

Heinz A. Staab und Junes Ipaktschi

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, V¹⁾

Parallele Dreifachbindungen: 1.8-Bis-aryläthynyl-naphthaline

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Dezember 1970)

Für die 1.8-Bis-aryläthynyl-naphthaline **1a**–**1e**, deren Darstellung beschrieben wird, lassen die Spektren (UV, IR, ¹H-NMR) keine stärkere Wechselwirkung zwischen den parallel orientierten Dreifachbindungen erkennen. Die Reaktivität dieser Diacetylene ist dagegen weitgehend durch eine solche Wechselwirkung bestimmt: Thermisch und photochemisch werden aus **1** die Benzofluoranthene **2** erhalten; bei der Bestrahlung von **1e** entsteht das Azulen **3**. Katalytische Hydrierung von **1** führt überwiegend zu Produkten mit Acenaphthen-Skelett. Eisenpentacarbonyl reagiert mit **1** nicht zu den Cyclobutadien-Komplexen **6**, sondern zu Acetylclon-eisentricarbonylen (**7a**–**7c**). Mit Quecksilber(II)-acetat werden Indeno[2.1-*a*]phenalene (**8**, **10**, **11** und **15**) erhalten; der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, V¹⁾

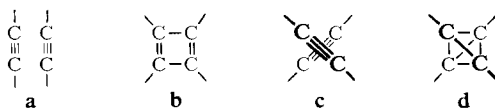
Parallel Triple Bonds: 1.8-Bis(arylethynyl)naphthalenes

For 1.8-bis(arylethynyl)naphthalenes **1a**–**1e**, the preparation of which is described, no evidence for any stronger triple bond interaction is obtained from u. v., i. r., and ¹H n.m.r. spectra. On the other hand, chemical reactivity of these compounds is determined by such an interaction: In thermal and photochemical reactions benzofluoranthenes **2** are obtained from **1**; irradiation of **1e** yields the azulene **3**. Catalytic hydrogenation of **1** results mainly in the formation of products with acenaphthene skeleton. With iron pentacarbonyl acetylclonetricarbonyls **7a**–**7c** are obtained instead of the cyclobutadiene complexes **6**. With mercury diacetate indeno[2.1-*a*]phenalenes **8**, **10**, **11** and **15** are formed; the mechanism of this reaction is discussed.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über intramolekulare Wechselwirkungen zwischen π -Bindungen, die in bestimmter räumlicher Orientierung zueinander angeordnet sind, haben wir uns mit der Wechselwirkung zwischen zwei Dreifachbindungen in paralleler (**a**) und gekreuzter (**c**) Anordnung beschäftigt. Als Extremfall der π -Elektronen-Wechselwirkung könnte man bei **a** eine Umorganisation der Bindungen zu einem Cyclobutadien-System (**b**), bei **c** die Bildung des Tetrahedran-Gerüsts (**d**) ansehen. Für die Reaktionen **a**→**b** und **c**→**d** liegen neben Orbitalsymmetrie-Betrachtungen²⁾ auch Berechnungen der Reaktions- und Aktivierungsenergien vor, die jedoch

¹⁾ IV. Mittel.: H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. **103**, 1107 (1970).

²⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Accounts Chem. Research **1**, 17 (1968); vgl. auch R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969).



in ihren Ergebnissen stark divergieren³⁾. Gerade aus diesem Grunde erschien Darstellung und experimentelle Untersuchung von Verbindungen interessant, bei denen zwei Dreifachbindungen in den Anordnungen **a** und **c** in so kurzem Abstand voneinander fixiert sind, daß bei Berücksichtigung der normalen Wirkungsradien der π -Elektronen eine stärkere Wechselwirkung zwischen den π -Bindungen zu erwarten war. In dieser und den beiden folgenden Arbeiten dieser Serie wird über Systeme mit parallelen Dreifachbindungen berichtet^{4,5)}, in den sich anschließenden Arbeiten über Verbindungen mit gekreuzten Dreifachbindungen^{6,7)}.

Für die Untersuchung intramolekularer Wechselwirkungen zwischen parallel zueinander angeordneten Dreifachbindungen waren 1.8-Diäthynyl-naphthaline wegen des kurzen Abstands zwischen den *peri*-Kohlenstoffatomen des Naphthalins (2.44 Å⁸⁾) und der angenähert parallelen Anordnung der von C-1 und C-8 ausgehenden Bindungen besonders geeignet⁹⁾. Es wurden daher Vertreter dieser bisher unbekanntenen Verbindungsgruppe dargestellt und besonders unter dem Gesichtspunkt einer gegenseitigen Beeinflussung der Dreifachbindungen untersucht¹⁰⁾.

Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von 1.8-Bis-aryläthynyl-naphthalinen

Zur Darstellung von 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**1a**) wurde 1.8-Distyrylnaphthalin¹¹⁾ mit Brom in Schwefelkohlenstoff zu 1.8-Bis-[1.2-dibrom-2-phenyläthyl]-naphthalin (96%) umgesetzt, das mit Kalium-*tert.*-butylat in Tetrahydrofuran **1a** mit 93% Ausb. ergab. Eine allgemeiner anwendbare Synthese von 1.8-Bis-aryläthynyl-naphthalinen besteht in der Umsetzung von 1.8-Dijod-naphthalin¹²⁾ mit

³⁾ Vgl. *M. J. S. Dewar* und *G. J. Gleicher*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3256 (1965) (SCF); *R. J. Buenker* und *S. D. Peyerimhoff*, ebenda **91**, 4342 (1969) (SCF-ab initio); *M. J. S. Dewar* und *E. Haselbach*, ebenda **92**, 590 (1970) (MINDO); *A. Nissen*, unveröffentlicht (INDO, CNDO-II).

⁴⁾ *H. A. Staab*, *J. Ipaktschi* und *A. Nissen*, *Chem. Ber.* **104**, 1182 (1971), nachstehend.

⁵⁾ *A. Nissen* und *H. A. Staab*, *Chem. Ber.* **104**, 1191 (1971).

⁶⁾ *H. A. Staab* und *H. Mack*, *Chem. Ber.* **104** (1971), in Vorbereitung.

⁷⁾ *H. A. Staab* und *E. Wehinger*, *Chem. Ber.* **104** (1971), im Druck.

⁸⁾ *D. W. J. Cruickshank*, *Acta Crystallogr.* [Copenhagen] **10**, 504 (1957).

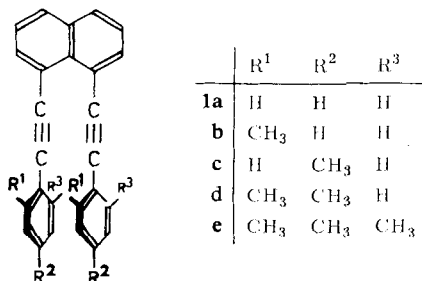
⁹⁾ Über die sterische Wechselwirkung zwischen *peri*-Substituenten des Naphthalins hat *V. Balasubramaniyan*, *Chem. Reviews* **66**, 567 (1966), zusammenfassend berichtet.

¹⁰⁾ ^{10a)} Vorläufige Mitteil.: *J. Ipaktschi* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 4403; ^{10b)} kurz nach Erscheinen dieser Arbeit^{10a)} haben *B. Bossenbroek* und *H. Shechter* in einer Kurzmitteil. [*J. Amer. chem. Soc.* **89**, 7111 (1967)] unabhängig von uns sehr ähnliche Untersuchungen über Darstellung und Reaktionen von **1a** mitgeteilt; ^{10c)} diese Ergebnisse sind inzwischen ausführlich publiziert worden [*B. Bossenbroek*, *D. C. Sanders*, *H. M. Curry* und *H. Shechter*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 371 (1969)], so daß wir von unseren Untersuchungen hier nur über denjenigen Teil berichten, der die Arbeit von *Shechter* und Mitarbb. ergänzt; ^{10d)} über einige Reaktionen von **1a** wurde später auch von *E. Müller*, *J. Heiss*, *M. Sauerbier*, *D. Streichfuss* und *R. Thomas*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 1195, berichtet.

¹¹⁾ *E. D. Bergmann* und *I. Agranat*, *J. org. Chemistry* **31**, 2407 (1966).

¹²⁾ *H. H. Hodgson* und *J. S. Whitehurst*, *J. chem. Soc.* [London] **1947**, 80; eine verbesserte Synthese von 1.8-Dijod-naphthalin ist in l. c.^{10c)} beschrieben.

Aryläthynylkupfer. Wird diese Reaktion jedoch wie üblich in siedendem Pyridin ausgeführt¹³⁾, so entstehen neben den Verbindungen **1** die isomeren 7-Aryl-benzo[*k*]-fluoranthene **2** (zur Struktur und Bildungsweise dieser Verbindungen s. unten). Das Isomerenverhältnis verschiebt sich mit zunehmender Reaktionszeit zuungunsten von **1**; z. B. betragen die Ausbeuten an isoliertem **1a** und **2a** nach 5 Stdn. 62 bzw. 19.5%, nach 10 Stdn. 40 bzw. 35%, nach 24 Stdn. 18 bzw. 64%. Auf die Abhängigkeit des 1/2-Verhältnisses von Substituenten im Aryl-Rest wird noch eingegangen.



Die UV-Spektren der Verbindung **1** sind hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen wenig aufschlußreich, da der Absorptionsverlauf weitgehend durch den Naphthalin-Chromophor bestimmt wird. Einzelne Absorptionsbanden wie z. B. diejenigen um 265 nm^(10c) der Acetylenbindung zuzuordnen, erscheint uns auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials willkürlich und ungesichert. Im Vergleich zu 1-Phenyläthynyl-naphthalin sind zwar bei **1a** [λ_{\max} 355 nm (ϵ 22000), 340 (26000), 264 (25000), 244 (59500), 205 (54000), in Cyclohexan] die langwelligen Absorptionsbanden bathochrom verschoben, aber die Verschiebung, die in der gleichen Größenordnung wie bei 1-Styryl-naphthalin¹¹⁾/1.8-Distyryl-naphthalin¹⁴⁾ ist, kann mit der Erweiterung des Konjugationssystems zwanglos erklärt werden. — Die IR-Spektren der Verbindungen **1** zeigen schwache Absorptionen der C \equiv C-Valenzschwingung um 2220/cm, d. h. im normalen Absorptionsbereich der Diarylacetylene.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1a** (in CDCl₃) enthält zwei Multipletts bei τ 2.05–2.35 (4H) und 2.50–3.00 (12H). Wie der Vergleich mit den in den Aryl-Ringen substituierten **1**-Derivaten, **1b**–**1e**, zeigt, ist das Multiplett der Intensität 4 dem Naphthalin-Ring zuzuordnen. Bei den Protonen der beiden Aryl-Ringe wird keine so auffällige Verschiebung nach höherer Feldstärke beobachtet, wie man es für andere Verbindungen mit parallel angeordneten Aryl-Resten gefunden hat (z. B. 1.8-Diphenyl-naphthalin τ 3.15¹⁵⁾, [2.2]Paracyclophan τ 3.63¹⁶⁾). Daraus kann jedoch *nicht* auf eine cyclobutadien-artige Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen geschlossen werden^{10c)}, sondern die verminderte Abschirmung ist im Gegenteil auf den größeren Abstand zwischen den Phenylringen zurückzuführen, der auf einer Abstoßung zwischen den Dreifachbindungen beruht. Dies geht aus einer Röntgen-

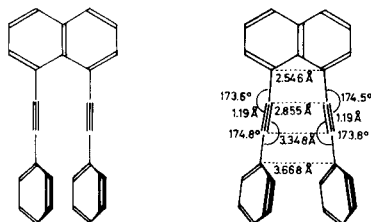
¹³⁾ R. D. Stephens und C. E. Castro, J. org. Chemistry **28**, 3313 (1963).

¹⁴⁾ J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murell und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **44**, 428 (1961).

¹⁵⁾ H. O. House, R. W. Magin und H. W. Thompson, J. org. Chemistry **28**, 2403 (1963).

¹⁶⁾ D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1088 (1963).

strukturanalyse¹⁷⁾ von **1a** hervor, die erkennen läßt, daß die Dreifachbindungen von der linearen Anordnung voneinander weggebogen sind. Schon der Abstand zwischen den beiden dem Naphthalin-Kern benachbarten Dreifachbindungsatomen ist durch die Spreizung der Winkel an C-1 und C-8 auf 2.86 Å vergrößert. Durch die Abwinkelung der Dreifachbindungen erreicht bereits der Abstand zwischen den Zentren der Dreifachbindungen angenähert die normale Summe der van der Waals-Radien von π -Bindungen:



Die für **1a** ermittelte Struktur erklärt nicht nur, daß sich der Abschirmungseffekt des Nachbarringes auf die Protonenresonanz der Arylprotonen kaum noch auswirkt, sondern sie ist auch in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Befund, daß eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen an den physikalischen Eigenschaften von **1a** und seinen Analoga nicht zu erkennen ist. Dagegen ist die chemische Reaktivität dieser Verbindungen gekennzeichnet durch eine größere Anzahl anormaler Reaktionen, die auf eine Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen zurückgeführt werden müssen.

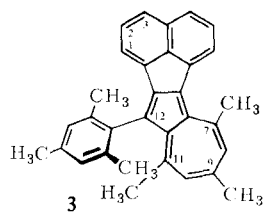
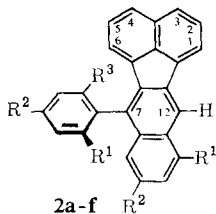
Reaktionen der 1,8-Bis-aryläthynyl-naphthaline

Thermische Isomerisierung: Bei der Darstellung von **1a** aus 1,8-Dijod-naphthalin mit Phenyläthynylkupfer in siedendem Pyridin wird mit zunehmender Reaktionszeit an Stelle von **1a** in zunehmendem Maße eine isomere Verbindung isoliert, für die aus ¹H-NMR- und UV-Spektren (Daten und Abbild. in l. c.^{10a)} die Struktur eines 7-Phenyl-benzo[*k*]fluoranthens (**2a**) abgeleitet wurde. **1a** läßt sich durch Erhitzen in Pyridin oder Acetanhydrid quantitativ in **2a** umlagern. Entsprechend lagern sich **1b**, **1c** und **1d** in **2b**, **2c** bzw. **2d** um. **1e**, bei dem sämtliche *o*-Positionen der beiden Phenylringe durch Methylgruppen besetzt sind, ist dagegen thermisch stabiler; auch hier konnte jedoch nach 48stündigem Erhitzen in Pyridin mit 10% Ausb. eine Verbindung des **2**-Typs isoliert werden, die jedoch nach Massenspektrum und Protonenresonanz unter Verlust einer Methylgruppe entsteht (**2e**). (Für alle Verbindungen des **2**-Typs sind die im Versuchsteil angegebenen ¹H-NMR-Daten in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.)

Als Mechanismus für die Umlagerung **1**→**2** kann eine [2+2+2]-Cycloaddition mit intramolekularer Wasserstoffverschiebung angesehen werden. Die Durchführung der Isomerisierung in Deuteropyridin führte nicht zum Einbau von Deuterium in die 12-Position des Benzofluoranthens. Ersatz der Phenylgruppen in **1a** durch *p*-Methoxy-

¹⁷⁾ A. E. Jungk, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970; A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber., in Vorbereitung.

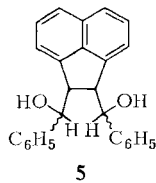
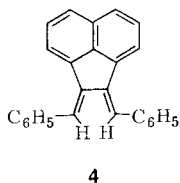
	R ¹	R ²	R ³
2a	H	H	H
b	CH ₃	H	H
c	H	CH ₃	H
d	CH ₃	CH ₃	H
e	CH ₃	CH ₃	CH ₃
f	H	OCH ₃	H



phenylgruppen erleichtert die Isomerisierung; denn bei der Reaktion der entsprechenden Arylätinylkupfer-Verbindung mit 1,8-Dijod-naphthalin konnte unter standardisierten Bedingungen (10 Stdn., siedendes Pyridin), die bei **1a**—**1d** jeweils ein 1/2-Verhältnis von etwa 2 : 1 ergeben hatten, keine Verbindung des 1-Typs, sondern nur **2f** isoliert werden.

Photochemische Isomerisierung: Wurde **1a** bei Raumtemp. in Cyclohexan 48 Stdn. bestrahlt (TQ 81), so ließ sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit 87% Ausb. ebenfalls **2a** isolieren. Daneben entstand in sehr geringer Ausbeute eine grünblaue Verbindung, die auf Grund der breiten Absorptionsbanden bei 430 und 455 nm als Azulen anzusprechen ist (vgl. hierzu aber l. c.^{10d}). Bei **1e**, bei dem die Isomerisierung zu dem Benzofluoranthen-System durch die *o*-Methylgruppen behindert ist, läßt sich dagegen unter vergleichbaren Bestrahlungsbedingungen mit 8.5% Ausb. eine tiefgrüne Verbindung isolieren. Ihr kommt nach UV- und ¹H-NMR-Spektrum (s. Versuchsteil) die Azulen-Struktur **3** zu. **2e** wurde bei der Bestrahlung von **1e** nicht erhalten.

Katalytische Hydrierung: Obwohl die katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen als eine sehr milde Reaktion gilt, bei der normalerweise weitgehende strukturelle Veränderungen nicht erfolgen, entsteht bei der Hydrierung von **1a** unter Verknüpfung der Dreifachbindungen das Acenaphthen-System: bei der Hydrierung mit Lindlar-Katalysator wurde 1,2-Dibenzyliden-acenaphthen (**4**) isoliert, das mit einem durch Dehydratisierung von **5** dargestellten **4** identifiziert werden konnte¹⁸⁾.

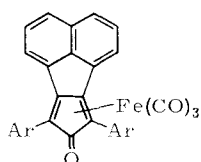
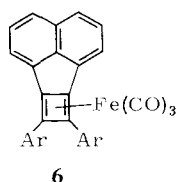


Bei der Hydrierung mit Palladium/Aktivkohle wurde mit 30% Ausb. 1,2-Dibenzyl-acenaphthen erhalten. Während 1,8-Distyryl-naphthalin unter den gleichen Bedingungen normal unter Erhaltung des Kohlenstoffskeletts hydriert wird, entstehen also bei **1a** Produkte, die aus einer Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen resultieren. Weitere Ergebnisse dieser Art und die beobachtete Abhängigkeit von der Art des verwendeten Katalysators⁴⁾ legen die Annahme nahe, daß es auf der Kata-

¹⁸⁾ N. Maxim, Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 1137 (1929); das nach dieser Vorschrift hergestellte **4** schmolz nicht bei 130°, sondern bei 174—175°; s. a. O. Tsuge, I. Shinkai und M. Tashiro, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3631.

lysator-Oberfläche zu einer Komplexbildung mit verstärkter Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen (Cyclobutadien-Komplex?) kommt, die für den anormalen Hydrierungsverlauf verantwortlich ist.

Reaktion mit Eisenpentacarbonyl: Da es möglich erschien, daß sich dem System zweier eng benachbarter Dreifachbindungen durch Komplexbildung ein Cyclobutadien-Charakter aufzwingen ließ, wurden die Verbindungen **1** mit Eisenpentacarbonyl umgesetzt. Tatsächlich ergaben aber **1a**, **1b** und **1e** nicht die Cyclobutadien-eisentricarbonyl **6**, sondern mit 78–92% Ausb. die Acecyclon-eisentricarbonyl-Komplexe **7a**, **7b** und **7c**. Die Struktur dieser Komplexe ist durch Analyse, IR-Spektren (vier CO-Banden in den Bereichen 1630–1650, 1990–2010, 2010–2020, 2070–2080/cm) und im Falle von **1a** durch Identifizierung mit dem unabhängig aus Acecyclon und



	Ar
7a	C ₆ H ₅
b	2-H ₃ C-C ₆ H ₄
c	2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂

Eisenpentacarbonyl erhaltenen **7a** sichergestellt. Es ist interessant, daß bei den Verbindungen **1** eine CO-Einschiebung unter gleichzeitiger Verknüpfung zwischen den Dreifachbindungen gegenüber der Bildung eines Cyclobutadien-Komplexes bevorzugt ist; denn bei einem verwandten System mit gekreuzten Dreifachbindungen, dem 2.2'-Bis-phenyläthynyl-biphenyl, wurde unter den gleichen Bedingungen überwiegend der Cyclobutadien-Komplex erhalten¹⁹. Da aber (z. B. von der Reaktion des Diphenylacetylens mit Eisenpentacarbonyl²⁰) bekannt ist, daß das Verhältnis der Bildung von Cyclobutadien- zu Cyclopentadienon-Komplexen temperaturabhängig ist, kann noch nicht gesagt werden, ob hier wirklich ein grundsätzlicher Reaktivitätsunterschied vorliegt.

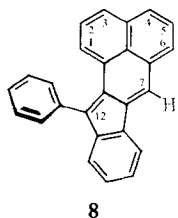
Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat: Die Addition von Quecksilber(II)-acetat ist ein Beispiel für eine elektrophile Additionsreaktion an die Dreifachbindungen von **1**, bei der auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen ein anomales Reaktionsprodukt entsteht (über weitere Reaktionen dieses Typs s. l. c.^{10c}). Zusatz von Quecksilber(II)-acetat zu einer Lösung von **1a** in Eisessig führt in Gegenwart von Schwefelsäure zu einer tiefroten Lösung, aus der sich rote Kristalle isolieren lassen. Analyse und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung zeigen, daß ein weiteres Isomeres von **1a** entstanden ist. Das ¹H-NMR-Spektrum enthält nur ein Multiplett im aromatischen Bereich (τ 2.1–2.9). Aus dem Elektronenspektrum [λ_{\max} 490 (ϵ 9200), 437 (9600), 414 (9800), 345 (12300), 330 (11000), in Cyclohexan], das dem sehr charakteristischen Spektrum des Indeno[2.1-a]phenalens²¹) außerordent-

¹⁹ H. A. Staab, J. Ipaktschi und A. Nissen, unveröffentlicht.

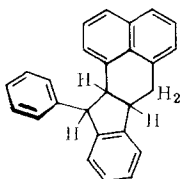
²⁰ S. a. W. Hübel und E. H. Braye, J. inorg. nuclear Chem. **10**, 250 (1959); J. organomet. Chem. **3**, 38 (1965).

²¹ E. Clar, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol. 2, S. 467, Academic Press, London-New York, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

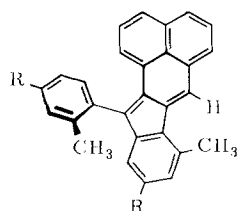
lich ähnlich ist, läßt sich für dieses **1a**-Isomere die Struktur eines 12-Phenyl-indeno-[2.1-a]phenalens (**8**) ableiten. Die gleiche Verbindung wurde offenbar auch bei der Zerlegung eines PtCl_4 -Komplexes von **1a** erhalten^{10d}). Wie der Grundkohlenwasserstoff hat auch **8** außer dem Elektronenspektrum noch andere charakteristische Eigenschaften, die auf die formale Fixierung zweier Doppelbindungen zurückzuführen sind: **8** löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe unter reversibler Protonierung; mit Palladium-Katalysator geht **8** bei Raumtemp. durch Absättigung der beiden „fixierten“ Doppelbindungen in den Kohlenwasserstoff **9** über. — Ausgehend von **1b** und **1d** wurden mit Quecksilber(II)-acetat die **8** entsprechenden Kohlenwasserstoffe **10** und **11** erhalten; die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und UV-Spektren dieser Verbindungen bestätigen die angenommene Struktur.



8



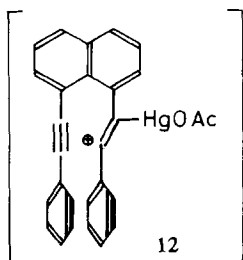
9



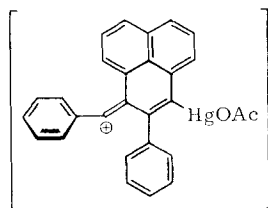
10: R = H

11: R = CH_3

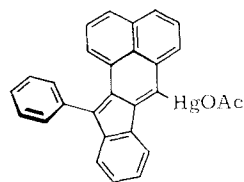
Für die Bildung von **8** aus **1a** wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen: Das im ersten Schritt durch Addition von $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Hg}^+$ an die eine der beiden Dreifachbindungen gebildete Vinyl-Kation **12** greift die benachbarte Dreifachbindung an, wobei erneut ein Vinyl-Kation **13** entsteht. Dieses substituiert den aromatischen Ring in der *o*-Position zu **14**. Wenn die Umsetzung mit Quecksilberacetat nicht in mineral-saurer, sondern in schwach saurer oder neutraler Lösung durchgeführt wird, läßt sich **14** isolieren; es kann durch Schwefelsäure zu **8** umgesetzt werden.



12



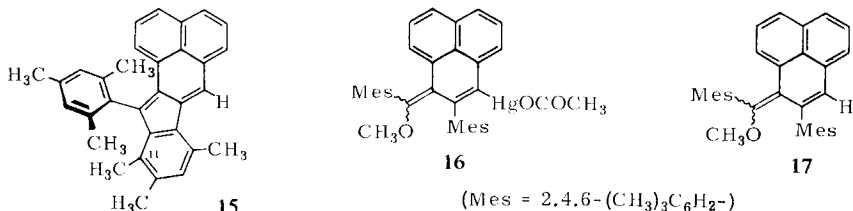
13



14

In schwefelsaurer Lösung wird auch aus **1e** ein Isomeres mit Indenophenalen-Struktur erhalten, für das nach UV- und NMR-Spektren die Struktur **15** vorgeschlagen wird, obwohl diese Struktur eine Methyl-Wanderung voraussetzt. Der Vergleich der Methyl-Signale [τ 7.26 (3H), 7.58 (3H), 7.75 (3H), 7.91 (6H), 8.22 (3H)] mit denen von **11** [τ 7.28 (3H), 7.52 (3H), 7.70 (3H), 7.85 (3H)] zeigt, daß in dem Reaktionsprodukt von **1e** eine Methylgruppe besonders abgeschirmt ist, was nur für die in der 11-Stellung plausibel zu erklären ist. Wird **1e** mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol

umgesetzt, so unterbleibt der bei **1e** erschwerte zweite Cyclisierungsschritt (analog **13**→**14**), und man erhält eine Verbindung $C_{35}H_{34}HgO_3$, die mit Lithiumaluminiumhydrid eine Substanz $C_{33}H_{32}O$ ergibt. Für diese Verbindungen werden die Strukturen **16** und **17** vorgeschlagen, die mit den spektroskopischen Eigenschaften und der Bildungsweise im Einklang sind, obwohl ein eindeutiger Strukturbeisweis und die Ermittlung der stereochemischen Anordnung an der semicyclischen Doppelbindung noch ausstehen.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**1a**)

a) Zu einer Lösung von 500 mg (1.5 mMol) *1.8-Distyryl-naphthalin*¹¹⁾ in 25 ccm Schwefelkohlenstoff wurde bei 0° unter Rühren 1 ccm *Brom* (20 mMol) getropft. Nach Entfernen des überschüss. Broms und des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Benzol umkristallisiert: 950 mg (96%) *1.8-Bis-[1.2-dibrom-2-phenyl-äthyl]-naphthalin* vom Schmp. 192–193°.

$C_{26}H_{20}Br_4$ (652.1) Ber. C 47.89 H 3.09 Br 49.01 Gef. C 48.13 H 3.13 Br 49.10

b) 2.8 g (4.3 mMol) *1.8-Bis-[1.2-dibrom-2-phenyl-äthyl]-naphthalin* wurden in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran nach Zugabe von 4.0 g (35 mMol) frisch sublimiertem *Kalium-tert.-butylat* 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde noch 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und extrahierte den Rückstand nach Zusatz von Wasser mit Äther. Der aus dem Äther-Extrakt erhaltene Rückstand wurde aus Benzin (60–70°) umkristallisiert: 1.9 g (93%) **1a**, identisch mit dem auf nachstehendem Wege erhaltenen Produkt.

Kupplung von 1.8-Dijod-naphthalin mit Aryläthynylkupfer (allgem. Vorschrift): Eine Lösung von 3.8 g (10 mMol) *1.8-Dijod-naphthalin*¹²⁾ in 180 ccm frisch dest. *Pyridin* wurde 2 Stdn. unter Durchleiten von Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Zu der auf Raumtemp. abgekühlten Lösung gab man 22 mMol *Aryläthynylkupfer* und erhitzte 10 Stdn. unter Rückfluß. Abdestillieren des Pyridins i. Vak., Aufnehmen des Rückstandes in Methylenchlorid, Waschen dieser Lösung mit verd. Salzsäure und anschließend mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Trocknen über Magnesiumsulfat ergab einen Rückstand, der durch Chromatographie an Aluminiumoxid aus Petroläther (40–60°)/Benzol (1:1) und fraktionierte Kristallisation aus Benzin (60–70°) in **1** (schwerlöslich) und **2** getrennt wurde. Einzelergebnisse s. Tabelle.

¹H-NMR-Spektren ($CDCl_3$, 60 MHz): **1a**: τ 2.05–2.35 (m, 4H), 2.50–3.00 (m, 12H); **2a**: τ 1.72 (s, 1H), 2.00–2.80 (m, 14H), 3.38 (dd, $J=7, J'=1-2$ Hz, 1H); **1b**: τ 2.10–2.35 (m, 4H), 2.5–3.30 (m, 10H), 7.57 (s, 6H); **2b**: τ 1.44 (s, 1H), 1.85–2.85 (m, 12H), 3.50 (dd, 1H), 7.18 (s, 3H), 7.96 (s, 1H); **1c**: τ 2.1–3.2 (m, 14H), 7.69 (s, 6H); **2c**: τ 1.88 (s, 1H), 2.12–3.0 (m, 12H),

1.8-Bis-aryläthynyl-naphthaline **1** und 7-Aryl-benzo[*k*]fluoranthene **2** durch Kupplung von Aryläthynylkupfer mit 1.8-Dijod-naphthalin (Reaktionsbedingungen s. Text)

	Verbindungen 1				Verbindungen 2				
	Schmp.	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H	Schmp.	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H	
1a	99–100°	40	C ₂₆ H ₁₆ (328.4)	Ber. 95.09 4.91 Gef. 94.81 5.06	2a	157–159°	35	C ₂₆ H ₁₆ (328.4)	Ber. 95.09 4.91 Gef. 95.32 5.08
1b	104–105°	48	C ₂₈ H ₂₀ (356.5)	Ber. 94.34 5.66 Gef. 94.60 5.54	2b	175–177°	23	C ₂₈ H ₂₀ (356.5)	Ber. 94.34 5.66 Gef. 94.31 5.73
1c	116–117°	41	C ₂₈ H ₂₀ (356.5)	Ber. 94.34 5.66 Gef. 94.27 5.86	2c	130–131°	17	C ₂₈ H ₂₀ (356.5)	Ber. 94.34 5.66 Gef. 94.20 5.79
1d	97–98°	51	C ₃₀ H ₂₄ (384.5)	Ber. 93.71 6.29 Gef. 93.53 6.41	2d	189–190°	21	C ₃₀ H ₂₄ (384.5)	Ber. 93.71 6.29 Gef. 93.52 6.35
1e	167–168°	80	C ₃₂ H ₂₈ (412.5)	Ber. 93.16 6.84 Gef. 93.12 6.94	2e	218–220°	5	C ₃₁ H ₂₆ (398.5)	Ber. 93.42 6.58 Gef. 93.14 6.72
					2f	185–220°	65	C ₂₈ H ₂₀ O ₂ (388.4)	Ber. 86.57 5.19*) Gef. 86.42 5.20

*) Methoxyl-Bestimmung: ber. 15.97, gef. 15.90.

7.37 (dd,1H), 7.52 (s,3H), 7.68 (s,3H); **1d**: τ 2.05–2.30 (m,4H), 2.45–3.40 (m,8H), 7.57 (s,6H), 7.77 (s,6H); **2d**: τ 1.44 (s,1H), 1.8–2.8 (m,10H), 3.44 (dd,1H), 7.20 (s,3H), 7.45 (s,3H), 7.64 (s,3H), 8.0 (s,3H); **1e**: τ 2.05–2.35 (m,4H), 2.50–2.90 (m,2H), 3.40 (s,4H), 7.68 (s,12H), 7.80 (s,6H); **2e**: τ 1.4 (s,1H), 1.8–2.9 (m,9H), 3.40 (dd,1H), 7.20 (s,3H), 7.50 (s,3H), 7.60 (s,3H), 8.10 (s,6H); **2f**: τ 1.82 (s,1H), 2.05–3.15 (m,12H), 3.32 (dd,1H), 6.6 (s,3H), 6.30 (s,3H).

Umlagerungen **1a** → **2a**

a) 100 mg **1a** wurden in 10 ccm *Deuteropyridin*/*Pyridin* (1 : 2) 100 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Reinigung wie oben ergab nahezu quantitativ 7-Phenyl-benzo[*k*]fluoranthen (**2a**), das nach Massenspektrum kein Deuterium enthielt.

b) 500 mg **1a** wurden in 35 ccm *Acetanhydrid* 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Acetanhydrids wurde aus Benzol (60–70°) umkristallisiert: 450 mg (90%) **2a**, identisch mit dem aus obigem Ansatz erhaltenen Produkt.

Thermische Reaktion 1e → **2e**: 300 mg **1e** wurden in 40 ccm *Pyridin* unter Zusatz von 300 mg wasserfreiem *Kupfer(I)-jodid* 44 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei der oben beschriebenen Kupplungsreaktion ergab neben unumgesetztem **1e** 30 mg (10%) 9.11-Dimethyl-7-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-benzo[*k*]fluoranthen (**2e**) vom Schmp. 218–220°, identisch mit dem bei der Umsetzung von 2.4.6-Trimethyl-phenyläthynylkupfer mit 1.8-Dijod-naphthalin erhaltenen **2e**.

1-Phenyläthynyl-naphthalin: 12.7 g (50 mMol) *1-Jod-naphthalin* wurden in 350 ccm *Pyridin* mit 9.5 g (58 mMol) *Phenyläthynylkupfer* 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Übliche Aufarbeitung ergab 7.5 g (65%) farblose Kristalle (aus Petroläther 40–60°), Schmp. 54–55° (Lit. 22): 54.5–55.3°).

Photochemische Umlagerung 1a → **2a**: 1.5 g (4.7 mMol) **1a** wurden in 900 ccm Cyclohexan unter Stickstoff bei Raumtemp. mit der Quecksilber-Lampe (Original Hanau TQ 81) 48 Stdn. bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in 500 ccm Benzol (60–70°) aufgenommen und an Aluminiumoxid chromatographiert. Aus dem mit Benzol erhaltenen Eluat wurden 1.3 g (87%) **2a** isoliert, identisch mit dem durch thermische Umlagerung aus **1a** erhaltenen Produkt.

22) R. E. Sioda, D. O. Cowan und W. S. Koski, J. Amer. chem. Soc. **89**, 230 (1967).

Bestrahlung von 1e: 2.8 g (6.7 mMol) **1e** wurden in 900 ccm Cyclohexan 69 Stdn. mit der Quecksilber-Lampe TQ 81 unter Stickstoff bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit 100 ccm siedendem Benzin (60–70°) eluiert. [Der Rückstand (200 mg), umkristallisiert aus Dimethylformamid (Schmp. >360°), bestand nach dem Massenspektrum aus zwei nicht näher charakterisierten Verbindungen der Molekulargewichte 794 und 808.] Der Benzin-Extrakt-Rückstand wurde fraktioniert aus Benzin (60–70°) kristallisiert. Als erste Fraktion (1.0 g) isolierte man unumgesetztes **1e**. Durch mehrfache Umkristallisation wurden dann 150 mg (8.5%, bez. auf umgesetztes Ausgangsprodukt) 7.9.11-Trimethyl-12-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-azuleno[1.2-a]acenaphthylen (**3**) in tiefgrünen Kristallen vom Schmp. 265–267° erhalten.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 600 nm (ϵ 820), 455 (2900), 430 (6900), 418 (8800), 409 (10300), 387 (18200), 372 (26600), 350 (44400), 343 (42000), 312 (23200), 272 (22200), 255 (32000), 216 (68500).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 1.88 (dd, $J = 5$, $J' = 2$ Hz, 1H), 2.20–3.25 (m, 9H), 6.70 (s, 3H), 7.40 (s, 3H), 7.48 (s, 3H), 7.51 (s, 3H), 8.02 (s, 6H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}$ (412.5) Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 92.88 H 6.98 Mol.-Gew. 412 (M^+) (massenspektrometr.)

Katalytische Hydrierung von 1a

a) Mit Lindlar-Katalysator: 1.0 g (3.05 mMol) **1a** wurden in 25 ccm Benzol mit Lindlar-Katalysator bei Raumtemp. hydriert. Aus dem nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltenen Rückstand wurden durch mehrmalige Umkristallisation aus Petroläther (40–60°) 200 mg (20%) gelbe Kristalle vom Schmp. 174–175° isoliert, identisch mit dem nach Maxim¹⁸) aus **5** dargestellten 1.2-Dibenzyliden-acenaphthen (**4**).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ (330.4) Ber. C 94.51 H 5.49

Gef. C 94.23 H 5.40 Mol.-Gew. 330 (M^+) (massenspektrometr.)

b) Mit Palladium/Aktivkohle: 500 mg (1.5 mMol) **1a** wurden in 25 ccm Benzol bei Raumtemp. mit Palladium(10%)/Aktivkohle hydriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzin (60–70°) erhält man 150 mg (29%) 1.2-Dibenzyl-acenaphthen, Schmp. 102–103°. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 2.30–3.40 (m, 16H), 5.65–6.06 (m, 2H) und 6.50–7.35 (m, 4H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63

Gef. C 93.54 H 6.85 Mol.-Gew. 334 (M^+) (massenspektrometr.)

Als Verunreinigung wurden massenspektrometrisch 1.2-Dibenzyl-acenaphthylen (etwa 0.7%), 1.8-Bis-phenäthyl-naphthalin (etwa 2%) und 1.8-Bis-phenäthyl-tetralin (etwa 0.4%) nachgewiesen.

Reaktion mit Eisenpentacarbonyl

a) 500 mg (1.5 mMol) **1a** wurden in 3.5 ccm Benzin (90–100°, olefinfrei) mit 2 ccm (~15 mMol) Eisenpentacarbonyl im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Kristalle aus Benzin (80–90°)/Benzol (1:1) umkristallisiert: 600 mg **7a** (78%), Schmp. 214–216°, identisch mit dem aus Acecyclon und Eisenpentacarbonyl erhaltenen Komplex.

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{FeO}_4$ (496.3) Ber. C 72.60 H 3.24 Gef. C 72.55 H 3.35

b) Analog a) wurden 400 mg (1.1 mMol) **1b** in 3.5 ccm olefinfreiem Benzin (90–100°) mit 2 ccm (~15 mMol) Eisenpentacarbonyl 6 Stdn. bei 150° umgesetzt. Umkristallisation aus Benzol: 500 mg (85%) **7b** in gelben Kristallen vom Schmp. 204–204.5°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{FeO}_4$ (524.4) Ber. C 73.30 H 3.84 Gef. C 73.02 H 3.95

c) Wie vorstehend wurden aus 500 mg (1.2 mMol) **1e** 650 mg (92%) **7c**, Schmp. 190.5 bis 191.5° (aus Benzin 70–80°/Benzol (1:1)), erhalten.

$C_{36}H_{28}FeO_4$ (580.5) Ber. C 74.49 H 4.86 Gef. C 74.36 H 4.80

7a aus *Accecyclon* und *Eisenpentacarbonyl*: 500 mg (1.4 mMol) *Accecyclon*²³⁾ wurden in 3 ccm Benzol mit 2 ccm (~15 mMol) *Eisenpentacarbonyl* im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 150° erwärmt. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Benzin (90–100°) umkristallisiert: 600 mg (87%) **7a**, nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektren identisch mit dem aus **1a** erhaltenen Produkt.

Reaktionen mit Quecksilber(II)-acetat

a) In schwefelsaurer Lösung

α) *12-Phenyl-indeno[2.1-a]phenalen* (**8**): 700 mg (2.1 mMol) **1a** wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 20 ccm halbkonz. *Schwefelsäure* mit 700 mg (2.2 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* versetzt (Dunkelrot-Färbung). Nach 1stdg. Erwärmen auf 100° gab man 200 ccm Wasser hinzu, extrahierte mit Äther und kristallisierte den aus dem Ätherextrakt nach dem Trocknen und Abdampfen erhaltenen Rückstand aus Benzin (60–70°): 400 mg (57%) **8** in dunkelroten Kristallen vom Schmp. 175–176°.

$C_{26}H_{16}$ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91

Gef. C 94.95 H 4.93 Mol.-Gew. 328 (M⁺) (massenspektrometr.)

Hydrierung von 8 zu 12-Phenyl-7.7a.12.12a-tetrahydro-indeno[2.1-a]phenalen (**9**): 100 mg (0.3 mMol) **8** wurden in 35 ccm Benzol mit *Palladium* (10%)|*Aktivkohle* bei Raumtemp. hydriert. Nach Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) und Sublimieren bei 150°/0.01 Torr 70 mg (70%) **9**, Schmp. 160–161°.

$C_{26}H_{20}$ (332.4) Ber. C 93.94 H 6.06

Gef. C 93.54 H 6.37 Mol.-Gew. 332 (M⁺) (massenspektrometr.)

β) Analog wurden 500 mg (1.4 mMol) **1b** in 100 ccm Eisessig nach Zusatz von 20 ccm halbkonz. *Schwefelsäure* mit 500 ccm (1.5 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* umgesetzt und wie oben aufgearbeitet. Der aus dem Ätherextrakt erhaltene Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule aus Benzin (60–70°)/Benzol (1:1) chromatographiert: 400 mg rote Kristalle; aus Benzin (60–70°) 300 mg (60%) *8-Methyl-12-o-tolyl-indeno[2.1-a]phenalen* (**10**) vom Schmp. 155 bis 156°.

$C_{28}H_{20}$ (356.4) Ber. C 94.34 H 5.65 Gef. C 94.07 H 5.77

γ) Entsprechend aus 500 mg (1.3 mMol) **1d** 300 mg (60%) *8.10-Dimethyl-12-[2.4-dimethylphenyl]-indeno[2.1-a]phenalen* (**11**), Schmp. 190–191°.

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.81 H 6.15 Mol.-Gew. 384 (M⁺) (massenspektrometr.)

δ) 820 mg (2.0 mMol) **1e** wurden in 150 ccm Eisessig in Gegenwart von 50 ccm halbkonz. *Schwefelsäure* mit 600 mg (1.9 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie oben und mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) ergaben 200 mg (25%) *8.10.11-Trimethyl-12-[2.4.6-trimethylphenyl]-indeno[2.1-a]phenalen* (**15**) vom Schmp. 181–182°.

$C_{32}H_{28}$ (412.5) Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 93.21 H 6.91 Mol.-Gew. 412 (M⁺) (massenspektrometr.)

²³⁾ W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer, J. prakt. Chem. **143**, 189 (1935).

b) In Methanol

α) 3.28 g (10 mMol) **1a** wurden in 100 ccm Methanol mit 3.18 g (10 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der abgesaugte Niederschlag (3.7 g) wurde aus Benzin (60–70°)/Benzol (1 : 1) umkristallisiert: 2.5 g (44 %) *7-Acetoxymercuri-12-phenyl-indeno[2.1-a]phenalen* (**14**), Schmp. 238° (Zers.). **14** wurde auch erhalten (56 % Ausb.), als **1a** mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig umgesetzt wurde.

$C_{28}H_{18}HgO_2$ (587.0) Ber. C 57.28 H 3.09

Gef. C 57.50 H 2.84

Mol.-Gew. 588 (M^+ , bez. auf ^{202}Hg) (massenspektrometr.)

Umsetzung 14 → **8**: 500 mg (0.85 mMol) **14** wurden in 60 ccm Eisessig mit 10 ccm halbkonz. *Schwefelsäure* 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei der Umsetzung von **1a** mit Quecksilber(II)-acetat in schwefelsaurer Lösung: 250 mg (88 %) **8**.

β) 3.0 g (7.25 mMol) **1e** wurden in 100 ccm Methanol mit 3.0 g (9.4 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* bei Raumtemp. 48 Stdn. gerührt. Den entstandenen Niederschlag (5.1 g, Schmp. 190–192°, Zers.) kristallisierte man aus Benzin (60–70°)/Benzol (1 : 1) um: 3.7 g (72.5 %), Schmp. 208–210° (Zers.), vermutlich **16**.

$C_{35}H_{34}HgO_3$ (703.2) Ber. C 59.77 H 4.87

Gef. C 59.81 H 4.90

Mol.-Gew. 704 (M^+ , bez. auf ^{202}Hg) (massenspektrometr.)

1.5 g (0.2 mMol) der vorstehenden Verbindung wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran mit überschüss. *Lithiumaluminiumhydrid* bei Raumtemp. 3 Stdn. gerührt. Nach Zusatz von Methanol wurde eingeeengt, mit Äther extrahiert und auf einer Kieselgelsäule aus Cyclohexan chromatographiert. Aus Benzin (60–70°) wurden 600 mg (63 %), Schmp. 171–172°, erhalten, vermutlich **17**.

$C_{33}H_{32}O$ (444.6) Ber. C 89.14 H 7.26 Gef. C 89.00 H 7.16

[456/70]