

Chem. Ber. 118, 4907–4921 (1985)

Transannulare Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, 30<sup>1)</sup>**Modelle für Amin-Aromaten-Exciplexe:  
Isomere [2]Naphthalino[2](2,6)pyrazinophane und  
[2]Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-1,11-diene***Birgit Lintner<sup>a</sup>, Dieter Schweitzer<sup>b</sup>, Reinhard Benn<sup>a</sup>, Anna Ruffinika<sup>a</sup> und  
Matthias W. Haenel<sup>\*a</sup>*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, undMax-Planck-Institut für Medizinische Forschung<sup>b</sup>,  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 11. April 1985

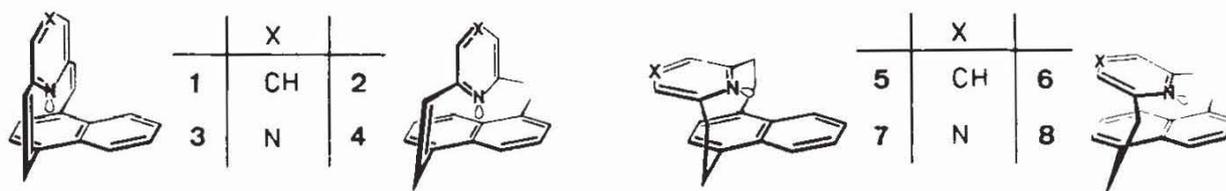
Als Exciplex-Modelle wurden die [2.2]Naphthalinopyrazinophane **7**, **8** und die entsprechenden Diene **3**, **4** synthetisiert: Die Dithia[3.3]phane **20** und **22**, dargestellt durch Cyclisierung von **11** mit **12** und **11** mit **16**, wurden zu den Disulfonen **21**, **23** oxidiert, deren Pyrolyse in der Gasphase **7**, **8** ergab. Ringverengung von **20**, **22** durch S-analoge Wittig-Etherumlagerung ergab **24** bzw. **26**, deren Oxidation zu den Sulfoxiden **25**, **27** und pyrolytische Eliminierung von Methansulfensäure zu den Dienen **3** und **4** führte. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3**, **4**, **7**, **8** sowie die für **7** und **8** beobachtete Phosphoreszenz-Emission werden im Hinblick auf n- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen einem Pyrazin-Stickstoff und Naphthalin in **3**, **4** und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Aromaten-Einheiten in **7**, **8** diskutiert. Von **7** und **8** wurden die Nullfeld-Aufspaltungsparameter  $|D|$  und  $|E|$  des angeregten Triplettzustandes über ODMR-Messungen bestimmt.

Transannular Interaction in [m.n]Phanes, 30<sup>1)</sup>**Models for Amine-Arene-Exciplexes: Isomeric [2]Naphthalino[2](2,6)pyrazinophanes and  
[2]Naphthalino[2](2,6)pyrazinophane-1,11-dienes**

The [2.2]naphthalinopyrazinophanes **7**, **8** and the corresponding dienes **3**, **4** were synthesized as models for exciplexes. The dithia[3.3]phanes **20** and **22**, prepared by cyclisation of **11** with **12** and **11** with **16**, were oxidized to the disulfones **21**, **23** which on vapour phase pyrolysis gave **7**, **8**. Ring contraction of **20**, **22** by S-analogous Wittig ether rearrangement led to **24** and **26** which were converted to the dienes **3** and **4** via oxidation to the sulfoxides **25**, **27** and pyrolytic elimination of methane sulfenic acid. Absorption and fluorescence spectra of **3**, **4**, **7**, **8** as well as phosphorescence emission, observed for **7** and **8**, are discussed in terms of n- $\pi$  interaction between one pyrazine nitrogen and naphthalene in **3**, **4** and  $\pi$ - $\pi$  interaction between the aromatic units in **7**, **8**. For **7** and **8** the zero field splitting parameters  $|D|$  and  $|E|$  of the excited triplet state are determined by ODMR measurements.

In der voranstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über Synthese, Strukturen und spektroskopische Eigenschaften der strukturisomeren [2](1,4)- und [2](1,5)Naph-

thalino[2](2,6)pyridinophan-1,11-diene (**1**, **2**) sowie der entsprechenden gesättigten [2.2]Phane **5** und **6** berichtet. Da durch die Ethano-Brücken die Aromaten-Einheiten in **5** und **6** mehr parallel zueinander angeordnet werden<sup>1)</sup>, sind die in den spektroskopischen Eigenschaften hervortretenden elektronischen Effekte hauptsächlich auf transannulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zurückzuführen. Dagegen bewirken die Etheno-Brücken in **1** und **2** eine senkrechte Anordnung von Pyridin und Naphthalin, so daß nunmehr ausschließlich  $n$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem nicht-bindenden Pyridin-Stickstoff-Elektronenpaar und den Naphthalin- $\pi$ -Elektronen möglich ist. Als Modellsysteme für diese Art von Elektronenwechselwirkung, die z. B. bei Lichtanregung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aminen zur Bildung von kurzlebigen Amin-Aromaten-Exciplexen führt, zeigen **1** und **2** die für Exciplexe typischen breiten und strukturlosen Fluoreszenzbanden, die gegenüber der strukturierten Emission der monomeren Dimethylnaphthaline stark rotverschoben sind.



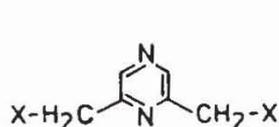
Für Moleküle mit Phosphoreszenzemission aus dem angeregten Tripletzustand können mit Hilfe von ODMR-Messungen die Nullfeld-Aufspaltungsparameter  $|D|$  und  $|E|$  bestimmt werden<sup>2)</sup>. Der  $|D|$ -Wert ist hierbei ein Maß für die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den beiden Triplet-Elektronen und infolgedessen umgekehrt proportional zur 3. Potenz des mittleren Abstandes dieser Elektronen. Für die  $\pi$ - $\pi$ -Elektronenwechselwirkung zwischen den Aromaten-Einheiten in [2.2]- und [3.3]Phanen ließ sich anhand der  $|D|$ -Werte abschätzen, inwieweit im angeregten Tripletzustand Charge-Transfer-Terme mit einer Trennung der beiden ungepaarten Elektronen in verschiedene Aromaten-Einheiten beteiligt sind<sup>3)</sup>. Für **1** und **2** konnte jedoch wie für **5** und **6** selbst bei 1.3 K keine Phosphoreszenzemission nachgewiesen werden, so daß derartige Untersuchungen zur  $n$ - $\pi$ -Wechselwirkung im angeregten Tripletzustand von **1** und **2** nicht durchgeführt werden konnten<sup>1)</sup>. Da jedoch die Emission von Pyridin-Verbindungen oft nur mit sehr schwacher Intensität auftritt und vor allem Phosphoreszenz meist nur unter speziellen Bedingungen zu beobachten ist<sup>4)</sup>, dagegen aber Pyrazin<sup>5)</sup> sowohl in seinen substituierten Verbindungen als auch als [2.2]Paracyclophan-Derivat<sup>6)</sup> Phosphoreszenzemission aufweist, wurde der Versuch unternommen, durch Ersatz der Pyridin-Einheiten in **1** und **2** mit Pyrazin Phosphoreszenz-Untersuchungen und ODMR-Messungen zur  $n$ - $\pi$ -Elektronenwechselwirkung zu ermöglichen.

In dieser Mitteilung berichten wir daher über Synthese und spektroskopisches Verhalten der beiden [2](1,4)- und [2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-1,11-diene (**3** und **4**) sowie der gesättigten [2](1,4)- und [2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophane (**7**) und (**8**).

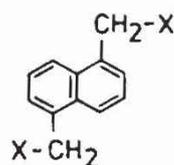
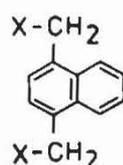
## Synthesen

Die Pyrazin-Verbindungen **3**, **4**, **7** und **8** wurden analog den Pyridin-Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** durch Ringverengungsreaktionen leicht zugänglicher Dithia[3.3]phan-Vorstufen dargestellt. Die hierzu notwendige Cyclisierungskomponente 2,6-Pyrazindimethanthiol (**11**) erhielt man in nur mäßiger Ausbeute durch Chlorierung von 2,6-Dimethylpyrazin (**9**) mit *N*-Chlorsuccinimid<sup>7)</sup> und sofortige Umsetzung des ungereinigten labilen Bis(chlormethyl)pyrazins (**10**) nach der Thioharnstoff-Methode. Die Cyclisierung von **11** mit 1,4- bzw. 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (**12** bzw. **16**) führte zu den isomeren 2,13-Dithia[3](1,4)- und 2,13-Dithia[3](1,5)naphthalino[3](2,6)pyrazinophanen (**20**, 50% und **22**, 52%). Deren Oxidation mit jeweils 6 Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan lieferte die Disulfone **21** (90%) und **23** (94%). Nach den Elementaranalysen und den in den Massenspektren mit geringer Intensität auftretenden Molekül-Ionen  $m/z = 404$  wurde hierbei zusätzlich jeweils ein Pyrazin-Stickstoffatom in **21** und **23** zum *N*-Oxid-Derivat oxidiert. Da bei der Oxidation der **20** und **22** entsprechenden 2,6-disubstituierten Pyridin-Verbindungen eine Oxidation zum Pyridin-*N*-Oxid-Derivat nicht festzustellen war<sup>1)</sup>, ist anzunehmen, daß das sterisch leichter zugängliche Pyrazin-4-Stickstoffatom in **21** und **23** oxidiert wurde. Gasphasen-Pyrolyse (550°C und 0.04 Torr) ergab aus **21** [2](1,4)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan (**7**, 47%, farblose Blättchen vom Schmp. 177°C) und aus **23** [2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan (**8**, 36%, farblose Nadeln vom Schmp. 110–112°C).

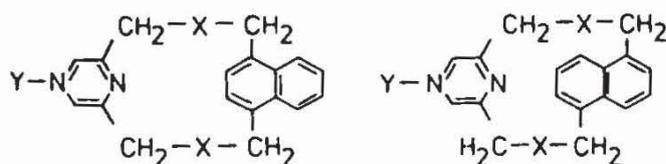
Um die Etheno-Brücken in **3** und **4** zu erzeugen, wurde analog der Synthese von **1** und **2** die Reaktionsfolge bestehend aus Ringverengung durch S-analoge



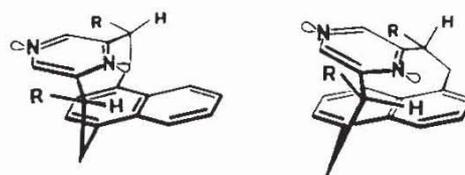
|           | X  |
|-----------|----|
| <b>9</b>  | H  |
| <b>10</b> | Cl |
| <b>11</b> | SH |



|           | X                |           |
|-----------|------------------|-----------|
| <b>12</b> | Br               | <b>16</b> |
| <b>13</b> | SH               | <b>17</b> |
| <b>14</b> | SCH <sub>3</sub> | <b>18</b> |
| <b>15</b> | H                | <b>19</b> |



|           | X               | Y |           |
|-----------|-----------------|---|-----------|
| <b>20</b> | S               | — | <b>22</b> |
| <b>21</b> | SO <sub>2</sub> | O | <b>23</b> |



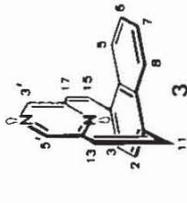
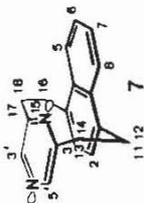
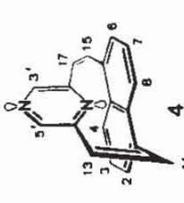
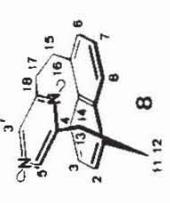
|           | R                   |           |
|-----------|---------------------|-----------|
| <b>24</b> | SCH <sub>3</sub>    | <b>26</b> |
| <b>25</b> | S(O)CH <sub>3</sub> | <b>27</b> |

Wittig-Etherumlagerung, Oxidation der Methylthio-Gruppen zu den Sulfoxiden und thermische Eliminierung von Methansulfensäure versucht<sup>1)</sup>. Die Empfindlichkeit von Pyrazin gegenüber nucleophilen Reagenzien<sup>8)</sup> ließ allerdings Schwierigkeiten bei der durch Basen ausgelösten Umlagerung erwarten. Nach der Reaktion von **20** bzw. **22** mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran und anschließender Methylierung mit Methyljodid isolierte man die umgelagerten Thioether **24** (11%) bzw. **26** (20%) neben kleinen Mengen der Fragmentierungsprodukte 1,4- bzw. 1,5-Bis[(methylthio)methyl]naphthalin (**14** bzw. **18**)<sup>9)</sup>. **14** und **18** wurden identifiziert, indem man sie unabhängig durch Methylierung der 1,4- und 1,5-Naphthalindimethanthiole (**13** und **17**) herstellte. Die Thioether **24** und **26** wurden mit 2 Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure zu den Sulfoxiden **25** (75%) und **27** (81%) oxidiert, deren Pyrolyse (350°C/0.05 Torr) unter Eliminierung von Methansulfensäure [2](1,4)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-1,11-dien (**3**, 17%, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 128°C) und [2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-1,11-dien (**4**, 14%, grünelbes viskoses Öl) ergab.

### Strukturuntersuchungen mittels <sup>1</sup>H-NMR

Wie aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hervorgeht, besitzen die Pyrazin-Verbindungen **3**, **4**, **7** und **8** erwartungsgemäß in Lösung die gleichen Strukturen und Konformationen wie die entsprechenden Pyridin-Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6**. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Naphthalin- und Brücken-Protonen entsprechen sich so weitgehend, daß die bei den Pyridin-Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** getroffene Zuordnung<sup>1)</sup> übernommen werden konnte (Tab. 1). Wie bei **1** entspricht auch bei **3** die geringe Differenz der chemischen Verschiebung für die Naphthalin-Protonen 2,3-H ( $\delta = 6.96$ ) und 6,7-H ( $\delta = 7.20$ ) einer senkrechten Anordnung von Heterocyclus und Naphthalin. Andererseits ist für **7** aus der großen Differenz von 1.38 ppm in der chemischen Verschiebung dieser Protonen sowie aus der Lage des Singulets für 2,3-H bei recht hoher Feldstärke ( $\delta = 6.19$ ) analog zu **5** die *exo*-Anordnung mit nahezu parallel orientierten Pyrazin- und Naphthalin-Einheiten abzuleiten. Bei der 1,5-Verbrückung der Naphthalin-Einheit liegt in **4** [ein ABC-System mit  $\delta = 7.66$ , 7.32 und 6.87 für Naphthalin-4,8-H, -3,7-H und -2,6-H, ein Singulett bei  $\delta = 7.74$  für Pyrazin-3',5'-H] den gleichen Argumenten wie für **2** zufolge die senkrechte Orientierung vor, während wie bei **6** so auch in **8** ein dynamischer Umklapp-Prozeß zwischen zwei gleichen Konformationen mit nahezu parallel zueinander angeordneten Aromaten-Einheiten stattfindet<sup>1)</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Tab. 1) beobachtet man bei -53°C (langsamer Austausch) für das 1,5-disubstituierte Naphthalin je ein ABC-System bei höherer [ $\delta = 7.12$ , 6.79 und 6.49 für 4-, 3- und 2-H] und bei tieferer Feldstärke [ $\delta = 7.83$ , 7.43 und 7.42 für 8-, 7- und 6-H] sowie je ein Singulett [ $\delta = 7.82$  und 7.57] für 3'- und 5'-H des Pyrazins. Die beiden Ethano-Brücken unterschiedlicher Konformation erscheinen als sieben Multipletts (eines von doppelter Intensität), die denjenigen der Pyridin-Verbindung **6**, von geringen Unterschieden in der chemischen Verschiebung abgesehen, völlig entsprechen. Im 80-MHz-Spektrum ist bei Raumtemperatur der Umklapp-

Tab. 1. <sup>1</sup>H-Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von 3, 4, 7 und 8 (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

|   | H <sup>2</sup><br>H <sup>3</sup> |                                  | H <sup>5</sup><br>H <sup>8</sup> |                  | H <sup>6</sup><br>H <sup>7</sup> |                   | Naphthalin        |                                    | Pyrazin   |   | Brücken                            |                   | H <sup>14</sup><br>H <sup>18</sup> |  |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|---|---|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|--|
|   | H <sup>2</sup><br>H <sup>3</sup> | H <sup>5</sup><br>H <sup>8</sup> | H <sup>6</sup><br>H <sup>7</sup> | J <sub>5,6</sub> | J <sub>5,7</sub>                 | J <sub>5,8</sub>  | J <sub>6,7</sub>  | H <sup>11</sup><br>H <sup>15</sup> | H <sup>12</sup><br>H <sup>16</sup>              | H <sup>13</sup><br>H <sup>17</sup>              | H <sup>14</sup><br>H <sup>18</sup> | J <sub>2,11</sub> | H <sup>14</sup><br>H <sup>18</sup> |  |
|    | 6.96                             | 7.77                             | 7.20                             | 8.2              | 1.4                              | 0.7               | 6.9               | 8.00                               | 7.98  | 6.48  |                                    | 0.5               |                                    |  |
| 30 °C<br>80 MHz   |                                  |                                  |                                  |                  |                                  |                   |                   |                                    | $J_{11,13} =$                                   |   |                                    |                   |                                    |  |
|    | 6.19                             | 8.12                             | 7.57                             | 8.5              | 1.1                              | 0.8               | 6.7 <sup>a)</sup> | 8.04                               | 2.88  | 2.84  | 2.38                               |                   |                                    |  |
| 30 °C<br>400 MHz  |                                  |                                  |                                  |                  |                                  |                   |                   |                                    | $J_{11,12} =$<br>$J_{11,13} =$<br>$J_{11,14} =$ | $J_{12,13} =$<br>$J_{12,14} =$<br>$J_{13,14} =$ | 1.4 <sup>a)</sup><br>7.2<br>-12.4  |                   |                                    |  |
|   | 6.87                             | 7.32                             | 7.66                             | 6.5              | 1.3                              | 8.3               |                   | 7.74                               | 7.62  | 6.25  |                                    | 1.3               |                                    |  |
| 30 °C<br>80 MHz   |                                  |                                  |                                  |                  |                                  |                   |                   |                                    | $J_{11,13} =$                                   |   |                                    |                   |                                    |  |
|  | 6.49                             | 6.79                             | 7.12                             | 6.4              | ≈1                               | 8.5               |                   | 7.82                               | 2.82  | 3.93  | 2.48 <sup>b)</sup>                 |                   |                                    |  |
| -53 °C<br>400 MHz   | 7.42                             | 7.43                             | 7.83                             | 6.7              | 1.2                              | 8.0 <sup>a)</sup> |                   | 7.57                               | 3.18  | 3.40  | 2.93                               |                   |                                    |  |
| 30 °C<br>80 MHz   | 7.05                             | 7.11                             | 7.42                             | ≈6.5             | ≈1                               | ≈8                |                   | 7.69                               | 3.7-2.4 (m; 8H)                                 |   |                                    |                   |                                    |  |

<sup>a)</sup> Aus der Simulation berechnete Kopplungskonstanten. - <sup>b)</sup> Aus der Simulation berechnen sich die Kopplungskonstanten zu  $J_{11,12} = -13.4$ ,  $J_{11,13} = 8.8$ ,  $J_{11,14} = 9.5$ ,  $J_{12,13} = 0$ ,  $J_{12,14} = 9.5$ ,  $J_{13,14} = -12.6$  und  $J_{15,16} = -12.7$ ,  $J_{15,17} = 6.3$ ,  $J_{15,18} = 2.1$ ,  $J_{16,17} = 12.2$ ,  $J_{16,18} = 4.9$ ,  $J_{17,18} = -12.6$ .

Prozeß schon schnell genug, so daß entsprechend dem Austausch von 4- mit 8-H, 3- mit 7-H, 2- mit 6-H und 3'- mit 5'-H nur ein ABC-System ( $\delta = 7.42, 7.11, 7.05$ ) für die Naphthalin- und ein Singulett ( $\delta = 7.69$ ) für die Pyrazin-Einheit beobachtet wird. Aus den Koaleszenzen der Signale von 3',5'-H, 11,15-H, 12,16-H und 14,18-H bei 0°C im 400-MHz-Spektrum schätzt man nach der Näherungslösung<sup>10)</sup> die Energiebarriere für das Umklappen des Pyrazin-Ringes zu  $\Delta G_{0^\circ\text{C}}^\ddagger \approx 12.5$  (52.4) kcal/mol (kJ/mol), die mit dem an der Pyridin-Verbindung **6** bestimmten Wert nahezu übereinstimmt. Auf eine Linienformanalyse, wie sie für **6** durchgeführt wurde<sup>1)</sup>, verzichtete man daher im Fall von **8**.

### Spektroskopische Eigenschaften von **3**, **4**, **7** und **8**

Wie die entsprechenden Pyridin-Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6**<sup>1)</sup> zeigen auch die Pyrazinophan-Systeme **3**, **4**, **7** und **8** in ihren Elektronen-Absorptionsspektren (in Cyclohexan, Abb. 1) die bei [2.2]- und [3.3]Phanen typischen Merkmale für eine transannulare Elektronenwechselwirkung. Diese äußert sich in beträchtlichen langwelligeren Verschiebungen gegenüber den Absorptionen der monomeren Aromaten-Einheiten unter gleichzeitiger Verwischung von Schwingungsstruktur, so daß die Übergänge von 2,6-Dimethylpyrazin [**9**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 268 (3.86), 274 (sh 3.82), 310 nm (3.01)] und die charakteristisch strukturierten Banden ( $\beta$ ,  $p$  und  $\alpha$  bei ca. 230, 285 bzw. 315 nm) von 1,4- und 1,5-Dimethylnaphthalin (**15** bzw. **19**) nicht mehr zu erkennen sind. Bei den beiden Modellverbindungen mit senkrechter Orientie-

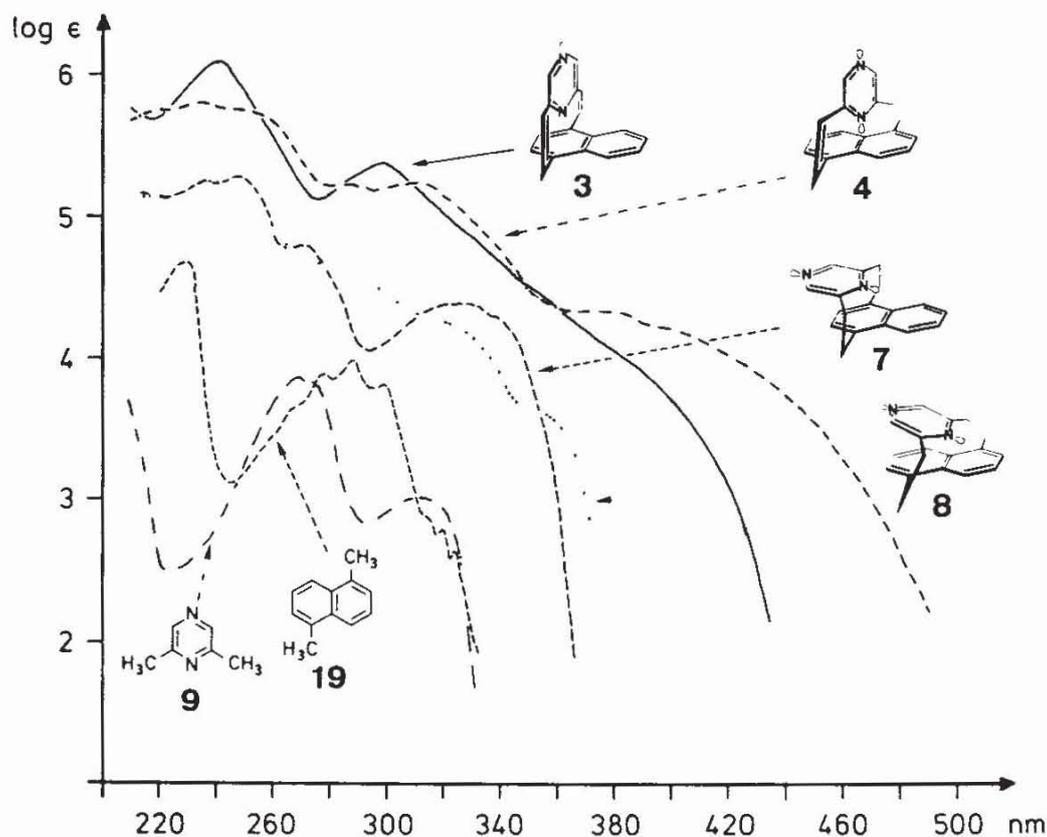


Abb. 1. UV-Absorption (in Cyclohexan, Raumtemp.) von **3**, **4**, **7**, **8** im Vergleich zu 2,6-Dimethylpyrazin (**9**) und 1,5-Dimethylnaphthalin (**19**). Die Spektren von **7**, **8** und **3**, **4** sind um 0.5 bzw. 1 Ordinaten-Einheit verschoben

zung von Pyrazin- und Naphthalin-Einheit reichen die sehr breiten Absorptionsbanden von **3** [ $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 242 (5.08), 298 nm (4.38)] bis 430 nm und von **4** [ $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 233 (4.78), 250 (sh 4.73), 285 (4.21), 310 (4.23), 375 (sh 3.33), 400 nm (sh 3.21)] bis etwa 480 nm. Wie bei den Pyridin-Verbindungen **1** und **2** führt demnach die unterschiedliche Geometrie in **3** und **4** zu einem Unterschied in der langwelligen Absorptionskante von etwa 50 nm, was infolge der Anordnung des Stickstoff-Elektronenpaares einerseits über dem Zentrum eines Naphthalin-Sechsrings und andererseits direkt über der zentralen Naphthalin- $\pi$ -Bindung vor allem auf das unterschiedliche Ausmaß der n- $\pi$ -Elektronenwechselwirkung in **1/3** und **2/4** zurückzuführen ist. Die Verbindungen **7** [ $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 237 (4.77), 248 (4.79), 270 (4.28), 280 (sh 4.08), 325 (3.90), 337 nm (sh 3.82)] und **8** [ $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 230 (4.79), 237 (4.76), 287 (sh 4.09), 315 (sh 3.80), 355 nm (3.12)] mit den gesättigten Ethano-Brücken, für die wie für **5** und **6** infolge der mehr parallel zueinander angeordneten Aromaten-Einheiten ein Überwiegen von  $\pi$ - $\pi$ -Elektronenwechselwirkung anzunehmen ist, zeigen wesentlich geringere bathochrome Verschiebungen als die Etheno-verbrückten **3** und **4**. Wie im Fall der Pyridin-Verbindungen **5** und **6** besitzt das Isomere **8** mit der 1,5-disubstituierten Naphthalin-Einheit die längerwellige Absorption. Allerdings ist der Unterschied in der langwelligen Absorptionskante zwischen **7/8** mit etwa 10 nm nur etwa halb so groß wie zwischen **5/6** (vgl. Abb. 1 mit Abb. 7 in der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup>).

Die Emissionsspektren verdünnter Lösungen von **3**, **4**, **7** und **8** in Methylcyclohexan (MCH) bei 1.3 K weisen die für Excimere und Exciplexe typisch breiten und strukturlosen Fluoreszenz-Banden auf (Abb. 2). Phosphoreszenz, deren Beobachtung wir mit der Auswahl und Synthese dieser Pyrazin-Verbindungen zu erreichen suchten, tritt zwar bei den gesättigten [2.2]Phanen **7** und **8** auf (Abb. 2, oben), doch konnte eine Emission aus dem angeregten Triplettzustand für die vor allem interessierenden [2.2]Phan-diene **3** und **4** nicht nachgewiesen werden (Abb. 2, unten). Wie bei den entsprechenden Pyridin-Verbindungen bestimmten wir die Rotverschiebung in der Fluoreszenz von **3**, **4**, **7** und **8** sowie in der Phosphoreszenz von **7** und **8** in bezug auf die scharf strukturierte Emission der entsprechenden Monomeren 1,4- bzw. 1,5-Dimethylnaphthalin (**15** bzw. **19**, vgl. Tab. 2)<sup>11,12)</sup>.

Bei den [2.2]Phan-dienen mit senkrechter Orientierung von Stickstoff-Heterocyclus und Naphthalin-Einheit zeigen die strukturisomeren Pyrazin-Verbindungen **3** und **4** mit  $6600 \pm 300$  und  $11300 \pm 300$   $\text{cm}^{-1}$  sehr stark unterschiedliche Rotverschiebungen ihrer Fluoreszenzmaxima. Mit  $4700$   $\text{cm}^{-1}$  bzw. 13.4 (56.2) kcal/mol (kJ/mol) ist der spektroskopische Energieunterschied, der durch die verschiedenartige Molekülgeometrie in **3** und **4** hervorgerufen wird, noch etwas größer als bei den Pyridin-Verbindungen **1** und **2**, die eine Differenz ihrer Fluoreszenz-Rotverschiebung von etwa  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  bzw. 11.4 (47.8) kcal/mol (kJ/mol)<sup>1)</sup> aufweisen. Allerdings können diese recht großen Energiedifferenzen nicht völlig allein auf eine unterschiedliche n- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff-Elektronenpaar und dem Naphthalin- $\pi$ -System im ersten angeregten Singulettzustand zurückgeführt werden; denn einen sicherlich nicht zu vernachlässigenden Beitrag werden die unterschiedliche Ringspannung und die unterschiedliche Elektronen-

Abstoßung im elektronischen Grundzustand liefern, die beide in den 1,5-verbrückten Naphthalin-Verbindungen 2 und 4 größer als in 1 und 3 sein dürften.

Bei den gesättigten [2.2]Phanen sind die Fluoreszenz-Rotverschiebungen für die Pyrazin-Verbindungen 7 ( $7000 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ ) und 8 ( $6300 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ ) weitaus größer als für die entsprechenden Pyridin-Verbindungen 5 ( $2100 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>1)</sup> und 6 ( $3900 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>1)</sup>. Auffallend ist, daß mit der starken Zunahme der Rotverschiebung der Unterschied zwischen den Strukturisomeren nicht nur – wie in der UV-Absorption bei Raumtemperatur – weitgehend nivelliert wird, sondern daß bei 1.3 K und in Methylcyclohexan die relative Abstufung in der Rotverschiebung zwischen 7 und 8 sich sogar umkehrt<sup>13)</sup>. Offensichtlich beruht dieser Effekt auf zusätzlichen Wechselwirkungen in und mit der Matrix, denn in *n*-Octan<sup>14)</sup> bei 1.3 K lassen die zwar nur geringfügig unterschiedlichen Fluoreszenz-Rotverschiebungen (7:  $6350 \pm 300$ , 8:  $6600 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ , Tab. 2) die 5/6 entsprechende Abstufung gerade noch erkennen. Demnach ist im ersten angeregten Singulettzustand die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Naphthalin und dem heterocycli-

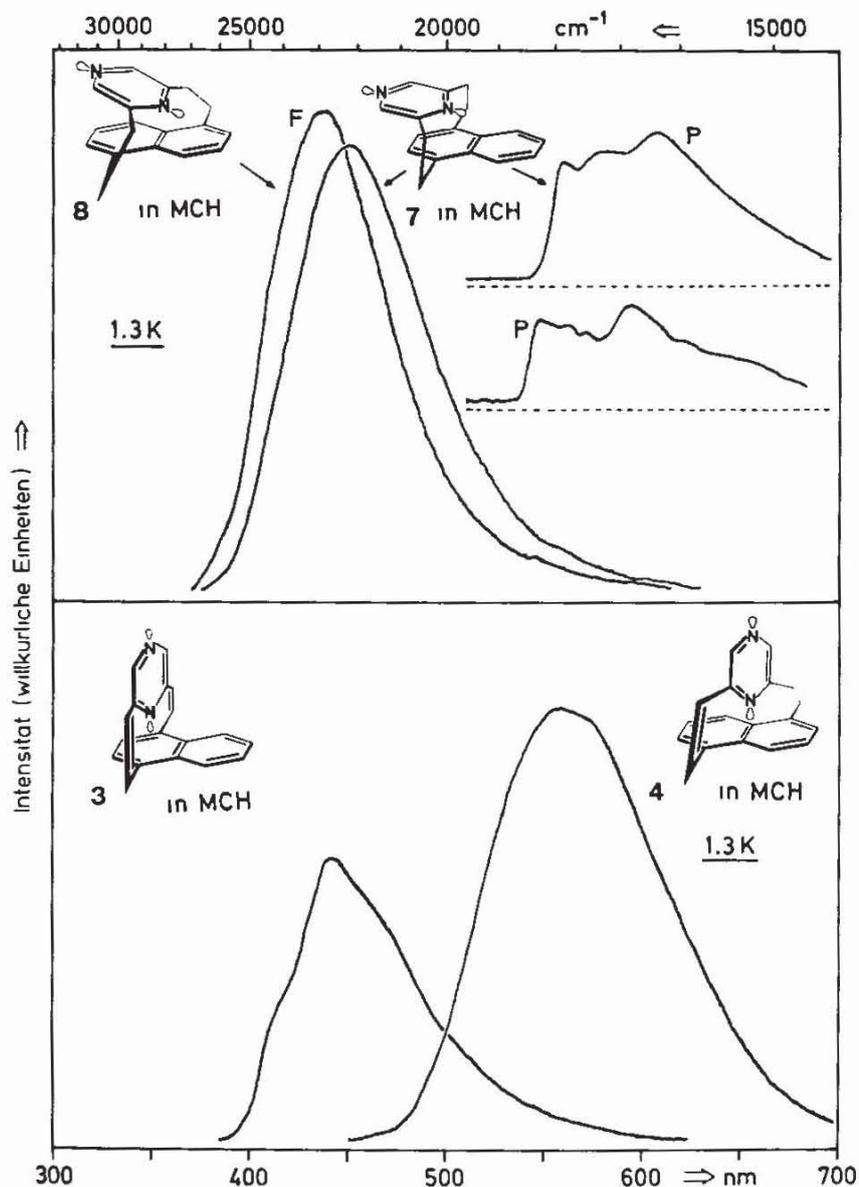


Abb. 2. Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Emission (P) verdünnter Lösungen ( $c \leq 10^{-3}$  mol/l) von 3, 4, 7 und 8 in Methylcyclohexan (MCH) bei 1.3 K

Tab. 2. Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Null-Null-Übergang bzw. Maximum) verdünnter Lösungen ( $c \leq 10^{-3}$  mol/l) von **3**, **4**, **7** und **8** in Methylcyclohexan (MCH) bzw. *n*-Octan bei 1.3 K

| Molekül   | Matrix          | Fluoreszenz [ $\text{cm}^{-1}$ ] |                    | Phosphoreszenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]<br>$\nu_{0-0}$ | Rotverschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]                               |   |
|-----------|-----------------|----------------------------------|--------------------|--|--|---|
|           |                 | $\nu_{0-0}$                      | $\nu_{\text{max}}$ |  | Fluoreszenz <sup>a)</sup><br>$\nu_{\text{max}} - \nu_{\text{max}}$ | Phosphoreszenz <sup>b)</sup><br>$\nu_0 - \nu_0$ |
| <b>15</b> | <i>n</i> -Octan | 30580                            | 29150              | 20350  |  |   |
| <b>19</b> | <i>n</i> -Octan | 30630                            | 29200              | 20400  |  |   |
| <b>3</b>  | MCH             |                                  | 22600              | —  | $6600 \pm 300$   |   |
| <b>4</b>  | MCH             |                                  | 17900              | —  | $11300 \pm 300$  |   |
| <b>7</b>  | MCH             |                                  | 22200              | 17900  | $7000 \pm 300$   | $2450 \pm 100$                                  |
| <b>7</b>  | <i>n</i> -Octan |                                  | 22800              | — <sup>c)</sup>                                    | $6350 \pm 300$   | — <sup>c)</sup>                                 |
| <b>8</b>  | MCH             |                                  | 22900              | 18200  | $6300 \pm 300$   | $2200 \pm 100$                                  |
| <b>8</b>  | <i>n</i> -Octan |                                  | 22600              | — <sup>c)</sup>                                    | $6600 \pm 300$   | — <sup>c)</sup>                                 |

<sup>a)</sup> Differenz der Fluoreszenzmaxima gegenüber 1,4-Dimethylnaphthalin (**15**) für **3**, **7** und gegenüber 1,5-Dimethylnaphthalin (**19**) für **4**, **8**. — <sup>b)</sup> Differenz der Phosphoreszenz-Null-Null-Übergänge zwischen **15** und **7** bzw. **19** und **8**. — <sup>c)</sup> Vgl. Fußnote <sup>14)</sup>.

schen Aromaten für die Isomeren **6** und **8** jeweils etwas größer als für **5** und **7**. Bei den Pyridin-Verbindungen hatten wir dies anhand der Kristallstrukturen darauf zurückgeführt, daß sich bei 1,5-Verbrückung der Naphthalin-Einheit die  $2p_z$ -Orbitale zwischen den aromatischen  $\pi$ -Elektronensystemen etwas besser überlappen als im entsprechenden 1,4-substituierten Isomeren<sup>1)</sup>. Inwieweit für die graduellen Unterschiede, die man im Fluoreszenz-Verhalten zwischen den sich entsprechenden Isomerenpaaren der Pyridin- und Pyrazin-Reihe beobachtet, kleine Unterschiede in den Grundzustands-Geometrien, Unterschiede in der *n*-Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptor-Stärke von Pyridin und Pyrazin<sup>15,16)</sup>, unterschiedliche Deformationen der Stickstoff-Heterocyclen bei elektronischer Anregung<sup>17)</sup> oder noch weitere Ursachen zu diskutieren sind, muß hier offen bleiben<sup>13)</sup>.

Im Unterschied zur Fluoreszenz weist die Phosphoreszenz von **7** und **8** (in MCH bei 1.3 K)<sup>14)</sup> noch deutliche Schwingungsstruktur auf (Abb. 2) und ist gegenüber der Phosphoreszenz der Dimethylnaphthaline **15** bzw. **19** weit weniger rotverschoben (**7**:  $2450 \pm 100$ ; **8**:  $2200 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ; Tab. 2). Wie man auch bei anderen [2.2]- und [3.3]Phanen mit parallel orientierten Aromaten-Einheiten beobachtet<sup>3)</sup>, läßt beides auf eine prinzipiell kleinere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung im angeregten Triplettzustand als im angeregten Singulettzustand schließen. Bei Systemen ohne größere Beiträge von Charge-Transfer-Termen wird als Ursache hierfür eine infolge des Spinverbots geringere Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Förster-Mechanismus) für den angeregten Triplettzustand sowie eine eventuelle geringere Ausdehnung der Triplett-Orbitale diskutiert<sup>18)</sup>. Die kleinere  $\pi$ - $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung im angeregten Triplettzustand zeigt zwischen **7** und **8** die gleiche Abstufung wie die größere im angeregten Singulettzustand (Tab. 2).

Über ODMR-Messungen (Optical Detection of Magnetic Resonance<sup>2)</sup>, vgl. auch Einleitung) wurden die Nullfeld-Aufspaltungsparameter  $|D|$  und  $|E|$  des angereg-

ten Triplettzustandes für **7** und **8** bestimmt (in MCH bei 1.3 K, Tab. 3)<sup>14)</sup>. In **7** ist der  $|D|$ -Wert um 14% und in **8** um 12% kleiner als in 1,4- bzw. 1,5-Dimethylnaphthalin (**15** und **19**)<sup>19,20)</sup>. Diese nur geringen Reduktionen bedeuten, daß sich bei **7** und **8** die beiden ungepaarten Elektronen des angeregten Triplettzustandes im zeitlichen Mittel überwiegend zusammen in der Naphthalin-Einheit aufhalten. Ein größerer Charge-Transfer-Charakter, der zur stärkeren Trennung der ungepaarten Elektronen in verschiedene Aromaten-Einheiten führen müßte, ist demnach an der  $\pi$ - $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung zwischen Naphthalin und Pyrazin zumindest im angeregten Triplettzustand nicht beteiligt. Entsprechend den Rotverschiebungen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz ist bei 1.3 K und Verwendung des Lösungsmittels MCH auch die Reduktion des  $|D|$ -Parameters für **7** etwas größer als für **8**.

Tab. 3. Nullfeld-Aufspaltungsparameter  $|D|$  und  $|E|$  der angeregten Triplettzustände von 1,4- und 1,5-Dimethylnaphthalin (**15** und **19**) sowie der [2.2]Phane **7** und **8** bei 1.3 K. Reduktion des  $|D|$ -Parameters von **7** gegenüber dem „Monomeren“ **15** und von **8** gegenüber **19**. PMMA = Polymethylmethacrylat (Plexiglas), MCH = Methylcyclohexan

| Molekül  | Matrix | $ D $ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup> | $ E $ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup> | $\frac{ D_{\text{mon}}  -  D }{ D_{\text{mon}} }$ |
|--|--------|--|--|---|
| 1,4-Dimethylnaphthalin ( <b>15</b> ) <sup>b)</sup> | PMMA   | 0.0961                                   | 0.0139                                   | —   |
| 1,5-Dimethylnaphthalin ( <b>19</b> ) <sup>c)</sup> | PMMA   | 0.0971                                   | 0.0145                                   | —   |
| <b>7</b>   | MCH    | 0.0831                                   | 0.00754                                  | 14%   |
| <b>8</b>   | MCH    | 0.0855                                   | 0.0146                                   | 12%   |

<sup>a)</sup> Meßfehler:  $\pm 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . — <sup>b)</sup> Lit.<sup>3a)</sup>. — <sup>c)</sup> Lit.<sup>3b)</sup>.

Zur  $n$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem nichtbindenden Stickstoff-Elektronenpaar und dem Naphthalin- $\pi$ -System konnten entsprechende ODMR-Messungen nicht durchgeführt werden, da eine Phosphoreszenz-Emission aus dem angeregten Triplettzustand weder bei den [2.2]Phan-dienen **1** und **2** der Pyridin- noch bei **3** und **4** der Pyrazin-Reihe nachzuweisen war.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. — IR-Spektren<sup>21)</sup>; FT-Spektrometer Nicolet 7000, Perkin Elmer 521, KBr-Preßlinge. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Bruker WP 80 und WH 400 (TMS interner Standard). — Massenspektren<sup>22)</sup>: CH 5 und 311 A Finnigan-MAT. — UV-Spektren<sup>21)</sup>: Carry 15. — Emissionsspektren: ODMR-Apparatur ähnlich der von *Zulich, Schweitzer und Maki*<sup>23)</sup> beschriebenen.

1,4-Bis(brommethyl)naphthalin (**12**) und 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin (**16**) wurden dargestellt wie früher beschrieben<sup>1)</sup>.

2,6-Pyrazindimethanthiol (**11**): Nach Lit.<sup>7)</sup> wurde eine Lösung von 20 g (0.18 mol) 2,6-Dimethylpyrazin (**9**, EGA-Chemie) in 1 l wasserfreiem Tetrachlormethan mit 53 g (0.40 mol)

*N*-Chlorsuccinimid und 500 mg Dibenzoylperoxid 24 h bei Rückfluß und gleichzeitiger Bestrahlung mit einer 300-W-Glühlampe gerührt. Die sehr langsame und in manchen Fällen zum Stillstand kommende Chlorierung wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt, gegebenenfalls fügte man nach 12 h weitere 10 g *N*-Chlorsuccinimid zu. Abkühlen, Abfiltrieren des Succinimids und Abdestillieren des Lösungsmittels bei Raumtemp. i. Vak. ergaben ca. 20 g (60%) gelbes Öl, das laut <sup>1</sup>H-NMR [60 MHz, CCl<sub>4</sub>: δ = 8.69 (s; 2H), 4.67 (s; 4H)] überwiegend 2,6-Bis(chlormethyl)pyrazin (**10**) enthielt. **10** wurde ohne weitere Reinigung in 1 l 95proz. Ethanol mit 40 g (0.52 mol) Thioharnstoff 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhitzte den Rückstand in 2 l 1proz. Natronlauge 6 h unter Argon und Rückfluß. Nach Abkühlen wurde die Lösung durch Zugabe von Ammoniumchlorid im Überschuß abgepuffert und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Abdestillieren des Lösungsmittels, Chromatographie über Silicagel mit Dichlormethan und Umkristallisieren aus Ethanol ergaben 4.1 g (13% bezogen auf 2,6-Dimethylpyrazin) farblose Nadeln vom Schmp. 66–67 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 8.43 (s; 2H), 3.78 (d; *J* = 8 Hz; 4H), 1.97 (t, *J* = 8 Hz; 2H). — MS (70 eV): *m/z* = 172 (100%, M<sup>+</sup>), 139 (20), 138 (72), 95 (13), 81 (26).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (172.3) Ber. C 41.83 H 4.68 N 16.26 S 37.22  
Gef. C 42.03 H 4.70 N 16.23 S 37.32

2,13-Dithia[3](1,4)naphthalino[3](2,6)pyrazinophan (**20**): Äquimolare Lösungen von 1.72 g (10 mmol) **11** und 3.14 g (10 mmol) **12** in jeweils 300 ml Dioxan wurden in einer Verdünnungsapparatur<sup>24)</sup> mit Hilfe von Magnetventilen gleichzeitig innerhalb von 24 h zu einer siedenden Lösung von 2.8 g (50 mmol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Nach weiteren 12 h Rühren wurde mit überschüssigem Ammoniumchlorid neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand extrahierte man mit Chloroform und chromatographierte den Extrakt über Silicagel mit Toluol/Chloroform (5:1 bis 3:1). Nach Umkristallisieren aus Toluol wurden 1.62 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 217 °C erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.77 (s; 2H), 7.94 und 7.36 (AA'BB'; 4H), 7.24 (s; 2H), 4.31 und 4.15 (AB mit *J* = 13.0 Hz), 3.65 und 3.37 (AB mit *J* = 15.5 Hz). — MS (70 eV): *m/z* = 324 (46%, M<sup>+</sup>), 185 (100), 184 (60), 171 (7), 154 (16), 153 (17), 152 (17), 140 (16), 108 (9).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (324.5) Ber. C 66.63 H 4.97 N 8.63 S 19.76  
Gef. C 66.62 H 5.14 N 8.82 S 19.70

2,13-Dithia[3](1,4)naphthalino[3](2,6)pyrazinophan-*N,S,S',S'*-pentaoxid (**21**): Eine Lösung von 0.81 g (2.5 mmol) **20** in 50 ml Dichlormethan wurde mit 2.98 g (15 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrmals mit 10proz. Natriumcarbonat-, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen erhielt man 0.90 g (90%) farblores Pulver, das bis 350 °C nicht schmolz. — IR (KBr): 1310 und 1100 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — MS (70 eV): *m/z* = 404 (1%, M<sup>+</sup>), 388 (10), 372 (7), 260 (100), 259 (61), 245 (20), 154 (74), 153 (49), 152 (34), 141 (13), 128 (11), 114 (10), 106 (11).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (404.5) Ber. C 53.44 H 3.99 N 6.93 S 15.86  
Gef. C 53.70 H 4.10 N 6.83 S 16.00

[2](1,4)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan (**7**): In einer Pyrolyseapparatur mit zwei Heizzonen<sup>25)</sup> wurden 606 mg (1.5 mmol) **21** pyrolysiert (Pyrolysezone 550 °C, Verdampfungszone von 250 auf 350 °C in ca. 30 min ansteigend, 0.04 Torr bei einem schwachen Argonstrom durch eine Kapillare). Am Kühlfinger nach der Pyrolysezone schied sich ein hellgelber Feststoff ab, aus dem man durch Chromatographie über Silicagel mit Dichlormethan und

Dichormethan/Ether (3:1) 184 mg (47%) **7** isolierte, nach Umkristallisieren aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 177°C. — MS (70 eV):  $m/z = 260$  (100%,  $M^+$ ), 259 (67), 245 (21), 165 (10), 154 (11), 153 (15), 152 (18), 141 (11).

$C_{18}H_{16}N_2$  (260.3) Ber. C 83.04 H 6.19 N 10.76 Gef. C 83.29 H 6.38 N 10.49

*2,13-Dithia[3](1,5)naphthalino[3](2,6)pyrazinophan* (**22**): Eine Lösung äquimolarer Mengen von 1.72 g (10 mmol) **11** und 3.14 g (10 mmol) **16** in 500 ml Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur<sup>24</sup>) innerhalb von 12 h zu einer siedenden Lösung von 2.8 g (50 mmol) Kaliumhydroxid in 2 l 90proz. Ethanol getropft. Aufarbeitung analog **20**, Chromatographie über Silicagel mit Toluol/Chloroform (5:1 bis 3:1) und Umkristallisieren aus Toluol ergaben 1.7 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 225–226°C. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.14$  (s; 2H), 7.97 (m; 2H) und 7.34 (m; 4H), 4.74 und 4.10 (AB mit  $J = 12.0$  Hz), 3.63 und 3.30 (AB mit  $J = 15.6$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z = 324$  (43%,  $M^+$ ), 217 (14), 185 (100), 184 (52), 171 (7), 154 (40), 153 (23), 152 (9), 140 (8).

$C_{18}H_{16}N_2S_2$  (324.5) Ber. C 66.63 H 4.97 N 8.63 S 19.76  
Gef. C 66.72 H 4.81 N 8.50 S 19.77

*2,13-Dithia[3](1,5)naphthalino[3](2,6)pyrazinophan-N,S,S',S'-pentaoxid* (**23**): Eine Lösung von 0.78 g (2.4 mmol) **22** in 100 ml Dichlormethan wurde mit 2.85 g (14.4 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeiten analog **21** erhielt man 0.91 g (94%) farbloses Pulver, das bis 350°C nicht schmolz. — IR (KBr): 1310 und 1105  $cm^{-1}$  (SO<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z = 404$  (7%,  $M^+$ ), 388 (4), 340 (6), 276 (88), 275 (38), 260 (83), 259 (48), 245 (15), 154 (100), 153 (71), 141 (38).

$C_{18}H_{16}N_2S_2O_5$  (404.5) Ber. C 53.44 H 3.99 N 6.93 S 15.86  
Gef. C 53.74 H 3.74 N 6.71 S 15.55

*[2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan* (**8**): Analog **21** wurden 809 mg (2 mmol) **23** bei 550°C/0.04 Torr (Verdampfungstemp. von 250 auf 400°C ansteigend) pyrolysiert. Das Pyrolysat, ein gelbes viskoses Öl, wurde über Silicagel mit Dichlormethan und Dichlormethan/Ether (9:1 bis 3:1) chromatographiert. Man erhielt 106 mg (36%) Öl, das zu einer farblosen Masse erstarrte. Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Heptan ergab farblose Nadeln vom Schmp. 110–112°C. — MS (70 eV):  $m/z = 260$  (100%,  $M^+$ ), 259 (59), 245 (15), 165 (10), 154 (9), 153 (15), 152 (16), 141 (33).

$C_{18}H_{16}N_2$  (260.3) Ber. C 83.04 H 6.19 N 10.76 Gef. C 82.80 H 6.40 N 10.67

*1,12-Bis(methylthio)[2](1,4)naphthalino[2](2,6)pyrazinophan* (**24**): Zu 1.90 ml (9.0 mmol) Hexamethyldisilazan in 10 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei –78°C 5.03 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.79 M; 9.0 mmol). Nach Erwärmen auf 0°C wurde diese Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid bei 0°C zu einer Lösung von 972 mg (3.00 mmol) **20** in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurden 0.57 ml (9.0 mmol) Methyljodid zugefügt, und nach ca. 10 min wurde durch Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung und Extraktion mit Dichlormethan aufgearbeitet. Durch Chromatographie an Silicagel mit Cyclohexan/Dichlormethan (5:1 bis 1:1) und Umkristallisieren aus Ethanol bzw. Umfällen durch Lösen in Dichlormethan und Zugabe von Cyclohexan isolierte man 30 mg (4%) 1,4-Bis[(methylthio)methyl]naphthalin (**14**, Schmp. 105°C) und 115 mg (11%) **24** als nahezu farbloses Pulver vom Schmp. 130°C. Die spektroskopische Charakterisierung von **24** und einem Isomeren erfolgt in der nachstehenden Arbeit<sup>9)</sup>.

*1,12-Bis(methylthio)[2](1,4)naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-S,S'-dioxid* (**25**): Eine Lösung von 215 mg (0.61 mmol) **24** in 50 ml Dichlormethan wurde bei –20°C mit 230 mg (1.16 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure gerührt. Nach 20 min verdünnte man mit

200 ml Dichlormethan und extrahierte die organische Phase mehrmals mit Natriumcarbonat-, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zuletzt mit Wasser. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 175 mg (75%) farbloses Pulver vom Schmp. 156–159°C. – IR (KBr): 1040 cm<sup>-1</sup> (SO). – MS (70 eV):  $m/z = 384$  (12%, M<sup>+</sup>), 336 (4), 320 (13), 305 (23), 289 (6), 273 (11), 258 (58), 257 (100), 256 (38), 255 (25). – Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

[2](1,4)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-1,11-dien (**3**): In der zur Darstellung von **7** und **8** benutzten Apparatur<sup>25)</sup> wurden 175 mg (0.455 mmol) **25** bei 350°C und 0.05 Torr pyrolysiert (Verdampfungszone von 250 auf 350°C innerhalb von 30 min ansteigend). Auf dem Kühlfinger (-30°C) schied sich ein blaßgelbes Öl ab, das über Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Dichlormethan (5:1 bis 1:1) chromatographiert wurde. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 20 mg (17%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 128°C. – MS (70 eV):  $m/z = 256$  (100%, M<sup>+</sup>), 255 (98), 229 (5), 228 (6), 227 (7), 200 (6).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> Ber. 256.0997 Gef. 256.0995 (±0.0020) (MS)

1,12-Bis(methylthio)[2](1,5)naphthalino[2](2,6)pyrazinophan (**26**): Eine in-situ hergestellte Lösung von 6.0 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 10 ml Tetrahydrofuran [aus 1.25 ml (6.0 mmol) Hexamethyldisilazan und 3.53 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.7 M; 6.0 mmol) wie bei der Umlagerung zu **24** beschrieben] wurde bei 0°C zu 648 mg (2.00 mmol) **22** in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. gab man 0.38 ml (6.0 mmol) Methyljodid zu und arbeitete nach ca. 10 min durch Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung und Extraktion mit Dichlormethan auf. Durch Chromatographie an Silicagel mit Cyclohexan/Dichlormethan (5:1 bis 1:1) und Umkristallisieren aus Ethanol bzw. Umfällen durch Lösen in Dichlormethan und Zugabe von Cyclohexan isolierte man 13 mg (3%) 1,5-Bis[(methylthio)methyl]naphthalin (**18**, Schmp. 136–137°C) und 140 mg (20%) **26** als blaßgelbes Pulver vom Schmp. 130–135°C. Die spektroskopische Charakterisierung von **26** und zwei Isomeren erfolgt in der nachstehenden Arbeit<sup>9)</sup>.

1,12-Bis(methylthio)[2](1,5)naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-*S,S'*-dioxid (**27**): 388 mg (1.1 mmol) **26** in 50 ml Dichlormethan wurden mit 418 mg (2.06 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 20 min bei -20°C gerührt. Aufarbeitung analog zu **25** ergab 340 mg (81%) blaßgelbes Pulver vom Schmp. 149–152°C. – IR (KBr): 1040 cm<sup>-1</sup> (SO). – MS (70 eV):  $m/z = 384$  (7%, M<sup>+</sup>), 337 (4), 320 (17), 305 (7), 289 (4), 273 (11), 258 (79), 257 (100), 256 (35), 255 (25). – Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

[2](1,5)Naphthalino[2](2,6)pyrazinophan-1,11-dien (**4**): 340 mg (0.88 mmol) **27** wurden analog **25** bei 350°C und 0.05 Torr pyrolysiert. Nach Chromatographie über Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Essigester (10:1) isolierte man 31 mg (14%) grüngelbes viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. – MS (70 eV):  $m/z = 256$  (77%, M<sup>+</sup>), 255 (100), 229 (16), 228 (23), 227 (9), 200 (6).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> Ber. 256.0997 Gef. 256.0993 (±0.0020) (MS)

1,4- und 1,5-Bis[(methylthio)methyl]naphthalin (**14** und **18**): 2.20 g (10 mmol) 1,4- bzw. 1,5-Naphthalindimethanthiol (**13**<sup>26)</sup> bzw. **17**<sup>27)</sup> löste man in einer Natriummethanolat-Lösung, hergestellt durch Lösen von 0.46 g (20 mmol) Natrium in 100 ml Ethanol. Unter Rühren tropfte man zu diesen Mercaptid-Lösungen je 1.25 ml (20 mmol) Methyljodid und rührte 12 h bei Raumtemp. Durch Verdünnen mit Wasser wurden die Produkte gefällt, die abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wurden.

**14**: 1.8 g (73%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 105°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.20 und 7.55 (AA'BB'; 4H), 7.30 (s; 2H), 4.07 (s; 4H), 1.99 (s; 6H). – MS

(70 eV):  $m/z = 248$  (53%,  $M^+$ ), 202 (15), 201 (100), 185 (12), 184 (9), 155 (44), 154 (82), 153 (59), 152 (22).

18: 2.3 g (93%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 136–137°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.14$  (m; 2H), 7.45 (m; 4H), 4.09 (s; 4H), 2.00 (s; 6H). — MS (70 eV):  $m/z = 248$  (53%,  $M^+$ ), 202 (14), 201 (100), 185 (10), 184 (9), 155 (60), 154 (74), 153 (24), 152 (18).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{S}_2$  (248.2) Ber. C 67.69 H 6.49 S 25.82 14: Gef. C 67.87 H 6.39 S 25.68

18: Gef. C 67.79 H 6.50 S 25.74

- <sup>1)</sup> 29. *Mitteil.*: M. W. Haenel, B. Lintner, R. Benn, A. Ruffinika, G. Schroth, C. Krüger, S. Hirsch, H. Irngartinger und D. Schweitzer, *Chem. Ber.* **118**, 4884 (1985), vorstehend.
- <sup>2)</sup> K. H. Hausser und H. C. Wolf, *Adv. Magn. Reson.* **8**, 85 (1976).
- <sup>3)</sup> Vgl. hierzu <sup>3a)</sup> D. Schweitzer, J. P. Colpa, J. Behnke, K. H. Hausser, M. W. Haenel und H. A. Staab, *Chem. Phys.* **11**, 373 (1975). — <sup>3b)</sup> D. Schweitzer, J. P. Colpa, K. H. Hausser, M. W. Haenel und H. A. Staab, *J. Lumin.* **12/13**, 363 (1976). — <sup>3c)</sup> D. Schweitzer, K. H. Hausser, R. G.H. Kirrstetter 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); D. Schweitzer, K. H. Hausser und M. W. Haenel, *ebenda* **29**, 181 (1978); J. P. Colpa, K. H. Hausser und D. Schweitzer, *ebenda* **29**, 187 (1978); G. Melzer, D. Schweitzer, K. H. Hausser, J. P. Colpa und M. W. Haenel, *ebenda* **39**, 229 (1979); W. Goldacker, K. H. Hausser, D. Schweitzer und H. A. Staab, *J. Lumin.* **18/19**, 415 (1979); W. Goldacker, D. Schweitzer, K. P. Dinse und K. H. Hausser, *Chem. Phys.* **48**, 105 (1980); D. Schweitzer, K. H. Hausser, P. Wahl und H. A. Staab, *Bull. Magn. Reson.* **2**, 144 (1981); D. Schweitzer, K. H. Hausser, M. W. Haenel und N. E. Blank, *ebenda* **2**, 145 (1981). — <sup>3d)</sup> D. Schweitzer und M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **118**, 163 (1985), und dort zitierte Arbeiten.
- <sup>4)</sup> So konnte von unsubstituiertem Pyridin die Fluoreszenz und Phosphoreszenz erst kürzlich durch Spektroskopie der Gasphase beobachtet werden: I. Yamazaki und H. Baba, *J. Chem. Phys.* **66**, 5826 (1977); K. Sushida, M. Fujita, T. Takemura und H. Baba, *ebenda* **78**, 588 (1983).
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> K. K. Innes, J. P. Byrne und J. G. Ross, *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 125 (1967). — <sup>5b)</sup> S. L. Madej, G. D. Gillispie und E. C. Lim, *Chem. Phys.* **32**, 1 (1978). — <sup>5c)</sup> D. A. Kleier, R. L. Martin, W. R. Wadt und W. R. Moomaw, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 60 (1982); J. C. Ellenbogen, D. Feller und E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **86**, 1583 (1982), und dort zitierte Arbeiten.
- <sup>6)</sup> H. A. Staab und W. K. Appel, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1065.
- <sup>7)</sup> A. Hirschberg und P. E. Spoerri, *J. Org. Chem.* **26**, 2356 (1961); vgl. auch G. R. Newkome, G. E. Kiefer, Y.-J. Xia und V. K. Gupta, *Synthesis* **1984**, 676.
- <sup>8)</sup> Vgl. z. B. G. P. Rizzi, *J. Org. Chem.* **33**, 1333 (1968); Y. Houminer, *ebenda* **45**, 999 (1980).
- <sup>9)</sup> Über die Charakterisierung der Thioether **24** und **26** wird im Zusammenhang mit einer Studie zur S-analogen Wittig-Etherumlagerung berichtet: M. W. Haenel, B. Lintner, R. Benn, A. Ruffinika und G. Schroth, *Chem. Ber.* **118**, 4922 (1985), nachstehend.
- <sup>10)</sup> 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).
- <sup>11)</sup> Mit einem Null-Null-Übergang der Phosphoreszenz von  $26758\text{ cm}^{-1}$  in Methylcyclohexan <sup>5b)</sup> liegt der angeregte Triplettzustand von 2,6-Dimethylpyrazin (**9**) energetisch bedeutend höher als in den Dimethylnaphthalinen **15** und **19**, dagegen liegen die ersten angeregten Singulettzustände eng beieinander: Null-Null-Übergang der Fluoreszenz von **9** in Polymethylmethacrylat bei etwa  $29500\text{ cm}^{-1}$  <sup>12a)</sup> und von Pyrazin in Benzol bei  $29894\text{ cm}^{-1}$  <sup>12b)</sup>.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> D. J. Mitchell, G. B. Schuster und H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **70**, 2443 (1979). — <sup>12b)</sup> H.-K. Hong und G. W. Robinson, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 1 (1974).
- <sup>13)</sup> Bei Raumtemp. findet man für Lösungen von **7** und **8** in Methylcyclohexan (MCH) Fluoreszenzmaxima bei  $\approx 25200$  und  $\approx 24800\text{ cm}^{-1}$  mit der größeren Rotverschiebung für **8**. Zur Klärung der Ursache der ungewöhnlich großen Temperaturabhängigkeiten in den Fluoreszenz-Emissionen von **7** und **8** sind weitere Untersuchungen im Gange. Vgl. hierzu auch C. B. Shana, S. M. Rosenfeld und P. M. Keehn, *Tetrahedron* **33**, 1081 (1977), und voranstehende Arbeit <sup>1)</sup>.
- <sup>14)</sup> Die Löslichkeiten von **7** und **8** in *n*-Octan reichen offenbar zur Detektion von Phosphoreszenz nicht aus.

- <sup>15)</sup> Die photoelektronenspektroskopisch ermittelten vertikalen Ionisierungsenergien des n-Elektrons in Pyridin und Pyrazin unterscheiden sich nur geringfügig<sup>16)</sup>. Dem entspricht die weitgehend analoge Fluoreszenz-Emission von **1** und **3** sowie **2** und **4**.
- <sup>16)</sup> R. Gleiter, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **55**, 255 (1972); E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton und S. F. Thames, ebenda **55**, 289 (1972); C. Utsunomija, T. Kobayashi und S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 3482 (1978); D. Daamen und A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **27**, 209 (1978).
- <sup>17)</sup> Siehe hierzu Lit.<sup>5c)</sup> und weitere dort zitierte Arbeiten.
- <sup>18)</sup> Vgl. hierzu die Diskussion in Lit.<sup>3d)</sup> sowie dort zitierte Arbeiten.
- <sup>19)</sup> Gegenüber Naphthalin besitzt Pyrazin einen wesentlich größeren  $|D|$ -Parameter ( $0.3392 \text{ cm}^{-1}$  in *p*-Dichlorbenzol<sup>20a)</sup> bzw.  $0.33247 \text{ cm}^{-1}$  in Dioxan<sup>20b)</sup>), so daß die Reduktion des  $|D|$ -Wertes in **7** und **8** gegenüber dem energetisch tiefer liegenden Triplettzustand von **15** bzw. **19** betrachtet wird. Vgl. auch Fußnote<sup>11)</sup>.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> L.-T. Cheng und A. L. Kwiram, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 457 (1969). — <sup>20b)</sup> A. A. Gwaiz und M. A. El-Sayed, ebenda **19**, 11 (1973).
- <sup>21)</sup> Dr. K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- <sup>22)</sup> Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- <sup>23)</sup> J. Zulich, D. Schweitzer und A. K. Maki, *Photochem. Photobiol.* **18**, 161 (1973).
- <sup>24)</sup> F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346.
- <sup>25)</sup> H. A. Staab und M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973).
- <sup>26)</sup> Henkel und Cie GmbH, Brit. Pat. 807720 v. 21.1.1959 [*Chem. Abstr.* **54**, 413 a (1960)]; vgl. auch T. Otsubo und V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **42**, 1085 (1977).
- <sup>27)</sup> M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **111**, 1789 (1978).

[77/85]