

Heinz A. Staab und Fritz Graf

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XV<sup>1,2)</sup>

## Benzo[12]annulene:

### 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 3. Dezember 1969)

5,6-Didehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**6**) wurde ausgehend von 2,2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen durch doppelte *Wittig*-Reaktion mit Phthaldialdehyd erhalten. Bromierung von **6** und HBr-Eliminierung ergab 5,6,11,12,17,18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**1**). UV-, IR-, Raman- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** sowie das ESR-Spektrum des **1**-Radikalanions werden unter dem Gesichtspunkt der starren ebenen Tribenzo[12]annulen-Struktur von **1** und der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen diskutiert. Über Isomerisierungs- und Komplexbildungsversuche mit **1** wird berichtet.

#### Conjugation in Macrocyclic Systems, XV<sup>1,2)</sup>

#### Benzo[12]annulenes: 5,6,11,12,17,18-Hexadehydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecene

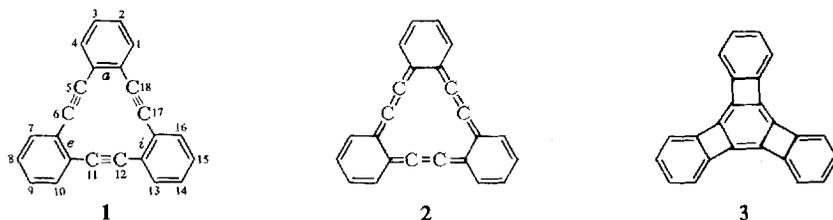
5,6-Didehydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecene (**6**) was obtained by a double *Wittig* reaction with phthaldialdehyde starting from 2,2'-bis-(bromomethyl)diphenylacetylene. Bromination of **6** and HBr elimination yielded 5,6,11,12,17,18-hexadehydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecene (**1**). U.v., i.r., Raman and <sup>1</sup>H n.m.r. spectra of **1** and the e.s.r. spectrum of **1**-radicalanion are discussed with regard to the rigid planar benzo[12]annulene structure of **1** and to the intramolecular interactions between the triple bonds. Experiments on isomerisation and complex formation of **1** are reported.

Bei ebenen makrocyclischen  $\pi$ -Elektronensystemen, die einerseits mit benzoiden Untereinheiten, andererseits als annulenartige  $[4n+2]$ -Systeme formuliert werden können, ließ sich aus den spektroskopischen Eigenschaften auf eine nur sehr geringe Wechselwirkung zwischen den benzoiden Untereinheiten schließen<sup>3)</sup>. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften des 5,6,11,12,17,18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecens (**1**), eines ebenen und spannungsfreien Benzodehydro[12]annulens. Neben der auch hier gegebenen formalen Möglichkeit (**2**) einer makrocyclischen

<sup>1)</sup> XIV. Mittel.: *H. Meyer* und *H. A. Staab*, *Liebigs Ann. Chem.* **724**, 30 (1969).

<sup>2)</sup> Zugleich „Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, IV“; III. Mittel.: *H. A. Staab*, *H. Mack* und *E. Wehinger*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 1465; vgl. a. *H. A. Staab* und *E. Wehinger*, *Angew. Chem.* **80**, 240 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 225 (1968); *H. A. Staab*, *A. Nissen* und *J. Ipaktschi*, *Angew. Chem.* **80**, 241 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 226 (1968).

<sup>3)</sup> *H. A. Staab*, *H. Bräunling* und *K. Schneider*, *Chem. Ber.* **101**, 879 (1968).



Konjugation — hier vom  $[4n]$ -Typ — interessierte uns **1** vor allem wegen der auf Grund der hohen Symmetrie und der planaren Struktur zu erwartenden besonderen spektroskopischen Eigenschaften. Dabei stellte sich im Rahmen unserer Untersuchungen über intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen<sup>2)</sup> die Frage, ob sich bei **1** aus UV-, IR- und Raman-Spektren sowie aus der Röntgenstrukturanalyse Anhaltspunkte für eine Überlappung der in der Ringebene gelegenen  $\pi$ -Orbitale der Dreifachbindungen ergäben. Am Ende der Skala zunehmender Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen würde das valenzisomere **3** stehen, dessen Destabilisierung gegenüber **1** jedoch unter Verwendung der üblichen Bindungsenergien und der experimentell bestimmten Ringspannung des Biphenylens<sup>4)</sup> zu etwa 50 bis 60 kcal/Mol abgeschätzt werden kann.

Formal würde der Übergang **1**  $\rightarrow$  **3** der cyclisierenden Trimerisierung von Acetylenen zu aromatischen Verbindungen — z. B. Diphenylacetylen  $\rightarrow$  Hexaphenylbenzol<sup>5)</sup> — entsprechen, die durch Übergangsmetall-Verbindungen katalysiert wird. Trotz der durch die Arbeiten von *Reppe* und Mitarbb.<sup>6)</sup> angeregten intensiven Bearbeitung dieses Gebietes konnte der Mechanismus der Acetylen-Cyclisierung, vor allem wegen der Instabilität der Komplex-Zwischenstufen, bis heute nicht eindeutig aufgeklärt werden<sup>7)</sup>.

Als eine von mehreren Möglichkeiten wurde angenommen, daß eine synchrone Cyclisierung der drei Acetylen-Molekeln aus einer Zwischenstufe erfolgt, in der die drei Dreifachbindungen unter dem koordinierenden Einfluß des Metalls angenähert in einer Ebene angeordnet sind<sup>8)</sup>. Da in **1** eine solche Anordnung der Dreifachbindungen vorliegt, andererseits aber eine Cyclisierung wegen der Ringspannung des Reaktionsproduktes **3** kaum möglich sein sollte, war hier eine Isolierung von Übergangsmetall-Komplexen denkbar, deren Strukturklärung für den Mechanismus der cyclisierenden Trimerisierung von Acetylenen aufschlußreich sein konnte.

Über eine zu **1** analoge Verbindung, bei der jedoch zwischen die aromatischen Ringe nicht jeweils eine, sondern zwei Dreifachbindungen eingeschoben sein sollten, war vor einigen Jahren berichtet worden<sup>9)</sup>. Die ursprünglich angenommene Struktur hat sich jedoch später als unrichtig erwiesen: die oxydative Kupplung des *o*-Diäthynylbenzols führte überraschender-

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu *R. C. Cass, H. D. Springall und P. G. Quincey*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 1188.

<sup>5)</sup> *A. T. Blomquist und P. M. Maitlis*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2389 (1962).

<sup>6)</sup> Neuere Übersicht: *W. Reppe, N. v. Kutepow und A. Magin*, *Angew. Chem.* **81**, 717 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 727 (1969).

<sup>7)</sup> *G. M. Whitesides und W. J. Ehmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3800 (1969); dort weitere Literaturhinweise.

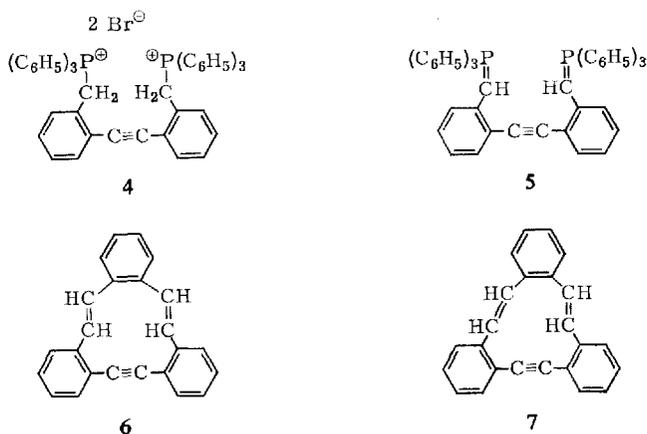
<sup>8)</sup> Vgl. z. B. *G. N. Schrauzer und S. Eichler*, *Chem. Ber.* **95**, 550 (1962); *G. N. Schrauzer, P. Glockner und S. Eichler*, *Angew. Chem.* **76**, 28 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 185 (1964).

<sup>9)</sup> *G. Eglinton und A. R. Galbraith*, *Proc. chem. Soc. [London]* **1957**, 350.

weise zu einem durch beträchtliche Winkeldeformationen ausgezeichneten Dimeren, während das 1-analoge Trimere nicht erhalten wurde, obwohl es ebenso wie **1** praktisch spannungsfrei sein sollte<sup>10)</sup>.

### Synthese von 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**1**)<sup>11)</sup>

Di-*o*-tolyl-acetylen (aus *o*-Jod-toluol und *o*-Tolylacetylen-kupfer in wasserfreiem Pyridin, 89% Ausb.) ergab mit *N*-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff 2.2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen (47% Ausb.), das mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid quantitativ zum Bis-(triphenylphosphonium)-Salz **4** umgesetzt wurde. Der Cyclisierungsversuch durch doppelte *Wittig*-Reaktion mit Phthaldialdehyd zum 5.6-Didehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**6**) gelang unter den für ähnliche Cyclisierungen angegebenen<sup>12)</sup> Bedingungen nur in 5proz. Ausbeute. Die überwiegende Bildung offenkettiger Reaktionsprodukte konnte erst vermieden werden, als **4** in Tetrahydrofuran mit Phenyllithium quantitativ in das schwerlösliche und sich kristallin abscheidende Di-ylid **5** übergeführt wurde. Bei der anschließenden Umsetzung mit Phthaldialdehyd ist die Sättigungskonzentration von **5** unter den angegebenen Reaktionsbedingungen offenbar für die Cyclisierung angenähert optimal, so daß das Cyclisierungsprodukt trotz ungünstiger sterischer Verhältnisse in der überraschend hohen Ausbeute von mehr als 50% erhalten wurde. Säulenchromatographie und fraktionierte Kristallisation führten zur Isolierung zweier isomerer 5.6-Didehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecene **6** (Schmp. 203–204.5°, 43%) und **7** (Schmp. 123 bis 124.5°, 8%).



Beide Isomeren werden mit Pd/Tierkohle in Benzol bei Raumtemperatur unter Aufnahme von 4 Mol  $\text{H}_2$  fast quantitativ zu einem Produkt vom Schmp. 189–191° hydriert, das mit dem nach Müller und Röscheisen<sup>13)</sup> dargestellten 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen identisch war.

<sup>10)</sup> O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith und R. A. Raphael, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3614.

<sup>11)</sup> Vorläuf. Mittell.: H. A. Staab und F. Graf, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 751; dort ist **1** nach den alten Nomenklaturregeln als „1:2;5:6;9:10-Tribenzocyclododeka-1.5.9-trien-3.7.11-triin“ bezeichnet.

<sup>12)</sup> G. E. Griffin, K. R. Martin und B. E. Douglas, J. org. Chemistry **27**, 1627 (1962).

<sup>13)</sup> E. Müller und G. Röscheisen, Chem. Ber. **90**, 543 (1957).

Die Zuordnung der *trans.trans*-Struktur zu **6** und der *cis.trans*-Struktur zu **7** beruht im wesentlichen auf den IR-Spektren: bei **6** ist die intensivste Absorption des Spektrums eine Bande bei 968/cm, die den *trans*-CH-CH-Gruppen zuzuordnen ist; im sonst sehr ähnlichen Spektrum von **7** ist die Bande bei 968/cm in der Intensität reduziert, und es tritt bei 729/cm eine weitere Bande auf, die der *cis*-CH=CH-Gruppe zugeordnet wird. Über die Strukturzuordnung von **6** und **7** geben die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren keinen Aufschluß, da die Signale der nicht-benzoiden Doppelbindungen in den Bereich der komplexen Aromaten-Multipletts fallen. Eine auffällige Differenz in den UV-Spektren (**6**:  $\lambda_{\max}$  282 nm,  $\epsilon$  86500; **7**:  $\lambda_{\max}$  237.5 und 273 nm,  $\epsilon$  36500 bzw. 27900; in Tetrahydrofuran) führen wir auf die stärkere Abweichung von der ebenen Anordnung zurück, die bei **7** durch die *cis*-Anordnung der einen nicht-benzoiden Doppelbindung erzwungen wird.

Bei abgewandelten Versuchsbedingungen (s. Versuchsteil) wurde ein weiterer Kohlenwasserstoff C<sub>24</sub>H<sub>16</sub> (Schmp. 240°) erhalten, der mit **6** oder **7** nicht identisch ist. Es handelt sich um ein Bis-indenonaphthalin, das auch bei der partiellen Hydrierung von **1** entsteht. Über Strukturaufklärung und Bildungsweise dieser Verbindung berichten wir an anderer Stelle<sup>14</sup>. Außerdem wurde eine Verbindung des doppelten Molekulargewichts (Schmp. 303–305°) isoliert, die auf Grund der Spektren als ein aus 2 Moll. **5** und 2 Moll. Phthaldialdehyd durch vierfache Wittig-Reaktion gebildetes makrocyclisches System angesehen wird.

Bei der Bromierung von **6** mit 2 Mol Brom in siedendem Tetrahydrofuran wurde ein Tetrabromid (Schmp. 284.5–286° u. Zers.; 77%) erhalten. Unter Berücksichtigung der relativen Bromierungsgeschwindigkeiten von Diphenylacetylen und *trans*-Stilben (1 : 250<sup>15</sup>) und der weiteren Umsetzung zu **1** durch HBr-Eliminierung nehmen wir die Struktur eines 5.6.11.12-Tetrabrom-17.18-didehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecens (**8**) an.

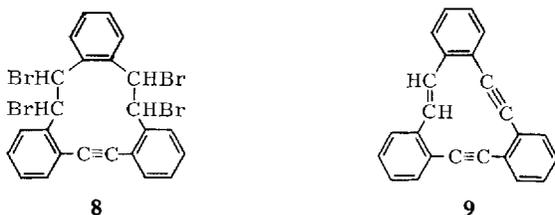
Aus **8** entstand mit Kalium-tert.-butanolat in siedendem Tetrahydrofuran ein weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch chromatographische Methoden befriedigend trennbares Gemisch, das nach der massenspektrometrischen Analyse zwei Substanzen der Molekulargewichte 300 und 302 (M<sup>+</sup>) im Mengenverhältnis 1 : 3 enthielt. Neben **1** war also überwiegend eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung entstanden, der auf Grund der für das Gemisch beobachteten IR-Bande bei 970/cm die Struktur eines 5.6.11.12-Tetradehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecens (**9**) mit *trans*-Doppelbindung zugeschrieben wird.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Substanzgemischs **1** + **9** tritt bei wesentlich *niedrigerer* Feldstärke ( $\tau \sim 1.4$ ) als das Aromaten-Multiplett ein scharfes Singulett auf, das auf Grund des Intensitätsverhältnisses (1 : 7.8) bei Berücksichtigung des 1/9-Mischungsverhältnisses der nicht-benzoiden *trans*-Doppelbindung in **9** zugeordnet werden mußte. Dieser Befund, der im Zusammenhang mit dem Anisotropie-Einfluß von Dreifachbindungen und der Annahme paramagnetischer Ringströme bei Dehydro[4n]annulenen interessierte, wird an anderer Stelle diskutiert, nachdem **9** inzwischen unabhängig synthetisiert und in seiner Struktur bestätigt wurde<sup>16</sup>.

<sup>14</sup>) H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, Chem. Ber., in Vorbereitung.

<sup>15</sup>) Vgl. P. W. Robertson, W. E. Dasent, R. M. Milburn und W. H. Oliver, J. chem. Soc. [London] 1950, 1628.

<sup>16</sup>) H. A. Staab und R. Bader, Chem. Ber. **103**, 1157 (1970).

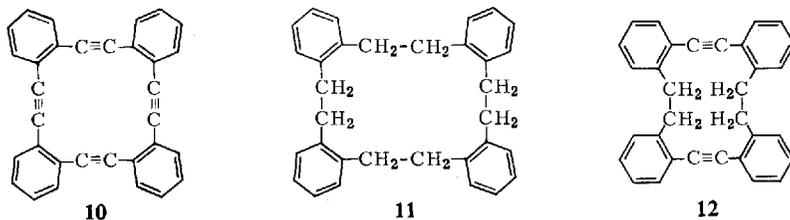


Das Ergebnis der Eliminierungsversuche zeigt, daß bei **8** unter den angewandten Reaktionsbedingungen neben der Dehydrobromierung bevorzugt eine Debromierung abläuft<sup>17)</sup>. Mit Kaliumhydroxid in Triäthylenglykol bei 170° war im Reaktionsprodukt massenspektrometrisch überhaupt kein **1** nachzuweisen, sondern man erhielt **9** neben **6**.

Zur Gewinnung von **1** aus dem **9/1**-Gemisch wurde erneut bromiert und mit Kaliumtert.-butanolat in siedendem Tetrahydrofuran eliminiert. Mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens lieferte **1** in stabilen gelben Kristallblättchen vom Schmp. 214.5 bis 217° (1 : 1-Pikrat: rote Nadeln vom Schmp. 210–213° u. Zers.). Die katalytische Hydrierung mit Palladium/Tierkohle ergab unter Aufnahme von 6 Mol H<sub>2</sub> das auch aus **6** und **7** erhaltene 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[*a.e.i.*]cyclododecen. Über die partielle Hydrierung von **1** mit Lindlar-Katalysator wird im Zusammenhang mit der Darstellung von Tribenzo[12]annulenen gesondert berichtet<sup>14)</sup>.

Kurz nach der Veröffentlichung unserer Synthese von **1**<sup>11)</sup> haben *Campbell, Eglinton, Henderson* und *Raphael*<sup>18)</sup> über eine unabhängige 1-Synthese berichtet, bei der *o*-Jod-phenylacetylen nach der Methode von *Stephens* und *Castro*<sup>19)</sup> gekuppelt wurde.

Dabei entsteht auch das nicht-ebene Tetramere **10** (farbl. Kristalle, Zers.-P. 260°), das wir mit Palladium/Tierkohle zu 5.6.11.12.17.18.23.24-Octahydro-tetrabenzo[*a.e.i.n.*]cyclohexadecen (**11**) hydrierten<sup>20)</sup>. Dieses war zuvor schon auf folgendem Wege erhalten worden: 2,2'-Bisbrommethyl-diphenylacetylen (s. oben) ergab mit Magnesium in Tetrahydrofuran oder mit Phenyllithium in Äther das cyclische Diin **12** (Schmp. 213.5–214.5°), das unter den gleichen Bedingungen wie **10** katalytisch zu **11** hydriert wurde.



Ausgehend von 2,2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen wurden über die Dilithium-Verbindung mit Benzophenon 2,2'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-diphenylmethyl]-diphenylacetylen (73%) und daraus mit Thionylchlorid 2,2'-Bis-[ $\alpha$ -chlor-diphenylmethyl]-diphenylacetylen (77%) dargestellt. Die präparativen Angaben wurden in den Versuchsteil aufgenommen, obwohl im Rahmen der in dieser Arbeit behandelten Problemstellung auf diese Verbindungen und auf

<sup>17)</sup> Beispiele hierfür bei ähnlichen Verbindungen sind in der Literatur bekannt: vgl. z. B. *R. L. Letsinger* und *J. R. Nazy*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3013 (1959); *O. M. Behr*, *G. Eglinton*, *A. R. Galbraith* und *R. A. Raphael*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 3614.

<sup>18)</sup> *J. D. Campbell*, *G. Eglinton*, *W. Henderson* und *R. A. Raphael*, *Chem. Commun.* **1966**, 87.

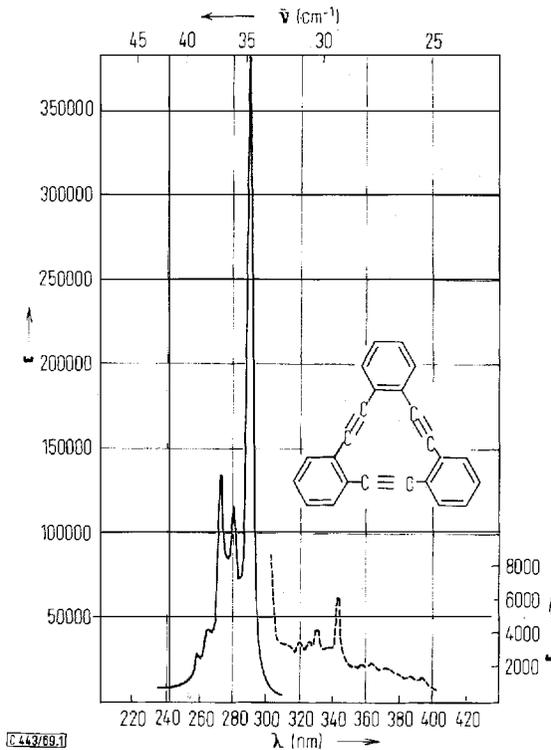
<sup>19)</sup> *R. D. Stephens* und *C. E. Castro*, *J. org. Chemistry* **28**, 3313 (1963).

<sup>20)</sup> Diese Versuche wurden von Dr. *K. Doerner* in unserem Institut ausgeführt.

negativ verlaufene Versuche, aus den beiden 2,2'-Bis-chlormethyl-diphenylacetylenen cyclische Verbindungen mit zwei parallel angeordneten Dreifachbindungen zu erhalten, nicht eingegangen werden soll.

### Spektroskopische Eigenschaften und Struktur von 1

Das äußerst charakteristische *UV-Spektrum* von **1** (Abbild. 1) ist zwar in der Lage der Absorptionsbanden nicht sehr von dem des Diphenylacetylen ( $\lambda_{\max}$  278, 286 und 295 nm mit  $\epsilon$  24000, 22500 und 29000) verschieden; der Extinktionskoeffizient der intensivsten Absorption bei 290 nm ist jedoch um mehr als das Zehnfache auf 370000 bei einer Halbwertsbreite von nur 4--5 nm erhöht. Diese Bande wird dem 0→0-Übergang einer  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregung zugeordnet, auf den sich — wie allgemein bei ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystemen — die Hauptintensität der Elektronenanregung vereinigt. Nach der kurzwelligen Seite schließen sich Schwingungsteilbanden sehr viel geringerer Intensität an: die nächstintensivste Bande entspricht der Kombination mit der  $C\equiv C$ -Valenzschwingung ( $\sim 2200/cm$ ); eine zweite Serie von Schwingungsbanden mit  $\Delta\nu \sim 1050/cm$  ist überlagert. Die scharfe Schwingungsstruktur der  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregung, die hohe Extinktion und geringe Halbwertsbreite des 0→0-Übergangs sind mit der ebenen und völlig starren Struktur **1** in guter Übereinstimmung. Diesen

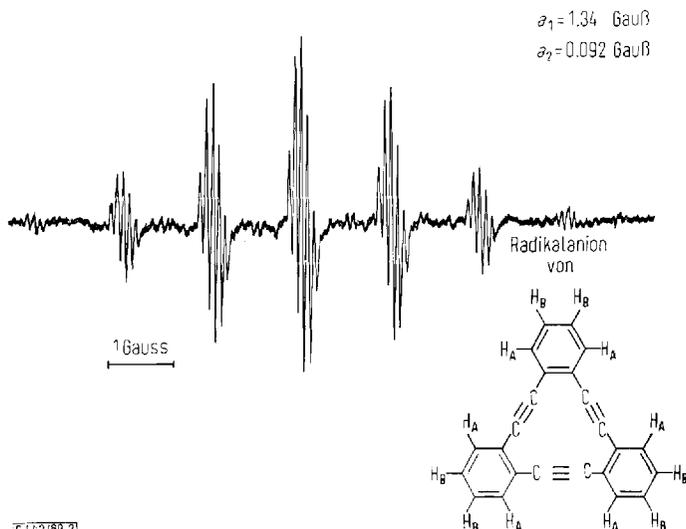


Abbild. 1. UV-Spektrum von **1** in Cyclohexan (für den gestrichelten Teil des Spektrums gilt der Extinktionsmaßstab rechts)

Strukturmerkmalen entspricht auch die intensive Fluoreszenz, die **1** bei Anregung mit UV-Licht zeigt. In ihrem Ursprung ungeklärt ist eine sehr viel schwächere, aber ebenfalls strukturierte Vorbande mit einem Maximum bei 342 nm ( $\epsilon$  6000), die sich bis über die Grenze des Sichtbaren hinzieht und für die gelbe Farbe von **1** verantwortlich ist.

Im IR-Spektrum von **1**, das infolge der hohen Symmetrie der Molekel sehr linienarm ist, fällt bei 2208/cm eine schwache Dreifachbindungsabsorption auf. Die intensivste Bande des Raman-Spektrums<sup>21)</sup> bei 2220/cm ist der totalsymmetrischen  $C\equiv C$ -Valenzschwingung zuzuordnen; daneben erscheint die erwähnte schwach IR-aktive Bande bei 2208/cm. Die nahezu völlige Übereinstimmung mit der  $C\equiv C$ -Absorption des Diphenylacetylens zeigt eindeutig, daß **1** eine Verbindung des Diarylacetylen-Typs ist und daß weder eine makrocyclische Konjugation von der Art **2** noch eine transannulare Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen Bedeutung haben. Gegen **2** spricht auch die ganz normale Lage der  $^1H$ -NMR-Signale im Bereich aromatischer Protonen: man findet ein AA'BB'-Spektrum zentriert um  $\tau$  2.75 (in  $CDCl_3$ ).

Mit Natrium in Diäthylenglykoldimethyläther bildet **1** ein rotvioletttes Radikalanion, dessen ESR-Spektrum in Abbild. 2 angegeben ist. Trotz der weitgehend ungestörten Diarylacetylen-Struktur von **1** finden wir für das Radikalanion eine gleichmäßige Verteilung der Spindichte des Radikalelektrons im gesamten makrocyclischen System. Entsprechend den zwei Gruppen von je sechs äquivalenten Protonen ( $H_A$  und  $H_B$ ) enthält das ESR-Spektrum 49 Linien in sieben Septetts mit  $a_1 = 1.34$  und  $a_2 = 0.092$  Gauß. Die große Differenz zwischen den beiden Kopplungskonstanten,



Abbild. 2. ESR-Spektrum des Radikalanions von **1** (erzeugt mit Natrium in Diäthylenglykoldimethyläther)

<sup>21)</sup> Wir danken Herrn Dozent Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, sehr herzlich für die Aufnahme eines Laser-Raman-Spektrums von **1**; das Spektrum ist abgebildet in: B. Schrader und M. Stockburger, Z. analyt. Chem. **216**, 117 (1966).

deren Zuordnung zu  $H_A$  und  $H_B$  experimentell noch nicht gesichert ist, stimmt mit HMO-Spindichte-Berechnungen nicht überein, wie an anderer Stelle bereits diskutiert wurde<sup>22</sup>). Daß aus der symmetrischen Spindichte-Verteilung bei den Radikalanionen makrocyclischer Verbindungen mit benzoiden Untereinheiten nicht auf das Vorherrschen einer annulenartigen Konjugation geschlossen werden darf, wurde früher schon gezeigt: Auch bei den Radikalanionen der Penta- und Hexa-*m*-phenylene<sup>23</sup>), für die eine durchlaufende cyclische Konjugation gar nicht formuliert werden kann, ergibt sich aus den ESR-Spektren eine gleichmäßige Spindichte-Verteilung auf alle Phenylen-Ringe<sup>24</sup>).

Die hervorragenden kristallographischen Eigenschaften von **1** und seine Stabilität gegenüber Röntgenstrahlen gestatteten die Durchführung einer sehr weitgehend verfeinerten Röntgenstruktur-Analyse<sup>25</sup>). Diese Analyse bestätigt das Vorliegen einer fast ebenen Struktur; sie ergibt für die Bindungen *a*, *e* und *i*, die nach **2** erhöhten Einfachbindungscharakter haben sollten, mit  $1.408 \pm 0.003 \text{ \AA}$  nur einen unwesentlich über die anderen aromatischen C...C-Bindungslängen (1.374 bis 1.394 Å) hinaus verlängerten Abstand, was mit der niedrigeren HMO- $\pi$ -Bindungsordnung dieser Bindung (0.542, gegenüber 0.669 bis 0.614 für die übrigen Bindungen)<sup>26</sup>) übereinstimmt. Die Bindungslängen in den  $C_{ar}-C \equiv C-C_{ar}$ -Brücken beweisen mit 1.434 Å für die Einfachbindungen und 1.191 Å für die Dreifachbindung eindeutig eine praktisch ungestörte Diarylacetylen-Struktur, die auch durch eine auf Grund der Strukturanalyse durchgeführte Berechnung der Bindungselektronendichten in **1** gestützt wird<sup>27</sup>).

### Isomerisierungs- und Komplexbildungsversuche mit **1**

Versuche zur thermischen Isomerisierung von **1** zu **3** verliefen erwartungsgemäß erfolglos: beispielsweise war nach 30 Min. langem Erhitzen der Schmelze von **1** unter Stickstoff auf 240° nach dem Abkühlen der Schmelzpunkt nur wenig verändert (210–213°); reines **1** ließ sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid in rund 95proz. Ausbeute zurückisolieren. Ebenso konnte nach mehrstündiger Bestrahlung von **1** in Cyclohexan unter Stickstoff mit Quecksilber-Hoch- und Niederdrucklampen keine Änderung des charakteristischen UV-Spektrums von **1** beobachtet werden; auch aus diesen Ansätzen ließ sich die Hauptmenge des Ausgangsproduktes unverändert zurückerhalten.

Komplexbildungsversuche wurden mit Carbonylen der 6., 7. und 8. Nebengruppe und mit zahlreichen anderen Übergangsmetall-Verbindungen, die die Trimerisierung von Acetylenen katalysieren, unternommen<sup>28</sup>). Zwar wurden in einigen Fällen (z. B. mit Bis-(benzotrifluorid)-palladium(II)-chlorid) Komplexe mit **1** erhalten, deren stöchiometrische Zusammensetzung jedoch nicht einem 1:1-Verhältnis entspricht und aus denen weder **1** noch irgendeine andere in ihrer Struktur aufgeklärte Verbindung freigesetzt werden konnten. Aus den bisherigen Versuchen kann vorläufig nur gefolgert werden, daß die Bildung von 1:1-Komplexen mit gleichwertiger Koordination des Übergangsmetalls zu den drei Dreifachbindungen bei **1**

<sup>22</sup>) H. Brunner, K. H. Hausser, M. Rawitscher und H. A. Staab, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2775.

<sup>23</sup>) H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. 100, 293, 889 (1967).

<sup>24</sup>) P. H. H. Fischer, K. H. Hausser und H. A. Staab, Z. Naturforsch. 19a, 816 (1964).

<sup>25</sup>) H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. 103, 1119 (1970), nachstehend.

<sup>26</sup>) G. Ege, unveröffentlicht.

<sup>27</sup>) H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London], im Druck.

<sup>28</sup>) Diese Versuche wurden teilweise von Dr. K. Doerner in unserem Institut durchgeführt.

offenbar nicht begünstigt ist. Bevor die Relevanz dieses Befundes für die mechanistische Deutung der cyclisierenden Trimerisierung der Acetylene beurteilt werden kann, sind weitere Versuche erforderlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen/Rhein, sehr für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

*Di-o-tolyl-acetylen*: Die Suspension von 78.0 g (0.44 Mol) *o-Tolylacetylen-kupfer* in 1000 ccm trockenem Pyridin wurde nach Zugabe von 95.8 g (0.44 Mol) *o-Jod-toluol* 10 Stdn. unter Stickstoff bei kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 3 l Wasser, filtrierte vom Kupfer(I)-jodid ab und extrahierte das Filtrat erschöpfend mit Äther. Die Ätherextrakte wurden durch Schütteln mit verd. Salzsäure vom Pyridin befreit, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Zweimalige Destillation ergab bei  $110^{\circ}/10^{-3}$  Torr 80 g (89%) einer farblosen Flüssigkeit, die kristallin erstarrte: Schmp.  $28-30^{\circ}$  (Lit. <sup>29)</sup>:  $28.7^{\circ}$ ).

*2,2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen*: 73.6 g (0.356 Mol) *Di-o-tolyl-acetylen* wurden in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 127 g (0.714 Mol) *N-Brom-succinimid* und 1 g Dibenzoylperoxid 3.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff/Methanol (1:1) 61.3 g (47%) einer Substanz mit Schmp.  $117-121^{\circ}$ ; nach mehrmaligem Umkristallisieren farblose Nadeln vom Schmp.  $127-128^{\circ}$ .

$C_{16}H_{12}Br_2$  (364.1) Ber. C 52.78 H 3.32 Br 43.90 Gef. C 52.74 H 3.31 Br 44.08

*2,2'-Bis-[-triphenylphosphoniomethyl]-diphenylacetylen-dibromid (4)*: 18.2 g (50.0 mMol) *2,2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen* und 26.4 g (100.5 mMol) *Triphenylphosphin* in 500 ccm Dimethylformamid erhitzte man  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß. Zusatz von 500 ccm Benzol vervollständigte anschließend die eingetretene Abscheidung von **4**: 44.0 g (99%), Schmp. 310 bis  $314^{\circ}$ . Mehrmaliges Umfällen aus heißem Äthanol durch Zusatz des doppelten Volumens heißen Benzols ergab **4** in farblosen Kristallen mit Schmp.  $316-318^{\circ}$  (Zers.).

$C_{52}H_{42}P_2Br_2$  (888.7) Ber. C 70.28 H 4.76 Br 17.98 P 6.97  
Gef. C 70.40 H 4.86 Br 17.91 P 7.00

*11.12(trans);17.18(trans)- und 11.12(trans);17.18(cis)-5.6-Didehydro-tribenzo[a.e.i]cyclo-dodecen (6 und 7)*: 17.8 g (20.0 mMol) **4**, suspendiert in 1000 ccm Tetrahydrofuran, wurden unter Stickstoff durch Zugabe von 52.3 ccm (40.2 mMol) 0.77*n* ätherischer *Phenyllithium*-Lösung in das in ziegelroten Kristallblättchen sich abscheidende Di-ylid **5** übergeführt. 2.68 g (20.0 mMol) *Phthaldialdehyd* in 80 ccm Tetrahydrofuran wurden während 2 Stdn. bei  $65^{\circ}$  eingetropft, wobei das abgeschiedene Ylid allmählich in Lösung ging. Nach mehrstdg. Stehenlassen dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahierte den Rückstand erschöpfend mit siedendem Benzin ( $90-100^{\circ}$ ). Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit und mit Benzin ( $60-70^{\circ}$ )/Methylenchlorid (3:1) als Lösungsmittel an Aluminiumoxid chromatographiert. Die erste Fraktion (0.5 g, 8.2%) ergab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton 0.3 g **7**, Schmp.  $123-124.5^{\circ}$ .

$C_{24}H_{16}$  (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30  
Gef. C 94.58 H 5.39 Mol.-Gew. 304 ( $M^+$ ) (massenspektrometr.)

<sup>29)</sup> J. Coops, G. J. Hoijtink, Th. J. E. Kramer und A. C. Faber, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 781 (1953).

Die zweite Fraktion (2.6 g, 42.8%) wurde zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert: 6 in blaßgelben Nadeln, Schmp. 203–204.5°.

$C_{24}H_{16}$  (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30  
Gef. C 94.45 H 5.57 Mol.-Gew. 304 ( $M^+$ ) (massenspektrometr.)

In einem größeren Ansatz<sup>30)</sup> wurde ausgehend von 102 g (120 mMol) 4 die Wittig-Reaktion wie oben ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton getrennt: In Aceton schwerlöslich waren 100 mg einer Substanz vom Schmp. 303 bis 305°, deren Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 608 ( $M^+$ ) ist. Als nächste Fraktion wurden vor 6 in 5proz. Ausb. blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 240° erhalten, die weder mit 6 noch mit 7 identisch waren<sup>14)</sup>.

$C_{24}H_{16}$  (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30  
Gef. C 94.54 H 5.33 Mol.-Gew. 304 ( $M^+$ ) (massenspektrometr.)

*Hydrierung von 6:* 121.6 mg (0.4 mMol) 6 in 60 ccm thiophenfreiem Benzol nahmen bei Raumtemp. in Gegenwart von Palladium(10%)/Tierkohle 39.0 ccm Wasserstoff (umgerechnet auf Normalbedingungen entspr. 1.6 mMol) auf. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol: 101 mg (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 189–191°, identisch mit einem nach l. c.<sup>13)</sup> dargestellten Präparat.

*Hydrierung von 7:* 0.61 g (2.0 mMol) 7 in 50 ccm thiophenfreiem Benzol ergaben nach Aufnahme von 195 ccm Wasserstoff (umgerechnet auf Normalbedingungen entspr. 8.0 mMol) und Umkristallisation wie oben 0.56 g (87%) farblose Nadeln, identisch mit dem aus 6 erhaltenen Produkt.

5.6.11.12-Tetrabrom-17.18-didehydro-tribenzo[*a.e.i.*]cyclododecen(8): Zu 2.27 g (7.47 mMol) 6 in 150 ccm siedendem Tetrachlorkohlenstoff tropfte man 2.51 g (15.7 mMol) Brom in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff langsam zu. Nach weiterem halbstdg. Kochen dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. auf 10 ccm ein, wobei ein farbloser Niederschlag (3.9 g) entstand. Lösen in 500 ccm siedendem Chloroform und Ausfällen mit 1.2 l heißem Methanol ergab 3.6 g (77%) mit Schmp. 281–284° (Zers.). Mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol führte zum Schmp. 284.5–286° (Zers.).

$C_{24}H_{16}Br_4$  (624.0) Ber. C 46.19 H 2.58 Br 51.22 Gef. C 46.29 H 2.56 Br 50.99

5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i.*]cyclododecen (1): 3.49 g (5.6 mMol) 8 und 3.95 g (35.2 mMol) Kalium-tert.-butanolat wurden in 270 ccm Tetrahydrofuran 18 Stdn. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren der erkalteten Lösung dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahierte den Rückstand erschöpfend mit siedendem Benzin (60–70°). Abdampfen des Lösungsmittels aus den vereinigten Extrakten ergab 1.66 g (98%) einer gelben Substanz vom Schmp. 196–199°, die nach massenspektrometrischer Analyse 1 und 9 im Verhältnis 1 : 3 enthielt. Dieses Gemisch wurde in 100 ccm siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit 0.97 g Brom in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Nach halbstdg. Kochen und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kochte man den Rückstand (2.61 g) mit 2 g Kalium-tert.-butanolat in 140 ccm Tetrahydrofuran erneut 18 Stdn. unter Rückfluß. Die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen 1.47 g eines 1/9-Gemisches, das nun schon überwiegend 1 enthielt, wurden nochmals mit 0.75 g Brom umgesetzt und anschließend wie oben mit 1.65 g Kalium-tert.-butanolat in 100 ccm Tetrahydrofuran behandelt. Erneute Bromierung mit 0.65 g Brom und Eliminierung mit 2 g Kalium-tert.-butanolat in 150 ccm Tetrahydrofuran ergab 1.15 g einer gelben Substanz, aus der man durch Chromatographie an Aluminiumoxid 0.95 g (56.5%) 1 in gelben Blättchen vom Schmp.

<sup>30)</sup> Ausgeführt von Dr. G. Maleck, Organisch-chemisches Institut der Univ. Heidelberg.

210–214° erhielt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) führte für **1** zu dem Schmp. 214.5–217°.

$C_{24}H_{12}$  (300.3) Ber. C 95.97 H 4.03

Gef. C 96.00 H 4.19 Mol.-Gew. 300 ( $M^+$ ) (massenspektrometr.)

**1-Pikrat**: 70 mg **1** in 60 ccm Benzol wurden mit 6 ccm gesättigter äthanolischer *Pikrinsäure*-Lösung versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen orangefarbenen Kristalle hatten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol den Schmp. 210 bis 213° (Zers.) und ergaben die folgende für einen 1:1-Komplex sprechende Analyse.

$C_{24}H_{13}[C_6H_2N_3O_7]$  (529.4) Ber. C 68.05 H 2.86 N 7.94 Gef. C 68.34 H 2.59 N 8.09

**Hydrierung von 1**: 102 mg (0.34 mMol) **1** in 60 ccm thiophenfreiem Benzol nahmen bei Raumtemp. in Gegenwart von Palladium (10%)/Tierkohle 44.9 ccm (umgerechnet auf Normalbedingungen entspr. 2.0 mMol) innerhalb 10 Min. auf. Zweimalige Umkristallisation des nach Abfiltrieren und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstands ergab 70 mg (68%) einer Substanz vom Schmp. 189° (aus Methanol), die mit unabhängig dargestelltem 5.6.11.12.17.18-Hexahydro-tribenzo[*a.e.i.*]cyclododecen (s. S. 1116) identisch waren.

**1 und 5.6.11.12.17.18.23.24-Octadehydro-tetrabenzo[*a.e.i.n.*]cyclohexadecen (10) aus *o*-Jodphenylacetylen-kupfer**: Durch 1.75l wasserfr. Pyridin wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr über Nacht bei 40° Stickstoff geleitet. Nach Zugabe von 60 g (0.1 Mol) *o*-Jodphenylacetylen-kupfer wurde unter Rühren 18 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach destillierte man das Pyridin größtenteils i. Vak. ab, versetzte mit 2l Wasser und filtrierte das ausgefallene Kupfer(I)-jodid ab. Kupfer(I)-jodid und Filtrat wurden mit Äther extrahiert und die Ätherextrakte eingedampft. Den Rückstand chromatographierte man aus Cyclohexan/Benzol (3:1) über Aluminiumoxid. Vor der Hauptfraktion **1** (5.0 g, 17%; Schmp. 214–215°) wurde **10** erhalten: nach Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan farblose Kristalle vom Zers.-P. ~260°; Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 400 ( $M^+$ ).

**Hydrierung von 10**: 130 mg (0.325 mMol) **10** wurden in thiophenfreiem Benzol mit Palladium/Aktivkohle hydriert. Übliche Aufarbeitung ergab 90 mg (67%) **11** in farblosen Kristallen vom Schmp. 202.5–204°, identisch mit dem aus **12** durch Hydrierung gewonnenen Produkt.

<sup>1</sup>H-NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\tau$  2.80 (Singulett, 8 arom. Protonen), 7.10 (Singulett, 8 Methylene protonen).

$C_{32}H_{32}$  (416.6) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.07 H 7.79 Mol.-Gew. 416 ( $M^+$ ) (massenspektrometr.)

**5.6.17.18-Tetrahydro-11.12.23.24-tetrahydro-tetrabenzo[*a.e.i.n.*]cyclohexadecen (12)**: Zu 0.47 g (19.3 g-Atom) *Magnesium* in 20 ccm Tetrahydrofuran wurde bei Erhitzen unter Rückfluß eine Lösung von 2.2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen in 180 ccm Tetrahydrofuran zutropft. Nach dreistdg. Kochen dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in Äther auf, extrahierte mit Ammoniumchloridlösung und entfernte den Äther i. Vak.; der Rückstand wurde mit Benzin (60–70°) an Aluminiumoxid chromatographiert: 0.2 g (5.1%) **12** vom Schmp. 210–212°; aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 214–215°.

$C_{32}H_{24}$  (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 93.99 H 6.06 Mol.-Gew. 408 ( $M^+$ ) (massenspektrometr.)

**12** wurde in ähnlicher Ausbeute (5.5%) auch erhalten, als man während 40 Min. eine Lösung von 3.64 g (10.0 mMol) 2.2'-Bis-brommethyl-diphenylacetylen in 50 ccm Tetrahydrofuran unter Rühren bei –60° zu einer ätherischen *Phenyllithium*-Lösung (10.0 mMol; 12.65 ccm einer 0.79*n* *Phenyllithium*-Lösung, verdünnt mit 150 ccm Äther) eintropfte. Nach 3 Stdn.

bei  $-60^{\circ}$  wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt, vom ausgefallenen Lithiumbromid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Säulenchromatographie wie oben ergab 0.1 g **12**, Schmp.  $213.5-214.5^{\circ}$ .

*Hydrierung von 12*: 107 mg (0.26 mMol) **12** in 60 ccm thiophenfreiem Benzol nahmen in Gegenwart von Palladium (10%)/Tierkohle innerhalb von 10 Min. *Wasserstoff* entspr. 23.5 ccm (1.05 mMol) unter Normalbedingungen auf. 92 mg (84%) **11** wurden als farblose Blättchen vom Schmp.  $200-202^{\circ}$  (aus Methanol) isoliert, die sich als identisch mit dem aus **10** erhaltenen Hydrierungsprodukt erwiesen.

*2,2'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-diphenylmethyl]-diphenylacetylen*: 14.65 g (40 mMol) *2,2'-Bis-brom-methyl-diphenylacetylen* in 250 ccm Äther wurden bei  $0^{\circ}$  durch Zugabe von 145 ccm (81.2 mMol) einer 0.56 *n* Lösung von *n-Butyllithium* in Petroläther in die Dilithium-Verbindung übergeführt. Bei  $-70^{\circ}$  tropfte man unter Rühren 14.56 g (80 mMol) *Benzophenon* in 100 ccm Äther hinzu, ließ dann auf Raumtemp. kommen und hydrolysierte mit verd. Salzsäure. Der Niederschlag (22.3 g) wurde aus Tetrahydrofuran umkristallisiert: 15.9 g (73%), Schmp.  $231.5-234.5^{\circ}$ . Mehrmaliges Umkristallisieren ergab das analysenreine Produkt mit Schmp.  $234-236^{\circ}$  (Zers.).

$C_{40}H_{30}O_2$  (542.6) Ber. C 88.53 H 5.57 Gef. C 88.35 H 5.52

*2,2'-Bis-[ $\alpha$ -chlor-diphenylmethyl]-diphenylacetylen*: 5.43 g (10 mMol) *2,2'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-diphenylmethyl]-diphenylacetylen* wurden in 50 ccm Benzol mit 10 ccm *Thionylchlorid* 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Versetzen der heißen Reaktionslösung mit 100 ccm Benzin ( $60-70^{\circ}$ ) fällte 4.5 g (77%) einer farblosen Substanz vom Schmp.  $225-227^{\circ}$  aus. Mehrmaliges Umfällen aus heißem Benzol mit Benzin ergab das Produkt mit Schmp.  $230-232^{\circ}$  (Zers.).

$C_{40}H_{28}Cl_2$  (579.6) Ber. C 82.90 H 4.87 Cl 12.23 Gef. C 83.12 H 5.06 Cl 11.93

[443/69]