

# Transanulare Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, 32 [1]: Modelle für Amin-Aromaten-Exciplexe: [2](1,4)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan-1,13-dien

Transanular Interaction in [m.n]Phanes, 32 [1]:

Models for Amine-Arene-Exciplexes: [2](1,4)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan-1,13-dien

Matthias W. Haenel<sup>\*a</sup>, Birgit Lintner<sup>a</sup> und Dieter Schweitzer<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

<sup>b</sup> Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Molekulare Physik, Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

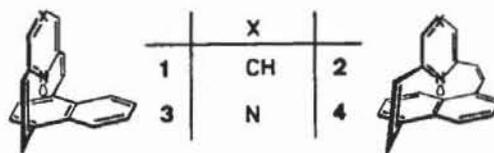
Z. Naturforsch. **41b**, 223–230 (1986); eingegangen am 7. Oktober 1985

Cyclophanes, Electronic Interaction, Exciplex Models, UV Spectra, Fluorescence

The [2](1,4)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan-1,13-dien (**5**) and the corresponding [2.2]phane (**7**) were synthesized as models for exciplexes. The dithia[3.3]phanes (**9**) and (**11**) were prepared by cyclisation of the dithiols **13** and **16** with the dibromide **19**. Oxidation of **9** to the disulfone **10** and vapour phase pyrolysis led to **7**. Ring contraction of **9** by S-analogous Wittig ether rearrangement led to **20** which was converted to the diene **5** via oxidation to the disulfoxide **21** and pyrolytic elimination of methane sulfenic acid. Attempts to prepare **6** and **8** via similar routes from **11** failed. Electron absorption spectra and fluorescence spectra of **5** and **7** are discussed in terms of  $n-\pi$  interaction in **5** and  $\pi-\pi$  interaction in **7**.

In früheren Mitteilungen berichteten wir über die isomeren [2]Naphthalino[2](2,6)pyridinophan-1,11-diene **1** und **2** sowie über die entsprechenden Pyrazin-Verbindungen **3** und **4** [2]. In diesen [2.2]Phan-Systemen mit Etheno-Brücken sind die Heterocyklen Pyridin bzw. Pyrazin senkrecht zur Naphthalin-Einheit angeordnet, so daß die in den spektroskopischen Eigenschaften hervortretenden elektronischen Effekte auf transanulare  $n-\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem nicht-bindenden Stickstoff-Elektronenpaar und den Naphthalin- $\pi$ -Elektronen zurückzuführen sind. Elektronenwechselwirkung dieser Art führt z. B. zur Bildung von äußerst kurzlebigen Amin-Aromaten-Exciplexen (*excited complex*), wenn Aromaten-Lösungen in Gegenwart von Aminen mit Licht elektronisch angeregt werden [3]. Isomerenpaare wie **1/2** und **3/4**, in denen die wechselwirkenden Elektronen-Systeme mit Hilfe starrer Kohlenstoff-skelette in definiertem Abstand und unterschiedlichen Geometrien fixiert werden, ermöglichen detaillierte Untersuchungen der elektronischen

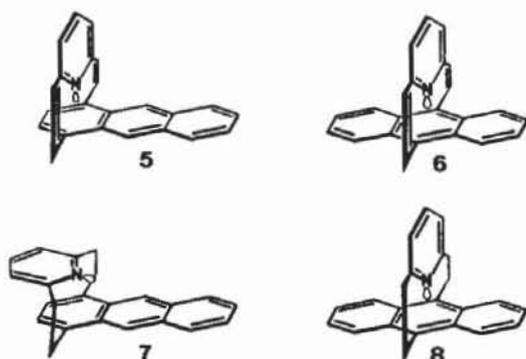
Effekte. Wie für Exciplexe typisch zeigen die Modellverbindungen **1–4** breite und weitgehend strukturlöse Fluoreszenz-Banden, die gegenüber der strukturierten Emission der monomeren Dimethylnaphthaline sehr stark rotverschoben sind. Weitaus größere Rotverschiebungen und infolgedessen größere Elektronenwechselwirkung findet man für die farbigen Verbindungen **2** und **4** mit der Anordnung des Stickstoff-Elektronenpaares direkt über der zentralen Naphthalin- $\pi$ -Bindung, wohingegen bei den farblosen Isomeren **1** und **3** das Stickstoff-Elektronenpaar direkt in das „elektronische Loch“ im Zentrum eines der Naphthalin-Sechsringe hineinragt.



Zur weiteren Untersuchung der Frage, inwieweit die elektronische Wechselwirkung zwischen einem Stickstoff-Elektronenpaar und aromatischen  $\pi$ -Elektronen und somit die Bindungsenergie in Amin-Aromaten-Exciplexen von der Orientierung beeinflusst wird, interessierten die [2]Anthraceno[2](2,6)pyridinophan-1,13-diene **5** und **6**, in denen der Pyridin-

\* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. M. W. Haenel.

Stickstoff über verschiedenen Anthracen-Sechsringen angeordnet ist. In dieser Mitteilung berichten wir über Darstellung und Eigenschaften von **5** und des entsprechenden [2.2]Phans **7** mit gesättigten Ethano-Brücken sowie über Versuche zur Synthese der Isomeren **6** und **8** mit 9,10-verbrückter Anthracen-Einheit.

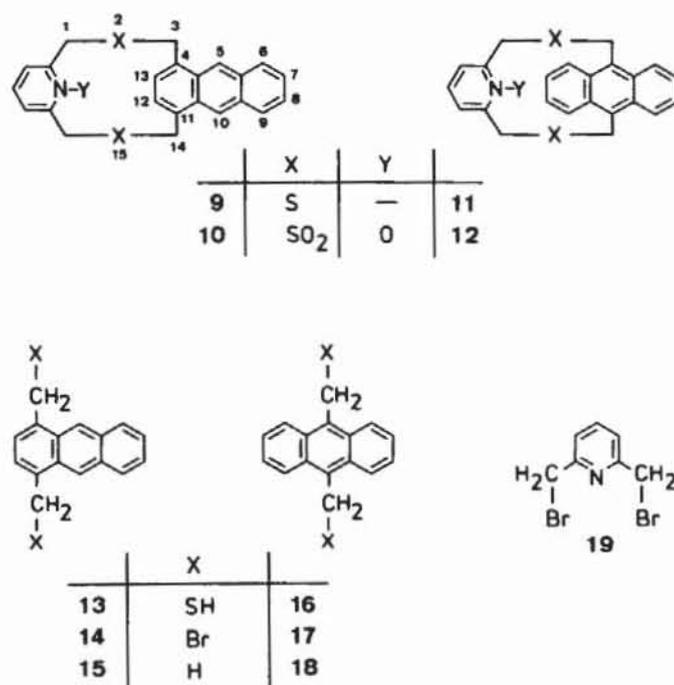


## Diskussion und Ergebnisse

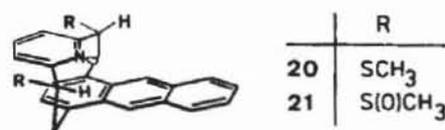
### Synthesen

[2.2]Phane werden üblicherweise aus entsprechenden Dithia[3.3]phanen dargestellt, deren  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ Brücken sich sowohl zu Ethano- als auch Etheno-Brücken ringverengen lassen [2, 4–7]. Die benötigten Vorstufen **9** und **11** erhielt man durch Cyclisierung von 1,4-Anthracendimethanthiol (**13**) bzw. 9,10-Anthracendimethanthiol (**16**) mit 2,6-Bis(brommethyl)pyridin (**19**) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in 52% bzw. 20–28% Ausbeute. Die Oxidation mit fünf Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform bei R.T. ergab aus **9** und **11** die entsprechenden Disulfone **10** (91% Ausbeute) und **12** (78%), wobei die Pyridin-Einheiten zugleich in ihre N-Oxide überführt wurden [4]. Pyrolyse in der Gasphase bei 500 °C und 0,3 Torr [5] ergab aus **10** unter Schwefeldioxid-Eliminierung und gleichzeitiger Abspaltung des N-Oxid-Sauerstoffs [2](1,4)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan (**7**, blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 225–227 °C, 28% Ausbeute). Dagegen konnte das Isomere **8** mit 9,10-verbrückter Anthracen-Einheit durch Pyrolyse von **12** nicht erhalten werden, im Pyrolysat waren u. a. Spuren von 9,10-Dimethylantracen (**18**) sowie Anthraquinon ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ , Ber. 208,0524; Gef. 208,0544; MS) nachzuweisen. Die alternative Ringverengungsmethode durch Photolyse (450 W Hg-Hochdrucklampe,

Duranfilter, 2–3 h) der Dithia[3.3]phane **9** und **11** in Trimethylphosphit [6] ergab weder **7** noch **8**.



Zur Einführung der Etheno-Brücken in **7** und **8** wurde analog den Synthesen von **1–4** [2] die Reaktionsfolge bestehend aus Ringverengung der Dithia[3.3]phane **9** und **11** durch S-analoge Wittig-Etherumlagerung, Oxidation der Methylthio-Gruppen zu den Sulfoxiden und thermische Eliminierung von Methansulfensäure versucht: Aus **9** erhielt man durch Umlagerung mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran [1] und anschließende Methylierung mit Methyljodid das ringverengte disubstituierte [2.2]Phan (**20**) (41% Ausbeute), dessen Methylthio-Substituenten mit zwei Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfoxid **21** (86%) oxidiert werden konnten. Pyrolyse von **21** in der Gasphase (350 °C, 0,05 Torr) ergab unter Eliminierung von Methansulfensäure [2](1,4)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan-1,13-dien (**5**, gelbe Blättchen vom Schmp. 172 °C, 14% Ausbeute).



Aus dem isomeren Dithia[3.3]phan (**11**) waren ringverengte [2.2]Phane bisher weder durch S-analoge Wittig-Etherumlagerung noch durch S-analoge Stevens-Umlagerung [7] zu erhalten [8].

Strukturuntersuchungen mittels  $^1\text{H-NMR}$ 

Wie aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hervorgeht, besitzen die Anthracen-Verbindungen **5** und **7** erwartungsgemäß die gleichen Strukturen und Konformationen wie die entsprechenden Naphthalin-Verbindungen **1** und **22**. Sieht man von dem Singulett ab, das **5** und **7** für die Anthracen-Protonen 9,10-H aufweisen, entsprechen sich die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Aromaten, Pyridin- und Brücken-Protonen so weitgehend, daß die bei den Naphthalin-Verbindungen **1** und **22** mit Hilfe von Spinnetkopplung, Spektrensimulation und Iteration, NOE-Experimenten sowie zweidimensionaler  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -korrelierter Spektren getroffene Zuordnung [1, 2] übernommen werden konnte (Tab. I).

Wie bei den Naphthalin-Protonen in **1** entspricht bei **5** die geringe Differenz der chemischen Verschiebung für die Anthracen-Protonen 2,3-H ( $\delta = 6,99$ ) und 6,7-H ( $\delta = 7,32$ ) einer senkrechten Anordnung von Pyridin und Anthracen. Andererseits ist für **7** aus der großen Differenz von 1,38 ppm in der chemischen Verschiebung dieser Protonen sowie aus der

Lage des Singulett für 2,3-H bei recht hoher Feldstärke ( $\delta = 6,09$ ) analog zu **22** die starre *exo*-Anordnung mit nahezu parallel orientierten Pyridin- und Anthracen-Einheiten abzuleiten. Der Interplanarwinkel zwischen Pyridin und Naphthalin in **22** beträgt laut Röntgenstrukturanalyse  $14,3^\circ$  [2a]. Ein ganz ähnlicher Interplanarwinkel muß auch **7** aufweisen, da die chemischen Verschiebungen und alle 6 Kopplungskonstanten der Brücken-Protonen mit **22** nahezu vollkommen übereinstimmen und somit die Ethano-Brücken in beiden Verbindungen in gleicher Anordnung mit gleichen Diederwinkeln vorliegen müssen.

Für das Bis(methylthio)[2.2]phan (**20**), das Produkt aus der S-analogen Wittig-Etherumlagerung, lassen sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten in gleicher Weise mit denjenigen der entsprechenden Verbindung der Naphthalin-Reihe **23** korrelieren (Tab. I). Bei **23** konnte die Struktur, in der beide Methylthio-Substituenten  $\alpha, \alpha'$ - und beide *cis*-ständig zum Pyridin-Ring angeordnet sind, eindeutig durch Analyse der Brücken-Protonen und vor allem aufgrund von NOE-Experimenten zwischen 3',5'-H und den Methyl-Proto-

Tab. I.  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Kopplungskonstanten (Hz) der Anthracen-Verbindungen **5**, **7** und **20** im Vergleich zu den entsprechenden Naphthalin-Verbindungen **1**, **22** und **23** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemp.).

	Anthracen/Naphthalin				Pyridin			Brücken				$J_{11,12}$	$J_{11,13}$	$J_{11,14}$	SCH <sub>3</sub>
	H <sup>2</sup> H <sup>3</sup>	H <sup>5</sup> H <sup>8</sup>	H <sup>6</sup> H <sup>7</sup>	H <sup>9</sup> H <sup>10</sup>	H <sup>3'</sup> H <sup>5'</sup>	H <sup>4'</sup>	$J_{3',4'}$	H <sup>11</sup> H <sup>15</sup>	H <sup>12</sup> H <sup>16</sup>	H <sup>13</sup> H <sup>17</sup>	H <sup>14</sup> H <sup>18</sup>				
<b>5</b> <sup>a</sup>	6,99	7,86	7,32	8,28	6,77	7,23	8,0	7,94	—	6,44	—	—	10,5	—	—
<b>1</b> <sup>a,d</sup>	7,01	7,80	7,20	—	6,79	7,28	7,5	7,86	—	6,42	—	—	10,5	—	—
<b>7</b> <sup>b,c</sup>	6,09	8,04	7,47	8,61	6,76	7,36	7,7	2,88	4,06	2,77	2,55	-12,5 1,4	6,3 6,7	11,9 -12,1	—
<b>22</b> <sup>b</sup>	6,14	8,15	7,57	—	6,79	7,38	7,5	2,82	3,93	2,76	2,39	-12,6 1,3	6,4 6,7	11,8 -11,9	—
<b>20</b> <sup>a</sup>	6,05	8,10	7,52	8,69	7,46	7,63	7,5	2,65	4,28	—	3,59	-12,0 —	— 5,5	11,5 —	1,81
<b>23</b> <sup>b,c</sup>	6,11	8,17	7,61	—	7,47	7,64	7,7	2,66	4,19	—	3,50	-12,3 —	— 5,8	11,5 —	1,90

<sup>a</sup> Bei 80 MHz; <sup>b</sup> bei 400 MHz; <sup>c</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>d</sup> Lit. [2a]; <sup>e</sup> Lit. [1].

nen abgeleitet werden [1]. Die Ringverengung von **9** durch Umlagerung mit Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid in Tetrahydrofuran verläuft demnach regio- und stereoselektiv zu **20**; ein zweites Isomeres mit *endo*-Anordnung der Aromaten, wie es in der Naphthalin-Reihe unter analogen Reaktionsbedingungen neben **23** in kleineren Mengen entstand [1], wurde bei der Umlagerung von **9** nicht beobachtet [9].

#### Spektroskopische Eigenschaften von **5** und **7**

In ihren Elektronen-Absorptionsspektren (Abb. 1) zeigen **5** [in Cyclohexan  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 263 (5,07), 303 (sh 3,75),  $\sim 370$  nm (3,64)] und **7** [in Dioxan  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 229 (4,09), 262 (4,88), 311 (sh 3,19), 364 (3,55), 382 (3,64), 398 (3,53), 402 nm (sh 3,50)] die bei [2.2]Phanen typischen Merkmale für eine transannulare Elektronenwechselwirkung. Diese äußert sich in langwelligeren Verschiebungen gegenüber den Absorptionen der monomeren Aromaten-Einheiten unter gleichzeitiger Verwischung von Schwingungsstruktur, so daß die Elektronen-Übergänge von Pyridin ( $n, \pi^*$  und  $\pi, \pi^*$ ) und die Anthracen-Banden [ $\beta$ ,  $\rho$  und  $\alpha$ ; **15** (in Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 224 (4,08), 238 (sh 4,35), 257 (5,16), 317 (3,10), 331 (3,43), 347 (3,73), 365 (3,90), 385 nm (3,85)] nicht mehr oder nicht mehr deutlich zu erkennen sind. Die intensive Anthracen- $\beta$ -Bande ist in **5** (263 nm) und **7** (262 nm) gegenüber **15** (257 nm) um 5–6 nm geringfügig langwellig verschoben. Etwas ausgeprägter ist die Bathochromie für die in **15** strukturierte Anthracen- $p$ -Bande, unter der sich noch die  $\alpha$ -Bande verbirgt: Bei einer Verschiebung um etwa 20 nm ist in **7** noch etwas Schwingungsstruktur erkennbar, während die Bande von **5** mit einer geringfügig größeren Verschiebung von *ca.* 30 nm keine Struktur mehr aufweist. Insgesamt sind die Veränderungen in den Absorptionsspektren, die bei **5** durch  $n-\pi$ - und bei **7** durch  $\pi-\pi$ -Elektronenwechselwirkung verursacht werden, sehr ähnlich wie bei den entsprechenden Naphthalin-Verbindungen **1** und **22**, wobei dort die Effekte der unterschiedlichen Elektronen-Wechselwirkung aufgrund größerer bathochromer Verschiebungen deutlich hervortreten [2a].

Die Emissionsspektren verdünnter Lösungen ( $c < 10^{-3}$  mol/l, Methylcyclohexan bzw. *n*-Octan, 1,3 K) zeigen Fluoreszenz-Banden, die bei **7** nur noch wenig und bei **5** keine Schwingungsstruktur aufweisen und gegenüber der scharf strukturierten

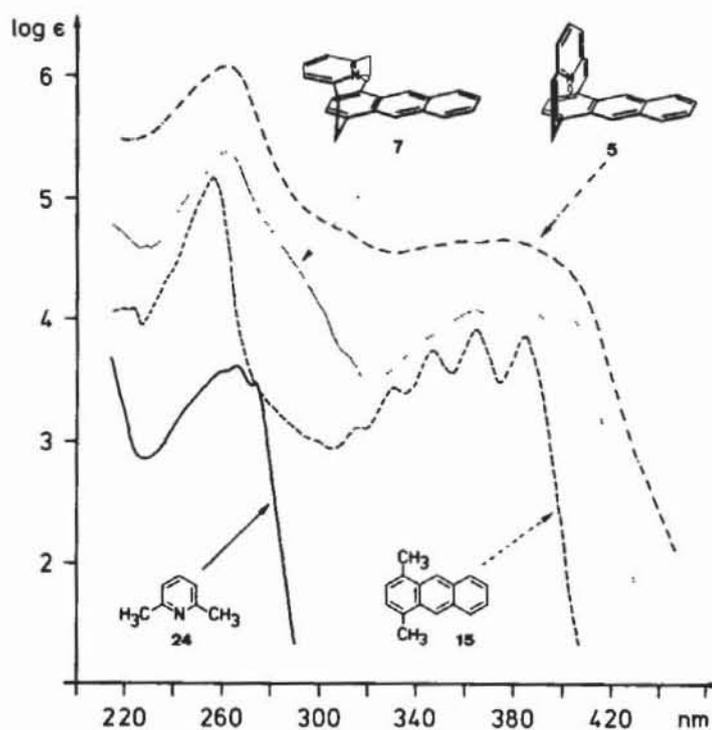


Abb. 1. UV-Absorption von **5**, **24** (in Cyclohexan), **7** und **15** (in Dioxan). Die Spektren von **7** und **5** sind um 0,5 bzw. 1 Ordinaten-Einheit verschoben.

Fluoreszenz von 1,4-Dimethylantracen (**15**) unterschiedlich weit rotverschoben sind (Abb. 2). Diese Rotverschiebungen, bestimmt als Differenz zwischen dem Schwerpunkt der **15**-Fluoreszenz und den Fluoreszenzmaxima von **5** und **7**, sind mit  $4500 \pm 500$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1700 \pm 200$   $\text{cm}^{-1}$  deutlich kleiner als bei den entsprechenden Naphthalin-Verbindungen **1** und **22**, deren Fluoreszenz-Banden gegenüber 1,4-Dimethylnaphthalin  $6500 \pm 300$   $\text{cm}^{-1}$  und  $2100 \pm 300$   $\text{cm}^{-1}$  rotverschoben sind [2a]. Da eine  $n-\pi$ -Elektronenwechselwirkung bei den Dienen **5** und **1** mit einem Charge-Transfer vom nicht-bindenden Stickstoff-Elektronenpaar in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) der Aromaten Anthracen bzw. Naphthalin verbunden sein sollte, hätte man *a priori* aufgrund der besseren Akzeptor-Eigenschaft von Anthracen die größere Elektronenwechselwirkung in **5** und somit die umgekehrte Reihenfolge in den Fluoreszenz-Rotverschiebungen erwarten können.

Andererseits kann die im elektronisch angeregten Zustand bindende Wechselwirkung zwischen einem aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem und einem Amin-Stickstoff, der über dem Zentrum eines Aromaten-Sechsrings angeordnet ist, auf  $\sigma$ -artige Bindungen

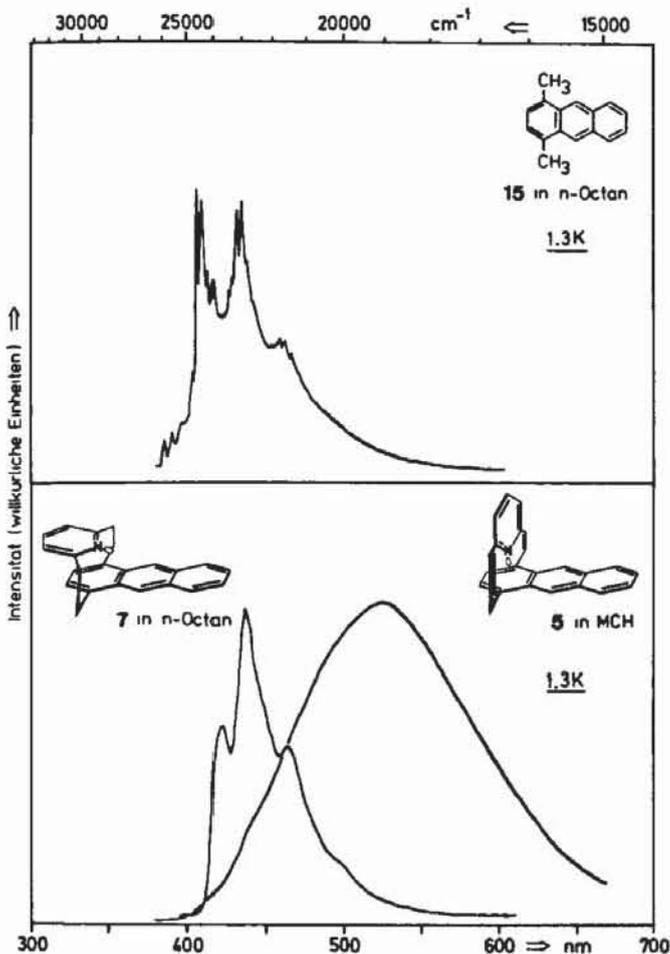


Abb. 2. Fluoreszenz-Emission verdünnter Lösungen ( $c < 10^{-3}$  mol/l) von **15**, **5** und **7** in *n*-Octan bzw. Methylcyclohexan (MCH) bei 1,3 K.

zwischen dem Stickstoff-Elektronenpaar und den sechs Kohlenstoff- $2p_z$ -Orbitalen zurückgeführt werden. Die Bindungsstärke wird infolgedessen von der räumlichen Überlappung und der Ladungsdichte bzw. der Spinpopulation in den beteiligten  $2p_z$ -Orbitalen bestimmt [10]. Die Spinpopulationen (Tab. II) sind an den Kohlenstoff-Zentren der äußeren Anthracen-Sechsringe deutlich kleiner als an den entsprechenden Naphthalin-Positionen. Ähnliches sollte für die Ladungsdichte gelten [10], woraus folgt, daß **5** gegenüber **1** im ersten angeregten Singulettzustand die kleinere bindende Elektronenwechselwirkung und im Einklang mit dem experimentellen Befund die kleinere Fluoreszenz-Rotverschiebung aufweisen sollte. Ist dagegen das Stickstoff-Elektronenpaar über dem zentralen Anthracen-Sechsring angeordnet, so führt die höhere Ladungsdichte in den 9,10-Anthracen-Positionen (Tab. II) zu einer stärkeren Exciplex-Bindung. Für das isomere

[2](9,10)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan-1,13-dien (**6**), das bisher nicht synthetisiert werden konnte, ist daher eine Fluoreszenz-Rotverschiebung zu erwarten, die größer ist als bei **5** und hierin wahrscheinlich sogar **1** übertrifft.

**5** und **7** zeigen wie **15** und die Naphthalin-Verbindungen **1–4** und **22** selbst bei 1,3 K keine Phosphoreszenz, so daß spektroskopische Untersuchungen und ODMR-Messungen [2b, 11] der angeregten Triplettzustände nicht möglich waren.

Tab. II. Berechnete Spinpopulation der Radikalanionen (-kationen) von Naphthalin und Anthracen.

	$n$	$c_m^2$ <sup>a</sup>	$e_n$ <sup>b</sup>
	1	0,181	0,222
	2	0,069	0,047
	9	0	-0,037
	1	0,097	0,118
	2	0,048	0,032
	9	0,193	0,256
	11	0,008	-0,028

<sup>a</sup>  $c_m^2$  = HMO-Spinpopulation = Quadrat des LCAO-Koeffizienten des Zentrums  $n$  für das einfach besetzte HMO  $\psi_1$  [12];

<sup>b</sup> Spinpopulation nach McLachlan [13].

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren [14]: Bruker WP-80, HX-90 und WH 400 (TMS interner Standard). – IR-Spektren [15]: Beckman IR 4240, Perkin Elmer 521 und Nicolet FT-IR 7199, KBr-Preßlinge. – Massenspektren [16]: Varian MAT CH5 und SM1A. – UV-Spektren [15]: Cary 15 und 17. – Emissionsspektren: ODMR-Apparatur, ähnlich der von Zulich, Schweitzer und Maki [17] beschrieben.

**1,4-Anthracendimethanthiol (13)** wurde nach der Thioharnstoffmethode aus 1,4-Bis(brommethyl)anthracen (**14**) erhalten [18], das aus 1,4-Dimethylanthracen (**15**) [19] durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid (in Tetrachlormethan, 65%) hergestellt wurde.

**9,10-Anthracendimethanthiol (16)**: 178 g (1,0 mol) Anthracen, 120 g (4,0 mol) Paraformaldehyd, 310 ml 48-proz. Bromwasserstoffsäure, 230 ml 89-proz. Phosphorsäure und 400 ml Eisessig wurden unter starkem Einleiten von Bromwasserstoff-Gas 3–6 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung stark erwärmte. Zugabe von 5 l Wasser und Abfiltrieren ergaben einen gelben Rückstand, der zur Reinigung mit 2 l Aceton zum Sieden erhitzt wurde.

Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Aceton erhielt man 260 g (71%) 9,10-Bis(brommethyl)anthracen (**17**) als gelbes Pulver. Umkristallisieren aus Nitrobenzol ergab gelbe Nadeln, die sich oberhalb von 300 °C ohne Schmelzen zersetzten (Lit. [20] Zers. >300 °C). Aus **17** erhielt man über die Thioharnstoff-Methode [21] und nach Umkristallisieren aus Aceton mit 50% Ausbeute **16** als gelbe Nadeln vom Schmp. 233–235 °C (unter Zersetzung); Lit. [21] 217–218 °C. – IR (KBr): 2520 cm<sup>-1</sup> (SH). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): AA'BB'-System mit δ<sub>A</sub> = 8,29 (4H) und δ<sub>B</sub> = 7,58 (4H); δ = 4,71 (d, J = 7,0 Hz; 4H), 1,98 (t, J = 7,0 Hz; 2H).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (270,4)

Ber. C 71,07 H 5,22 S 23,72,

Gef. C 70,99 H 5,36 S 23,47.

**2,15-Dithia[3](1,4)anthraceno[3](2,6)pyridinophan (9)**: Eine Mischung von 6,624 g (25 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)pyridin (**19**) [22] und 6,760 g (25 mmol) **13** in 1,5 l Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur [23] während 48 h zu einer unter Stickstoff siedenden Lösung von 11,2 g (200 mmol) Kaliumhydroxid in 2 l 90-proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand 3 h mit heißem Chloroform extrahiert und der Extrakt über Silicagel mit Toluol/Chloroform 5:1 bis 3:1 chromatographiert. Umkristallisieren aus Toluol ergab 4,85 g (52%) ockerfarbene Kristalle vom Schmp. 221–222 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): AA'BB'-System mit δ<sub>A</sub> = 7,90 (2H) und δ<sub>B</sub> = 7,41 (2H); AB<sub>2</sub>-System mit δ<sub>A</sub> = 6,03 (1H), δ<sub>B</sub> = 6,39 (2H) und J<sub>AB</sub> = 7,5 Hz; δ = 8,38 (s; 2H), 7,27 (s; 2H); AB-System mit δ<sub>A</sub> = 4,40, δ<sub>B</sub> = 4,25 und J<sub>AB</sub> = 12,8 Hz (4H); AB-System mit δ<sub>A</sub> = 3,62, δ<sub>B</sub> = 3,48 und J<sub>AB</sub> = 15,2 Hz (4H). – MS (70 eV): m/e = 373 (42%, M<sup>+</sup>), 340 (11), 267 (7), 266 (5), 265 (6), 235 (100), 234 (86), 221 (13), 204 (34), 203 (25), 202 (43), 189 (17), 186,5 (7, M<sup>2+</sup>), 139 (74), 106 (22), 105 (11), 91 (20).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> (373,5)

Ber. C 73,95 H 5,13 N 3,75 S 17,17,

Gef. C 74,07 H 5,31 N 3,61 S 17,01.

**2,15-Dithia[3](1,4)anthraceno[3](2,6)pyridinophan-N,S,S',S'-pentoxid (10)**: 747 mg (2 mmol) **9** in 50 ml Chloroform wurden mit 2,0 g (10 mmol) 85-proz. m-Chlorperbenzoesäure 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrmals mit Soda-Lösung, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet: 824 mg (91% Ausb.) gelbes Pulver, kein Schmelzen bis 330 °C. – MS (70 eV): m/e = 453 (8%, M<sup>+</sup>), 437 (M<sup>+</sup>–O), 309

(100, M<sup>+</sup>–2SO<sub>2</sub>, –O), 308 (92), 204 (54), 203 (46), 202 (58), 105 (19). – IR (KBr): 1310 und 1110 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>), 1275, 1250 cm<sup>-1</sup> (N<sup>+</sup>–O<sup>-</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (453,5)

Ber. C 60,91 H 4,22 N 3,09 S 14,14,

Gef. C 61,23 H 4,33 S 14,18.

**[2](1,4)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan (7)**: In der beschriebenen Pyrolyse-Apparatur mit zwei Heizzonen [5] wurden 600 mg (1,32 mmol) **10** pyrolysiert (Pyrolysezone 500 °C, Verdampfungszone von 300 auf 400 °C innerhalb von 45 min aufsteigend, 0,3 Torr bei einem schwachen Argon-Strom durch eine Kapillare). Chromatographie des Pyrolysates über ca. 80 g Silicagel mit Toluol und Toluol/Chloroform-Gemischen (5:1 bis 3:1) und Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140 °C) ergaben 113 mg (28%) schwachgelbe Blättchen vom Schmp. 225–227 °C. – MS (70 eV): m/e = 309 (100%, M<sup>+</sup>), 308 (68), 294 (18), 256 (12), 202 (44), 156 (20), 154,5 (30, M<sup>2+</sup>), 154 (16), 128 (32), 106 (38).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N (309,4)

Ber. C 89,28 H 6,19 N 4,53,

Gef. C 88,99 H 6,17 N 4,46.

**1,14-Bis(methylthio)[2](1,4)anthraceno[2](2,6)pyridinophan (20)**: Zu 1,90 ml (9 mmol) Hexamethyldisilazan in 10 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei –78 °C unter Argon 5,03 ml n-Butyllithium in n-Hexan (1,79 M; 9 mmol). Nach dem Erwärmen wurde diese *in situ* hergestellte Lösung von Lithiumbis(trimethylsilyl)amid bei 0 °C zu einer Lösung von 1,120 g (3 mmol) **9** in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 3 h bei 0 °C und weiteren 12 h Rühren bei Raumtemp. gab man 0,57 ml (9 mmol) Methyljodid zu. Aufarbeitung durch Hydrolyse, Extraktion mit Dichlormethan und Chromatographie des Extraktes über Silicagel mit Cyclohexan/Dichlormethan 5:1 bis 3:1 ergaben 490 mg (41%) hellgelbes Pulver, das sich ab 165 °C zersetzt. – MS (eV): m/e = 401 (100%, M<sup>+</sup>), 355 (18), 354 (68), 353 (46), 339 (27), 338 (89), 307 (20), 306 (62), 197 (22), 182 (55), 164 (27).

**1,14-Bis(methylthio)[2](1,4)anthraceno[2](2,6)pyridinophan-S,S'-dioxid (21)**: 490 mg (1,22 mmol) **20** in 50 ml Dichlormethan wurden bei –20 °C unter Argon mit 468 mg (2,28 mmol) 85-proz. m-Chlorperbenzoesäure gerührt. Nach 20 min verdünnte man mit 200 ml Dichlormethan und extrahierte die organische Phase mehrmals mit Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Abdestillieren des Dichlormethans erhielt man 455 mg (86%) gelbes Pulver, das bis 250 °C nicht schmolz. – IR (KBr): 1040 cm<sup>-1</sup> (SO). – MS (70 eV): m/e = 433

(11%, M<sup>+</sup>), 369 (7), 354 (8), 338 (4), 322 (3), 306 (76), 305 (100), 304 (92), 152 (19).

[2](1,4)Anthraceno[2](2,6)pyridinophan-1,13-dien (**5**): 455 mg (1,05 mmol) **21** wurden in der Apparatur zur Gasphasen-Pyrolyse [5] bei 350 °C und 0,05 Torr pyrolysiert (Verdampfungstemp. von 250 auf 320 °C in 30 min ansteigend). Aus dem Pyrolysat, das sich als gelbes Öl an einem Kühlfinger abschied, erhielt man durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit Dichlormethan und Umkristallisieren aus Ethanol 45 mg (14%) gelbe Blättchen vom Schmp. 172 °C. – MS (70 eV): *m/e* = 305 (100%, M<sup>+</sup>), 304 (89), 302 (13), 152 (18), 151 (16).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>N

Ber. 305,1204,  
Gef. 305,1206 (MS).

2,15-Dithia[3](9,10)anthraceno[3](2,6)pyridinophan (**11**): Eine Mischung von 6,624 g (25 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)pyridin (**19**) [22] und 6,760 g (25 mmol) **16** in 1 l Dioxan wurde in einer Verdünnungsapparatur [23] während 48 h zu einer unter Stickstoff siedenden Lösung von 11,2 g (200 mmol) Kaliumhydroxid in 90-proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisation mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Extraktion des Rückstandes mit heißem Chloroform und Chromatographie über Silicagel mit Toluol/Chloroform 3:1 bis 1:1 ergaben

0,5–0,9 g Anthrachinon (aus Toluol gelbe Nadeln vom Schmp. 283–285 °C, identifiziert durch <sup>1</sup>H-NMR und MS) [24] und 1,9 bis 2,65 g (20 bis 28% Ausb.) gelbe Kristalle vom Schmp. 259–262 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): AA'BB'-System mit δ<sub>A</sub> = 8,28 (4H) und δ<sub>B</sub> = 7,47 (4H); δ = 6,58 (m; 3H), 4,91 (s; 4H), 3,28 (s; 4H). – MS (70 eV): *m/e* = 373 (61%, M<sup>+</sup>), 235 (44), 234 (41), 210 (29), 204 (17), 203 (16), 202 (26), 139 (100), 106 (11), 105 (17), 92 (69), 91 (84).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> (373,5)

Ber. C 73,95 H 5,13 N 3,75 S 17,17,  
Gef. C 73,67 H 5,23 N 3,56 S 16,92.

2,15-Dithia[3](9,10)anthraceno[3](2,6)pyridinophan-N,S,S',S'-pentoxid (**12**): 1,20 g (3,21 mmol) **11** in 50 ml Chloroform wurden mit 3,20 g (16,1 mmol) 85-proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Abdestillieren des Lösungsmittels, mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit Soda-Lösung und Wasser ergaben nach dem Trocknen 1,142 g (78%) gelbes Pulver (bis 330 °C kein Schmelzen, ab 300 °C Dunkelfärbung). – IR (KBr): 1315 und 1110 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>), 1275 und 1250 cm<sup>-1</sup> (N<sup>+</sup>–O<sup>-</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (453,5)

Ber. C 60,91 H 4,22 N 3,09 S 14,14,  
Gef. C 61,03 H 4,21 N 3,02 S 14,34.

- [1] 31. Mitteil.: M. W. Haenel, B. Lintner, R. Benn, A. Ruffińska und G. Schroth, Chem. Ber. **118**, 4922 (1985).
- [2] a) M. W. Haenel, B. Lintner, R. Benn, A. Ruffińska, G. Schroth, C. Krüger, S. Hirsch, H. Irngartinger und D. Schweitzer, Chem. Ber. **118**, 4884 (1985);  
b) B. Lintner, D. Schweitzer, R. Benn, A. Ruffińska und M. W. Haenel, Chem. Ber. **118**, 4907 (1985);  
c) vgl. a. M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. **1978**, 4007.
- [3] Vgl. z. B.: A. Weller, Pure Appl. Chem. **16**, 115 (1968); B. Stevens, Adv. Photochem. **8**, 161 (1971); F. D. Lewis, Acc. Chem. Res. **12**, 152 (1979); A. Weller, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **130**, 129 (1982); R. S. Davidson, Adv. Phys. Org. Chem. **19**, 1 (1983).
- [4] Vgl. aber hierzu Lit. [2ab] sowie V. Boekelheide, K. Galuszko und K. S. Szeto, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1578 (1974).
- [5] H. A. Staab und M. W. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); M. W. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585.
- [6] E. J. Corey und E. Block, J. Org. Chem. **34**, 1233 (1969); J. Bruhin und W. Jenny, Tetrahedron Lett. **1973**, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 406.
- [7] I. D. Reingold, W. Schmidt und V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2121 (1979); M. W. Haenel und A. Flatow, Chem. Ber. **112**, 249 (1979).
- [8] Versuche mit Dr. N. E. Blank, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [9] Kleine Mengen eines Isomeren von **20** könnten bei Aufarbeitung und Reinigung des sehr empfindlichen Bis(methylthio)[2.2]phanen verlorengegangen sein.
- [10] Vgl. hierzu die analoge Diskussion zur π-π-Wechselwirkung in [2.2]Phanen: J. P. Colpa, K. H. Hausser und D. Schweitzer, Chem. Phys. **29**, 187 (1978).
- [11] K. H. Hausser und H. C. Wolf, Adv. Magn. Res. **8**, 85 (1976); vgl. auch D. Schweitzer und M. W. Haenel, Chem. Ber. **118**, 163 (1985); und dort zitierte Arbeiten.
- [12] E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1, Grundlagen und Handhabung, 2. Aufl., S. 267, Verlag Chemie, Weinheim – New York 1978.
- [13] A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 (1960); für experimentell bestimmte Spinpopulationen von Naphthalin und Anthracen vgl. J. R. Bolton und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **40**, 3307 (1964); L. C. Snyder und T. Amos, J. Chem. Phys. **42**, 3670 (1965); F. Gerson, B. Weidmann und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **47**, 1951 (1964).
- [14] Dr. R. Benn, Dr. A. Ruffińska und G. Schroth, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr; Dr. G. Schilling (<sup>1</sup>H-NMR bei 90 MHz), Universität Heidelberg.

- [15] Dr. K. Seevogel, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [16] Dr. D. Henneberg, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr; Dr. D. Krauß, Universität Heidelberg.
- [17] J. Zulich, D. Schweitzer und A. H. Maki, *Photobiol.* **18**, 161 (1973).
- [18] K.-D. Gundermann und K.-D. Röker, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 140.
- [19] E. B. Barnett und J. A. Low, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 49 (1931).
- [20] J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3741; E. B. Barnett und M. A. Matthews, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1429 (1926).
- [21] M. W. Miller, R. W. Amidon und P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2845 (1955).
- [22] W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie und D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3594.
- [23] F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346.
- [24] Anthrachinon entsteht offensichtlich durch Oxidation von **11** mit Sauerstoff; vgl. hierzu J. Chung und S. M. Rosenfeld, *J. Org. Chem.* **48**, 387 (1983).