

Heinz A. Staab und Rolf Bader

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XVIII¹⁾

Benzo[12]annulene:

**5.6.11.12-Tetradehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen,
11.12.15.16-Tetradehydro-dibenzo[*a.e*]cyclododecen und
5.6.11.12.15.16-Hexadehydro-dibenzo[*a.e*]cyclododecen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 3. Dezember 1969)



Über die Synthese der Titel-Verbindungen **2**, **6** und **5** wird berichtet. Bei **2** und **6** ist die Resonanz des inneren olefinischen Protons durch den Anisotropie-Effekt der beiden Dreifachbindungen bis $\tau -0.1$ bzw. $\tau -0.5$ verschoben. Die Relevanz dieses Befundes für die Annahme eines induzierten paramagnetischen Ringstroms in dem geometrisch analogen monocyclischen Dehydro[12]annulen **4** wird diskutiert.

Conjugation in Macrocyclic Systems, XVIII¹⁾

Benzo[12]annulenes: 5,6,11,12-Tetradehydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecene, 11,12,15,16-Tetradehydrodibenzo[*a,e*]cyclododecene and 5,6,11,12,15,16-Hexadehydrodibenzo[*a,e*]cyclododecene

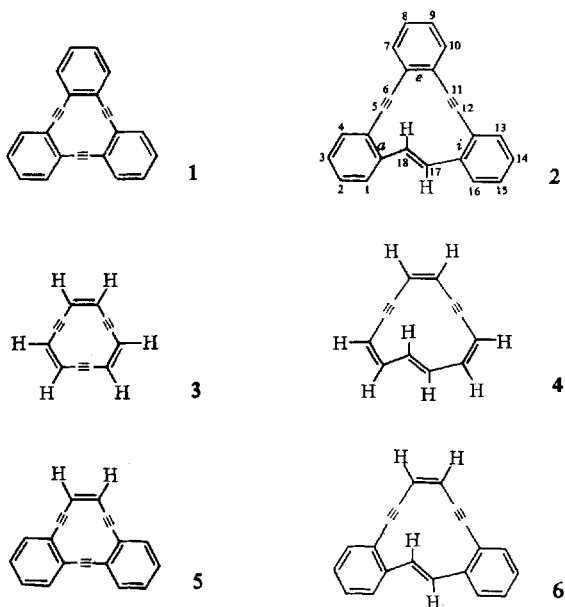
The syntheses of the title compounds **2**, **6** and **5** are reported. In **2** and **6** the resonance of the inner olefinic hydrogen is shifted to $\tau -0.1$ and $\tau -0.5$. The relevance of this finding for the assumption of an induced paramagnetic ring current in the geometrically analogous monocyclic dehydro[12]annulene **4** is discussed.



Bei dem Versuch der Darstellung des 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecens (**1**) durch Dehydrobromierung von 5.6.11.12-Tetrabrom-17.18-didehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen wurde ein 1 : 3-Gemisch aus **1** und 5.6.11.12-Tetradehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**2**) erhalten, das sich wegen der sehr ähnlichen Eigenschaften von **1** und **2** weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch chromatographische Methoden befriedigend trennen ließ²⁾. An dem ¹H-NMR-Spektrum des 1/2-Gemisches fiel auf, daß ein Singulett, das auf Grund der Intensitätsverhältnisse den beiden Protonen der nicht-benzoiden Doppelbindung in **2** zugeordnet werden mußte, bei ungewöhnlich niedriger Feldstärke ($\tau \sim 1.4$) auftritt. Die Absorption dieser olefinischen Protonen bei einem τ -Wert weit unterhalb dem der aro-

¹⁾ XVII. Mittel.: H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1132 (1970), vorstehend.

²⁾ H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. **103**, 1107 (1970); vorläuf. Mittel.: H. A. Staab und F. Graf, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 751.



matischen Protonen mußte auf den lokalen Anisotropie-Einfluß der beiden benachbarten Dreifachbindungen zurückgeführt werden. Dieser Befund interessierte insofern, als sich die Versuche zur experimentellen Verifizierung eines paramagnetischen Ringstroms bei [4n]Annulenen – außer auf die nur relativ geringe Verschiebung der peripheren Protonen in 3³⁾ – besonders auf den sehr niedrigen τ -Wert des inneren Protons in 4⁴⁾ stützen, das die gleiche räumliche Anordnung zu den Dreifachbindungen hat wie das entsprechende Doppelbindungsproton in 2. Literaturangaben über den Anteil, den die Dreifachbindungen bei den Dehydroannulenen an der Verschiebung der Resonanz der inneren Protonen nach niedrigerer Feldstärke haben, sind widersprüchlich und stimmen nicht einmal in der angenommenen Verschiebungsrichtung überein^{4,5)}. Verbindung 2 gibt die Möglichkeit, den Anisotropie-Einfluß der Dreifachbindungen unabhängig vom Ringstromeffekt zu bestimmen, da im Gegensatz zu den monocyclischen Dehydro[12]annulenen bei den Benzodehydro[12]annulenen ein induzierter Ringstrom im makrocyclischen System keine Rolle spielen sollte²⁾. Um diese Annahme durch direkten Vergleich mit 3 und 4 experimentell abzusichern, wurden die Verbindungen 5 und 6, die ebenfalls periphere olefinische Protonen enthalten, in die Untersuchung einbezogen.

Wir berichten hier über eine neue Synthese von 2, die seine Reindarstellung ermöglichte, sowie über Synthesen von 5 und 6. Die ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen werden im Zusammenhang mit dem Konzept induzierter paramagnetischer Ringströme bei [4n]Annulenen diskutiert.

3) K. G. Untch und D. C. Wysocki, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2608 (1966); W. H. Okamura und F. Sondheimer, ebenda **89**, 5991 (1967).

4) K. G. Untch und D. C. Wysocki, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6386 (1967).

5) J. A. Pople und K. G. Untch, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4811 (1966).

5.6.11.12-Tetradehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (2)

Bei der Darstellung von **2** nach der von *Stephens* und *Castro*⁶⁾ angegebenen Diarylacetylen-Synthese, die sich schon im Falle von **1** zur Darstellung cyclischer Acetylene mit Ar—C≡C—Ar-Einheiten sehr bewährt hatte⁷⁾, konnte a) von 2,2'-Dijod-*trans*-stilben und *o*-Diäthynylbenzol sowie b) von *o*-Dijodbenzol und 2,2'-Diäthynyl-*trans*-stilben (**7**) ausgegangen werden.

Die in der Literatur angegebene⁸⁾ Darstellung von 2,2'-Dijod-*trans*-stilben aus *o*-Jodthiobenzaldehyd konnten wir nicht reproduzieren. Wir erhielten diese Verbindung zwar aus 2,2'-Diamino-stilben⁹⁾ über eine doppelte Diazotierung, doch erwies sich auch auf diesem Wege ihre Synthese und Reindarstellung in einer für die Cyclisierung zu **2** ausreichenden Menge als schwierig. 2,2'-Dijod-*trans*-stilben konnte aber mit *o*-Tolylacetylen-kupfer zum 2,2'-Bis-[*o*-tolyläthynyl]-*trans*-stilben (**8**) gekuppelt werden, dessen ¹H-NMR-Spektrum [aromatische Protonen: τ 2.15–2.90 (m, 16 H); olefinische Protonen: τ 2.17 (s, 2 H); Methylprotonen: τ 7.45 (s, 6 H); in CDCl₃] im Zusammenhang mit der Frage des Dreifachbindungs-Einflusses auf benachbarte olefinische Protonen interessierte.



Zur Darstellung von **7** wurde 2,2'-Diacetyl-*trans*-stilben¹⁰⁾ mit Phosphorpentachlorid in Benzol zum 2,2'-Bis-[α -chlor-vinyl]-stilben umgesetzt, das der HCl-Eliminierung mit Kalium-*tert.*-butanolat unterworfen wurde. **7** (Schmp. 111–113°) läßt sich bei Raumtemperatur mit Pd-Katalysator unter Aufnahme von 5 Moll. Wasserstoff zu 2,2'-Diäthyl-bibenzyl hydrieren. Auffallende IR-Banden von **7** (in KBr) sind $\nu_{\text{C-H}}$ bei 3270/cm, $\nu_{\text{C=C}}$ bei 2115/cm und eine starke γ -Bande der *trans*-CH=CH-Gruppe bei 968/cm. Das ¹H-NMR-Spektrum von **7** (in CDCl₃) enthält neben dem Signal der Acetylenprotonen (τ 6.63, s, 2 H) das Multiplett der acht aromatischen Wasserstoffe (τ 2.2–3.0), dem als scharfes Singulett bei τ 2.25 die Absorption der beiden Doppelbindungsprotonen überlagert ist.

7 wurde in das doppelte Kupfer-acetylid übergeführt und mit *o*-Dijodbenzol in Pyridin umgesetzt, wobei **2** (gelbe Nadeln, Schmp. 204–206°) zu 21 % erhalten wurde. Für die angenommene Struktur sprechen Analyse, Molekulargewicht (M^+ 302) und die folgenden spektroskopischen Daten: Das UV-Spektrum hat sein Maximum an gleicher Stelle (290 nm) wie **1**, jedoch sind die Schwingungsstruktur verwaschen, die Bande breiter und der Extinktionskoeffizient dementsprechend geringer (ϵ 135630)

⁶⁾ R. D. *Stephens* und C. E. *Castro*, J. org. Chemistry **28**, 3313 (1963).

⁷⁾ I. D. *Campbell*, G. *Eglinton*, W. *Henderson* und R. A. *Raphael*, Chem. Commun. **1966**, 87; siehe auch H. A. *Staab* und F. *Graf*, l. c. ²⁾.

⁸⁾ J. A. *Stanfield* und L. B. *Reynolds Jr.*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2878 (1952).

⁹⁾ C. A. *Bischoff*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2078 (1888).

¹⁰⁾ H. G. *Walker* und C. R. *Hauser*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1386 (1946).

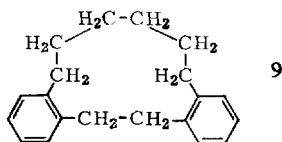
als bei dem völlig starren **1**²⁾. Im IR-Spektrum tritt neben ν_{C-H} bei 3030–3070/cm, $\nu_{C\equiv C}$ bei 2220/cm (schwach) und starken Banden bei 1480/cm (Gerüstschwingungen) und 758/cm (γ -Schwingungen der *o*-disubstit. Aromaten) eine intensive *trans*-CH=CH- γ -Bande bei 968/cm auf (KBr). Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbild. 1a) erscheinen das eingangs erwähnte scharfe Singulett der aromatischen Protonen bei τ 1.40 (2 H) und das Multiplett der aromatischen Protonen bei τ 2.5–2.9 (12 H). Das Singulett bei τ 1.40 zeigt auch bei -60° (in Tetrahydrofuran) keine erkennbare Verbreiterung. Die Konformationsverhältnisse von **2** werden unter Berücksichtigung dieses Befundes auf S. 1162 diskutiert.

Lindlar-Hydrierung von **2** ergab ein Hydrierungsprodukt des Molekulargewichts 306 (massenspektrometr., M⁺), das mit dem aus **1** durch Hydrierung erhaltenen 5.6(*cis*);11.12(*trans*);17.18(*trans*)-Tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen („*cis.trans.trans*-Tribenzo[12]annulen“) ¹¹⁾ identisch ist. Daneben entstand die bereits früher beschriebene ¹²⁾ isomere Verbindung vom Schmp. 249.5–250.5°, die aus *cis.trans.trans*-Tribenzo[12]annulen durch transannulare Cycloaddition entsteht ¹¹⁾.

11.12.15.16-Tetrahydro-dibenzo[*a.e*]cyclododecen (**6**)

Im Gegensatz zu **2** enthält **6** eine nicht-benzoide *cis*-Doppelbindung mit zwei Wasserstoffatomen an der Peripherie des [12]Annulen-Systems. Der Vergleich des τ -Wertes dieser Protonen mit denen in **3** und **4** einerseits und mit offenkettigen Endiinen vergleichbarer Struktur andererseits war zur Abschätzung des Effektes eines induzierten paramagnetischen Ringstroms in diesen Verbindungen wichtig.

In Analogie zur **2**-Synthese wurde **6** durch Kupplung des 2,2'-Bis-[kupferäthynyl]-*trans*-stilbens mit *cis*-1,2-Dijod-äthylen ¹³⁾ in Pyridin erhalten (17.5% Ausb.). **6** (gelbe Nadeln, Schmp. 114–115°) wird bei Raumtemperatur mit Palladium-Katalysator unter Absättigung aller nicht-benzoiden Mehrfachbindungen zu 5.6.11.12.13.14.15.16-Octahydro-dibenzo[*a.e*]cyclododecen (**9**; Schmp. 136–136.5°) hydriert.

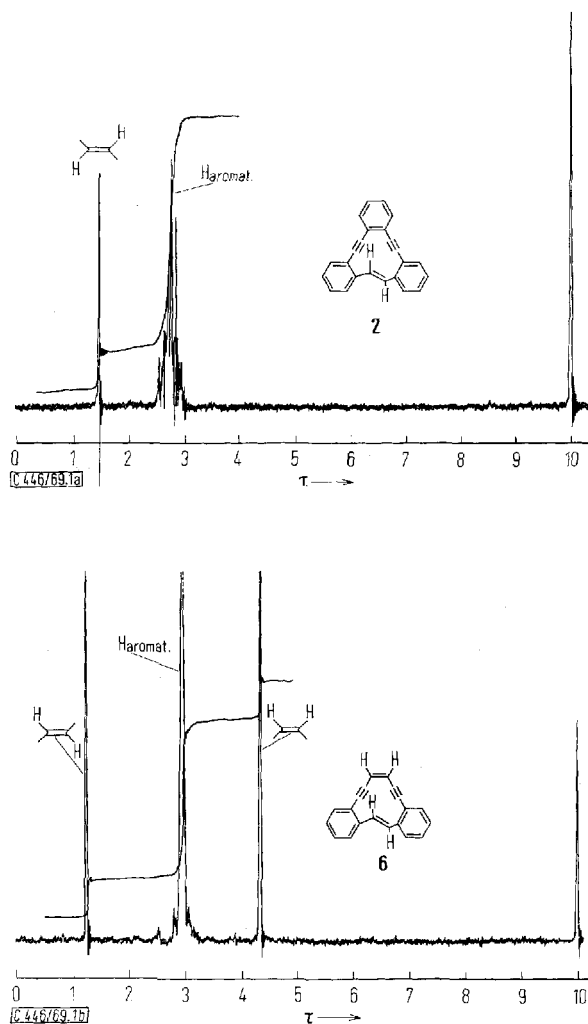


Im IR-Spektrum von **6** – Absorptionen u. a. bei 3077 und 3030/cm (ν_{C-H}), 2183/cm ($\nu_{C\equiv C}$) und 762/cm (*o*-disubstit. Aromaten) – fallen zwei intensive Banden bei 741 und 967/cm auf, von denen erstere der *cis*-, letztere der *trans*-CH=CH- γ -Schwingung zugeordnet wird. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbild. 1b) absorbieren die Protonen der *cis*-Doppelbindung als Singulett bei τ 4.34 (2H), die beiden Protonen der *trans*-Doppelbindung als scharfes Singulett bei τ 1.22 und die aromatischen Protonen als Multiplett bei τ 2.36–3.30 (8H).

¹¹⁾ Über Tribenzo[12]annulene und ihre Isomeren wird gesondert berichtet: H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, Chem. Ber. **103** (1970), in Vorbereitung.

¹²⁾ H. A. Staab, F. Graf und B. Junge, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 743.

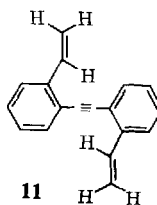
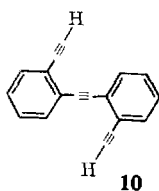
¹³⁾ Über die Kupplung von Kupferacetylen mit Alkenylhalogeniden haben J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsh und J. C. Tatlow [Chem. Commun. **1967**, 1259] berichtet.



Abbild. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** (a) und **6** (b) (in CDCl_3 , 60 MHz)

5.6.11.12.15.16-Hexadehydro-dibenzo[*a.e*]cyclododecen (**5**) und 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**1**)

Zur Darstellung von **5** war zunächst Bis-[2-äthynyl-phenyl]-acetylen (**10**) darzustellen: Das aus Bis-[2-brommethyl-phenyl]-acetylen mit Triphenylphosphin erhaltene doppelte Phosphonium-Salz²⁾ wurde nach Überführung in das Di-ylid mit Paraformaldehyd in doppelter *Wittig*-Reaktion zu Bis-[2-vinyl-phenyl]-acetylen (**11**) umgesetzt (77%). Das sehr lichtempfindliche **11** (Schmp. $54-57^\circ$) hat im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den AB-Teil des ABX-Vinyl-Signals bei τ 4.05–4.75 (4H), während der X-Teil innerhalb des Aromaten-Multipletts (τ 2.35–2.90, 10H) liegt.



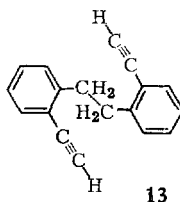
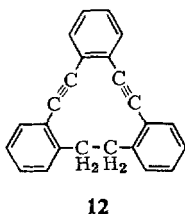
Bromierung von **11** in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur führte zu einem Tetrabromid (Schmp. 152–156°, 73%), das mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bis zu 70% d. Th. **10** (Schmp. 73–75°) ergab. $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): τ 6.75 (s, 2H), τ 2.35–2.9 (m, 8H); IR: u. a. 3280/cm ($\equiv\text{C-H}$), 3062/cm ($\text{C}_{\text{ar.}}-\text{H}$), 2115/cm (schwach, $\text{C}\equiv\text{C}$).

Das doppelte Kupfer-acetylid von **10** wurde mit *cis*-1,2-Dijod-äthylen in Pyridin analog der **6**-Synthese zu **5** (Schmp. 111–113°; ~10% Ausb.) umgesetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt das Singulett der beiden nicht-benzoiden Doppelbindungsprotonen bei τ 4.40, das Multipllett der acht aromatischen Wasserstoffatome bei τ 2.7–3.1 (CDCl_3). Das UV-Spektrum [293 nm (ϵ 178 800); 284 (67 180); 277 (68 330); 264 (60 250) in Cyclohexan] ähnelt mit seiner scharfen Schwingungsstruktur und der hohen Extinktion des 0→0-Übergangs sehr dem **1**-Spektrum²⁾, wie es auf Grund der ebenfalls völlig starren und ebenen Struktur von **5** erwartet werden konnte.

Wurde analog zur **5**-Synthese das doppelte Kupfer-acetylid von **10** mit *o*-Dijodbenzol umgesetzt, so wurde **1** erhalten (8% Ausb.), identisch mit dem früher beschriebenen Produkt²⁾.

5.6.11.12-Tetrahydro-17.18-dihydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**12**)

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen auf die Doppelbindungsprotonen in **2**, **4** und **6** war die Verbindung **12** interessant, in der die Doppelbindungsbrücke durch eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücke ersetzt ist. Die Darstellung von **12** ging von 2,2'-Diäthynyl-bibenzyl (**13**) aus, das aus 2,2'-Diacetyl-*trans*-stilben über 2,2'-Diacetyl-bibenzyl entsprechend der Synthese von 2,2'-Diäthynyl-*trans*-stilben erhalten wurde. Die Reaktion des doppelten Kupfer-acetylids von **13** mit *o*-Dijodbenzol ergab **12** (farblose Nadeln, Schmp. 143–145°) in 22proz. Ausbeute. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint die Absorption der CH_2 -Gruppen als Singulett bei τ 7.05; das Aromaten-Multipllett liegt bei τ 2.2–3.0.



Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Daß die beiden Protonen der *trans*-Doppelbindung in **2** auch bei -60° im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein einziges scharfes Singulett ergeben, wäre mit den beiden folgenden

Annahmen vereinbar: a) die Ebene der Doppelbindung in **2** ist zu den Ebenen der flankierenden Benzolringe senkrecht eingestellt, wodurch sich in einer völlig spannungsfreien Molekel eine echte Äquivalenz der beiden Doppelbindungsprotonen ergibt; b) **2** hat eine planare Struktur, in der aber die beiden Protonen durch Drehung der Doppelbindungsebene so schnell ihren Platz zwischen innen und außen wechseln müssen, daß sie trotz fehlender chemischer Äquivalenz in der Zeitskala der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Mittelung äquivalent erscheinen. Von diesen beiden Möglichkeiten ist die Konformation a) auszuschließen, weil sie keine Erklärung für die beträchtliche Verschiebung der Absorption der Doppelbindungsprotonen nach niedriger Feldstärke bietet: Die beiden Doppelbindungsprotonen wären hier von den Dreifachbindungen so weit entfernt (Abstand R zwischen 3.5 und 4.0 Å), daß sich der mit $1/R^3$ abnehmende Anisotropie-Einfluß der Dreifachbindungen kaum noch auswirken sollte. Mit dem von *Pople* und *Untch*⁵⁾ für die diamagnetische Anisotropie der Dreifachbindung angenommenen Höchstwert ($\Delta\chi_{\text{C}=\text{C}} = -19.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$) errechnet sich für die Doppelbindungsprotonen der Konformation a) bei Annahme der üblichen Bindungsabstände und Valenzwinkel nur eine Verschiebung um etwa $\Delta\tau = -0.16$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12**: In **12** haben die vier Protonen der beiden Methylengruppen eine Orientierung zu den Dreifachbindungen, die im Mittel der Anordnung der beiden Doppelbindungsprotonen in der Konformation a) von **2** nahekommt; man findet aber für die Methylenprotonen in **12** ein Singulett bei τ 7.05, das gegenüber dem CH_2 -Signal des Bibenzyls (τ 7.13, CCl_4) kaum verschoben ist. Die besondere Lage der Doppelbindungsprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** und **6** zwingt für diese Verbindungen zur Annahme der planaren Konformation b), bei der offenbar die auftretende Ringspannung durch die π -Wechselwirkung in der *trans*-Stilben-Einheit kompensiert wird. Auch für **4**, für das die Konformationsverhältnisse ganz analog sind wie für **2** und **6**, wurde eine ebene Struktur angenommen⁵⁾, obwohl es für ein monocyclisches [4n]-Annulen weniger leicht einzusehen ist, warum hier nicht die spannungsfreie Konformation a) mit unterbrochener cyclischer Konjugation der π -Elektronen bevorzugt wird.

Aus der Annahme der planaren Struktur für **2** und **6** folgt, daß die gemessenen τ -Werte der Doppelbindungsprotonen (**2**: τ 1.40; **6**: τ 1.22) Mittelwerte aus jeweils zwei Signalen sind, von denen das des äußeren Protons bei Abwesenheit eines makrocyclischen Ringstroms im Bereich der Doppelbindungsabsorption des *trans*-Stilbens (τ 2.9) liegen sollte. Für das innere Proton ergibt sich so bei **2** $\tau -0.1$ und bei **6** $\tau -0.5$. Diese beträchtliche Verschiebung gegenüber der normalen Lage um $\Delta\tau = -3.0$ bzw. -3.4 muß dem Anisotropie-Einfluß der benachbarten Dreifachbindungen zugeschrieben werden, denn im Gegensatz zu den monocyclischen [12]Annulenen **3** und **4** gibt es in Übereinstimmung mit früheren Befunden¹⁴⁾ bei den Benzo[12]-annulenen **1**, **2**, **5** und **6** keine Anhaltspunkte für einen induzierten paramagnetischen Ringstrom im makrocyclischen System. Besonders deutlich zeigt dies der Vergleich der Absorption der Protonen in **3** mit der der nicht-benzoiden *cis*-Doppelbindungsprotonen in **5** und **6**: Bei **3** (τ 5.58) findet man gegenüber der Resonanz der ole-

¹⁴⁾ H. A. Staab, H. Bräunling und K. Schneider, Chem. Ber. 101, 879 (1968).

finischen Protonen in der nicht-cyclischen Modellverbindung *cis*-Hexen-(3)-diin-(1.5) (τ 4.11) eine Verschiebung um $\Delta\tau = 1.47$ nach höherer Feldstärke¹⁵⁾; die Protonen der nicht-benzoiden *cis*-Doppelbindung in **5** und **6** haben dagegen mit τ 4.40 bzw. 4.34 Absorptionen im normalen Bereich.

Die bisherige Diskussion über den induzierten paramagnetischen Ringstrom der [4n]Annulene stützt sich experimentell ausnahmslos auf Dehydro[4n]annulene, bei denen aber jede quantitative Aussage über den paramagnetischen Ringstrom eine Abschätzung des Anisotropie-Effektes der Dreifachbindungen erfordert. Bei **4** wurde für das innere Proton als *obere* Grenze für den Einfluß der Dreifachbindungs-Anisotropie eine Verschiebung um $\Delta\tau = 1.48$ nach niedriger Feldstärke berechnet⁵⁾; auf die gleiche Verbindung bezieht sich aber auch die Feststellung, daß die Dreifachbindungen – wenn sie überhaupt einen Einfluß hätten – für das innere Proton eine Verschiebung nach *höherer* Feldstärke bewirken würden¹⁶⁾. Die vorliegende Untersuchung gestattet nun für **4** auf experimenteller Grundlage eine Differenzierung zwischen den Einflüssen des induzierten Ringstroms und der Anisotropie der Dreifachbindungen. Bei **2** und **6** wurde für das innere Proton eine Verschiebung um $\Delta\tau = -3.0$ bzw. -3.4 beobachtet, die nur auf dem Anisotropie-Effekt der beiden Dreifachbindungen beruhen kann. Daß diese Verschiebung nach niedriger Feldstärke mehr als doppelt so groß ist wie der Betrag, der als oberer Grenzwert hierfür berechnet wurde, kann auf einem grundsätzlichen Mangel des von *Pople* und *Untch*⁵⁾ angewandten Berechnungsverfahrens beruhen: Wegen der großen räumlichen Nähe des Protons zu den Dreifachbindungen (kleinster Abstand zu je einem C-Atom der beiden Dreifachbindungen ~ 2.1 Å) wird das in den Dreifachbindungen induzierte Moment für dieses Proton nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit als Punktdipol angenommen werden können¹⁷⁾. In der gleichen Größenordnung wie bei **2** und **6** wird auch der Anteil sein, den die Dreifachbindungen zu der beobachteten Verschiebung bei dem monocyclischen **4** beitragen. Die Verifizierung des induzierten paramagnetischen Ringstroms bei **4**, bei dem das Singulett der Protonen der *trans*-Doppelbindung bei $\tau - 0.9$ liegt, wird dadurch zwar nicht prinzipiell in Frage gestellt, doch ist der Ringstrom-Effekt wesentlich kleiner, als bisher angenommen wurde.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen am Rhein, sehr für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: Protonenresonanz-Spektrometer Varian A 60, Massenspektrometer Atlas CH 4, IR-Spektrometer Beckman IR und UV-Spektrometer Beckman DK 1.

2.2'-Dijod-trans-stilben: Eine Lösung des in üblicher Weise aus 2.1 g (0.01 Mol) 2.2'-Diamino-trans-stilben⁹⁾ dargestellten doppelten Diazonium-Salzes wurde zu einer Lösung von 3.4 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser eingetropft. Aufarbeitung durch Chromatographie

¹⁵⁾ *W. H. Okamura* und *F. Sondheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5991 (1967).

¹⁶⁾ „It should also be pointed out that local anisotropic effects of the two triple bonds in close proximity to this inner hydrogen would, if operative, cause an upfield shift“ [*K. G. Untch* und *D. C. Wysocki*, l. c.⁴⁾].

¹⁷⁾ Vgl. hierzu *A. A. Bothner-By* und *J. A. Pople*, *Ann. Rev. Physic. Chem.* **16**, 50 (1965).

an basischem Aluminiumoxid aus Benzol und mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol: 1.85 g (43%), Schmp. 128–130°. Die Substanz war weder durch Kristallisation noch durch Sublimieren völlig frei von Verunreinigungen zu erhalten, unter denen sich massenspektrometrisch Verbindungen der Mol.-Gewichte 306 (M^+) und 466 (M^+) nachweisen ließen.

$C_{14}H_{10}J_2$ (432.1) Ber. C 38.91 H 2.31 J 58.74 Gef. C 39.15 H 2.39 J 58.26

2,2'-Bis-[o-tolyläthynyl]-trans-stilben (8): 1.296 g (3 mMol) *2,2'-Dijod-trans-stilben* und 1.074 g (6 mMol) *o-Tolylacetylen-kupfer* wurden unter Stickstoff bei kräftigem Rühren in 120 ccm Pyridin 10 Stdn. auf 120° erhitzt. Anschließend dampfte man den größten Teil des Pyridins i. Vak. ab und versetzte mit 200 ccm Wasser. Extraktion mit Äther, Waschen der Äther-Extrakte mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, Trocknen und Abdampfen des Äthers i. Vak. ergab einen kristallinen Rückstand, der aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde: 850 mg (69%) 8 in feinen farblosen Kristallen vom Schmp. 154–157°.

$C_{32}H_{24}$ (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.88 H 5.96

2,2'-Diacetyl-trans-stilben: 5.35 g (0.22 g-Atom) *Magnesium* wurden mit 5 ccm Äthanol und 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff überschichtet. Nach Zusatz von 100 ccm Tetrahydrofuran tropfte man 35.2 g (0.22 Mol) *Malonsäure-diäthylester* in 40 ccm Äthanol/Tetrahydrofuran (1:1) so zu, daß die Reaktionsmischung unter Rückfluß kochte. Nach 1 Stde., nach der das Magnesium völlig aufgelöst war, gab man aus einem dampfbeheizten Tropftrichter eine Lösung von 30.5 g (0.1 Mol) *trans-Stilben-dicarbon säure-(2,2')-dichlorid* in 200 ccm Tetrahydrofuran hinzu und erhitzte noch 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Abdampfen der Lösungsmittel und Zusatz von verd. Schwefelsäure wurde mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde durch Abdampfen vom Äther befreit und zur Hydrolyse 10 Stdn. mit einer Mischung aus 60 ccm Eisessig, 7.5 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde mit 20proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Ausgefallenes *2,2'-Diacetyl-trans-stilben* (23.5 g, 89%, Schmp. 125–130°) hatte nach Umkristallisation aus Benzol Schmp. 141–144° (siehe auch i.c.¹⁰).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.53 H 6.12

2,2'-Diäthynyl-trans-stilben (7): 26.4 g (0.1 Mol) *2,2'-Diacetyl-trans-stilben* und 50 g *Phosphorpentachlorid* ließ man in 200 ccm wasserfr. Benzol bei Raumtemp. über Nacht stehen und erhitzte dann noch 10 Stdn. auf 50° und weitere 4 Stdn. zum Sieden. Schütteln mit Eiswasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Trocknen mit wasserfr. Natriumsulfat und Abdampfen des Benzols i. Vak. ergab ein viskoses Öl, aus dem *2,2'-Bis-[α-chlor-vinyl]-trans-stilben* durch Kugelrohrdestillation bei 140–150°/0.6 Torr nur unter großen Verlusten erhältlich war. Daher löste man ohne weitere Reinigung in 40 ccm Tetrahydrofuran und tropfte unter Rühren zu einer Suspension von 28 g (0.25 Mol) sublimiertem *Kalium-tert.-butanolat* in 250 ccm Tetrahydrofuran ein. Anschließend wurde 6 Stdn. unter Rühren auf 50° erhitzt. Nach Zusatz von Wasser extrahierte man mit Äther und chromatographierte das nach Abdampfen des Äthers erhaltene Produkt aus Benzol/Benzin (60–70°) an Kieselgel. Nach Umkristallisation aus Benzol 14.8 g (65%) 7; Schmp. 111–113°.

$C_{18}H_{12}$ (228.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.93 H 5.32

Hydrierung von 7 zu 2,2'-Diäthyl-bibenzyl: 0.228 g (1 mMol) 7 wurden bei Raumtemp. in 50 ccm Essigester mit Palladium/Kohle hydriert. Aus Äthanol Schmp. 28–30°; Destillation (Kugelrohr) bei 80–85°/10⁻⁴ Torr.

$C_{18}H_{22}$ (238.4) Ber. C 90.70 H 9.30 Gef. C 90.95 H 9.45

Di-kupfer-Verbindung von 7: 11.5 g (0.06 Mol) *Kupfer(I)-jodid* wurden unter Stickstoff in 120 ccm Dimethylsulfoxid gelöst und mit einer Lösung von 6.84 g (0.03 Mol) **7** in 40 ccm Dimethylsulfoxid versetzt. Nach Zusatz von Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde der ausgefällte orangefarbene Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen: 9.9 g (95%).

5.6.11.12-Tetradehydro-tribenzo[a.e.i.]cyclododecen (2): 3.54 g (0.01 Mol) *Di-kupfer-Verbindung von 7* und 3.3 g (0.01 Mol) *o-Dijodbenzol* wurden unter Rühren in 100 ccm Pyridin 10 Stdn. auf 120° erhitzt. Zur Vermeidung der oxydativen Kupplung des Acetylids mußte die Reaktion unter sorgfältigem Sauerstoffausschluß durchgeführt werden; dies geschah, indem das Lösungsmittel zunächst bei Durchleiten von Stickstoff 1 Stde. zum Sieden erhitzt und — nach Zugabe der Reaktionspartner bei gegenströmendem Stickstoff — während der ganzen Reaktionsdauer weiter Stickstoff eingeleitet wurde (über Quecksilber-Ventil abgeschlossenes Reaktionssystem). Aufarbeitung wie bei **8**. Umkristallisation aus Benzol, Chromatographie an Kieselgel aus Benzin (60–70°): 630 mg (21%) **2**, Schmp. 204–206°.

C₂₄H₁₄ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67

Gef. C 95.39 H 4.63 Mol.-Gew. 302 (M⁺) (massenspektrometr.)

Die Lindlar-Hydrierung von **2** ergab nach Umkristallisation aus Benzin (60–70°) 32% *5.6(cis);11.12(trans);17.18(trans)-Tribenzo[a.e.i.]cyclododecen* in groben farblosen Kristallen vom Schmp. 185–187°, identisch mit dem nach l. c.¹¹⁾ erhaltenen Produkt. Aus der eingedampften Mutterlauge wurden durch Kristallisation aus wenig Aceton 8% einer Verbindung vom Schmp. 249.5–250.5° erhalten, die sich durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich als identisch mit der in l. c.^{11,12)} beschriebenen Verbindung erwies.

11.12.15.16-Tetradehydro-dibenzo[a.e.]cyclododecen (6): 1.35 g (3.8 mMol) *Di-kupfer-Verbindung von 7* und 1.06 g (3.8 mMol) *cis-1.2-Dijod-äthylen* wurden wie oben in 150 ccm Pyridin 10 Stdn. auf 120° erhitzt. Aufarbeitung wie bei **2**; Reinigung durch Chromatographie aus Benzol/Benzin (60–70°) an Kieselgel. Einengen des Eluats und Umkristallisation aus Äthanol ergab feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 114–115°; 167 mg (17.5%).

C₂₀H₁₂ (252.3) Ber. C 95.21 H 4.79

Gef. C 95.05 H 4.93 Mol.-Gew. 252 (M⁺) (massenspektrometr.)

Hydrierung von 6 zu 5.6.11.12.13.14.15.16-Octahydro-dibenzo[a.e.]cyclododecen (9): 66 mg (0.24 mMol) **6** wurden in 50 ccm Äthanol mit Palladium/Tierkohle bei Raumtemp. hydriert: farblose Nadeln vom Schmp. 136–136.5° (aus Äthanol); 55 mg (80%).

C₂₀H₂₄ (264.4) Ber. C 90.85 H 9.15

Gef. C 90.58 H 9.11 Mol.-Gew. 264 (M⁺) (massenspektrometr.)

2.2'-Divinyl-diphenylacetylen (II): 26.64 g (0.03 Mol) *2.2'-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenylacetylen-dibromid*²⁾ wurden in 800 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und durch Zugabe von 6.78 g (0.06 Mol) sublim. *Kalium-tert.-butanolat* unter Rühren in das Di-ylid übergeführt. Nach 1 Stde. wurde *Paraformaldehyd* bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung hinzugegeben. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrmals mit siedendem Benzin (60–70°) extrahiert. Chromatographie dieser Lösung an Kieselgel ergab eine bei 50–53° schmelzende Substanz. Aus Methanol Schmp. 54–57°; 5.3 g (77%).

C₁₈H₁₄ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.70 H 6.09

2.2'-Bis-(α,β-dibrom-äthyl)-diphenylacetylen: 13.8 g (0.06 Mol) **II** wurden bei Raumtemp. in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren tropfenweise mit 19.2 g (0.12 Mol) *Brom*

versetzt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels entstand ein farbloser Niederschlag, der aus Äthanol/Benzol umkristallisiert wurde: 24 g (73%); Schmp. 152–156°.

$C_{18}H_{14}Br_4$ (549.9) Ber. C 39.31 H 2.57 Br 58.12 Gef. C 39.07 H 2.71 Br 57.69

2.2'-Diäthynyl-diphenylacetylen (10): Eine Lösung von 11.0 g (0.02 Mol) **2.2'-Bis- α,β -dibromäthyl**-diphenylacetylen in Tetrahydrofuran tropfte man bei Raumtemp. zu einer Suspension von 11.3 g (0.1 Mol) *Kalium-tert.-butanolat* in 250 ccm Tetrahydrofuran ein. Abdampfen des Tetrahydrofurans i. Vak., Extraktion des Rückstands mit Äther, Waschen der äther. Lösung mit Wasser und Chromatographie an Kieselsigel ergaben 3.17 g (70%) rohes **10** mit Schmp. 66–72°; nach Sublimation bei 60°/10⁻⁴ Torr Schmp. 73–75°.

$C_{18}H_{10}$ (226.3) Ber. C 95.54 H 4.46

Gef. C 95.44 H 4.53 Mol.-Gew. 226 (M⁺) (massenspektrometr.)

5.6.11.12.15.16-Hexadehydro-dibenzo[a,e]cyclododecen (5): Entsprechend der Darstellung von **2** aus **7** wurden 1.76 g (5 mMol) der *Di-kupfer-Verbindung von 10* und 1.4 g (5 mMol) *cis-1.2-Dijod-äthyl*en in Pyridin umgesetzt. Aufarbeitung wie oben. Nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid aus Benzol wurde das Eluat eingengt und der erhaltene Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 125 mg (10%) **5** in gelben Nadelchen vom Schmp. 111–113°.

$C_{20}H_{10}$ (250.3) Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.90 H 4.24

5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[a,e,i]cyclododecen (I): Analog vorstehender Synthese wurden 1.6 g (4.55 mMol) *Di-kupfer-Verbindung von 10* mit 1.5 g (4.55 mMol) *o-Dijodbenzol* in Pyridin umgesetzt. Nach Chromatographie aus Benzol an neutralem Aluminiumoxid und Umkristallisation aus Äthanol: 106 mg (7.7%) **1** vom Schmp. 217–218°, identisch mit dem nach l. c.²⁾ dargestellten **1**.

2.2'-Diacetyl-bibenzyl: Darstellung aus **2.2'-Diacetyl-trans-stilben** durch katalytische Hydrierung mit Palladium/Tierkohle in Essigester bei Raumtemp.; Schmp. 150–152°.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81

Gef. C 81.38 H 6.69 Mol.-Gew. 266 (M⁺) (massenspektrometr.)

2.2'-Diäthynyl-bibenzyl (13): 26.6 g (0.1 Mol) **2.2'-Diacetyl-bibenzyl** und 50 g *Phosphorpentachlorid* wurden wie bei der **7**-Darstellung umgesetzt: 15.5 g (67%) rohes **13** vom Schmp. 54°. Nach Sublimation und Kristallisation aus Benzin (60–70°): Schmp. 63–66°.

$C_{18}H_{14}$ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13

Gef. C 93.66 H 6.29 Mol.-Gew. 230 (M⁺) (massenspektrometr.)

5.6.11.12-Tetradehydro-17.18-dihydro-tribenzo[a,e,i]cyclododecen (12): Darstellung aus 3.56 g (10 mMol) **2.2'-Diäthynyl-bibenzyl-dikupfer** und 3.30 g (10 mMol) *o-Dijodbenzol* in Pyridin wie bei **2**. Aus Äthanol 660 mg (22%) **12** in farblosen Nadeln vom Schmp. 143–145°.

$C_{24}H_{16}$ (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.53 H 5.34 Mol.-Gew. 304 (M⁺) (massenspektrometr.)