [2.2]Phane **5** und **6** durch Oxidation zu den Disulfonen **11**, **13** und deren Pyrolyse in der Gasphase erhalten. Ringverengung von **10**, **12** durch S-analoge Wittig-Etherumlagerung ergab **14/15** bzw. **17/18**. **14** und **17** wurden durch Oxidation zu den Sulfoxiden **16**, **19** und pyrolytische Eliminierung von Methansulfensäure in die Diene **3** und **4** übergeführt. Die ¹H-NMR-Daten entsprechen der senkrechten Anordnung von Pyridin und Naphthalin in **3**, **4** und mehr parallelen Orientierungen der Aromaten-Einheiten in **5**, **6**. Temperaturabhängige ¹H-NMR und Linienformanalyse ergaben für das Umklappen des Pyridin-Ringes in **5** eine Energiebarriere von $\Delta H^\ddagger = 11.84 \pm 0.15$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -1.70 \pm 0.58$ cal K⁻¹ mol⁻¹. Die Molekülstrukturen von **3**, **5** und **6** wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Absorptionsspektren und vor allem die für Exciplexe typisch rotverschobenen und strukturlosen Fluoreszenz-Emissionen von **3–6** zeigen Orientierungsabhängigkeiten und werden mit n- π -Wechselwirkung zwischen dem Pyridin-Stickstoff und Naphthalin in **3**, **4** und π - π -Wechselwirkung zwischen den Aromaten-Einheiten in **5**, **6** interpretiert.

Transannular Interaction in [m.n]Phanes, 29¹⁾

**Models for Amine-Arene-Exciplexes: π - π versus n- π Interaction in Isomeric
 [2]Naphthalino[2](2,6)pyridinophanes and [2]Naphthalino[2](2,6)pyridinophane-1,11-dienes**

The [2.2]naphthalinopyridinophanes **5**, **6** and the corresponding dienes **3**, **4** were synthesized as models for exciplexes. From the dithia[3.3]phanes **10** and **12**, prepared by cyclisation of

*¹⁾ NMR-Spektroskopie.

**²⁾ Röntgenstrukturanalysen.

***³⁾ Emissionsspektroskopie.

7 with 9 and 8 with 9, the [2.2]phanes 5 and 6 were obtained by oxidation to the disulfones 11, 13 followed by vapour phase pyrolysis. Ring contraction of 10, 12 by S-analogous Wittig ether rearrangement led to 14/15 and 17/18, respectively. 14 and 17 were converted into the dienes 3 and 4 via oxidation to the sulfoxides 16, 19 and pyrolytic elimination of methanesulfenic acid. The ^1H NMR data correspond to the perpendicular orientation of pyridine and naphthalene in 3, 4 and to more parallel arrangements of the aromatic units in 5, 6. For the conformational flipping of the pyridine ring in 5 an energy barrier of $\Delta H^\ddagger = 11.84 \pm 0.15$ kcal/mol and $\Delta S^\ddagger = -1.70 \pm 0.58$ cal K^{-1} mol $^{-1}$ was obtained by temperature dependent ^1H NMR and line shape analysis. The molecular structures of 3, 5, and 6 were determined by X-ray analysis. Absorption spectra and especially the red-shifted structureless fluorescence emissions typical for exciplexes show orientational dependencies and are discussed in terms of n- π interaction between pyridine nitrogen and naphthalene in 3, 4 and π - π interaction between the aromatic units in 5, 6.

Ähnlich der Bildung von Excimeren (*excited dimer*) zwischen einem Aromatenmolekül im elektronisch angeregten Zustand und einem zweiten im Grundzustand [$\text{Ar}^* + \text{Ar} \rightleftharpoons (\text{ArAr})^*$] bilden Aromaten bei Lichtanregung in Gegenwart von Aminen (NR_3) sogenannte Amin-Aromaten-Exciplexe (*excited complex*)²⁾:

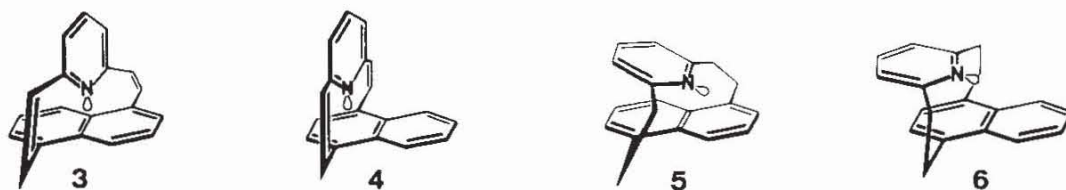


Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren, die keine Veränderungen aufweisen, führt die Exciplex-Bildung in den Fluoreszenzspektren zu einer breiten strukturlosen Emissionsbande, die gegenüber der strukturierten monomeren Aromatenemission stark rotverschoben ist. Die Kurzlebigkeit dieser bei photophysikalischen und photochemischen Prozessen bedeutenden Zwischenstufen³⁾ begrenzt die Möglichkeiten ihrer Untersuchung, so daß z. B. nur wenig experimentelles Material über strukturelle Parameter der Amin-Aromaten-Exciplexe wie Abstand und gegenseitige Orientierung ihrer Komponenten vorliegt. Die Wechselwirkung zwischen zwei aromatischen π -Elektronen-Systemen ließ sich mit Hilfe von Cyclophanen⁶⁾ als intramolekularer Effekt zwischen zwei mit definierter Geometrie übereinander angeordneten Aromaten-Einheiten studieren⁷⁾. Dementsprechend interessierten Modellverbindungen für Amin-Aromaten-Exciplexe, in denen mit Hilfe starrer Kohlenstoffgerüste Stickstoffatome über Aromaten in unterschiedlichen Anordnungen so fixiert sind, daß das nicht-bindende Stickstoff-Elektronenpaar in Richtung auf die aromatischen π -Elektronen weist. Mit aliphatischen Aminen ist wegen der Inversion am Stickstoff eine Festlegung des Elektronenpaares nur bedingt möglich⁸⁾. Als Ausweg bietet sich ein Stickstoffheterocyclus wie z. B. Pyridin an, der senkrecht über einem zweiten Aromaten orientiert, nur mit seinem nicht-bindenden Stickstoff-Elektronenpaar, nicht aber mit seinen π -Elektronen in Wechselwirkung treten kann. Diese geometrischen Bedingungen erfüllt [2](2,6)Pyridino[2]paracyclophan-1,9-dien (1), welches zusammen mit der gesättigten Verbindung 2 von Boekelheide, Galuszko und Szeto^{9a)} im Zusammenhang mit Untersuchungen zur konformativen Beweglichkeit der [2.2]Metaparacyclophane beschrieben wurde. Während jedoch 2 laut ^1H -NMR ein dynamisches Verhalten

zwischen zwei Konformationen mit nahezu paralleler Anordnung der Pyridin- und Benzol-Ringe aufweist und für den Umklappprozeß eine Energiebarriere von $\Delta G_{-29^\circ\text{C}}^\ddagger = 12 \text{ kcal/mol}$ (50.2 kJ/mol) besitzt^{9c)}, wird in **1** laut Röntgenstrukturanalyse^{9b)} im kristallinen Zustand die Geometrie mit 90° -Winkel zwischen den Aromaten-Sechsringen erreicht. Da das $^1\text{H-NMR}$ -Singulett für den *p*-disubstituierten Benzol-Ring von **1** bis -90°C nicht aufspaltet^{9a,c)}, liegt diese Konformation wahrscheinlich auch in Lösung vor.



Als Modelle für Amin-Aromaten-Exciplexe wurden daher die [2]Naphthalino[2](2,6)pyridinophan-1,11-diene **3** und **4** ausgewählt: Die 1,5- bzw. 1,4-Verknüpfung der Naphthalin-Einheit fixiert den Pyridin-Stickstoff und somit sein Elektronenpaar einerseits direkt über den π -Elektronen der zentralen Naphthalin-Bindung und andererseits über dem Zentrum eines Naphthalin-Sechsringes. Die unterschiedliche Überlappung der Elektronen sollte sich in den spektroskopischen Eigenschaften der Strukturisomeren **3** und **4** widerspiegeln, und der Vergleich mit den beiden entsprechenden gesättigten [2]Naphthalino[2](2,6)pyridinophanen **5** und **6**, für die Konformationen mit mehr oder weniger paralleler Anordnung der Aromaten zu erwarten sind, müßte Unterschiede zwischen einer n - π - und π - π -Elektronenwechselwirkung erkennen lassen. Wir berichten hier über Synthese, Strukturuntersuchungen und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **3–6**¹⁰⁾.

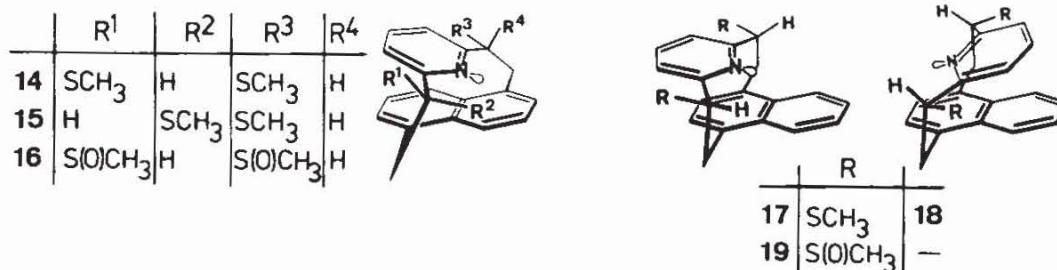
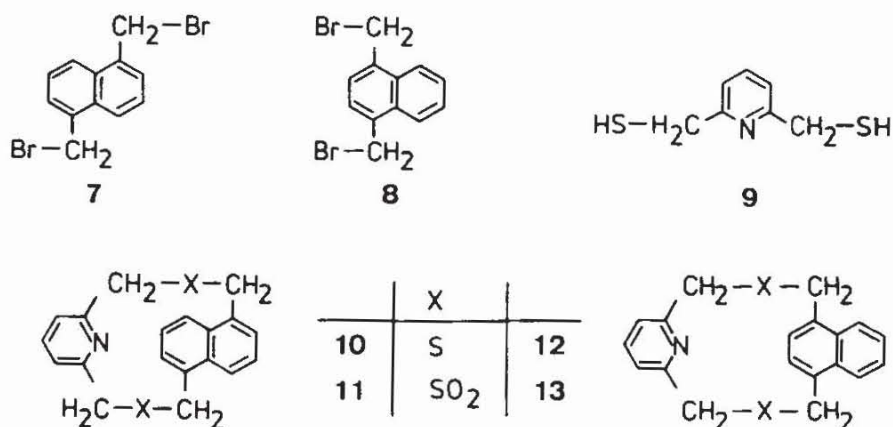


Allerdings haben die Verbindungen **3** und **4** als Modelle für Amin-Aromaten-Exciplexe den Nachteil, daß im Pyridin die Donorstärke des Stickstoff-Elektronenpaares im Vergleich zu aliphatischen Aminen stark herabgesetzt ist. Dies äußert sich z. B. in der verringerten Basizität¹¹⁾ und den photoelektronenspektroskopisch ermittelten vertikalen Ionisierungsenergien des n -Elektrons: Pyridin 9.60 eV ¹²⁾; 2,6-Lutidin 9.30 eV ¹²⁾; Trimethylamin 8.44 eV ^{13a)}; Triethylamin 8.08 eV ^{13b)} und Tri-*n*-propylamin 7.92 eV ^{13b)}.

Synthesen

Die Verbindungen **5** und **6** mit den gesättigten Ethano-Brücken wurden über die [2.2]Phan-Synthese durch Gasphasen-Pyrolyse cyclischer Disulfone¹⁴⁾ darge-

stellt: Die Cyclisierung von 1,5- bzw. 1,4-Bis(brommethyl)naphthalin (**7** bzw. **8**) mit 2,6-Pyridindimethanthiol (**9**) führte zu den isomeren 2,13-Dithia[3](1,5)- bzw. 2,13-Dithia[3](1,4)naphthalino[3](2,6)pyridinophanen (**10**; 53% und **12**; 30%). Durch Oxidation von **10** und **12** mit jeweils 5 Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform bzw. Dichlormethan erhielt man die Disulfone **11** (79%) und **13** (93%); im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion bei der 2-Darstellung^{9a)} war hierbei eine Oxidation am Stickstoff unter Bildung des Pyridin-*N*-oxid-Derivates nicht nachzuweisen. Schwefeldioxid-Extrusion durch Pyrolyse (500–550°C/ca. 0.1 Torr) ergab aus **11** [2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan (**5**, 65%, farblose Kristalle vom Schmp. 110–112°C) und aus **13** [2](1,4)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan (**6**, 11%, farblose Nadeln vom Schmp. 128–129°C).




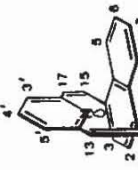
Analog der 1-Darstellung^{9c)} wurde zur Synthese von **3** und **4** mit den ungesättigten Etheno-Brücken zunächst die Ringverengung der cyclischen Schwefelverbindungen (Dithia[3.3]phane) **10** und **12** mit Hilfe der S-analogen Stevens-Umlagerung versucht: Methylierung von **10** (2 Äquivalente Fluorsulfonsäure-methylester/Dichlormethan) bzw. **12** (2 Äquivalente Trimethyloxonium-tetrafluorborat/Dichlormethan) und Umsetzen der beiden Bis-sulfonium-Salze mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran führte allerdings nur zu Spuren an ringverengten Produkten wie **14/15** bzw. **17/18**. Bessere Resultate wurden über die S-analoge Wittig-Etherumlagerung¹⁵⁾ erhalten: Reaktion von **10** mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium (Tetrahydrofuran/*n*-Hexan, 0°C, 5 min) und anschließende Methylierung mit Methyljodid ergaben den Thioether **14** (bis 65%)¹⁶⁾. Wurde Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran als Base zur Auslösung der Umlagerung verwendet, so erhielt man **14** (66%) und den isomeren Thioether **15** (14%)¹⁶⁾. Im Fall des Dithia[3.3]phans **12** führte die entsprechende Umlagerung mit BuLi und Lithium-

tetramethylpiperidid zwar nur zu Spuren bzw. mäßigen Mengen (bis 18%) des Thioethers 17, doch durch Reaktion mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran und anschließende Methylierung mit Methyljodid wurden auch hier die Thioether 17/18 in guten Ausbeuten erhalten (*exo*-Verbindung 17: 72%, *endo*-Verbindung 18: 7%)¹⁶⁾. Die Thioether 14 und 17 wurden mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu den Sulfoxiden 16 (95%) und 19 (98%) oxidiert, deren Pyrolyse unter Eliminierung von Methansulfensäure¹⁷⁾ [2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan-1,11-dien (3, 44%, intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 115°C) und [2](1,4)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan-1,11-dien (4, 42%, farblose Nadeln vom Schmp. 133°C) ergab.

Strukturuntersuchungen in Lösung

Von den ¹H-NMR-Spektren der Modellverbindungen 3–6 zeigt allein das Spektrum von 5 im Bereich zwischen –100 und +80°C eine temperaturabhängige Änderung der Linienform, die sich mit einem dynamischen Prozeß zwischen zwei gleichen Konformationen interpretieren läßt, in denen der Pyridin-Ring über einem der beiden Naphthalin-Sechsringe nahezu parallel angeordnet ist: Bei –60°C (400 MHz, CD₂Cl₂, Tab. 1) bzw. –54°C (360 MHz, CD₂Cl₂, Abb. 1, langsamer Austausch) beobachtet man für das 1,5-disubstituierte Naphthalin je ein ABC-System bei höherer [$\delta = 7.14, 6.69$ und 6.45 für 4-, 3- und 2-H] und bei tieferer Feldstärke [$\delta = 7.83, 7.42$ und 7.42 für 8-, 7- und 6-H] sowie für die Pyridin-Protonen 4'-, 5'- und 3'-H ebenfalls ein ABC-System [$\delta = 6.98$ (t, $J_{4',5'} = J_{3',4'} = 7.6$ Hz), 6.34 (d, $J_{4',5'} = 7.6$ Hz) und 6.61 (d, $J_{3',4'} = 7.6$ Hz)]. Die beiden Ethano-Brücken haben unterschiedliche Konformationen und zeigen sieben Multipletts (eines von doppelter Intensität) entsprechend zweier sich überlagernder ABCD-Systeme. Durch selektive Spin-Entkopplungen, Ausnutzung des Nuclear-Overhauser-Effektes (NOE) und Spektrensimulation ließen sich alle Aromaten- und Brücken-Protonen zuordnen (Tab. 1)¹⁸⁾. Bei +83°C (360 MHz, C₂D₂Cl₄, schneller Austausch) findet man für die Naphthalin-Einheit nur ein ABC-System [$\delta = 7.45, 7.03$ und 6.88 für 4,8-H, 3,7-H und 2,6-H], für den Pyridin-Ring ein AB₂-System [$\delta = 6.93$ (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.42 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H)] sowie für die Ethano-Brücken ein ABCD-System zu je 2H, dessen chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten einer arithmetischen Mittelung der beiden bei tiefer Temperatur beobachteten Parametersätze entspricht (Tab. 1). Im gesamten Temperaturbereich bleibt das Triplet bei $\delta = 6.98$ bzw. 6.93 als einziges Signal vollkommen scharf, da das Pyridin-4'-Proton (H^A des ABC- bzw. AB₂-Systems) bei dem Austauschprozeß in sich selbst übergeführt wird und seine vicinalen Kopplungen zu den beiden austauschenden Nachbarprotonen 3',5'-H gleich sind. Aus den Koaleszenztemperaturen der Naphthalin-4,8-Protonen bei –3°C und der Pyridin-3',5'-Protonen bei –13°C (Abb. 1) ergibt die Näherungslösung¹⁹⁾ eine Energiebarriere für das Umklappen des Pyridin-Ringes zu $\Delta G_{-3\text{C}}^{\ddagger} \approx \Delta G_{-13\text{C}}^{\ddagger} = 12.3$ (51.5) kcal/mol (kJ/mol), nahezu übereinstimmend mit dem für 1 bestimmten Wert^{9c)}. Eine vollständige Linienformanalyse²⁰⁾ für die Aromaten-Protonen (Abb. 1) führte zu den Aktivierungsparametern $E_a = 12.35 \pm 0.15$ (51.7 \pm 0.6)

Tab. 1. ¹H-Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von 3-6

Struktur	Naphthalin		Pyridin		Brücken					
	H ³ H ⁷	H ⁴ H ⁸	H ^{3'} H ^{5'}	H ^{4'} H ¹⁵	H ¹² H ¹⁶	H ¹³ H ¹⁷				
	H ² H ⁶	H ³ H ⁷	H ⁴ H ⁸	H ^{3'} H ^{5'}	H ^{4'} H ¹⁵	H ¹² H ¹⁶	H ¹⁴ H ¹⁸			
3: CD ₂ Cl ₂ , 30°C 90 MHz	6.80	7.25	7.60	6.5	6.46	7.12	7.8	7.38	6.13	$J_{6,11} = 1.2$
5: CD ₂ Cl ₂ , -60°C 400 MHz	6.45 7.42	6.69 7.42	7.14 7.83	6.5 6.5	6.61 6.34	6.98	7.6	2.77 3.14	2.90 2.06	2.49 ^{a)} 2.86
C ₂ D ₂ Cl ₄ , +83°C 360 MHz	6.88	7.03	7.45	6.4	6.42	6.93	7.7	2.90	2.51	2.72 ^{b)}
	H ² H ³	H ⁵ H ⁸	H ⁶ H ⁷	H ^{5,6}	H ^{4'} H ¹⁵	H ¹² H ¹⁶	H ¹³ H ¹⁷	H ¹⁴ H ¹⁸		
4: CD ₂ Cl ₂ , 30°C 80 MHz	7.01	7.80	7.20	8.2	6.79	7.28	7.5	7.86	6.42	$J_{2,11} \approx 0.5$
6: CD ₂ Cl ₂ , 30°C 400 MHz	6.14	8.15	7.57	8.3	6.79	7.38	7.5	2.82	2.76	2.39
								$J_{11,12} = -12.6$ $J_{11,13} = 6.4$ $J_{11,14} = 11.8$	$J_{12,13} = 1.3$ $J_{12,14} = 6.7$ $J_{13,14} = -11.9$	

a) Aus der Simulation berechnete Kopplungskonstanten (Hz): $J_{11,12} = -13.1$, $J_{11,13} = 8.2$, $J_{11,14} = 9.9$, $J_{12,13} = 0$, $J_{12,14} = 9.0$, $J_{13,14} = -12.1$ und $J_{15,16} = -12.5$, $J_{15,17} = 5.9$, $J_{15,18} = 2.2$, $J_{16,17} = 12.2$, $J_{16,18} = 4.5$, $J_{17,18} = -12.3$. - b) Die Kopplungen des ABCD-Systems entsprechen dem Satz von 6 Kopplungskonstanten, den man aus den beiden unter a) angeführten Tieftemperatur-Sätzen durch Mittelung gemäß den austauschenden Protonen erhält.

kcal/mol (kJ/mol), $\Delta H^\ddagger = 11.84 \pm 0.15$ (49.5 ± 0.6) kcal/mol (kJ/mol) und $\Delta S^\ddagger = -1.70 \pm 0.58$ (7.1 ± 2.4) cal K⁻¹ mol⁻¹ (JK⁻¹ mol⁻¹).

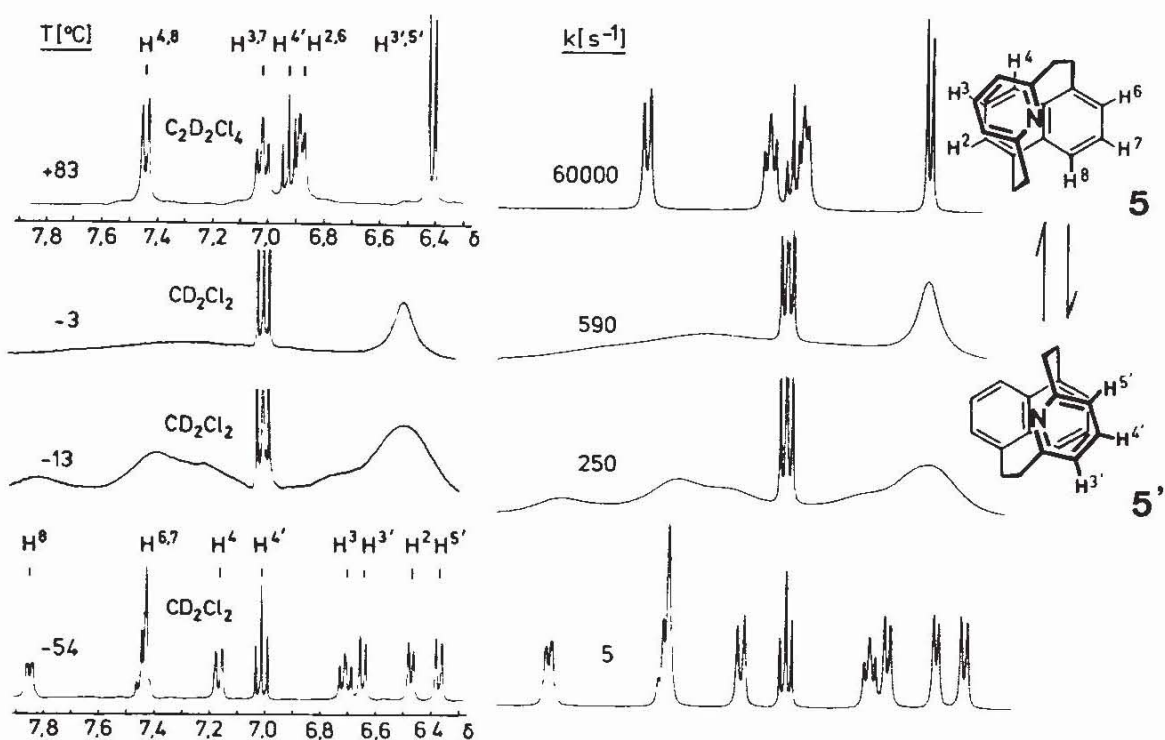


Abb. 1. links: ¹H-NMR (360 MHz) von **5** in CD₂Cl₂ bzw. C₂D₂Cl₄ in Abhängigkeit von der Temperatur; rechts: berechnete Spektren²⁰⁾ in Abhängigkeit von der Austauschgeschwindigkeit

Eine ¹H-NMR-Absorption ganz ähnlich der, wie man sie für **5** bei schnellem Austausch (83°C, Abb. 1) findet, wird auch für die Naphthalin- und Pyridin-Protonen des Diens **3** (ABC für 4,8-H, 3,7-H, 2,6-H und AB₂ für 4'-H, 3',5'-H) beobachtet, doch im Gegensatz zu **5** ist das ¹H-NMR-Spektrum von **3** (90 MHz, CD₂Cl₂, Tab. 1) bis -90°C temperaturunabhängig. Die Etheno-Brücken ($\delta = 7.38$ und 6.13 , AB mit $J_{AB} = 11.0$ Hz) lassen sich anhand einer Fernkopplung (1.2 Hz) zwischen 2,6-H der Naphthalin-Einheit und den bei niedriger Feldstärke erscheinenden Olefin-Protonen 11,15-H zuordnen. Diese Zuordnung wurde mittels zweidimensionaler ¹H-¹³C-korrelierter Spektren bestätigt¹⁸⁾.

Die gleichfalls temperaturunabhängigen ¹H-NMR-Spektren von **4** (80 MHz, CD₂Cl₂, keine Verbreiterung bzw. Aufspaltung bis -80°C) und **6** (400 MHz, CD₂Cl₂, Tab. 1; Zuordnung der Ethano-Brücken durch Spin-Entkopplung, Simulation und Iteration sowie NOE) unterscheiden sich vor allem in der Lage der Naphthalin-2,3-Protonen: Das gegenüber **4** ($\delta = 7.01$) um 0.87 ppm zu höherer Feldstärke verschobene Singulett in **6** ($\delta = 6.14$) entspricht der *exo*-Anordnung mit nahezu parallel orientierten Pyridin- und Naphthalin-Einheiten. Offensichtlich wird die entsprechende *endo*-Konformation aufgrund der stärkeren π - π -Abstoßung energetisch so weit destabilisiert, daß **6** im Gegensatz zu **2** und **5** kein dynamisches Verhalten zwischen zwei energetisch nunmehr unterschiedlichen Konformationen aufweist²¹⁾. Aus der ähnlichen chemischen Verschiebung für 2,3-H ($\delta = 7.01$) und 6,7-H ($\delta = 7.20$) von **4** im Gegensatz zu **6** ist andererseits zu

folgern, daß in **4** der Pyridin-Ring, zumindest im zeitlichen Mittel, senkrecht zur Naphthalin-Einheit orientiert ist. Ein dynamisches Verhalten mit sehr kleiner Energiebarriere, dessen Koaleszenz unterhalb des experimentell untersuchten Temperaturbereiches (**1**: $-110^{\circ}\text{C}^{9a}$, **3**: -90°C , **4**: -80°C) liegen müßte, kann zwar für **1** und **3** durchaus in Betracht gezogen werden, ist aber bei **4** recht unwahrscheinlich. In diesem Fall wären für **4** zwei Konformationen unterschiedlicher Energie ähnlich wie bei **6** zu erwarten, so daß dann die stärkere Population einer Konformation (*exo*) zu einem größeren Unterschied der chemischen Verschiebungen zwischen 2,3- und 6,7-H der Naphthalin-Einheit führen sollte. Wenn dieser Argumentation zufolge in gelösten **4**-Molekülen Pyridin und Naphthalin senkrecht zueinander orientiert sind, sollte die senkrechte Konformation wegen der gleichen geometrischen Verhältnisse auch in **1** vorliegen. Zieht man schließlich in Betracht, daß **2** und **5** für das Umklappen des Pyridin-Ringes praktisch die gleiche Energiebarriere aufweisen, so kann schließlich auch für gelöstes **3** die senkrechte Orientierung als wahrscheinlichste Konformation postuliert werden.

Kristallstrukturen

Röntgenstrukturanalysen konnten an den Verbindungen **3**, **5** und **6** durchgeführt werden, während die Kristallqualität von **4** eine Verfeinerung zu einem *R*-Wert unter 0.2 nicht zuließ (für Kristalldaten und Parameter der Datensammlung vgl. exp. Teil²²). Die beiden Modellverbindungen mit 1,5-verknüpfter Naphthalin-Einheit **3** und **5** kristallisieren mit jeweils zwei Molekülen (M und N) in der asymmetrischen Einheit. Wie im Kristall des [2](2,6)Pyridino[2]paracyclophan-1,9-diens (**1**)^{9b} ist in einem der beiden unabhängigen Moleküle des Diens **3** der Pyridin-Ring mit einem Interplanarwinkel von 86.7° praktisch senkrecht zur Naphthalin-Einheit angeordnet, im zweiten Molekül beträgt dieser Winkel packungsbedingt 64.5° (Abb. 2). Dagegen liegt die relative Orientierung der Aromatenebenen in den beiden unabhängigen Molekülen von **5** mit Interplanarwinkeln von 29.3° bzw. 24.3° näher einer parallelen als der senkrechten Anordnung (Abb. 2). Die Abstände zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom von der mittleren Ebene des Naphthalins betragen in den beiden **3**-Molekülen 2.55 und 2.54 Å, während diese Werte mit 2.70 und 2.73 Å in **5** länger sind. In Abb. 3 und 4 sind die gemittelten Bindungs-

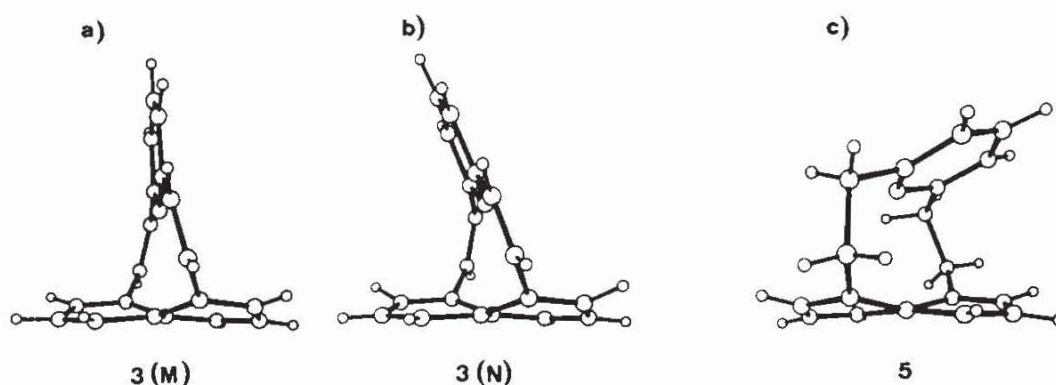


Abb. 2. Orientierung des Pyridin-Ringes relativ zur Naphthalin-Einheit in **3** und **5**. a) und b): Die beiden unabhängigen Moleküle M und N von **3**. c): Erstes unabhängiges Molekül von **5**; das zweite unterscheidet sich nicht merklich und ist nicht abgebildet

längen und -winkel von **3** und **5** eingetragen, in Tab. 2 und 3 sind einige intramolekulare Abstände und Torsionswinkel wiedergegeben.

Tab. 2. Ausgewählte intramolekulare Abstände (Å) in **5** und **3**

	5(M)	5(N)	3(M)	3(N)
N1...C7	3.239(5)	3.250(6)	3.043(6)	3.058(5)
N1...C8	2.970(5)	3.010(6)	2.884(4)	2.891(5)
N1...C9	3.385(5)	3.506(7)	3.469(5)	3.458(5)
N1...C11	3.308(6)	3.368(6)	3.337(5)	3.361(5)
N1...C12	2.858(5)	2.875(5)	2.741(4)	2.756(5)
N1...C13	3.169(6)	3.163(6)	2.880(5)	2.880(4)
N1...C16	3.541(5)	3.485(6)	3.315(5)	3.251(5)
N1...C17	2.875(5)	2.856(5)	2.726(5)	2.730(5)
N1...C19	3.379(6)	3.369(7)	3.029(5)	3.034(5)
C1...C8	2.986(6)	2.985(7)	3.053(5)	3.068(6)
C1...C17	3.122(6)	3.083(6)	3.337(5)	3.246(5)
C5...C12	3.128(6)	3.112(6)	3.354(5)	3.356(5)
C5...C13	2.823(7)	2.780(6)	3.037(5)	2.954(5)
C5...C14	3.335(7)	3.242(7)	3.643(6)	3.443(5)
C4...C13	3.545(7)	3.497(7)		
C4...C14	3.566(7)	3.434(7)		

Tab. 3. Torsionswinkel (°) von **5** und **3**

	5(M)	5(N)	3(M)	3(N)
N1 -C1 -C2 -C3	-0.2(6)	-1.2(8)	-3.0(6)	0.7(7)
N1 -C1 -C6 -C7	77.1(5)	80.0(6)	14.8(7)	-4.7(7)
N1 -C5 -C4 -C3	0.9(7)	0.8(7)	-0.9(6)	-3.6(6)
N1 -C5 -C18 -C19	-95.4(5)	-97.4(5)	18.0(6)	39.5(6)
C1 -N1 -C5 -C4	-4.2(6)	-4.7(7)	0.3(5)	5.4(6)
C1 -C2 -C3 -C4	-3.1(8)	-2.7(8)	2.4(6)	1.1(7)
C1 -C6 -C7 -C8	-54.1(5)	-55.6(6)	1.0(8)	5.0(8)
C2 -C1 -N1 -C5	3.9(6)	5.0(7)	1.7(5)	-3.9(6)
C2 -C3 -C4 -C5	2.8(8)	2.9(8)	-0.5(6)	0.3(6)
C5 -C18 -C19 -C13	32.2(5)	29.8(6)	2.6(6)	-2.8(7)
C7 -C8 -C17 -C12	-142.2(4)	-142.7(4)	137.2(4)	139.4(4)
C7 -C8 -C17 -C16	27.5(7)	28.7(7)	-29.3(5)	-25.4(5)
C8 -C9 -C10 -C11	-9.1(7)	-7.1(8)	9.2(6)	10.0(7)
C8 -C17 -C12 -C11	-19.7(6)	-17.2(6)	22.6(5)	22.1(5)
C8 -C17 -C12 -C13	150.9(4)	152.8(4)	-144.1(4)	-143.6(4)
C9 -C8 -C17 -C12	19.6(6)	20.2(7)	-24.6(5)	-23.3(6)
C9 -C10 -C11 -C12	8.6(7)	10.3(8)	-11.3(6)	-10.7(6)
C10 -C9 -C8 -C17	-5.1(7)	-8.2(8)	9.0(6)	7.4(6)
C10 -C11 -C12 -C17	5.8(7)	2.0(7)	-4.8(5)	-5.7(6)
C11 -C12 -C17 -C16	170.0(4)	171.1(4)	-170.2(3)	-172.4(4)
C11 -C12 -C13 -C19	28.0(6)	29.2(6)	-30.2(5)	-29.8(5)
C12 -C17 -C16 -C15	5.9(7)	4.6(7)	-6.7(6)	-5.5(6)
C12 -C13 -C19 -C18	57.7(5)	60.3(6)	-71.3(5)	-75.3(5)
C12 -C13 -C14 -C15	-5.3(7)	-6.8(7)	6.4(6)	8.0(6)
C13 -C12 -C17 -C16	-19.5(6)	-19.0(6)	23.1(5)	21.9(5)
C13 -C14 -C15 -C16	-8.4(8)	-7.8(8)	10.9(7)	8.8(6)
C14 -C13 -C12 -C17	19.3(6)	20.0(7)	-23.1(5)	-23.2(5)
C14 -C15 -C16 -C17	8.0(8)	8.8(7)	-10.6(6)	-10.0(6)
C17 -C12 -C13 -C19	-142.0(4)	-140.2(4)	136.1(4)	135.4(4)

Durch die 1,5-Verbrückung wird die Naphthalin-Ebene erheblich chiral deformiert (Abb. 2). Besonders deutlich zeigen dies die Unterschiede der Torsionswinkel C8-C17-C12-C13 mit 36.2° (**3**) bzw. 28.1° (**5**) gegenüber C11-C12-C17-C16 mit 8.7° (**3**) bzw. 9.4° (**5**) (vgl. Einzelwerte in Tab. 3). Ein weiteres Maß für die Deformation sind die Winkel α und β in Abb. 5a). Die zentralen Torsionswinkel der beiden Ethano-Brücken in **5**, C1-C6-C7-C8 bzw. C5-C18-C19-C13, unterscheiden sich mit -54.8° bzw. 31.0° stark vonein-

ander und entsprechen den beiden unterschiedlichen Parametersätzen der Brücken-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefer Temperatur.

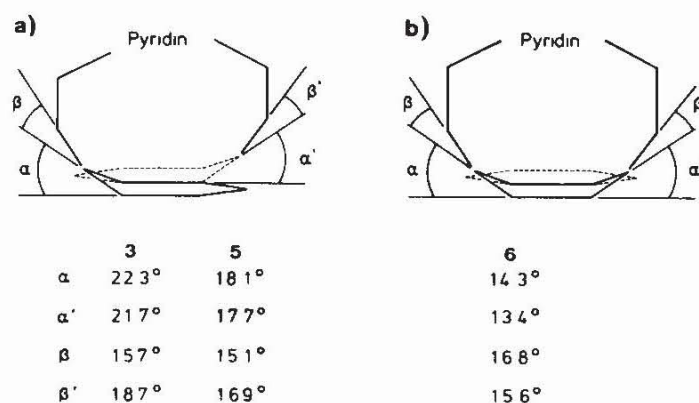


Abb. 5. a) Deformation der Naphthalin-Einheiten in **3** und **5**

α : Winkel zwischen gemittelter Ebene des Naphthalins und der Ebene durch C8, C9, C17 (α' : C12, C13, C14).

β : Winkel zwischen der Ebene durch C8, C9, C17 und der Geraden C7–C8 (β' : C12, C13, C14/C13–C19)

b) Deformation der Naphthalin-Einheit in **6**

α : Winkel zwischen den Ebenen durch C2, C3, C10, C9 und durch C2, C1, C9 (α' : C3, C4, C10).

β : Winkel zwischen der Ebene durch C2, C1, C9 und der Geraden C1–C11 (β' : C3, C4, C10/C4–C19)

Die Struktur von **6** (Abb. 6) zeigt die *exo*-Anordnung mit einem Interplanarwinkel zwischen dem Pyridin-Ring und der Naphthalin-Ebene C5, C6, C7, C8, C9, C10 von 14,3°, d. h. in **6** wird die parallele Aromaten-Anordnung stärker angenähert als im Strukturisomeren **5**. Der Abstand zwischen dem Pyridin-Stickstoff und der Naphthalin-Ebene C2, C3, C10, C9 beträgt 2,74 Å. Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und weitere intramolekulare Abstände sind in Abb. 6 sowie Tab. 4 und 5 zusammengefaßt. Die bootförmige Deformation des 1,4-überbrückten Naphthalin-Sechsrings wird anhand der Winkel α und β in Abb. 5b) deutlich.

Trotz der starken Deformation der Naphthalin-Einheiten in **3**, **5** und **6** lassen sich keine größeren Unterschiede zu den Bindungslängen und -winkeln des unsubstituierten Naphthalins²³⁾ feststellen (Abb. 3, 4 und 6). Während ein Einfluß der sterischen Spannung auf die Bindungslängen der Etheno-Brücken in **3** nicht zu erkennen ist, sind die zentralen Bindungen der Ethano-Brücken in **5** auf durchschnittlich 1,557 Å und in **6** auf 1,566 Å gedehnt. Die Bindungswinkel in den Brücken in **3** und **5** sind nur auf der Naphthalin-Seite besonders stark aufgeweitet (Naph–CH=CH 129,4° in **3**, Naph–CH₂–CH₂ 115,2° in **5**), in **6** dagegen ausschließlich die Pyridin-seitigen Winkel (Py–CH₂–CH₂ 112,2 bzw. 112,8°, Abb. 6).

Wenn, wie gezeigt, die Diene **1**^{9b)} und **3** im Kristall mehr oder weniger die senkrechte Anordnung der Aromaten aufweisen, besteht kein Grund, nicht anzunehmen, daß diese Anordnung ebenfalls in kristallinem **4** vorliegt, zumal sich die molekularen Geometrien in **1** und **4** völlig entsprechen. **3** und **4** besitzen demnach in Lösung und als Festkörper Geometrien, wonach Pyridin und Naphthalin ausschließlich eine n- π -Wechselwirkung eingehen können. Dagegen läßt die

geometrische Anordnung in **5** und **6** eher eine π - π -Wechselwirkung zwischen den Elektronensystemen beider Aromaten erwarten.

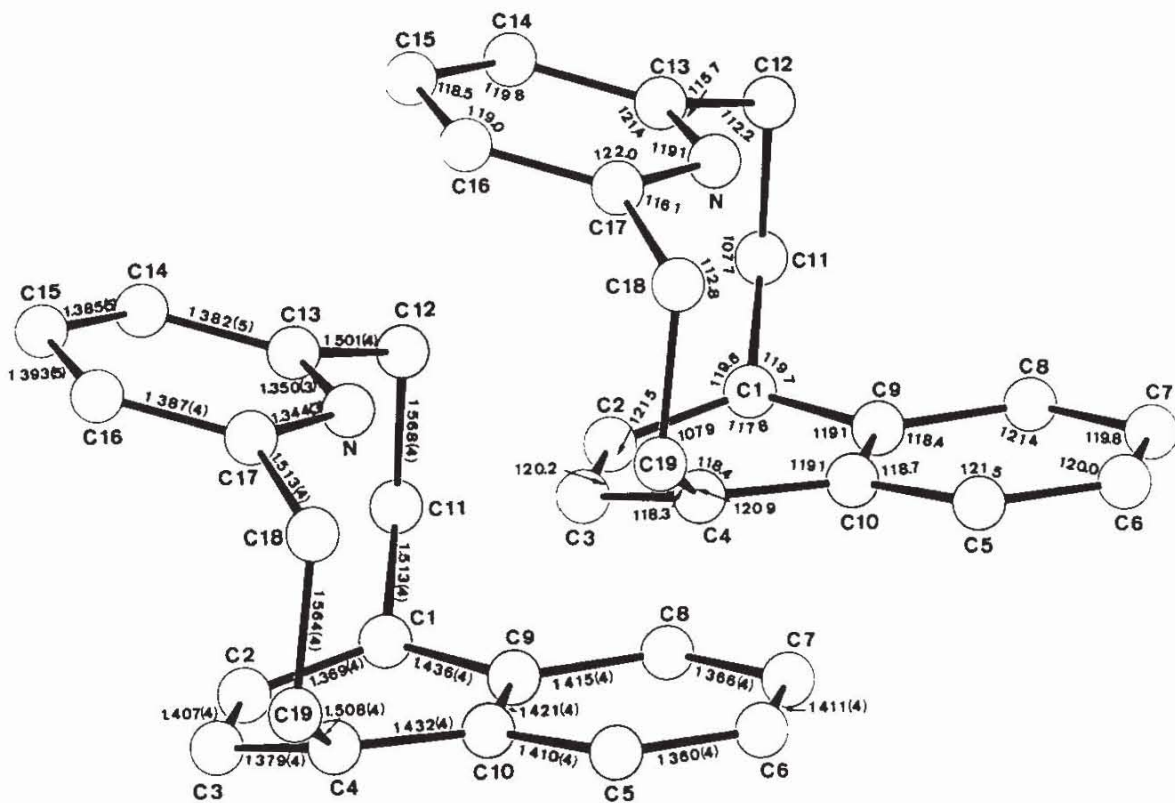


Abb. 6. Molekülstruktur, Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6**

Tab. 4. Ausgewählte intramolekulare Abstände (Å) in **6**

C1...C13	2.789(4)	C3...C16	3.483(4)
C4...C17	2.794(4)	N...C1	2.941(3)
C2...C13	3.025(4)	N...C9	3.023(3)
C2...C14	3.460(5)	N...C10	3.001(3)
C3...C17	3.037(4)	N...D1	2.736(2)

D1 Mittelpunkt C2,C3,C10,C9

Tab. 5. Torsionswinkel (°) von **6**

C13-N-C17-C18	167.45	C10-C9-C1-C2	-16.62
C2-C1-C11-C12	91.21	C4-C10-C9-C1	0.85
C9-C1-C2-C3	16.71	C1-C11-C12-C13	-42.04
C9-C1-C11-C12	-69.03	C11-C12-C13-N	88.95
C1-C2-C3-C4	0.00	C12-C13-N-C17	-169.65
C3-C2-C1-C11	-143.90	N-C17-C18-C19	-85.80
C2-C3-C4-C10	-15.75	C17-C18-C19-C4	40.94
C3-C4-C10-C9	15.27	C18-C19-C4-C3	-92.12
C19-C4-C3-C2	146.44	C18-C19-C4-C10	69.60
C19-C4-C10-C9	-146.44		

Spektroskopische Eigenschaften von **3–6**

Im Gegensatz zu intermolekularen Excimeren und Exciplexen sowie ihren offenkettigen intramolekularen Modellverbindungen, z. B. vom α,ω -Bis(aryl)alkan-

Typ²⁴⁾, werden in [2.2]- und [3.3]Phanen Molekülteile durch starre Klammern auf einen derart kurzen Abstand gebracht, daß sich ihre Elektronensysteme auch im üblicherweise abstoßenden elektronischen Grundzustand überlappen. Neben Effekten, die durch Deformation hervorgerufen werden, führt dies in den Absorptionsspektren zu einem typischen „Phan-Effekt“ mit teilweise beträchtlichen langwelligeren Verschiebungen unter gleichzeitigem Verwischen von Schwingungsstruktur. Dementsprechend lassen auch die Absorptionen von 3–6 (in Cyclohexan, Abb. 7) die typischen Pyridin-Übergänge (n,π^* und π,π^*) und Naphthalin-Banden (β , p und α) kaum noch oder überhaupt nicht mehr erkennen. Von den beiden Modellverbindungen mit senkrechter Orientierung der Aromaten-Einheiten erreicht die Absorption in 3 [λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 217 (4.55), 252 (sh 4.46), 257 (4.50), 298 (sh 3.89), 304 (3.91), 365 nm (3.08)] eine um etwa 50 nm längere Wellenlänge als in 4 [λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 241 (4.74), 296 nm (3.90)] und bewirkt den Farbunterschied der beiden Strukturisomeren im Kristall und in Lösung: intensiv gelb (3) und farblos (4). Mit gesättigten Brücken ist ebenfalls 5 mit der 1,5-disubstituierten Naphthalin-Einheit das Isomere mit der längerwelligeren Absorption (Abb. 7): 5 λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 244 (4.36), 280 (sh 3.73), 306 (3.50), 316 (sh 3.44), 338 (sh 3.00), 354 nm (2.94); 6 λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 241 (4.74), 265 (sh 3.73), 311 nm (3.65).

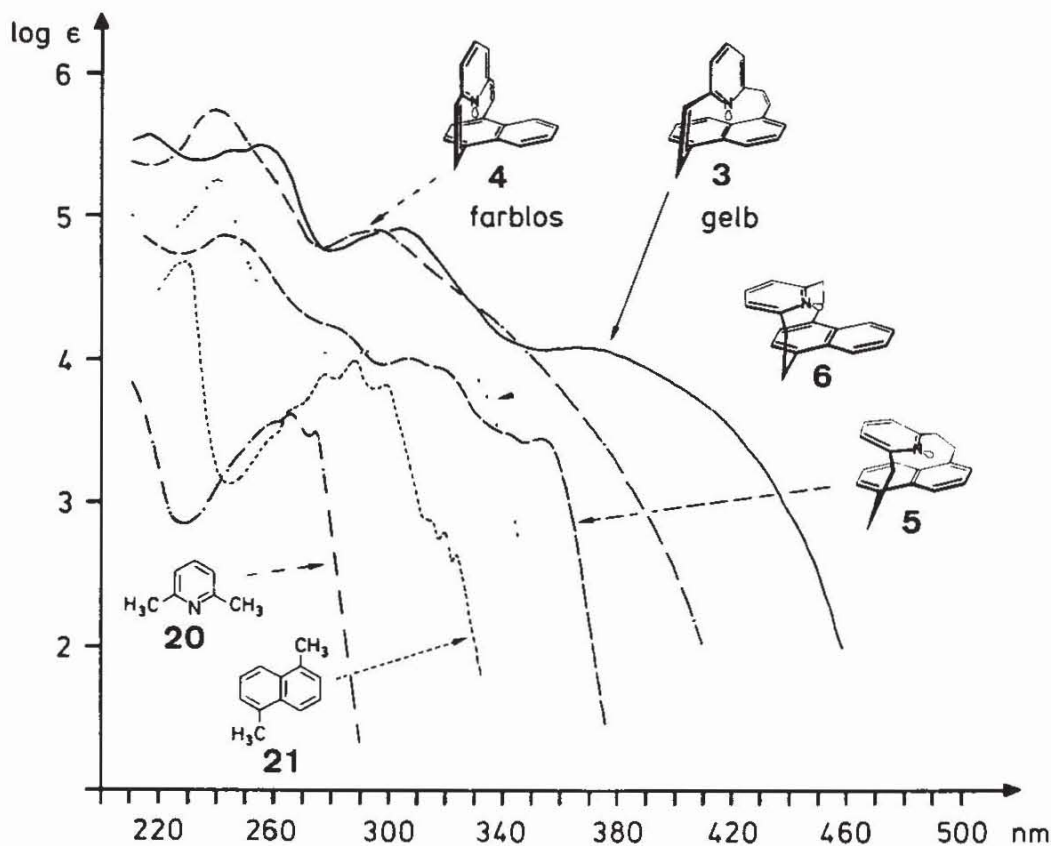


Abb. 7. UV-Absorption (in Cyclohexan, Raumtemp.) von 3–6 im Vergleich zu 2,6-Dimethylpyridin (20) und 1,5-Dimethylnaphthalin (21). Die Spektren von 5, 6 und 3, 4 sind um 0,5 bzw. 1 Ordinateneinheit verschoben

In 3 und 4 steht der senkrecht angeordnete Pyridin-Ring in Konjugation mit den Etheno-Brücken. Da jedoch das Absorptionsmaximum in 2-Vinylpyridin (278 nm) gegenüber Pyridin etwa um 21 nm langwellig verschoben ist²⁵⁾ und eine

zweite Vinylgruppe in 6-Position aufgrund der *meta*-Disubstitution nur noch einen geringen weiteren bathochromen Effekt bewirkt²⁶⁾, muß der langwellige Anteil in der Absorption von **3** (bis 450 nm) und **4** (bis 400 nm) hauptsächlich auf einer n - π -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff-Elektronenpaar und den Naphthalin- π -Elektronen beruhen. Die unterschiedliche Anordnung des n -Elektronenpaares, in **3** direkt über den π -Elektronen der zentralen Naphthalin-Bindung und in **4** über einem „elektronischen Loch“ im Zentrum eines Naphthalin-Sechsrings, ist offensichtlich die Ursache für die unterschiedliche Lage der langwelligen Absorptionsbande, die in **3** als Maximum bei 365 nm deutlich hervortritt, in **4** aber von der kürzerwelligen Bande bei 296 nm verdeckt wird. Polare Lösungsmittel wie Methanol und Methanol/2,2,2-Trifluorethanol (1 : 1) anstelle von Cyclohexan verändern die Absorptionen von **3** und **5** nur geringfügig. Allerdings zeigen auch intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge in Donor-Acceptor-substituierten [2.2]Paracyclophanen häufig nur sehr geringe Lösungsmittelabhängigkeiten²⁷⁾, vor allem bei schwächeren Donor- und Acceptorsubstituenten, so daß die fehlende Lösungsmittelabhängigkeit nicht unbedingt ein Argument gegen einen CT-Charakter der Bande bei 365 nm in **3** sein muß.

Die Emissionsspektren verdünnter Lösungen ($c \approx 10^{-3}$ mol/l) von **3–6** in *n*-Octan bei 1.3 K zeigen Fluoreszenz-Banden, die nur noch wenig oder keine Schwingungsstruktur aufweisen und gegenüber der scharf strukturierten Fluoreszenz von 1,5- (**21**) bzw. 1,4-Dimethylnaphthalin unterschiedlich stark rotverschoben sind (Abb. 8 und Tab. 6). Phosphoreszenz dagegen konnte bei 1.3 K für Lösungen von **3–6** in *n*-Octan nicht nachgewiesen werden. Da der erste angeregte Singulettzustand (S_1) in 2,6-Dimethylpyridin (**20**)²⁸⁾ energetisch höher liegt als in den beiden Dimethylnaphthalinen (**21** und 1,4-Dimethylnaphthalin), wurden die Rotverschiebungen der Fluoreszenzmaxima für **3** und **5** auf 1,5-Dimethylnaphthalin (**21**) und für **4** und **6** auf 1,4-Dimethylnaphthalin bezogen (Tab. 6). Von den beiden Isomeren mit gesättigten Brücken besitzt **5** die größere Fluoreszenz-Rotverschiebung ($3900 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$) als **6** ($2100 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$)²⁹⁾, woraus eine größere Elektronen-Wechselwirkung zwischen Pyridin und Naphthalin im ersten angeregten Singulettzustand abzuleiten ist. Vereinbar mit dieser relativen Abstufung ist eine π - π -Wechselwirkung zwischen den mehr oder weniger parallel angeordneten Aromaten-Einheiten. Denn bei 1,5-Verknüpfung der Naphthalin-Einheit kommen Pyridin und ein Naphthalin-Sechsring nahezu zur Deckung, so daß offenbar trotz des größeren Interplanarwinkels (24.3° bzw. 29.3° in **5** gegenüber 14.3° in **6**) eine bessere Überlappung der $2p_z$ -Orbitale zwischen den beiden aromatischen π -Elektronensystemen erreicht wird (vgl. z. B. Formelbild in Abb. 1).

Im Vergleich zu **5** und **6** sind die Fluoreszenzmaxima der Diene **3** und **4** wesentlich stärker rotverschoben, und die beiden Strukturisomeren unterscheiden sich noch deutlicher voneinander: Während bei **4** trotz der großen Rotverschiebung von $6500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ noch etwas Schwingungsstruktur [$\nu_{\text{max}} = 24000, 22700, 21300, 20000 \text{ cm}^{-1}$ (sh)] erhalten bleibt, ist die sehr breite Fluoreszenz-Emission von **3** vollkommen strukturlos und mit $10500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ deutlich stärker rotverschoben, als man für π - π -Wechselwirkungen zwischen Aromaten in Cyclophan-Systemen beobachtet³⁰⁾. Strukturuntersuchungen und spektroskopische

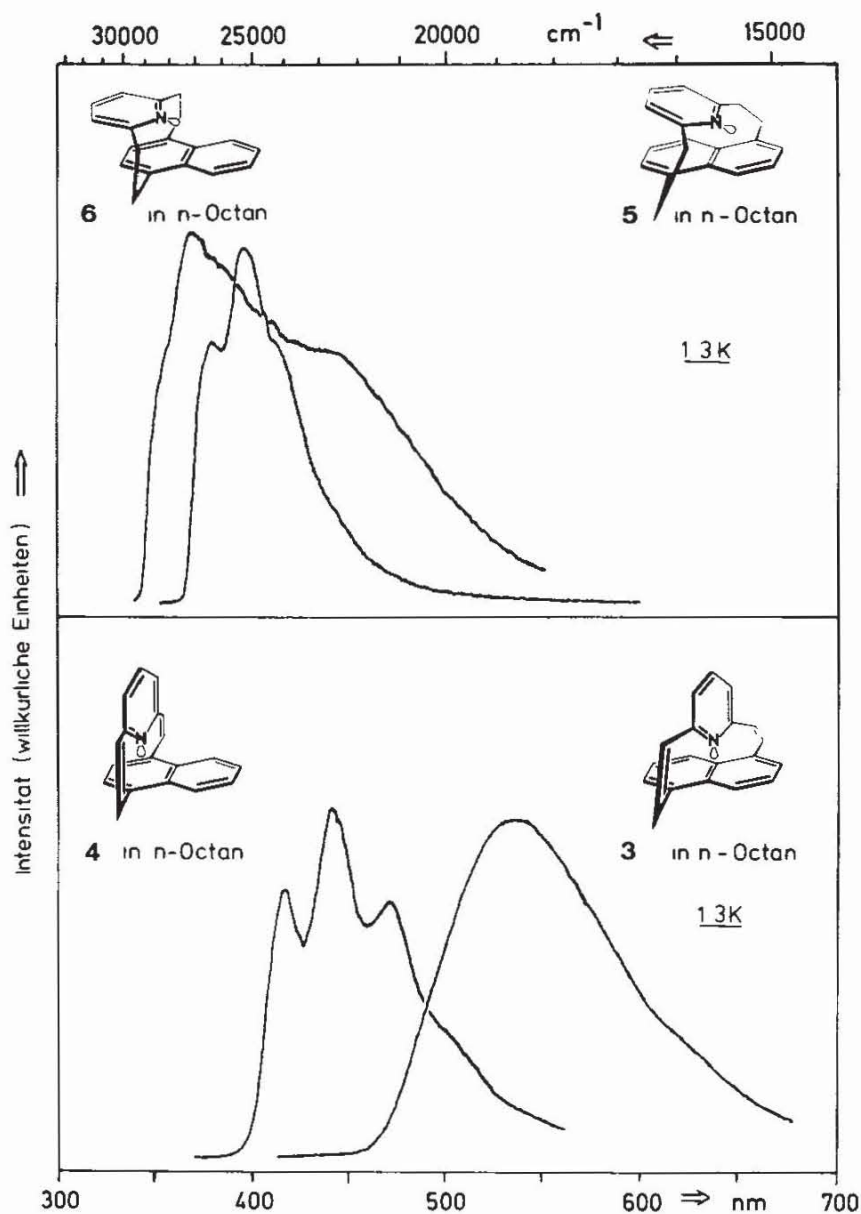


Abb. 8. Fluoreszenz-Emission verdünnter Lösungen ($c \approx 10^{-3}$ mol/l) von 3–6 in *n*-Octan bei 1.3 K

Tab. 6. Fluoreszenzmaxima (cm^{-1}) und Rotverschiebung (cm^{-1}) bei 1.3 K

Molekül	Matrix	Fluoreszenz [cm^{-1}]		Rotverschiebung ^{b)} [cm^{-1}]
		ν_{0-0}	ν_{max}	
2,6-Dimethylpyridin (20) ^{a)}	Gasphase	≈ 34400	30300	
1,5-Dimethylnaphthalin (21)	<i>n</i> -Octan	30630	29200	
1,4-Dimethylnaphthalin	<i>n</i> -Octan	30580	29150	
3	<i>n</i> -Octan		18700	10500 ± 300
4	<i>n</i> -Octan		22700	6500 ± 300
5	<i>n</i> -Octan		25300	3900 ± 300
6	<i>n</i> -Octan		27100 (22700) ^{c)}	2100 ± 300

a) Lit.^{28c)}. — b) Differenz der Fluoreszenzmaxima gegenüber 1,5-Dimethylnaphthalin (21) für 3, 5 und 1,4-Dimethylnaphthalin für 4, 6. — c) Vgl. hierzu Fußnote²⁹⁾.

sche Befunde entsprechen daher den Vorstellungen einer n- π -Wechselwirkung zwischen dem nicht-bindenden Elektronenpaar des Pyridin-Stickstoffatoms und den Naphthalin- π -Elektronen, deren Ausmaß von der gegenseitigen Orientierung der beteiligten Elektronenorbitale abhängt. Allerdings kann der energetische Unterschied von 11.4 (47.8) kcal/mol (kJ/mol), der sich aus der Differenz von etwa 4000 cm^{-1} zwischen den Fluoreszenz-Rotverschiebungen von **3** und **4** ergibt, sicherlich nicht allein auf die verschieden starke Elektronen-Wechselwirkung zurückgeführt werden; denn einen Teil zu dieser Energiedifferenz werden die unterschiedliche Ringspannung und die unterschiedliche Elektronen-Abstoßung im elektronischen Grundzustand beitragen, die beide in der 1,5-verbrückten Naphthalin-Verbindung **3** größer als in **4** sein dürften.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. — IR-Spektren³¹: FT-Spektrometer Nicolet 7000, Perkin Elmer 521, KBr-Preßlinge. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80, HX 90³², HX 360³³ und WH 400 (TMS interner Standard). — Massenspektren³⁴: CH 5 und 311 A Finnigan MAT. — UV-Spektren³¹: Cary 15 und 17. — Emissionsspektren: ODMR-Apparatur ähnlich der von *Zulich*, *Schweitzer* und *Maki*³⁵ beschrieben.

1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (**7**)³⁶ und *1,4-Bis(brommethyl)naphthalin* (**8**)³⁷ wurden dargestellt wie früher beschrieben. *2,6-Pyridindimethanthiol* (**9**) wurde nach Lit.³⁸ aus *2,6-Pyridindimethanol* (Chemische Fabrik Weyl, Mannheim) erhalten.

2,13-Dithia[3](1,5)naphthalino[3](2,6)pyridinophan (**10**): Eine Mischung von 7.85 g (25 mmol) *1,5-Bis(brommethyl)naphthalin* (**7**) und 4.28 g (25 mmol) *2,6-Pyridindimethanthiol* (**9**) in 1 l Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur nach *Vögtle*³⁹ innerhalb von 48 h zu einer unter Stickstoff siedenden Lösung von 5.6 g (100 mmol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisieren mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand 3 h mit Chloroform heiß extrahiert und der Extrakt über Silicagel mit Toluol/Chloroform (5:1 bis 3:1) chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhielt man 4.28 g (53%) farblose Kristalle vom Schmp. 185°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (mc; 2H), 7.35–7.22 (m; 4H), 7.13 und 6.85 (AB₂ mit J_{AB} = 7.5 Hz; 3H), 4.73 und 4.05 (AB mit J_{AB} = 12.6 Hz; 4H), 3.59 und 3.25 (AB mit J_{AB} = 15.6 Hz; 4H). — MS (70 eV): m/z = 323 (44%, M⁺), 217 (12), 185 (100), 184 (85), 154 (32), 139 (36), 107 (16).

C₁₉H₁₇NS₂ (323.5) Ber. C 70.55 H 5.30 N 4.33 S 19.82
Gef. C 70.81 H 5.31 N 4.09 S 19.60

2,13-Dithia[3](1,5)naphthalino[3](2,6)pyridinophan-S,S,S',S'-tetraoxid (**11**): 1.615 g (5.00 mmol) **10** in 80 ml Chloroform wurden mit 5.0 g (25 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand mehrmals mit 10proz. Natriumcarbonat-Lösung, Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und zum Schluß mit 20 ml Methanol gewaschen: 1.59 g (79%) farbloses Pulver, kein

Schmelzen bis 330 °C. — IR (KBr): 1315 und 1110 cm^{-1} (SO_2). — MS (70 eV): $m/z = 387$ (4%, M^+), 323 (3), 259 (100), 258 (74), 244 (12), 154 (58), 153 (34).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}_2$ (387.5) Ber. C 58.90 H 4.42 N 3.61 S 16.55
Gef. C 58.99 H 4.28 N 3.60 S 16.27

[2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan (5): In einer Pyrolyseapparatur mit zwei Heizzonen⁴⁰⁾ wurden 1.396 g (3.5 mmol) **11** in zwei Portionen bei 0.2 Torr verdampft, indem die Temp. der Verdampfungszone innerhalb von ca. 30 min von 250 auf 400 °C gesteigert wurde; hinter der auf 500 °C geheizten Pyrolysezone schieden sich auf einem Kühlfinger (−30 °C) 711 mg (79%) viskoses Öl ab. Chromatographie über Aluminiumoxid mit Toluol/Chloroform (5:1 bis 3:1) und Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140 °C) ergaben 590 mg (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 110–112 °C. — MS (70 eV): $m/z = 259$ (100%, M^+), 258 (78), 244 (17), 165 (7), 154 (7), 153 (11), 152 (10), 141 (12).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.4) Ber. C 87.99 H 6.61 N 5.40 Gef. C 87.91 H 6.85 N 5.45

2,13-Dithia[3](1,4)naphthalino[3](2,6)pyridinophan (12): Äquimolare Lösungen von 7.85 g (25 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)naphthalin (**8**) und 4.28 g (25 mmol) 2,6-Pyridindimethanthiol (**9**) in je 500 ml Dioxan wurden in einer Verdünnungsapparatur nach Vögtle³⁹⁾ innerhalb von 48 h gleichzeitig zu einer siedenden Lösung von 5.6 g (0.10 mol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Aufarbeitung und Chromatographie analog **10** ergaben nach Umkristallisieren aus Toluol 2.40 g (30%) farblose Kristalle vom Schmp. 203 °C. — ¹H-NMR (80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.90$ und 7.28 (AA'BB'; 4H), 7.30 (s; 2H), 6.68 und 6.58 (AB₂ mit $J_{\text{AB}} = 7.5$ Hz; 3H), 4.27 und 4.18 (AB mit $J_{\text{AB}} = 13.0$ Hz, 4H), 3.56 und 3.41 (AB mit $J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz; 4H). — MS (70 eV): $m/z = 323$ (65%, M^+), 290 (9), 185 (61), 184 (85), 154 (16), 139 (100), 106 (18).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NS}_2$ (323.5) Ber. C 70.55 H 5.30 N 4.33 S 19.82
Gef. C 70.70 H 5.32 N 4.35 S 20.02

2,13-Dithia[3](1,4)naphthalino[3](2,6)pyridinophan-S,S',S'-tetraoxid (13): 1.615 g (5.00 mmol) **12** in 100 ml Dichlormethan wurden mit 5.0 g (25 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 12 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung analog **11** ergab 1.8 g (93%) farblores Pulver, das bis 350 °C nicht schmolz. — IR (KBr): 1310 und 1110 cm^{-1} (SO_2). — MS (70 eV): $m/z = 387$ (4%, M^+), 259 (100), 258 (70), 154 (11), 105 (9).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}_2$ (387.5) Ber. C 58.90 H 4.42 N 3.61 S 16.55
Gef. C 58.74 H 4.51 N 3.56 S 16.49

[2](1,4)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan (6): Analog **11** wurden 1.8 g (4.65 mmol) **13** bei 550 °C/0.02 Torr (Verdampfungstemp. von 250 auf 350 °C ansteigend) pyrolysiert. Das Pyrolysat, ein gelbes viskoses Öl, wurde über Aluminiumoxid mit Toluol/Dichlormethan (5:1 bis 1:19) chromatographiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Octan erhielt man 130 mg (11%) farblose Nadeln vom Schmp. 128–129 °C. — MS (70 eV): $m/z = 259$ (100%, M^+), 258 (93), 244 (21), 165 (8), 156 (11), 154 (7), 153 (8), 152 (11), 141 (8), 130 (8).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.4) Ber. C 87.99 H 6.61 N 5.40 Gef. C 88.03 H 6.56 N 5.41

1,12-Bis(methylthio)[2](1,5)naphthalino[2](2,6)pyridinophan (14/15)

a) *S*-analoge Wittig-Etherumlagerung von **10** mit *n*-Butyllithium. Zu 2.588 g (8.00 mmol) **10** in 30 ml Tetrahydrofuran wurden bei 0 °C 9.25 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.17 M; 20 mmol) getropft. Nach 5 min Rühren bei 0 °C wurden 1.5 ml (24 mmol) Methyljodid zugefügt, wobei sich die dunkle Reaktionsmischung wieder aufhellte und die ausgefallenen Salze in Lösung gingen. Hydrolyse mit Wasser, Extraktion mit Methylenechlorid und Abddestillieren des Lösungsmittels ergaben ein viskoses Öl. Nach Chromatographie an Silicagel

mit Cyclohexan/Methylenchlorid (3:1) wurden 1.830 g (65%) viskoses Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Laut $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz) bestand das Öl im wesentlichen aus dem Isomeren **14** (siehe b)).

b) *S-analoge Wittig-Etherumlagerung von 10 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*: Zu 1.90 ml (9.0 mmol) Hexamethyldisilazan in 20 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -78°C 5.0 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.79 M; 9.0 mmol). Nach Erwärmen auf 0°C wurde diese Mischung bei 0°C zu einer Lösung von 969 mg (3.0 mmol) **10** in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurden 0.56 ml (9.0 mmol) Methyljodid zugefügt, und nach ca. 10 min wurde durch Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung und Extraktion mit Dichlormethan aufgearbeitet. Nach Chromatographie des Extraktes an Magnesiumsilicat (Florisil) mit Cyclohexan/Dichlormethan (1:1) erhielt man 850 mg (80%) **14/15** als Pulver, die durch eine weitere Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan aufgetrennt werden konnten. Nach Umfällen durch Lösen in Dichlormethan und Zugabe von Cyclohexan erhielt man farblose bis blaßgelbliche Pulver von **14** (700 mg, 66%, Schmp. $108-115^\circ\text{C}$) und **15** (145 mg, 14%, Schmp. $130-135^\circ\text{C}$). Ihre spektroskopische Charakterisierung erfolgt nachstehend¹⁶⁾.

1,12-Bis(methylthio)[2](1,5)naphthalino[2](2,6)pyridinophan-S,S'-dioxid (16): Zu 1.048 g (2.99 mmol) **14** in 50 ml Dichlormethan gab man bei -20°C 1.090 g (5.70 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure und rührte 20 min. Nach Verdünnen mit 200 ml Dichlormethan wurde mehrmals mit 10proz. wäßriger Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Durch Abdestillieren des Dichlormethans erhielt man ein viskoses Öl, das nach Zusatz von Petroether zu 1.04 g (95%) blaßgelbem, amorphem Feststoff vom Schmp. $170-187^\circ\text{C}$ erstarrte. — IR (KBr): 1040 cm^{-1} (SO). — MS (70 eV): $m/z = 383$ (8%, M^+), 336 (4), 320 (21), 319 (12), 304 (6), 257 (100), 256 (95), 242 (9), 241 (13). — Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

[2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyridinophan-1,11-dien (3): In der zur Darstellung von **5** und **6** benutzten Apparatur⁴⁰⁾ wurden 300 mg (0.78 mmol) Sulfoxid **16** bei 320°C und 0.2 Torr pyrolysiert (Verdampfungszone von 250 bis 300°C innerhalb von 30 min ansteigend). Auf dem Kühlfinger (-30°C) schied sich ein gelbes Öl ab, aus dem man durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit Toluol und Umkristallisieren aus Methanol 87 mg (44%) intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 115°C erhielt. — MS (70 eV): $m/z = 255$ (66%, M^+), 254 (100), 252 (25), 228 (34), 127 (6), 114 (1).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ (255.3) Ber. C 89.38 H 5.13 N 5.49 Gef. C 89.49 H 5.40 N 5.33

1,12-Bis(methylthio)[2](1,4)naphthalino[2](2,6)pyridinophan (17/18): Eine in-situ hergestellte Lösung von 3.0 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 10 ml Tetrahydrofuran [aus 0.63 ml (3.0 mmol) Hexamethyldisilazan und 1.68 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.79 M; 3.0 mmol) wie bei der Umlagerung zu **14/15** beschrieben] wurde bei 0°C zu 323 mg (1.00 mmol) **12** in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Rühren über Nacht gab man 0.19 ml (3.0 mmol) Methyljodid zu. Aufarbeitung durch Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, Extraktion mit Dichlormethan und Chromatographie des Extraktes über eine kurze Silicagel-Säule mit Cyclohexan/Dichlormethan (5:1 bis 1:1) ergab 280 mg (80%) **17/18**. Eine Isomerentrennung wurde durch eine zweite Chromatographie an Silicagel (Säule $2.5 \times 40\text{ cm}$) mit Dichlormethan erreicht, durch Umfällen (Zugabe von Cyclohexan zur Lösung in Dichlormethan) erhielt man **17** (250 mg, 72%, Schmp. $120-124^\circ\text{C}$) und **18** (25 mg, 7%, Schmp. 110°C) als farblose bis blaßgelbe Pulver. Ihre spektroskopische Charakterisierung erfolgt nachstehend¹⁶⁾.

17: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NS}_2$ (351.5) Ber. C 71.75 H 6.02 N 3.98 S 18.24
Gef. C 71.79 H 6.02 N 3.84 S 18.12

Tab. 7. Experimentelle Parameter zur Datensammlung und Verfeinerung der Röntgenstrukturanalysen

	3	5	4	6
Summenformel	C ₁₉ H ₁₃ N	C ₁₉ H ₁₇ N	C ₁₉ H ₁₃ N	C ₁₉ H ₁₇ N
Molmasse	255.3	259.4	255.3	259.4
Lösungsmittel	Methanol	n-Hexan	Ethanol	n-Octan
a [Å]	8.384(1)	16.295(3)	21.441(5)	8.202(1)
b [Å]	12.187(1)	8.271(2)	12.389(3)	11.983(2)
c [Å]	13.347(2)	20.929(8)	15.450(2)	14.571(1)
α [°]	99.56(1)	90	90	90
β [°]	95.19(1)	90	96.40	90
γ [°]	94.21(1)	90	90	90
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pna2 ₁	Cc	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4	8		4
Dichte (g · cm ⁻³)	1.27	1.22		1.20
Maximum sin Θ/λ (Å ⁻¹)	0.60	0.62		0.646
Unabhängige Reflexe	4632	2863		1871
Beobachtete Reflexe	1902	1376		1412
R-Wert	0.047	0.037	0.20	0.050

Tab. 8. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 5 und 3. $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

5					3				
ATOM	X/A	Y/B	Z/C	UEQ*10 ³	ATOM	X/A	Y/B	Z/C	UEQ*10
N1M	0.4802(2)	0.1879(4)	0.2842(0)	47(2)	N1M	0.1243(4)	0.0332(2)	0.8454(2)	53(2)
C1M	0.4771(3)	0.0537(6)	0.2475(2)	51(3)	C1M	0.0317(5)	0.1162(3)	0.8361(3)	54(2)
C2M	0.5423(3)	-0.0511(6)	0.2445(2)	62(3)	C2M	0.0115(5)	0.1950(3)	0.9207(3)	64(2)
C3M	0.6118(3)	-0.0180(6)	0.2794(3)	74(3)	C3M	0.0808(5)	0.1837(3)	1.0138(3)	67(2)
C4M	0.6164(3)	0.1234(7)	0.3143(3)	69(3)	C4M	0.1741(5)	0.0986(3)	1.0238(3)	59(2)
C5M	0.5500(3)	0.2249(6)	0.3156(2)	52(3)	C5M	0.1957(4)	0.0227(3)	0.9362(3)	47(2)
C6M	0.3982(3)	0.0265(5)	0.2106(2)	56(3)	C6M	-0.0489(6)	0.1268(3)	0.7358(3)	84(3)
C7M	0.3866(3)	0.1315(6)	0.1495(2)	60(3)	C7M	-0.0739(6)	0.0528(4)	0.6476(4)	95(3)
C8M	0.3963(3)	0.3062(6)	0.1672(2)	49(2)	C8M	-0.0196(6)	-0.0594(4)	0.6416(3)	73(2)
C9M	0.3345(3)	0.3837(6)	0.1987(2)	58(3)	C9M	-0.1224(5)	-0.1480(4)	0.6568(3)	80(3)
C10M	0.3501(3)	0.5207(6)	0.2358(2)	61(3)	C10M	-0.0624(5)	-0.2388(4)	0.6941(3)	74(2)
C11M	0.4292(3)	0.5638(6)	0.2477(2)	55(3)	C11M	0.0951(5)	-0.2329(3)	0.7289(3)	64(2)
C12M	0.4953(3)	0.4863(5)	0.2164(2)	42(2)	C12M	0.2028(5)	-0.1450(3)	0.7106(3)	52(2)
C13M	0.5777(3)	0.4974(6)	0.2373(2)	53(3)	C13M	0.3557(5)	-0.1139(3)	0.7682(3)	61(2)
C14M	0.6381(3)	0.4393(6)	0.1991(2)	62(3)	C14M	0.4610(5)	-0.0399(4)	0.7365(3)	75(2)
C15M	0.6202(3)	0.3552(6)	0.1425(2)	66(3)	C15M	0.4185(6)	0.0136(4)	0.6567(3)	85(3)
C16M	0.5413(3)	0.3157(6)	0.1299(2)	60(3)	C16M	0.2647(6)	0.0079(3)	0.6191(3)	80(3)
C17M	0.4759(3)	0.3731(6)	0.1680(2)	47(2)	C17M	0.1476(5)	-0.0704(3)	0.6506(3)	63(2)
C18M	0.5523(3)	0.3881(7)	0.3479(2)	69(3)	C18M	0.3004(5)	-0.0684(3)	0.9468(3)	57(2)
C19M	0.5929(3)	0.5254(6)	0.3081(2)	65(3)	C19M	0.3704(5)	-0.1316(3)	0.8756(3)	61(2)
N1N	0.6231(2)	0.0268(5)	0.0289(2)	50(2)	N1N	0.7309(3)	0.3780(2)	0.7037(2)	46(1)
C1N	0.5659(3)	0.0521(6)	-0.0172(2)	56(3)	C1N	0.8704(4)	0.4377(3)	0.7454(3)	52(2)
C2N	0.4989(3)	-0.0510(7)	-0.0219(3)	80(3)	C2N	0.9983(5)	0.4466(4)	0.6859(4)	74(2)
C3N	0.4918(3)	-0.1769(7)	0.0186(3)	83(4)	C3N	0.9810(5)	0.3965(4)	0.5871(4)	88(3)
C4N	0.5528(3)	-0.2075(7)	0.0629(3)	77(4)	C4N	0.8392(5)	0.3387(4)	0.5440(3)	70(2)
C5N	0.6185(3)	-0.1029(6)	0.0667(2)	52(3)	C5N	0.7119(4)	0.3336(3)	0.6057(3)	47(2)
C6N	0.5803(3)	0.1929(7)	-0.0612(3)	76(3)	C6N	0.8921(5)	0.4938(3)	0.8514(3)	64(2)
C7N	0.6428(4)	0.1615(7)	-0.1162(2)	81(4)	C7N	0.7901(5)	0.5055(4)	0.9232(3)	75(2)
C8N	0.7224(3)	0.1060(7)	-0.0883(2)	65(3)	C8N	0.6237(5)	0.4482(3)	0.9023(3)	59(2)
C9N	0.7766(4)	0.2142(7)	-0.0622(3)	77(4)	C9N	0.5866(5)	0.3508(4)	0.9338(3)	71(2)
C10N	0.8325(3)	0.1686(7)	-0.0154(3)	78(3)	C10N	0.4586(6)	0.2767(4)	0.8827(3)	82(2)
C11N	0.8284(3)	0.0201(7)	0.0102(2)	63(3)	C11N	0.3872(5)	0.2951(4)	0.7920(3)	71(2)
C12N	0.7763(2)	-0.1004(6)	-0.0171(2)	50(2)	C12N	0.4242(4)	0.3983(3)	0.7591(3)	54(2)
C13N	0.7572(3)	-0.2473(7)	0.0143(2)	55(3)	C13N	0.3978(4)	0.4106(3)	0.6553(3)	57(2)
C14N	0.7167(3)	-0.3656(6)	-0.0192(3)	69(3)	C14N	0.4164(5)	0.5151(3)	0.6312(3)	61(2)
C15N	0.6868(3)	-0.3371(6)	-0.0808(3)	69(3)	C15N	0.4795(5)	0.6074(3)	0.7042(3)	66(2)
C16N	0.6888(3)	-0.1859(6)	-0.1055(2)	60(3)	C16N	0.5429(5)	0.5896(3)	0.7970(3)	68(2)
C17N	0.7317(3)	-0.0606(6)	-0.0725(2)	49(3)	C17N	0.5224(4)	0.4826(3)	0.8249(3)	51(2)
C18N	0.6907(3)	-0.1277(7)	0.1109(2)	66(3)	C18N	0.5527(5)	0.2767(3)	0.5580(3)	61(2)
C19N	0.7560(3)	-0.2496(7)	0.0860(2)	74(3)	C19N	0.4094(5)	0.3101(4)	0.5767(3)	67(2)

Tab. 9. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **6**. Thermische Parameter in der Form: isotrop, $U = B/8\pi^2$; anisotrop, $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
N	0.0375(2)	0.4274(1)	0.0698(1)	0.041	0.044	0.047	0.008	-0.003	0.006
C1	-0.0243(3)	0.5749(2)	-0.0877(1)	0.046	0.037	0.057	-0.001	-0.009	0.014
C2	-0.1191(3)	0.6344(2)	-0.0278(2)	0.059	0.034	0.074	0.003	-0.014	0.003
C3	-0.2517(3)	0.5850(2)	0.0180(2)	0.046	0.045	0.069	0.015	-0.009	-0.002
C4	-0.2897(3)	0.4745(2)	0.0027(1)	0.032	0.051	0.055	0.005	-0.004	0.002
C5	-0.2731(3)	0.3141(2)	-0.1049(1)	0.048	0.052	0.049	-0.008	-0.003	0.001
C6	-0.2033(3)	0.2617(2)	-0.1778(2)	0.065	0.053	0.058	-0.010	-0.005	-0.008
C7	-0.0725(3)	0.3125(2)	-0.2248(2)	0.060	0.067	0.049	0.007	-0.001	-0.009
C8	-0.0155(3)	0.4139(2)	-0.1964(1)	0.049	0.065	0.041	-0.002	-0.001	0.010
C9	-0.0877(3)	0.4714(2)	-0.1220(1)	0.039	0.044	0.042	0.000	-0.008	0.011
C10	-0.2210(2)	0.4204(2)	-0.0759(1)	0.033	0.041	0.048	0.001	-0.008	0.006
C11	0.1569(3)	0.5976(2)	-0.0924(2)	0.050	0.054	0.068	-0.011	-0.003	0.014
C12	0.2434(3)	0.5169(2)	-0.0231(2)	0.038	0.058	0.072	-0.001	0.000	0.009
C13	0.1527(3)	0.5077(2)	0.0660(1)	0.038	0.052	0.056	0.003	-0.011	0.005
C14	0.1744(3)	0.5824(3)	0.1372(2)	0.060	0.075	0.079	-0.016	-0.018	-0.010
C15	0.0743(4)	0.5770(3)	0.2137(2)	0.073	0.101	0.065	-0.004	-0.015	-0.022
C16	-0.0492(4)	0.4972(3)	0.2153(2)	0.058	0.098	0.050	0.008	-0.002	-0.013
C17	-0.0657(3)	0.4253(2)	0.1414(1)	0.046	0.057	0.047	0.011	-0.001	0.008
C18	-0.2124(3)	0.3497(2)	0.1316(2)	0.061	0.060	0.056	-0.003	0.007	0.013
C19	-0.3581(3)	0.4075(2)	0.0813(2)	0.042	0.068	0.059	-0.001	0.012	0.000
H2	-0.076	0.708	0.000	0.050					
H3	-0.299	0.637	0.070	0.050					
H5	-0.371	0.276	-0.076	0.050					
H6	-0.222	0.183	-0.204	0.050					
H7	-0.019	0.269	-0.277	0.050					
H8	0.064	0.454	-0.236	0.050					
H11	0.173	0.672	-0.070	0.050					
H11A	0.206	0.579	-0.143	0.050					
H12	0.267	0.442	-0.050	0.050					
H12A	0.356	0.562	-0.023	0.050					
H14	0.255	0.646	0.139	0.050					
H15	0.110	0.616	0.277	0.050					
H16	-0.120	0.495	0.276	0.050					
H18	-0.182	0.284	0.100	0.050					
H18A	-0.238	0.310	0.198	0.050					
H19	-0.453	0.357	0.063	0.050					
H19A	-0.412	0.455	0.125	0.050					

1,12-Bis(methylthio)[2]-(1,4)naphthalino[2]-(2,6)pyridinophan-S,S'-dioxid (**19**): 416 mg (1.185 mmol) **17** in 50 ml Dichlormethan wurden mit 448 mg (2.2 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 20 min bei -20°C gerührt. Aufarbeitung wie für **16** beschrieben ergab 445 mg (98%) farbloses Pulver vom Schmp. $190-192^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 1040 cm^{-1} (SO). — MS (70 eV): $m/z = 383$ (10%, M^+), 320 (12), 319 (14), 304 (14), 257 (66), 256 (100), 255 (32), 254 (28), 242 (10), 241 (11). — Zutreffende Analysenwerte wurden nicht erhalten.

[2]-(1,4)Naphthalino[2]-(2,6)pyridinophan-1,11-dien (**4**): 420 mg (1.1 mmol) **19** wurden wie für **16** beschrieben bei 350°C und 0.03 Torr pyrolysiert. Nach Chromatographie des Py-

rolysates an Aluminiumoxid mit Dichlormethan und Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man 117 mg (42%) farblose Nadeln vom Schmp. 133°C. — MS (70 eV): $m/z = 255$ (92%, M^+), 254 (100), 252 (18), 228 (4), 127 (20), 126 (13), 114 (11).

$C_{19}H_{13}N$ (255.3) Ber. C 89.38 H 5.13 N 5.49 Gef. C 89.44 H 5.28 N 5.36

Röntgenstrukturanalysen: Die Gitterkonstanten, die aus Reflexen hoher Ordnung (Diffraktometer) ermittelt wurden, sind in Tab. 7 zusammen mit anderen experimentellen Parametern aufgeführt. Die Meßdaten wurden auf automatischen Einkristall-Diffraktometern (3 und 6 auf CAD4-Nonius, 5 auf AED-Siemens, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, 2 Θ - ω -Abtastung) erfaßt. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden vorgenommen, Absorptionseffekte wurden vernachlässigt. Die Kristallstrukturen von 3, 5 und 6 löste man mit direkten Methoden. Die Verfeinerung der Parameter erfolgte im kleinste-Quadrat-Verfahren. Die Rechnungen wurden mit den Programmsystemen SDP (Nonius)⁴¹⁾ (3 und 5) und SHELX 76⁴²⁾ (6) durchgeführt. Die Koordinaten der Atome und ihre thermischen Parameter stehen in Tab. 8 (3, 5) und 9 (6)²²⁾.

- ¹⁾ 28. Mitteil.: D. Schweitzer und M. W. Haenel, Chem. Ber. **118**, 163 (1985).
- ²⁾ Vgl. z. B. M. G. Kuzmin und L. N. Guseva, Chem. Phys. Lett. **3**, 71 (1969); N. Nakashima, N. Mataga, F. Ushio und C. Yamanaka, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **79**, 150 (1972); G. G. Aloisi, U. Mazzucato, J. B. Birks und L. Minuti, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6340 (1977); S. Hirayama, G. D. Abbott und D. Phillips, Chem. Phys. Lett. **56**, 497 (1978); E. A. Chandross und H. T. Thomas, ebenda **9**, 393 (1971); G. N. Taylor, E. A. Chandross und A. H. Schiebel, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2693 (1974); S. T. Cheung und W. R. Ware, J. Phys. Chem. **87**, 466 (1983).
- ³⁾ Z. B. sind Amin-Aromat-Exciplexe Zwischenstufen bei der photochemischen Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Aminen⁴⁾ und der photochemischen Amin-Addition an Stilbene⁵⁾.
- ⁴⁾ R. S. Davidson, Chem. Commun. **1969**, 1450; J. A. Baltrop und R. J. Owers, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 1462.
- ⁵⁾ F. D. Lewis und T.-I. Ho, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7991 (1977).
- ⁶⁾ Neuere Übersichten zu dieser Verbindungsklasse: P. M. Keehn und S. M. Rosenfeld (Herausgeb.), Cyclophanes I and II, Vol. 1 und 2, Academic Press, New York — London 1983; F. Vögtle (Herausgeb.), Cyclophanes I and II, Top. Curr. Chem. **113** und **115** (1983).
- ⁷⁾ Vgl. H. A. Staab und M. W. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); M. W. Haenel und H. A. Staab, ebenda **106**, 2203 (1973); D. Schweitzer, J. P. Colpa, J. Behnke, K. H. Hausser, M. W. Haenel und H. A. Staab, Chem. Phys. **11**, 373 (1975); N. E. Blank und M. W. Haenel, Chem. Ber. **114**, 1520, 1531 (1981); **116**, 827 (1983); H. A. Staab, N. Riegler, F. Diederich, C. Krieger und D. Schweitzer, ebenda **117**, 246 (1984) und dort zitierte Arbeiten.
- ⁸⁾ Siehe hierzu Versuche, Anthracen und Naphthalin mit *N*-Methyl-4-azaheptano-Ketten zu überbrücken: B. Lintner, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1978.
- ⁹⁾ ^{9a)} V. Boekelheide, K. Galuszko und K. S. Szeto, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1578 (1974). — ^{9b)} L. H. Weaver und B. W. Matthews, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1581 (1974). — ^{9c)} I. D. Reingold, W. Schmidt und V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2121 (1979).
- ¹⁰⁾ Vorläufige Mitteil. über die Synthese von 3 und 5: M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. **1978**, 4007.
- ¹¹⁾ A. Albert in Physical Methods in Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky, Herausgeb.), Vol. 1, S. 1, Academic Press, New York — London 1963; D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases, Plenum Press, New York — London 1965.
- ¹²⁾ E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton und S. F. Thames, Helv. Chim. Acta **55**, 289 (1972); C. Utsunomiya, T. Kobayashi und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 3482 (1978).
- ¹³⁾ ^{13a)} K. Kimura und K. Osafune, Mol. Phys. **29**, 1073 (1975). — ^{13b)} D. H. Aue, H. M. Webb und M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc. **98**, 311 (1976).
- ¹⁴⁾ H. A. Staab und M. W. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); vgl. auch M. W. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585.
- ¹⁵⁾ R. H. Mitchell, T. Otsubu und V. Boekelheide, Tetrahedron Lett. **1975**, 219.

- ¹⁶⁾ Über die Charakterisierung der Thioether **14**, **15**, **17** und **18** wird im Zusammenhang mit einer Studie zur S-analogen Wittig-Etherumlagerung berichtet: *M. W. Haenel, B. Lintner, R. Benn, A. Ruffinska* und *G. Schroth*, *Chem. Ber.* **118**, 4922 (1985), nachstehend.
- ¹⁷⁾ *P. J. Jessup* und *J. A. Reiss*, *Austr. J. Chem.* **30**, 851 (1977); *F. A. Davis, S. G. Yocklovich* und *G. S. Baker*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 97.
- ¹⁸⁾ Die Protonen der Ethano-Brücken wurden anhand der Interplanarwinkel zugeordnet, die aus den vicinalen H,H-Kopplungskonstanten (Tab. 1) abgeschätzt wurden. Die so getroffene Zuordnung wurde mittels zweidimensionaler ¹H-¹³C-korrelierter Spektren bestätigt. Über die Eigenschaften der ¹⁴N- und ¹³C-Resonanzen als Sonde zur Charakterisierung der transannulären Wechselwirkungen sowie über Methoden zur vollständigen Zuordnung aller Kohlenstoffatome in **3–6** wird an anderer Stelle berichtet: *R. Benn, M. W. Haenel, B. Lintner* und *A. Ruffinska*, in Vorbereitung.
- ¹⁹⁾ *H. S. Gutowsky* und *C. H. Holm*, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956); *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).
- ²⁰⁾ Die Linienformanalysen wurden mit einem modifizierten DNMR-Programm durchgeführt: *D. A. Kleier* und *G. Binsch*, *QCPE* **11** (1970) 165; vgl. auch *J. Sandström*, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York – London 1982. Um alle austauschenden Aromaten-Protonen und vicinalen Kopplungskonstanten zu berücksichtigen, wurde das Gesamtspektrum aus drei ABC-Teilspektren (2,3,4-H und 6,7,8-H sowie 3',4',5'-H) zusammengesetzt. Für den dynamischen Prozeß wurden zwei identische Konformationen berücksichtigt, die einem Austausch von 4- mit 8-H, 3- mit 7-H, 2- mit 6-H und 3'- mit 5'-H entsprechen; 4'-H wird in sich selbst übergeführt.
- ²¹⁾ Laut ¹H-NMR-Spektren liegen [2](1,4)Naphthalino[2](2,5)furanophan und [2](1,4)Anthraceno[2](2,5)furanophan ebenfalls in einer Konformation mit *exo*-Anordnung des Furan-Ringes vor, während [2](2,5)-Furano[2]paracyclophan wie **2** ein dynamisches Verhalten mit einer Energiebarriere von $E_a = 11.1$ (46.4) kcal/mol (kJ/mol) aufweist: ^{21a)} *C. B. Shana, S. M. Rosenfeld* und *P. M. Keehn*, *Tetrahedron* **33**, 1081 (1977). — ^{21b)} *T. Otsubo, S. Mizogami, N. Osaka, Y. Sakata* und *S. Misumi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1858 (1977). — ^{21c)} *M. Corson, B. M. Foxman* und *P. M. Keehn*; *Tetrahedron* **34**, 1641 (1978).
- ²²⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50891, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ²³⁾ *D. W. J. Cruickshank*, *Acta Crystallogr.* **10**, 504 (1957); *V. I. Ponomarew, O. S. Filipenko*, und *L. O. Atovnijan*, *Kristallographija* **21**, 392 (1976).
- ²⁴⁾ Vgl. z. B. *F. C. DeSchryver, J. Huybrechts, N. Boens, J. C. Dederen, M. Irie* und *A. Zachariasse* in *Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry* (*B. Pullman* und *N. Goldblum*, Herausgeb.), S. 313, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Holland) und Boston 1977.
- ²⁵⁾ *R. P. Mariella, L. F. A. Peterson* und *R. C. Ferris*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1494 (1948).
- ²⁶⁾ So findet man für *m*-Distyrylbenzol (325 nm, lg $\epsilon = 4.37$, Dioxan) eine gegenüber *trans*-Stilben (320.5 nm, lg $\epsilon = 4.20$, Dioxan) nur geringfügig bathochrom verschobene Absorption: *T. Nakaya* und *M. Imoto*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1547 (1966); *A. Heller, J. Chem. Phys.* **40**, 2839 (1964).
- ²⁷⁾ *H. A. Staab* und *H. Haffner*, *Chem. Ber.* **110**, 3358 (1977); *H. A. Staab* und *V. Taglieber*, ebenda **110**, 3366 (1977); *L. Schanne* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 1721 (1984).
- ²⁸⁾ Zur Emission von 2,6-Dimethylpyridin (**20**) vgl. ^{28a)} *R. J. Hoover* und *M. Kasha*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6508 (1969). — ^{28b)} *P. M. Johnson*, *J. Chem. Phys.* **52**, 5745 (1970). — ^{28c)} *I. Yamazaki, K. Sushida* und *H. Baba*, *J. Chem. Phys.* **71**, 381 (1979). — ^{28d)} *A. G. Motten* und *A. L. Kwiram*, *J. Chem. Phys.* **75**, 2608 (1981).
- ²⁹⁾ **6** zeigt in der *n*-Octan-Matrix bei 1.3 K außer dem Fluoreszenzmaximum bei 27100 noch eine strukturlose langwellige Bande als Schulter bei 22700 cm⁻¹ (Abb. 8). In Methylcyclohexan findet man bei 1.3 K ausschließlich die langwellige Fluoreszenz bei 21700, während bei Raumtemp. nur das kurzwellige Maximum bei 27400 cm⁻¹ auftritt. In Ethanol wird unabhängig von der Temperatur nur die kurzwellige Emission beobachtet. Wir führen die langwellige Fluoreszenz auf die Bildung von Dimeren oder Assoziaten während des Abkühlens der *n*-Octan- bzw. Methylcyclohexan-Lösungen zurück. In der Fluoreszenz des strukturdynamischen Isomeren **5** ist keine Temperaturabhängigkeit^{21a)} zu beobachten. — Für die Aufnahme von Fluoreszenz- und Anregungsspektren bei Raumtemp. und 77 K danken wir Herrn Dr. *A. R. Holzwarth*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr.

- ³⁰⁾ Als Folge der π - π -Wechselwirkung zwischen Aromaten beobachtet man für unsubstituierte Cyclophan-Systeme im allgemeinen Fluoreszenz-Rotverschiebungen bis zu 8000 cm^{-1} , während bei Charge-Transfer-Übergängen von Donor-Akzeptor-substituierten Cyclophanen auch Werte über 10000 cm^{-1} erreicht werden. Vgl. hierzu Lit.^{1,7)}; *D. Schweitzer, K. H. Hausser, R. G. H. Kirstetter und H. A. Staab, Z. Naturforsch., Teil A 31, 1189 (1976); D. Schweitzer, K. H. Hausser, V. Taglieber und H. A. Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976); H. A. Staab, L. Schanne, C. Krieger und V. Taglieber, Chem. Ber. 118, 1204 (1985); und dort zitierte Arbeiten.*
- ³¹⁾ Dr. *K. Seevogel*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.
- ³²⁾ Dr. *G. Schilling*, Universität Heidelberg.
- ³³⁾ Prof. Dr. *J. Dabrowski* und *D. Griebel*, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg.
- ³⁴⁾ Dr. *D. Henneberg*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.
- ³⁵⁾ *J. Zulich, D. Schweitzer und A. H. Maki*, Photochem. Photobiol. **18**, 161 (1973).
- ³⁶⁾ *M. W. Haenel*, Chem. Ber. **115**, 1425 (1982).
- ³⁷⁾ *N. E. Blank und M. W. Haenel*, Chem. Ber. **114**, 1520 (1981).
- ³⁸⁾ *R. A. Partyka*, US-Pat. 3290319 (1966) [Chem. Abstr. **66**, 115609k (1967)].
- ³⁹⁾ *F. Vögtle*, Chem. Ind. (London) **1972**, 346.
- ⁴⁰⁾ *H. A. Staab und M. W. Haenel*, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973).
- ⁴¹⁾ Das SDP-Programmsystem wird beschrieben von *B. A. Frenz* in Computing in Crystallography (Herausgeb. *H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. Van Koningsveld und G. C. Bassi*), S. 64, Delft University Press, Delft (Holland) 1978.
- ⁴²⁾ *G. M. Sheldrick*, SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge (U.K.) 1978.

[76/85]