

Heinz A. Staab, Junes Ipaktschi und Axel Nissen

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, VI¹⁾

Parallele Dreifachbindungen: Versuche zur Synthese des 7.8.15.16-Tetrahydro-cyclodeca[1.2.3-*de*:6.7.8-*d'e'*]-dinaphthalins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Dezember 1970)

8-Jod-1-äthynyl-naphthalin (**4**) und 1.8-Diäthynyl-naphthalin (**5**) wurden dargestellt. Kupplung von **4** als Kupferacetylid in Pyridin ergab nicht das erwartete **2**, sondern Dibenzo[*de,mn*]-naphthacen (**13**) und das Diacenaphtho-fluoranthen **14**, deren Bildungsweise diskutiert wird. **13** wurde auch bei der entsprechend durchgeführten Reaktion von **5** mit 1.8-Dijod-naphthalin nachgewiesen. — Die Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen in **5** wurde an Hand der Spektren und der Reaktivität untersucht. Bei der Lindlar-Hydrierung von **5** entstand das anormale Hydrierungsprodukt **10** über **11**, das mit Maleinsäureanhydrid als **12** abgefangen werden konnte.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, VI¹⁾

Parallel Triple Bonds: Attempted Synthesis of 7.8.15.16-Tetrahydrocyclodeca[1.2.3-*de*:6.7.8-*d'e'*]dinaphthalene

1-Ethynyl-8-iodonaphthalene (**4**) and 1.8-diethynynaphthalene (**5**) were prepared. Coupling of **4** in pyridine as the copper acetylide did not yield **2** but dibenzo[*de,mn*]naphthacene (**13**) and the diacenaphtho-fluoranthene **14**, the formation of which is discussed. **13** was also formed in the reaction of **5** with 1.8-diiodonaphthalene. — Spectra and reactivity of **5** were investigated with regard to triple bond interactions. Lindlar hydrogenation of **5** yielded the abnormal hydrogenation product **10** via **11**, which could be trapped in the presence of maleic anhydride.

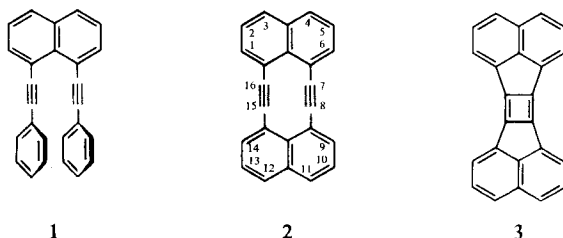
Untersuchungen über 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**1**) und analoge Verbindungen mit zwei Dreifachbindungen in den *peri*-Positionen des Naphthalins haben ergeben, daß die spektroskopischen Eigenschaften keine stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Dreifachbindungen erkennen lassen, daß aber andererseits die chemische Reaktivität dieser Verbindungen weitgehend durch solche Wechselwirkungen bestimmt wird¹⁻³⁾. Die geringe

¹⁾ V. Mittel.: H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber. 104, 1170 (1971), vorstehend.

²⁾ J. Ipaktschi und H. A. Staab, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4403.

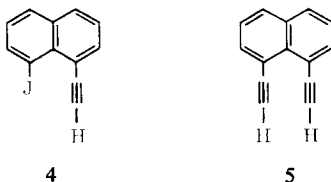
³⁾ B. Bossenbroek und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 89, 7111 (1967); B. Bossenbroek, D. C. Sanders, H. M. Curry und H. Shechter, ebenda 91, 371 (1969).

gegenseitige Beeinflussung der Dreifachbindungen von **1** im Grundzustand führen wir darauf zurück, daß die Dreifachbindungen einander durch Winkeldeformation bis etwa auf den normalen van der Waals-Abstand zwischen π -Bindungen ausweichen, was kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde⁴). **1** und seine Analoga erwiesen sich auch zum Studium der Wechselwirkung zwischen Dreifachbindungen bei thermischer und photochemischer Anregung (z. B. im Hinblick auf eine mögliche Cyclobutadien-Bildung) als wenig geeignet, weil unter diesen Bedingungen Isomerisierungen unter Beteiligung der Aryl-Ringe eintreten.



Zum Studium der Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen erschien unter diesen Gesichtspunkten das 7.8.15.16-Tetrahydro-cyclodeca[1.2.3-*de*:6.7.8-*d'e'*]-dinaphthalin (**2**) besonders günstig: Hier sollten weder ein stärkeres Ausweichen der Dreifachbindungen wie bei **1** noch thermische und photochemische Isomerisierungen der bei **1** beobachteten Art möglich sein, so daß wir hofften, auch die Frage eines Übergangs des Diacetyls **2** in das Cyclobutadien-System **3** (z. B. photochemisch und durch Komplexbildung) untersuchen zu können.

Die Synthese von **2** wurde auf zwei verschiedenen Wegen versucht⁵), die beide auf der Kupplung von Kupferacetylenen mit Aryljodiden nach *Stephens* und *Castro*⁶) beruhen: 1) durch Kupplung zweier Molekeln 8-Jod-1-äthynyl-naphthalin (**4**) und 2) durch Kupplung von 1.8-Diäthynyl-naphthalin (**5**) mit 1.8-Dijod-naphthalin. Nach Abschluß unserer Untersuchungen⁵) wurde uns bekannt, daß die Synthese von **2** auf dem zweiten Wege auch von *Mitchell* und *Sondheimer*⁷) versucht worden ist.



⁴) *A. E. Jungk*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970; *A. E. Jungk* und *G. M. J. Schmidt* Chem. Ber., in Vorbereitung.

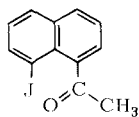
⁵) Vorläufige Mitt.: *H. A. Staab*, *A. Nissen* und *J. Ipaktschi*, *Angew. Chem.* **80**, 241 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 226 (1968).

⁶) Siehe *R. D. Stephens* und *C. E. Castro*, *J. org. Chemistry* **28**, 2163, 3313 (1963).

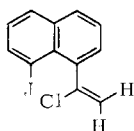
⁷) *R. H. Mitchell* und *F. Sondheimer*, *Tetrahedron* [London], im Druck. Wir sind Professor *F. Sondheimer*, London, dafür sehr dankbar, daß er uns das Manuskript dieser Arbeit vor der Veröffentlichung zugesandt hat.

Synthesen von 4 und 5

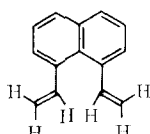
Zur Synthese von **4** wurde von 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1) ausgegangen, deren Darstellung aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-anhydrid⁸⁾ verbessert wurde. Das Säurechlorid⁹⁾ (mit Thionylchlorid 97% Ausb.) wurde mit Dimethylcadmium (91% Ausb.) oder mit Äthoxymagnesium-malonester (51.5% Ausb.) zum 8-Jod-1-acetylnaphthalin (**6**) umgesetzt. Das sehr empfindliche 8-Jod-1-[1-chlor-vinyl]-naphthalin (**7**) ließ sich daraus nur mit der Trichlor-*o*-phenylendioxy-phosphoran(„Brenzkatechyl-phosphortrichlorid“-)Methode¹⁰⁾ erhalten (33% Ausb.). Die Eliminierung mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran bei -15° lieferte **4** in 75proz. Ausbeute.



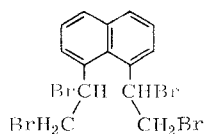
6



7



8



9

Zur Darstellung von **5**¹¹⁾ wurde von 1.8-Divinyl-naphthalin (**8**)¹²⁾ ausgegangen, das wir aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-anhydrid über 1.8-Bis-hydroxymethyl- und 1.8-Bis-brommethyl-naphthalin mit anschließender doppelter Wittig-Reaktion erhielten. **8** wurde mit Brom in Schwefelkohlenstoff zu **9** umgesetzt (82%), das bei der Eliminierung mit Kalium-tert.-butylat in 87proz. Ausb. **5** ergab.

5 ist das einfache *peri*-Diacetylen der Naphthalin-Reihe, dessen Struktur insofern interessiert, als hier der Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen keine anderen sterischen Effekte — z. B. der Phenyl-Gruppen in **1** — überlagert sein können. Eine Röntgenstrukturanalyse stieß jedoch wegen der geringen Beständigkeit und der schlechten Kristallisation von **5** auf Schwierigkeiten. Das UV-Spektrum, die IR-Absorption und das ¹H-NMR-Spektrum¹³⁾ (s. Versuchsteil) lassen wie auch bei **1** keine besondere Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen erkennen¹⁴⁾. Andererseits geht aber auch **5** Additionsreaktionen an den Dreifachbindungen ein, bei denen eine Verknüpfung zwischen Dreifachbindungsatomen eintritt. So wird bei der Hydrierung mit Lindlar-Katalysator in Cyclohexen 1.2-Dimethyl-acenaphthylen (**10**) als Hauptprodukt gebildet. **10** entsteht über die Stufe des 1.2-Dimethylen-ace-

⁸⁾ G. J. Leuck, R. P. Perkins und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1831 (1929); A. Corbellini und V. Fossati, Rend. Ist. lombardo Sci. **69**, 258 (1936), zit. nach C. A. **33**, 6291⁶ (1939).

⁹⁾ H. Goldstein und P. Francey, Helv. chim. Acta **15**, 1362 (1932).

¹⁰⁾ H. Gross und J. Gloede, Chem. Ber. **96**, 1387 (1963).

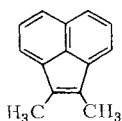
¹¹⁾ Nach Abschluß dieses Teils unserer Untersuchungen⁵⁾ haben R. H. Mitchell und F. Sondheimer, Tetrahedron [London] **24**, 1397 (1968), unabhängig von uns über eine sehr ähnliche Synthese von **5** berichtet.

¹²⁾ J. K. Stille und R. T. Foster, J. org. Chemistry **28**, 2703 (1963).

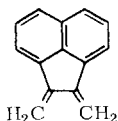
¹³⁾ Für das 220-MHz-Spektrum von **5** sind wir Dr. W. Brügel, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, zu Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ Die Spektren von **5** werden im Zusammenhang mit denen der offenen und cyclischen 1.8-Bis-alkinyl-naphthaline eingehender diskutiert: A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber. **104**, 1191 (1971), nachstehend.

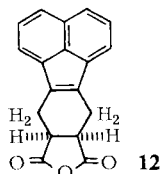
naphthens (**11**), das sich als Diels-Alder-Addukt **12**¹⁵⁾ abfangen ließ, als **5** in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid hydriert wurde (53% Ausb.). Dagegen wird **5** mit Platin-Katalysator zu den normalen Hydrierungsprodukten 1.8-Diäthyl-naphthalin (77%) und 1.8-Diäthyl-tetralin (19%) hydriert¹¹⁾. Es liegt nahe, diesen Unterschied im Reaktionsablauf auf eine Komplexbildung (Dien- π -Komplex oder Cyclobutadien-Komplex) auf der Katalysator-Oberfläche zurückzuführen, wozu Palladium besser als Platin geeignet ist¹⁶⁾.



10



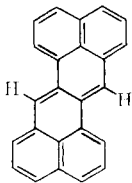
11



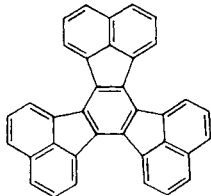
12

Versuch der Synthese von **2**

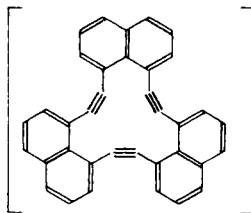
Bei der Umsetzung des Kupferacetylids von **4** in siedendem Pyridin entstand statt **2** in etwa 50proz. Ausbeute Dibenzo[*de,mn*]naphthacen („Zethren“) (**13**)¹⁷⁾, das zwei Wasserstoffatome mehr enthält als **2**.



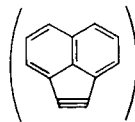
13



14



15



16

Daneben wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{18}$ isoliert (5% Ausb.), der mit dem nach *Dziewoński*¹⁸⁾ dargestellten Diacenaphtho[1.2-*j*:1'.2'-*l*]fluoranthen („Decacyclicen“) (**14**) identisch war. Die überraschende Bildung von **14** könnte über das dreifache Kupplungsprodukt von **4**, das Triacetylen **15**, zustandekommen. **15** sollte auf Grund der starken Abweichungen der Dreifachbindungen von der linearen Anordnung sehr instabil sein und die Aromatisierung zu **14** leicht eingehen. Eine weniger wahrscheinliche Alternative zu dieser Bildungsweise wäre die Trimerisierung des 1.2-Dehydroacenaphthylens (**16**), für die es in der Chemie der Dehydroaromaten Analogien gibt¹⁹⁾.

¹⁵⁾ *N. Campbell* und *R. S. Gow*, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1555.

¹⁶⁾ Vgl. hierzu a. *G. C. Bond* und *P. B. Wells*, *Advances in Catalysis*, Vol. 15, S. 91, Academic Press, New York 1964.

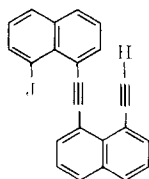
¹⁷⁾ *E. Clar*, *K. F. Lang* und *H. Schulz-Kiesow*, *Chem. Ber.* **88**, 1520 (1955); wir danken Professor *Dr. E. Clar*, Glasgow, sehr herzlich für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

¹⁸⁾ *K. Dziewoński*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 962 (1903).

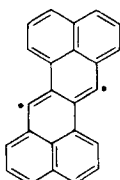
¹⁹⁾ Vgl. z. B. *G. Wittig* und *L. Pohmer*, *Chem. Ber.* **89**, 1334 (1956).

16 könnte aus dem Kupferacetylid von **4** durch CuJ-Eliminierung entstehen²⁰⁾. Der Versuch, **16** unter den Bedingungen der **14**-Bildung mit 1,3-Diphenyl-isobenzofuran abzufangen, hatte jedoch keinen Erfolg.

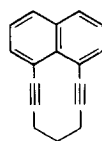
Die Bildung von **13** konnten wir — wenn auch mit wesentlich geringerer Ausbeute als bei der Umsetzung von **4** — auch bei dem Versuch der Kupplung von **5** mit 1,8-Dijod-naphthalin unter entsprechenden Bedingungen nachweisen¹¹⁾. Mitchell und Sondheimer¹¹⁾ haben ferner **13** an Stelle des erwarteten **2** erhalten, als sie die Kupplung des Kupferacetylids von **17** ausführten. Da außerdem **13** und **13**-Derivate bei dem Versuch der **2**-Synthese aus dem entsprechenden Diolefin durch Halogenierung/Dehydrohalogenierung entstanden²¹⁾, scheint die Annahme berechtigt, daß **2** unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beständig ist, sondern unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome in **13** übergeht. Für die **13**-Bildung — wahrscheinlich



17



18



19

über die Diradikal-Zwischenstufe **18**¹¹⁾ — wurde eine selektive Wasserstoffabstraktion nachgewiesen: Die Kupplungsreaktion in Deuteropyridin ergab keinen Einbau von Deuterium, während nach Durchführung der Reaktion in Gegenwart von wenig Deuteriumoxid massenspektrometrisch der Einbau von Deuterium nachzuweisen war.

Im Gegensatz zu **2** konnte das Diacetylen **19** mit einem analogen zehngliedrigen Kohlenstoffskelett kürzlich dargestellt werden²²⁾. Angesichts der relativen Stabilität dieser Verbindung wäre eine besondere Instabilität von **2** schwer verständlich. Das Mißlingen der **2**-Synthese dürfte vielmehr mit den ungünstigen Bedingungen (hohe Temperatur, lange Reaktionszeit) der angewandten Kupplungsreaktion zusammenhängen.

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

²⁰⁾ Über eine verwandte CuJ-Eliminierung unter den Bedingungen der hier angewandten Reaktion s. H. A. Staab, H. Mack und E. Wehinger, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1465; H. A. Staab und E. Wehinger, Chem. Ber. **104** (1971), im Druck.

²¹⁾ R. H. Mitchell und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. **90**, 530 (1968).

²²⁾ A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber. **104**, 1191 (1971), nachstehend.

Beschreibung der Versuche

8-Jod-1-äthynyl-naphthalin (4)

a) 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1): 55.5 g (0.28 Mol) *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-anhydrid*⁸⁾ wurden in einer Lösung von 31.4 g (0.56 Mol) *Kaliumhydroxid* in 2 l Wasser bis zur völligen Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 95 g (0.29 Mol) *Quecksilber(II)-acetat* in 700 ccm Wasser kochte man weitere 96 Stdn. unter Rückfluß (anfangs stürmische CO₂-Entwicklung!), setzte verd. Kalilauge bis zur Auflösung des Niederschlags zu und erwärmte die filtrierte Lösung nach Zusatz von 80 g (0.23 Mol) *Jod* 6 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach Ansäuern mit *HCl* auf pH 7 wurde das ausgeschiedene Quecksilber(II)-jodid abgesaugt und überschüss. Jod mit Natriumthiosulfat entfernt. Die bei weiterem Ansäuern abgeschiedene 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1) kristallisierte man aus Methanol/Wasser um: 35 g (42%), Schmp. 161–163° (Lit.⁸⁾: 164–165°).

b) 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1)-chlorid: 48 g (0.16 Mol) 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1) wurden mit 100 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* in üblicher Weise in das Säurechlorid übergeführt: 50 g (97%), Schmp. 45°.

c) 8-Jod-1-acetyl-naphthalin (6)

α) 52.3 g (0.165 Mol) 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1)-chlorid wurden mit einer Lösung von 0.182 mMol *Äthoxymagnesium-malonester*²³⁾ in 500 ccm Äther 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit *Wasser* und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde die Ätherschicht abgetrennt und i. Vak. eingeeengt. Den Rückstand kochte man in einer Mischung aus 60 ccm Eisessig, 40 ccm Wasser und 7.5 ccm konz. *Schwefelsäure* 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf 0° gab man 250 ccm 20proz. *Natronlauge* hinzu und extrahierte das Keton mit Äther (aus der alkalischen Lösung ließen sich 10 g, 19%, 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1) zurückisolieren). Der Rückstand der Äther-Lösung wurde bei 135°/0.05 Torr destilliert. Nach Umkristallisation aus Petroläther (40–60°) 27 g **6** (51.5%, unter Berücksichtigung der wieder isolierten Säure), Schmp. 63–64°. — ¹H-NMR (CCl₄): τ 1.9–3.1 (m, 6H), 7.38 (s, 3H).

C₁₂H₉JO (296.1) Ber. C 48.67 H 3.06 J 42.85 Gef. C 48.91 H 2.95 J 42.78

β) Eine Grignard-Lösung aus 24.6 g (1 g-Atom) *Magnesium* und 100 g (1.05 Mol) *Methylbromid* wurde mit 120 g (0.65 Mol) wasserfreiem *Cadmium(II)-chlorid* 1 Sde. bei 30° gerührt. Der Äther wurde weitgehend i. Vak. abgedampft und durch 800 ccm Benzol ersetzt. Nach Zusatz einer Lösung von 80.0 g (0.25 Mol) 8-Jod-naphthalin-carbonsäure-(1)-chlorid in 250 ccm Benzol rührte man 12 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Sde. unter Rückfluß. Die übliche Aufarbeitung ergab 68 g (91%) **6** vom Schmp. 63–64°.

d) 8-Jod-1-[1-chlor-vinyl]-naphthalin (7): 69 g (0.23 Mol) **6** wurden mit 74 g (0.3 Mol) *Trichlor-o-phenylendioxy-phosphoran* („Brenzkatechyl-phosphortrichlorid“)¹⁰⁾ vermischt und 20 Min. auf 120° erhitzt. Man extrahierte die abgekühlte Schmelze mit Äther, wusch den Ätherextrakt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser und dampfte nach Trocknen i. Vak. ein. Chromatographie aus Benzin (60–70°)/Benzol (1:1) an einer 35-cm-Kieselgelsäule (100 g, 5 ccm/Min.) ergab 24.2 g (33%) **7**, das wegen seiner Instabilität ohne weitere Reinigung der folgenden Reaktion unterworfen wurde. Auch eine Kugelrohr-Destillation bei 140–150° (Luftbad-Temp.) und 0.05 Torr ergab kein analysenreines Produkt. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 1.3 (m, 1H), 2.2–3.1 (m, 5H), 4.2 (d, *J* = 1 Hz, 1H), 4.5 (d, *J* = 1 Hz, 1H).

C₁₂H₈ClJ (314.5) Ber. C 45.82 H 2.56 Gef. C 45.11 H 2.60

²³⁾ H. G. Walker und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1386 (1946).

e) *8-Jod-1-äthynyl-naphthalin* (**4**): Zu einer Lösung von 8.2 g (26 mMol) **7** in 150 ccm Tetrahydrofuran tropfte man bei -15° eine Lösung von 6.5 g (58 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 200 ccm Tetrahydrofuran. Unter allmählichem Übergang zu Raumtemp. wurde 12 Stdn. gerührt. Zusatz von 50 ccm Wasser, Abdestillieren des Tetrahydrofurans i. Vak., Extraktion mit Äther und Chromatographie des aus dem Äther-Extrakt erhaltenen Rohprodukts an einer Kieselgel-Säule (40 cm, 110 g, 4 ccm/Min.) aus Benzin (60–70°)/Benzol (1:1) ergab nach Umkristallisation aus Petroläther (30–40°) 4.4 g (75%) **4** vom Schmp. 75–76°. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 1.65–3.10 (m, 6H), 6.38 (s, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{J}$ (278.1) Ber. C 51.82 H 2.53 J 45.63

Gef. C 51.91 H 2.53 J 45.62 Mol.-Gew. 278 (M^+) (massenspektrometr.)

1.8-Diäthynyl-naphthalin (**5**)

a) *1.8-Divinyl-naphthalin* (**8**): *1.8-Bis-hydroxymethyl-naphthalin* (aus *Naphthalin-dicarbon-säure-(1.8)-anhydrid* mit *Lithiumaluminiumhydrid*, 80–90%) wurde nach l. c.^{24, 25} über *1.8-Bis-brommethyl-naphthalin* in *1.8-Bis-triphenylphosphoniomethyl-naphthalin-dibromid* übergeführt. 166 g (0.198 Mol) des Phosphoniumsalzes wurden mit 540 ccm einer 0.74 *n* *Methyl-lithium*-Lösung in Äther und 13 g (0.144 Mol) getrocknetem *Paraformaldehyd* in 1 l Tetrahydrofuran bei 20° umgesetzt. Es wurde gerührt, bis die rote Färbung des Ylids vollständig verschwunden war (~ 2 Stdn.). Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel (150 g) aus Benzol/Cyclohexan (1:1): 34 g ($\sim 90\%$) **8**, das wegen seiner Polymerisationsneigung für die folgende Reaktion ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Aus Pentan farblose Plättchen vom Schmp. 46–47° (Lit.¹²): 47–47.5°).

b) *1.8-Bis-[1.2-dibrom-äthyl]-naphthalin* (**9**): Zu einer Lösung von 34 g (0.19 Mol) **8** (Rohprodukt) in 250 ccm Schwefelkohlenstoff tropfte man bei Raumtemp. langsam eine Lösung von etwa 64 g (0.4 Mol) *Brom* in 100 ccm Schwefelkohlenstoff. Nachdem sich keine Entfärbung des zugesetzten Broms mehr feststellen ließ (das erste Mol wird erheblich schneller addiert als das zweite Mol), wurde noch 1 Stde. weitergerührt. Nach Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzin (60–70°)/Benzol ($\sim 10:1$) 77 g (82%) **9** in farblosen Prismen vom Schmp. 127–129°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_4$ (499.9) Ber. C 33.64 H 2.42 Br 63.94 Gef. C 33.55 H 2.34 Br 64.19

c) *1.8-Diäthynyl-naphthalin* (**5**): Die Dehydrobromierung wurde analog der Umsetzung **7** \rightarrow **4** mit 12.88 g (26 mMol) **9**, 31.5 g (0.28 Mol) sublimiertem *Kalium-tert.-butylat* in 250 ccm Tetrahydrofuran durchgeführt. Umkristallisiert aus Pentan: 3.9 g (87%) **5**, Schmp. 71–72°.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 331 nm (ϵ 13 100), 326 (9730), 317 (12200), 313 (12900), 305 (9480), 302 (9040), 255 (8350), 235 (64500).

IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2110/cm.

$^1\text{H-NMR}$ (220 MHz, 20% in CDCl_3)¹³): τ 2.20 (2-H, 7-H), 2.37 (4-H, 5-H), 2.72 (3-H, 6-H), 6.48 ($\equiv\text{CH}$).

C_{14}H_8 (176.2) Ber. C 95.42 H 4.58

Gef. C 95.69 H 4.58 Mol.-Gew. 176 (M^+) (massenspektrometr.)

Hydrierung von 5

a) *1.2-Dimethyl-acenaphthylen* (**10**): 300 mg (1.7 mMol) **5** wurden in 25 ccm Cyclohexen mit *Lindlar-Katalysator*²⁶ (eine Spatelspitze) solange hydriert, bis ein starker Abfall der

²⁴ E. D. Bergmann und J. Szmuszkovicz, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2760 (1953).

²⁵ H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner und O. Kratzer, Chem. Ber. **99**, 2848 (1966).

²⁶ H. Lindlar, Helv. chim. Acta **35**, 446 (1952).

Wasserstoff-Aufnahme festzustellen war. Präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄ mit Benzin (60–70°)/Benzol (7:1) ergab 110 mg (36%)²⁷⁾ **10** vom Schmp. 63–64° (Lit.²⁸⁾; 63–63.5°).

C₁₄H₁₂ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.06 H 6.79 Mol.-Gew. 180 (M⁺) (massenspektrometr.)

b) 2.0 g (11.4 mMol) **5** wurden in 150 ccm Tetrahydrofuran in Gegenwart von 2.7 g (28 mMol) frisch sublimiertem *Maleinsäureanhydrid* mit *Lindlar-Katalysator* (eine Spatelspitze) solange hydriert, bis ein starker Abfall der *Wasserstoff*-Aufnahme festzustellen war. Während der Hydrierung war es notwendig, noch zweimal je eine weitere Spatelspitze mit Lindlar-Katalysator zuzusetzen. Nach Abdestillieren des Tetrahydrofurans wurde der Rückstand mit warmem Petroläther (30–40°) extrahiert (Entfernung von **10**). Man sublimierte überschüss. *Maleinsäureanhydrid* (~1.5 g) bei 90°/16 Torr ab und kristallisierte den Rückstand aus Benzol/Benzin (60–70°) unter Zusatz von wenig Äthanol um: 1.65 g (53%) rohes **12** (Schmp. 195–200°), nach Sublimation bei 140°/0.01 Torr Schmp. 198–200° (Zers.) (Lit.¹⁵⁾; 209–210°).

C₁₈H₁₂O₃ (276.3) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 78.08 H 4.41

Kupplungsversuch mit 4

a) Das Kupferacetylid von **4** wurde i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Lösungsmittel Pyridin wurde über Kaliumhydroxid destilliert und dann 40 Stdn. unter Durchleiten von Stickstoff gekocht. Man gab in das auf 40° abgekühlte *Pyridin* (300 ccm) 6.1 g (18 mMol) des *Kupferacetylids* und erhitze 8 Stdn. unter Stickstoff und bei Lichtausschluß zum Sieden. Das *Pyridin* wurde i. Wasserstrahlvak. bis auf 50 ccm abdestilliert. Nach Zusatz von 1 l Wasser wurde mehrmals mit je 200 ccm Äther extrahiert. Aus der Äther-Phase (A) entfernte man den Rest an *Pyridin* durch mehrfaches Waschen mit einer gesättigten Kupfersulfat-Lösung in Wasser. Nach üblichem Aufarbeiten wurde das Rohprodukt zunächst an einer Kieselgelsäule (70 g, 35 cm, 4 ccm/Min.) aus Cyclohexan/Benzol (3:1) chromatographiert, wobei sich jedoch *Dibenzo[de,mn]naphthacen* („Zethren“) (**13**) wegen seiner Licht- und Luftempfindlichkeit zum Teil veränderte; Ausb. an dieser Stelle: 1.5 g (52%). Einen Teil sublimierte man zur weiteren Reinigung i. Vak. bei 180° im CO₂-Strom: **13** schmolz unscharf bei 220° (Zers.) (Lit.¹⁷⁾; 262°). Die UV- und IR-Absorptionsspektren stimmten überein mit denen einer authentischen Vergleichsprobe¹⁷⁾.

C₂₄H₁₄ (302.4) Mol.-Gew. Gef. 302 (M⁺) (massenspektrometrisch)

Die nach Abtrennung von A erhaltene wäßrige Phase wurde mehrmals mit je 300 ccm Methylenechlorid extrahiert. Der bei dem üblichen Aufarbeiten erhaltene feste graue Rückstand wurde in 40 ccm heißem Nitrobenzol aufgenommen; kühlte man die filtrierte Lösung auf 0°, so setzte sich ein graues Pulver ab, von dem dekantiert wurde. Danach wurde die Lösung noch etwas eingengt. Beim Abkühlen kristallisierten 144 mg (5.1%) *Diacenaphtho[1,2-j:1'.2'-l]fluoranthren* („Decacyclen“) (**14**) in langen goldgelben Nadeln vom Schmp. 377–382° (Lit.¹⁸⁾; 387°); nach Misch-Schmp., UV- und IR-Absorptionsspektren identisch mit einer nach l. c.¹⁸⁾ angefertigten Vergleichsprobe.

b) Ein Ansatz von 1 g (3 mMol) *Kupferacetylid* von **4** wurde in 125 ccm *Pyridin*/*Pyridin-d*₅ (4:1) wie oben behandelt. Ein Massenspektrum des rohen *Zethrens* läßt keine Deuterierung von **13** erkennen.

²⁷⁾ Die Gesamtausbe. an **10** dürfte mindestens in der Größenordnung von 50% liegen, da bei der Fraktionierung auf der Dünnschichtplatte größere Verluste in Kauf genommen wurden.

²⁸⁾ S. Hauptmann und L. Franke, J. prakt. Chem, **19**, 180 (1963).

c) Bei einem analogen Versuch mit 1 g (3 mMol) **4-Kupferacetylid** in 100 ccm *Pyridin*, dem 1 ccm *Deuteriumoxid* zugegeben war, ließen sich massenspektrometrisch in dem isolierten **13** sowohl ein als auch zwei Deuteriumatome nachweisen (M-Peaks bei 304, 303 und 302 etwa im Verhältnis 3 : 2 : 1).

Abfangversuch zur 14-Bildung: 270 mg (0.79 mMol) **4-Kupferacetylid** wurden in 150 ccm Dimethylformamid in Gegenwart von 680 mg (2.5 mMol) *1.3-Diphenyl-isobenzofuran* 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Rohprodukt war kein 1 : 1-Addukt aus **16** und Diphenylisobenzofuran massenspektroskopisch nachweisbar. Dagegen ließ sich mit 5.1% Ausb. **14** isolieren.

Reaktion von 5 mit 1.8-Dijod-naphthalin: Unter genau gleichen Bedingungen wie bei der Kupplung von **4** wurden 600 mg (2 mMol) des *Dikupferacetylids* von **5** und 770 mg *1.8-Dijod-naphthalin*²⁹⁾ in 350 ccm *Pyridin* umgesetzt. Im Rohprodukt ließ sich auf Grund der Lichtabsorption (λ_{\max} 546 und 509 nm) und des Massenspektrums (M^+ 302) **13** nachweisen. Eine Isolierung von **13** war wegen der geringen Menge, in der es entstanden war, nicht möglich (vgl. l. c.⁷⁾).

²⁹⁾ H. H. Hodgson und J. S. Whitehurst, J. chem. Soc. [London] **1947**, 80.