

Heinz A. Staab, Egbert Wehinger und Werner Thorwart

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, XI¹⁾

9.10.19.20-Tetradehydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecen, ein makrocyclisches Diacetylen mit gekreuzten Dreifachbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 10. März 1972)

Zur Untersuchung transannularer Wechselwirkungen zwischen gekreuzt fixierten Dreifachbindungen und im Zusammenhang mit dem Tetrahedran-Problem wurde 9.10.19.20-Tetradehydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecen (**3**), eine starre makrocyclische Verbindung mit besonders kurzem Abstand zwischen den gekreuzten Dreifachbindungen, aus 2,2'-Dilithiodiphenylacetylen durch Kupplung mit Kupfer(II)-chlorid dargestellt. Die spektroskopischen Eigenschaften werden im Hinblick auf die besondere Struktur von **3** diskutiert. Über transannulare Verknüpfungen zwischen den Dreifachbindungen bei der Brom- und Bromwasserstoff-Addition an **3** zu **8** bzw. **9**, bei der Reaktion von **3** mit Eisenpentacarbonyl zum Cyclobutadien-Komplex **11** und bei der Bestrahlung von **3** wird berichtet. Im Zusammenhang mit stereochemischen und strukturellen Konsequenzen, die für den Fall einer Tetrahedran-Bildung aus **3** zu erwarten waren, wurden die **3**-verwandten Verbindungen **14**, **15**, **16** und **18** aus den entsprechenden unsymmetrischen Diarylacetylenen **13** und **19** synthetisiert, deren Darstellung ebenfalls mitgeteilt wird. Versuche zur Enantiomeren-Trennung bei **3** und **14/15** und zum Nachweis einer im Falle der Tetrahedran-Bildung zu erwartenden Kohlenstoffskelett-Umlagerung bei **16** verliefen bisher erfolglos.

Beim Versuch der **3**-Synthese durch Kupplung des 2'-Jod-biphenyl-(2)-äthynyl-kupfers wurde nicht **3**, sondern überraschenderweise das isomere Butatrien **23** erhalten. Über ergebnislose Experimente zur Darstellung von **3** über die Tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecene **24**—**27** wird berichtet.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, XI¹⁾

9.10.19.20-Tetradehydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecene, a Macrocyclic Diacetylene with Crossed Triple Bonds

For the investigation of transannular interactions of triple bonds fixed in a crossed position and in connection with the tetrahedrane problem 9.10.19.20-tetradehydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecene (**3**), a rigid macrocyclic compound with an especially short non-bonding distance between the triple bonds, was prepared from 2,2'-dilithiodiphenylacetylene by copper(II) chloride coupling. Spectroscopic properties are discussed with regard to the special structure of **3**. Transannular reactions between the triple bonds are reported for the addition of bromine and hydrogen bromide to **3** to yield **8** and **9**, for the reaction of **3** with ironpentacarbonyl to give the cyclobutadiene complex **11** and for the irradiation of **3**. In connection with stereochemical and structural consequences to be expected for a tetrahedrane formation the **3**-related macrocyclic compounds **14**, **15**, **16** and **18** were synthesized

¹⁾ X. Mittel.: A. E. Jungk, Chem. Ber. 105, 1595 (1972).

from the corresponding unsymmetrical diarylacetylenes **13** and **19**, the preparation of which is also reported. Experiments to separate enantiomers of **3** and **14/15** and to prove a carbon-skeleton rearrangement to be expected in case of an intermediate tetrahedrane formation were unsuccessful so far.

The attempted preparation of **3** by coupling of 2'-iodo-2-biphenyl-ethynylcopper yielded not **3** but surprisingly the isomeric butatriene **23**. Unsuccessful experiments to synthesize **3** via the tetrabenzocyclohexadiene **24–27** are also reported.

In vorausgehenden Arbeiten dieser Serie^{1–3)} haben wir Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, die in *paralleler* Anordnung fixiert sind, untersucht. In dieser und den folgenden Veröffentlichungen^{4a,b)} berichten wir über Synthesen und Eigenschaften von Verbindungen mit *gekreuzten* Dreifachbindungen. Der Vergleich mit den zuerst genannten Systemen sollte Auskunft über die Abhängigkeit chemischer und physikalischer Eigenschaften von der Topologie der wechselwirkenden Gruppen geben. Gleichzeitig interessierten Verbindungen mit gekreuzt fixierten Dreifachbindungen im Zusammenhang mit dem Tetrahedran-Problem.

Experimentelle Irrtümer und theoretische Kontroversen machen die Frage nach Existenz und Eigenschaften eines Tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butans (**1**, „Tetrahedran“) zu einem besonders faszinierenden Problem der organischen Chemie. Schon 1913 wurde über die Synthese eines 1-Derivates, der 1-Methyl-tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butan-tricarbonsäure-(2.3.4) (**1**, R¹=CH₃, R²=R³=R⁴=CO₂H), berichtet⁵⁾, die wegen der ungewöhnlich großen Ringspannung, die einer solchen Tetrahedran-Struktur zukommen mußte, Eingang in Lehr- und Handbücher fand⁶⁾; erst 1959 wurde gezeigt, daß die angegebene Synthese nicht reproduzierbar ist⁷⁾. Auch die 1965 mitgeteilte Darstellung eines stabilen 1,2-Diphenyl-tetrahedrans (**1**, R¹=R²=C₆H₅, R³=R⁴=H) über 2,3-Diphenyl-cyclopropen-(2)-yl-carben durch intramolekulare Carben-Addition an die Cyclopropen-Doppelbindung⁸⁾ ließ sich nicht aufrechterhalten⁹⁾. Ebenso hat sich die wenig später postulierte Bildung eines anderen stabilen 1-Derivates¹⁰⁾ als falsch erwiesen¹¹⁾. Während bis heute ein bei Raumtemperatur beständiges

2) H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber. **104**, 1170 (1971); vgl. a. J. Ipaktschi und H. A. Staab, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4403.

3) H. A. Staab, J. Ipaktschi und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1182 (1971); s. a. H. A. Staab, A. Nissen und J. Ipaktschi, Angew. Chem. **80**, 241 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 226 (1968); A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber. **104**, 1191 (1971).

4) 4a) H. A. Staab, H. Mack und A. Nissen, Chem. Ber. **105**, 2310 (1972), nachstehend;

4b) H. A. Staab und B. Draeger, Chem. Ber. **105**, 2320 (1972).

5) R. M. Beesley und J. F. Thorpe, Proc. chem. Soc. [London] **29**, 346 (1913); J. chem. Soc. [London] **117**, 591 (1920); vgl. a. C. K. Ingold, ebenda **117**, 603 (1920).

6) Einige Angaben hierzu in l. c.⁷⁾; interessant ist, daß für „1-Methyl-tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butan-tricarbonsäure“ auch eine technische Anwendung beansprucht wurde: *General Aniline and Film Corp.* (Erf. F. J. Kaszuba), Amer. Pat. 2380896 v. 31. 7. 1945, C. A. **39**, 5193 (1945).

7) H. O. Larson und R. B. Woodward, Chem. and Ind. **1959**, 193.

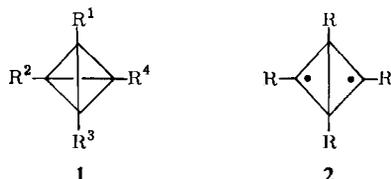
8) S. Masamune und M. Kato, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4190 (1965).

9) S. Masamune und M. Kato, J. Amer. chem. Soc. **88**, 610 (1966); E. H. White, G. E. Maier, R. Graeve, U. Zirngibl und E. W. Friend, ebenda **88**, 611 (1966).

10) S. A. Kandil und R. E. Dessy, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3027 (1966); in dieser Arbeit wurde allerdings für die erhaltene Verbindung als Alternative zur Tetrahedran-Struktur auch die Struktur eines Cyclobutadiens diskutiert, die jedoch ebenfalls falsch ist (l. c.¹¹⁾).

11) E. H. White und A. A. F. Sieber, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2713; H. A. Staab und J. Ipaktschi, unveröffentlicht, zit. in H. A. Staab, H. Mack und E. Wehinger, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1465.

I-Derivat nicht bekannt ist¹²⁾, ließ sich durch Nachweis der als Zerfallsprodukte auftretenden Acetylene — teilweise in Kombination mit Markierungsversuchen — zeigen, daß eine Zwischenstufe mit symmetrischer Tetraederan-Struktur bei der Photolyse von Kohlenstoffdioxid (C_3O_2) in Gegenwart von Cyclopropan¹³⁾ sowie bei der photolytischen Decarboxylierung von Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentanon-(3)¹⁴⁾ wahrscheinlich ist. Ein dem Tetraederan entsprechendes Fragment-Ion $C_4R_4^+$ mit tetraedrischer Symmetrie wurde durch Markierungsversuche bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von Cyclopentadienonen, *p*-Benzoquinonen, Thiophendioxiden und ähnlichen Verbindungen nachgewiesen¹⁵⁾.



Theoretische Berechnungen zum Tetraederan-Problem^{16,17)} kamen nicht nur hinsichtlich der Energie des Tetraederans relativ zum isomeren Cyclobutadien und zu zwei Acetylen-Molekeln zu divergierenden Ergebnissen, sondern vor allem auch für die Energiebilanz des Übergangs von **1** in das Bicyclobutandiyl-Diradikal **2**. Diese ist für die Existenzfähigkeit von **1** von besonderer Bedeutung, weil der direkte Zerfall in zwei Acetylen-Molekeln orbital-symmetrie-verboden sein sollte¹⁸⁾, so daß der wahrscheinlichste Weg eines Zerfalls von **1** über **2** führen sollte. Während nach Baird und Dewar^{17a)} die Reaktion $1 \rightarrow 2$ angenähert thermoneutral sein soll, kommen Buenker und Peyerimhoff^{17b)} zu dem Ergebnis, daß **2** um etwa 30 kcal/Mol instabiler als **1** ist, so daß **1** bezüglich eines über **2** ablaufenden Zerfalls relativ beständig wäre.

Für die Untersuchung intramolekularer Wechselwirkungen zwischen gekreuzten Dreifachbindungen und unter dem besonderen Aspekt des Tetraederan-Problems erschienen Bindungssysteme mit folgenden Eigenschaften interessant: 1) zwei $C \equiv C$ -Dreifachbindungen sollten in einem starren Makrocyclus in gekreuzter Position fixiert sein, wobei die gegenseitige Lage der Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen einer tetraedrischen Anordnung nahekommt; 2) der Abstand zwischen den Dreifachbindungen sollte die Summe ihrer normalen π -Wirkungsradien möglichst weitgehend unterschreiten, so daß eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen erzwungen würde; sie müßte direkt oder auch indirekt (d. h.

¹²⁾ Vgl. allerdings die entgegenstehende Behauptung in Nachr. Chem. Techn. **18**, 127 (1970) (April-Ausgabe).

¹³⁾ R. F. Peterson jr., R. T. K. Baker und R. L. Wolfgang, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4749; P. B. Shevlin und A. P. Wolf, J. Amer. chem. Soc. **92**, 406 (1970).

¹⁴⁾ H. Ona, H. Yamaguchi und S. Masamune, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7495 (1970).

¹⁵⁾ M. M. Bursley und T. A. Elwood, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3812 (1969), dort weitere Literaturhinweise.

¹⁶⁾ W. N. Lipscomb, Tetrahedron Letters [London] **1959**, No. 18, 20; M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3255 (1965); M. J. S. Dewar und E. Haselbach, ebenda **92**, 590 (1970).

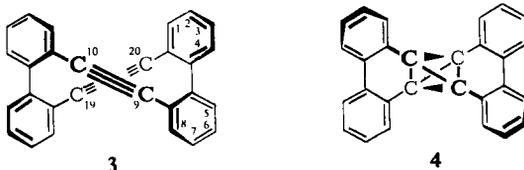
¹⁷⁾ ^{17a)} N. C. Baird und M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3966 (1967); J. chem. Physics **50**, 1262 (1969); ^{17b)} R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4342 (1969).

¹⁸⁾ Vgl. hierzu R. B. Woodward und R. Hoffmann, Accounts chem. Res. **1**, 17 (1968); Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969).

über die aus einer Moleküldeformation resultierende Anhebung der Energie des Diacetylens) transannulare Wechselwirkungen einschließlich einer Tetraedran-Bildung erleichtern; 3) Struktur und Stereochemie des Systems sollten so sein, daß sich auch eine nur intermediäre Bildung eines Tetraedrans nachweisen ließe.

9.10.19.20-Tetradehydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecen

Den genannten Bedingungen entspricht sehr weitgehend das Bindungssystem des 9.10.19.20-Tetradehydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecens (**3**): Molekelmodelle zeigen, daß **3** eine völlig starre Struktur hat, in der die vier Kohlenstoffatome der beiden gekreuzten Dreifachbindungen die Ecken eines verzerrten Tetraeders bilden. Nimmt man normale Bindungslängen und Valenzwinkel an, so würde der Abstand zwischen den Zentren der beiden Dreifachbindungen mit nur etwa 2 Å beträchtlich kleiner sein als die Summe der normalen π -Wirkungsradien der Dreifachbindungen (3.2 Å¹⁹). Ferner lassen sich für den Fall einer reversiblen intermediären Bildung des Tetraedrans **4** aus **3** struktur- und stereochemische Konsequenzen voraussehen, die weiter unten ausführlicher diskutiert werden.



Synthese von **3**

Naheliegende Versuche, **3** ausgehend von zwei Biphenyl-Einheiten über Tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecen²⁰ oder durch Kupplung von 2-Jod-2'-äthynyl-biphenyl darzustellen, hatten keinen Erfolg. Da es dabei zu Ausweichreaktionen kommt, die offenbar mit den besonderen sterischen Verhältnissen in den Ausgangsverbindungen bzw. in **3** zusammenhängen, wird über diese negativen Versuche zur **3**-Synthese am Ende dieser Arbeit ausführlicher berichtet.

3 konnte jedoch ausgehend von zwei Diphenylacetylen-Einheiten erhalten werden, indem die Biaryl-Verknüpfung von lithium- oder magnesium-organischen Verbindungen mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid benutzt wurde, die sich schon bei der Synthese sterisch stark gehinderter Polyphenyle hervorragend bewährt hatte²¹. 2,2'-Dibrom-diphenylacetylen wurde bei -30 bis -40° in Äther/Hexan mit *n*-Butyllithium zu 2,2'-Dilithio-diphenylacetylen umgesetzt, das mit Kupfer(II)-chlorid zu **3** cyclisiert wurde. **3** kann durch Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation aus Benzin/Benzol (2 : 1) in 7.8proz. Ausbeute in farblosen Kristallen vom Schmp. $222-223^\circ$ erhalten werden.

¹⁹ Vgl. G. Briegleb in Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 545, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

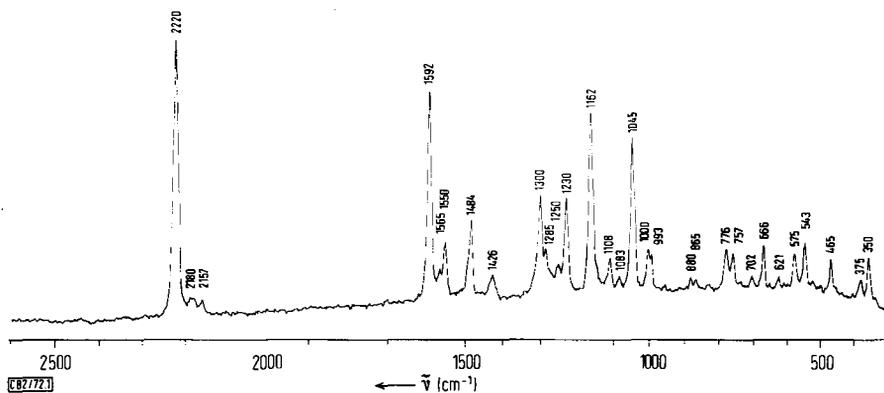
²⁰ G. Wittig, G. Koenig und K. Clauss, Liebigs Ann. Chem. **593**, 127 (1955).

²¹ H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. **100**, 293, 889 (1967); F. Binnig, H. Meyer und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **724**, 24 (1969); s. a. H. Meyer und H. A. Staab, ebenda **724**, 30 (1969).

Spektroskopische Eigenschaften und Struktur von 3

Die UV-Absorption von **3** (λ_{\max} 240 nm, ϵ 72 600; 222, 73 700) erscheint bemerkenswert kurzwellig, wenn man berücksichtigt, daß **3** formal die Strukturelemente des Biphenyls (λ_{\max} 251.5 nm, ϵ 18 300) und des Diphenylacetylen (λ_{\max} 295, 286 und 278 nm mit ϵ 29 000, 22 500 und 24 000) enthält. Die hypsochrome Verschiebung muß darauf zurückgeführt werden, daß in **3** schon bei Annahme eines unverzerrten Moleküls die Phenylringe entlang der Biphenyl-Achse um etwa 40° und entlang der Diphenylacetylen-Achse um etwa 65° gegeneinander verdrillt sind. Eine Abweichung von der Linearität der Dreifachbindungen durch Abstoßungswechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen (s. unten) muß diese Verdrillung in beiden Einheiten noch weiter vergrößern.

Von besonderem Interesse ist das Raman-Spektrum (Abbild.)²²⁾, das die Diacetylen-Struktur von **3** beweist: die intensivste Bande des Spektrums entspricht der $C\equiv C$ -Valenzschwingung bei 2220/cm. Die Wellenzahl dieser Bande stimmt fast genau mit der entsprechenden Raman-Absorption des Diphenylacetylen überein. Daraus kann jedoch nicht auf eine ungestörte und undeformierte Dreifachbindung geschlossen werden, da nach früheren Ergebnissen^{1, 2, 23)} die $C\equiv C$ -Valenzschwingungs-Frequenz bemerkenswert unempfindlich gegenüber einer Abweichung von der linearen Bindungsanordnung ist.



Raman-Spektrum von **3**²²⁾
(0.8 mg krist. **3**, He-Ne-Laser 632.8 nm)

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3** hat vielmehr ergeben, daß die Dreifachbindungen einander durch *cisoid*e Abweichung von der linearen Anordnung mit Winkeldeformationen um 6° pro Dreifachbindungs-Atom und zusätzlich durch teilweise beträchtliche Winkelaufweitungen innerhalb des Zwölfrings auszuweichen suchen. Trotzdem bleibt der Abstand zwischen den Zentren der beiden Dreifachbindungen mit 2.85 \AA noch wesentlich unterhalb der Summe normaler π -Wirkungsradien von

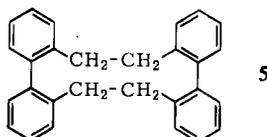
²²⁾ Wir danken Herrn Professor Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, sehr herzlich für die Aufnahme dieses Spektrums.

²³⁾ Vgl. a. H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. **103**, 1107 (1970); H. Irrgartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, ebenda **103**, 1119 (1970).

Dreifachbindungen²⁴). Ähnliche Ergebnisse hatte die Röntgen-Strukturanalyse²⁵) einer in der nachstehenden Arbeit^{4a}) beschriebenen Verbindung, die ein verwandtes, wenn auch flexibleres Kohlenstoff-Gerüst als **3** besitzt.

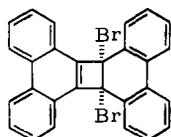
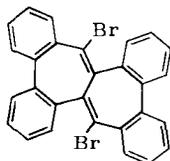
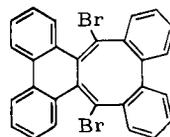
Chemische Umsetzungen von **3**

Unter den chemischen Reaktionen von **3** überwiegen solche mit transannularer Verknüpfung der Dreifachbindungen. Die Hydrierung ergab zwar in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle in Benzol unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff das schon von Wittig und Mitarbb.²⁰) dargestellte 9.10.19.20-Tetrahydro-tetra-benzo[*a.c.g.i*]cyclododecen (**5**), aber bei der Hydrierung mit Lindlar-Katalysator



(Benzol, Raumtemp.) ließ sich durch präparative Dünnschicht-Chromatographie eine Verbindung (Schmp. 265–266°) isolieren, die nur 1 Mol Wasserstoff mehr als **3** enthält (Mol.-Gew. 354, M^+ , massenspektrometr.) und nach dem UV-Spektrum (λ 273; 222 nm, in Cyclohexan) offenbar eine analoge Struktur hat wie die nachstehend beschriebene Brom-Additionsverbindung und das HBr-Additionsprodukt **9**.

Bei der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur nahm **3** nur 1 Mol Brom zu einer Verbindung $C_{28}H_{16}Br_2$ (Schmp. 268–269°) auf, für die die Strukturen **6**, **7** und **8** in Betracht kamen, die alle eine transannulare Reaktion zwischen den Dreifachbindungen voraussetzen. Die Struktur **6** schließen wir auf Grund

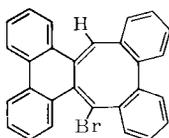
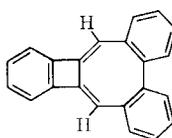
**6****7****8**

des UV-Spektrums aus, da dieses (λ_1 274 nm, ϵ_1 29300; λ_2 228.5 nm, ϵ_2 44200, in Cyclohexan) mit einem Phenanthren-Chromophor nicht vereinbar ist. Auch für das Tetrabenzozheptalen **7** würden wir eine längerwellige Lichtabsorption erwarten; wir halten daher die Struktur **8** für am wahrscheinlichsten, zumal die UV-Absorption sehr weitgehend mit der des HBr-Additionsproduktes (s. unten) übereinstimmt, für das wir auf Grund der 1H -NMR-Absorption die analoge Struktur **9** annehmen.

²⁴) **3** wurde aus Benzin (60–70°)/Benzol (2 : 1) in drei verschiedenen Modifikationen erhalten: a) triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.397$, $b = 9.229$, $c = 12.938$ Å, $\alpha = 95^\circ 56'$, $\beta = 84^\circ 48'$, $\gamma = 106^\circ 50'$; b) tetragonal, Raumgruppe $I4c2$; $a = b = 12.995$, $c = 26.000$ Å; c) triklin, $a = 9.902$, $b = 9.518$, $c = 10.865$ Å, $\alpha = 80.34^\circ$, $\beta = 105.10^\circ$, $\gamma = 103.91^\circ$. Die Strukturanalyse wurde an der triklinen Modifikation a) ausgeführt, die in der Elementarzelle neben zwei Molekeln **3** eine Molekel Benzol enthält: *H. Irngartinger*, Chem. Ber., in Vorbereitung.

²⁵) *H. Irngartinger*, Chem. Ber. **105**, 1184 (1972).

Wurde Bromwasserstoff im Überschuß bei Raumtemperatur in eine Lösung von **3** in Chloroform eingeleitet, so entstanden — je nach Reaktionsdauer in wechselnden Verhältnissen — zwei Verbindungen, die durch Chromatographie, präparative Dünnschichtchromatographie und Umkristallisation getrennt wurden. Für das Hauptprodukt vom Schmp. 256–257°, dessen massenspektrometrisch ermittelte Summenformel der Addition von *inem* Mol HBr an **3** entspricht, wird die Struktur **9** vorgeschlagen: Das ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) zeigt neben dem aromatischen Multiplet (τ 1.9–3.0) ein Singulett der Intensität 1 bei τ 3.25; für das verwandte 3.4;5.6;9.10-Tribenzeno-bicyclo[6.2.0]decapentaen **10** wird das Signal der beiden nicht-aromatischen Protonen bei τ 3.48 gefunden²⁶⁾, während beim Vorliegen einer **6** entsprechenden Phenanthrocylobuten-Struktur eine Absorption bei wesentlich höherer Feldstärke (um τ 6.0) zu erwarten gewesen wäre²⁷⁾. Das UV-Spektrum von **9** (λ₁ 273 nm, ε₁ 31700; λ₂ 223 nm, ε₂ 41000; in Cyclohexan) ähnelt ebenso wie das IR-Spektrum weitgehend den entsprechenden Spektren der Brom-Additionsverbindung. Arbeiten zur Strukturaufklärung der zweiten Verbindung (Schmp. 218°) sind im Gange*).

**9****10**

Mit Eisenpentacarbonyl reagierte **3** — ebenfalls unter transannularer Verknüpfung der Dreifachbindungen — zu einem Eisentricarbonyl-Komplex, bei dem es sich auf Grund der charakteristischen IR-Absorption [ν_{CO} 2030, 1975 und 1955/cm; beim entsprechenden Tetraphenylcyclobutadien-Komplex: 2030, 1965 und 1930/cm²⁸⁾] und des Massenspektrums [M^+ 492; $(M-\text{CO})^+$ 464; $(M-2\text{CO})^+$ 436; $(M-3\text{CO})^+$ 408; $(M-3\text{CO}-\text{Fe})^+$ 352] um den Komplex **11** des Cyclobutadiens **12** handelt. Versuche zur Freisetzung von **12**, das wegen der hohen π -Bindungsordnung der 9.10-Bindung des Phenanthrens ein „echteres“ Cyclobutadien wäre als die bisher dargestellten, mit benzoiden Systemen kondensierten Cyclobutadiene²⁹⁾, waren erfolglos³⁰⁾.

* *Ann. b. d. Korr.* (18. 5. 72): Diese Verbindung hat sich als Kohlenwasserstoff der Summenformel C₂₈H₁₆ erwiesen; er ist identisch mit einer kürzlich aus einem Tetrabenzol-*[a.c.g.]*cyclododecen-Isomeren durch Kaliumpermanganat-Oxydation erhaltenen Verbindung (*G. Wittig* und *G. Skipka*, unveröffentlicht).

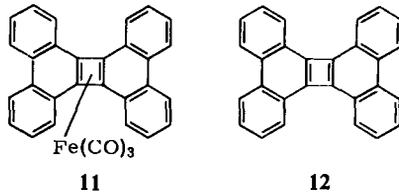
²⁶⁾ *P. J. Garratt* und *R. H. Mitchell*, *Chem. Commun.* **1968**, 719.

²⁷⁾ Vgl. hierzu die Angaben für verwandte Verbindungen bei *M. P. Cava* und *D. Mangold*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 1751; *S. Sugowdz*, *P. J. Collin* und *W. H. F. Sasse*, ebenda **1969**, 3843.

²⁸⁾ *W. Hübel* und *E. H. Braye*, *J. inorg. nuclear Chem.* **10**, 250 (1959).

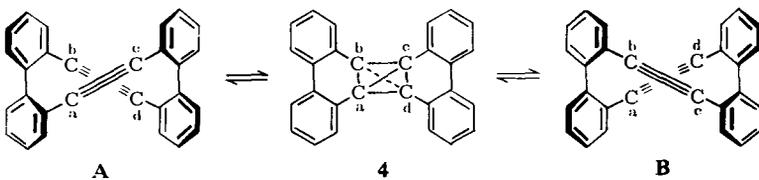
²⁹⁾ Siehe *M. P. Cava* und *M. J. Mitchell*, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, S. 317–367, Academic Press, New York 1967.

³⁰⁾ Vgl. die früheren vergeblichen Versuche zur Darstellung von **12**: *G. Wittig*, *W. Uhlenbrock* und *P. Weinhold*, *Chem. Ber.* **95**, 1692 (1962); *M. Asgar Ali*, *J. G. Carey*, *D. Cohen*, *A. J. Jones*, *I. T. Millar* und *K. V. Wilson*, *J. chem. Soc.* [London] **1964**, 387.



Überlegungen und Versuche zum Tetrahedran-Problem

Wenn überhaupt eine photochemische Cycloaddition zweier Acetylene zu einem Tetrahedran möglich ist, so sollte **3** wegen der günstigen geometrischen Anordnung und engen räumlichen Nachbarschaft der beiden Dreifachbindungen eine besonders günstige Vorstufe sein. Auch für den Fall, daß **4** nicht direkt nachweisbar wäre, weil es sich — entweder photochemisch oder über ein **2** entsprechendes Diradikal — zu schnell zu **3** zurückverwandelt, sollte eine etwaige intermediäre Bildung von **4** nachweisbar sein, weil in **4** die bei **3** vorhandene Molekül-Chiralität aufgehoben ist. Würde also **3** in optisch aktiver Form vorliegen, so müßte die intermediäre reversible Bildung von **4** zu einer Racemisierung führen. Allerdings kann bei **3** der Übergang von Bild in Spiegelbild nicht nur über **4** erfolgen, sondern es sind hierfür prinzipiell drei verschiedene Mechanismen denkbar: Der erste würde ein Umklappen durch einen zwölfgliedrigen ebenen Übergangszustand erfordern, den wir wegen der beträchtlichen Ringspannung nicht für wahrscheinlich halten^{4a}). Besonders wenn die Racemisierung bei einem **3**-System nicht thermisch, sondern photochemisch verlaufen würde, wäre ein Reaktionsweg über eine [2 + 2]-Cycloaddition der Dreifachbindungen plausibler. Hier wäre dann aber zwischen den Wegen über das Tetrahedran **4** und das Cyclobutadien **12** zu unterscheiden, was eindeutig auf folgendem Wege möglich sein sollte: Nur bei einer intermediären Bildung des Tetrahedrans müßte die Racemisierung mit einer Umlagerung des Kohlenstoffskeletts verbunden sein, wie es das folgende Schema zeigt:

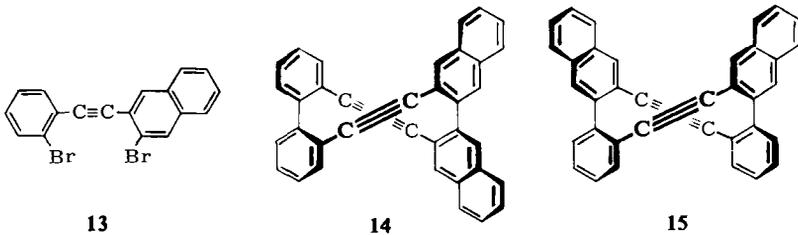


Wird angenommen, daß in den Dreifachbindungen der Ausgangsverbindung **A** die Kohlenstoffatome C_a und C_c sowie C_b und C_d miteinander verbunden sind, so sind im Tetrahedran **4** C_a äquivalent an C_c und C_d sowie C_b äquivalent an C_c und C_d gebunden. Der Zerfall des Tetrahedrans **4** in das Spiegelbild **B** würde dazu führen, daß nun in den Dreifachbindungen die Atome C_a und C_d sowie C_b und C_c miteinander verbunden sind. Während also die Auffindung einer Photoracemisierung bei einem optisch aktiven **3** noch kein ausreichender Beweis für das intermediäre Auftreten eines Tetrahedrans ist, würde der Nachweis einer gleichzeitig stattfindenden

Skelettlagerung eindeutig für das Durchlaufen einer Tetraeder-Stufe sprechen. — Die hier aufgeworfenen Fragen können bisher wegen beträchtlicher präparativer Schwierigkeiten nur teilweise beantwortet werden.

Versuche zur Darstellung optisch aktiver 3-Verbindungen

Versuche zur Enantiomeren-Trennung von **3** durch Chromatographie an „Cellulose-2 $\frac{1}{2}$ -acetat“ (aus Benzol) sowie über Komplexbildung mit (–)- α -(2.4.5.7-Tetranitrofluoren-9-ylidenaminoxy)-propionsäure („Newmans Reagens“)³¹⁾ führten nicht zu optisch aktiven Produkten. Da **3** wegen der Verdrillung der Benzolringe (s. oben) für eine π -Komplexbildung aus sterischen und elektronischen Gründen ein ungünstiger Elektronendonator-Partner ist, wir andererseits aber bei der Enantiomeren-Trennung von chiralen Kohlenwasserstoffen mit dem Newman-Reagens bei Naphthalinophanen gute Erfahrungen gemacht hatten³²⁾, wurde ein 3-Analogon synthetisiert, bei dem zwei der vier Benzolringe durch Naphthalin-Einheiten ersetzt sind. Das für die Cyclisierung benötigte [2-Brom-phenyl]-[3-brom-naphthyl-(2)]-acetylen (**13**) wurde über das aus 3-Brom-2-brommethyl-naphthalin und *o*-Brom-benzaldehyd durch Wittig-Reaktion erhaltene entsprechende Stilben und dessen Brom-Additionsprodukt nach der im Versuchsteil beschriebenen Vorschrift (vgl. Bemerkungen zur **19**-Synthese) dargestellt. Die Cyclisierung wie bei der **3**-Synthese ergab nach Chromatographie und Umkristallisation in etwa 2proz. Ausbeute ein Cyclisierungsprodukt, bei dem allerdings nicht entschieden werden kann, ob **14**, **15** oder — trotz dünn-schichtchromatographischer Einheitlichkeit — ein Gemisch von **14** und **15** vorliegt. Analyse, massenspektrometrische Molgewichtsbestimmung (M^+ 452) und Raman-Spektrum ($\nu_{C=C}$ 2214/cm) entsprechen den Strukturen **14** bzw. **15**. Der Versuch einer Enantiomeren-Spaltung mit Newmans Reagens war jedoch auch hier erfolglos, wobei zunächst unentschieden bleibt, ob mangelnde Komplexbildungstendenz oder — was wir auf Grund der Molekelmodelle für wenig wahrscheinlich halten — eine leichte spontane Racemisierung des **3**-Systems infolge unzureichender Stabilität der chiralen Anordnung dafür verantwortlich sind³³⁾. (Um letzteres ausschließen zu können, wurde die Synthese eines 3.6.13.16-Tetraisopropyl-9.10.19.20-tetradehydro-



³¹⁾ P. Block jr. und M. S. Newman, Organic Syntheses, Vol. 48, 120 (1968).

³²⁾ M. Haenel und H. A. Staab, Chem. Ber., in Vorbereitung; vgl. M. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Letters [London] 1970, 3585.

³³⁾ 6,6'-Dimethyl-2,2'-bis-phenyläthynyl-biphenyl, eine **3**-verwandte Verbindung, konnte in optisch aktiver Form erhalten werden; hier scheint sich die Annahme einer Photoracemisierung bei thermischer Stabilität der Enantiomeren zu bestätigen: H. A. Staab und M. Frodl, unveröffentlicht.

tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecens in Angriff genommen, bei dem sich aus der $^1\text{H-NMR}$ -Absorption der Isopropyl-Gruppen wegen des Diastereotopie-Effekts eine Aussage über die Stabilität der chiralen Anordnung in **3** gewinnen lassen könnte.)

Vorläufige Versuche zur Photochemie von **3**

Die Bestrahlung von **3** in Cyclohexan mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 81) führte bei Raumtemperatur zu einem Gemisch schwerlöslicher Produkte, unter denen sich massenspektrometrisch ein Dimeres der Ausgangsverbindung (M^+ 704) nachweisen ließ. Reindarstellung und Strukturaufklärung der Bestrahlungsprodukte sind bisher nicht gelungen. Nur bei kurzen Bestrahlungszeiten läßt sich die Ausgangsverbindung **3** zurückisolieren. Falls die Bestrahlungsprodukte nicht direkt aus angeregtem **3**, sondern über ein photochemisches Primärprodukt der Struktur **4** oder **12** entstehen, so bedeutet dies, daß eine zwischenmolekulare Weiterreaktion (Dimerisierung, Polymerisierung) dieser Zwischenstufe mit der Rückreaktion zu **3** erfolgreich konkurriert.

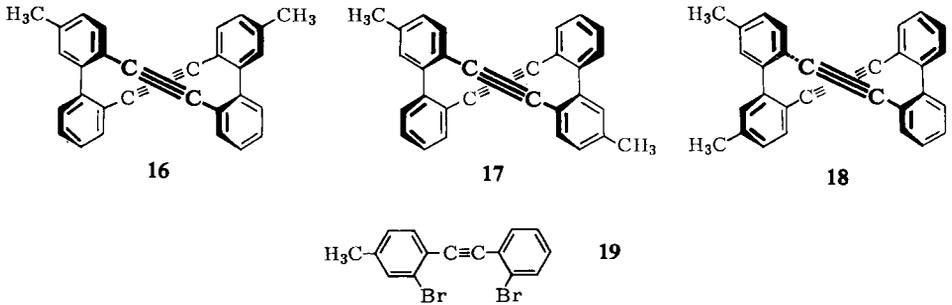
Eindeutig für die Bildung eines definierten instabilen Photo-Produktes aus **3** sprechen Bestrahlungsversuche in α -Methyl-tetrahydrofuran-Matrix bei -196° , die von *Maier* und *Kreiling*³⁴⁾ ausgeführt wurden: aus **3** entsteht eine Verbindung mit intensiven, scharf strukturierten Absorptionsbanden zwischen 300 und 360 nm und einer zweiten schwächeren Bandengruppe bei 421, 442 und 468 nm. Beim Auftauen auf Raumtemperatur verschwinden diese Absorptionen, und es bleibt im Bereich von 200–300 nm eine unstrukturierte Restabsorption, wie sie auch für die Produkte der Bestrahlungsversuche in Lösung beobachtet wird. Für das instabile Produkt der Tieftemperatur-Matrix-Bestrahlungen ist wegen der langwelligen Lichtabsorption eher die Cyclobutadien-Struktur **12** anzunehmen als die Tetrahedran-Struktur **4**, deren Bildung auf Grund der geometrischen Verhältnisse in der Ausgangsverbindung **3** ursprünglich bevorzugt erschien. Ob neben der Bildung von **12** eine schnelle reversible Bildung von **4** erfolgt oder ob **12** auf dem Wege über **4** entsteht, könnte nur durch Nachweis der oben diskutierten Kohlenstoffskelett-Umlagerung an zurückisoliertem **3** oder den Folgeprodukten der instabilen Zwischenstufe geklärt werden.

Vorläufige Versuche zur Kohlenstoffskelett-Umlagerung

Um die Möglichkeit einer Skelettumlagerung über ein Tetrahedran zu prüfen, wurde ein **3**-Derivat synthetisiert, bei dem sich Ausgangs- und Endprodukte dieser Umlagerung konstitutionell unterscheiden würden: das 3.13-Dimethyl-9.10.19.20-tetrahydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecen (**16**) sollte bei der Bestrahlung im Falle einer intermediären Bildung des Tetrahedran-Systems ein Gemisch aus **16** und der strukturisomeren 3.16-Dimethyl-Verbindung **17** ergeben.

Zur Darstellung von **16** wurde 2-Brom-4-methyl-benzaldehyd mit dem aus 2-Brom-benzylbromid und Triphenylphosphin erhaltenen Phosphonium-Salz in einer *Wittig*-Reaktion zum entsprechend substituierten Stilben umgesetzt (95% Ausb.), das über 2.2'. α . α' -Tetrabrom-4-methyl-bibenzyl (80%) und 2.2'. α . α' -Tetrabrom-4-methylstilben (44%) in 2.2'-Dibrom-4-methyl-diphenylacetylen (**19**, 87%) übergeführt

³⁴⁾ G. Maier, G. Kreiling, E. Wehinger und H. A. Staab, unveröffentlicht.



wurde. (Bei dem Versuch der direkten Darstellung von **19** durch $^{\text{T}}\text{HBr}$ -Eliminierung aus 2.2'. α . α' -Tetrabrom-4-methyl-bibenzyl entstand wie schon früher in analogen Fällen³⁵) durch konkurrierende Debromierung ein Gemisch aus **19** und 2.2'-Dibrom-4-methyl-*trans*-stilben.) Die Cyclisierung zum 3-Derivat wurde analog der 3-Synthese ausgeführt und führte zu farblosen Kristallen vom Schmp. 248–250° mit dem erwarteten Molekulargewicht (M^+ : 380) und einer UV-Absorption, die im Vergleich zu **3** nur wenig bathochrom verschoben ist [$\lambda = 242 \text{ nm}$ ($\epsilon 78500$); 223 nm ($\epsilon 81600$), in Cyclohexan]. Die erhaltene Substanz verhält sich dünnschichtchromatographisch wie eine einheitliche Verbindung, doch handelt es sich um ein Gemisch aus **16** und **18**, das – wie zu erwarten war – bei der Cyclisierung von **19** etwa im Verhältnis 1:1 entsteht; dies geht aus dem 220-MHz- ^1H -NMR-Spektrum hervor, in dem zwei um 3 Hz getrennte Methylsignale etwa gleicher Intensität auftreten (in Hexadeuteriobenzol)³⁶.

Da eine Trennung von **16** und **18** weder durch Umkristallisation noch durch chromatographische Methoden zu erreichen war, wurde das **16/18**-Gemisch bestrahlt (im Falle der hier zur Diskussion stehenden Umlagerung würde ohnedies aus **18** kein Strukturisomeres entstehen). Das nach der Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe, Cyclohexan, Raumtemp., sorgfältiger Sauerstoffausschluß) isolierte Produkt (Schmp. 247–249°) war in seinen Eigenschaften nicht von dem Ausgangsgemisch **16/18** zu unterscheiden. Insbesondere zeigte das 220-MHz- ^1H -NMR-Spektrum³⁶ nur die beiden vorher vorhandenen Methylsignale etwa gleicher Intensität. Dieser Befund spricht gegen eine Bildung von **17** unter unseren Reaktionsbedingungen, aber er würde eine **17**-Bildung nur dann eindeutig ausschließen, wenn vorausgesetzt werden könnte, daß die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen von **16** und **17** so verschieden sind, daß im 220-MHz-Spektrum eine Aufspaltung oder wenigstens eine Verbreiterung des Signals auftreten müßte. Angesichts der kleinen Differenz zwischen den Methylsignalen von **16** und **18** (3 Hz im 220 MHz-Spektrum!) kann diese Annahme nicht mit Sicherheit gemacht werden. Weiterhin ist wegen der Unkenntnis der zu erwartenden Quantenausbeute unklar, ob die kurze Bestrahlungszeit (10 Min.), die zur Vermeidung der irreversiblen Folgereaktionen nicht wesentlich verlängert werden konnte, für eine nachweisbare **16** \rightarrow **17**-Umwandlung aus-

³⁵ Vgl. H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. **103**, 1107 (1970), dort weitere Literaturangaben.

³⁶ Wir danken Herrn Dr. W. Brügel, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, sehr herzlich für die Aufnahme dieser Spektren.

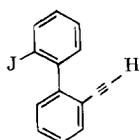
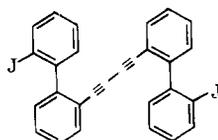
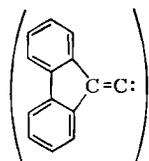
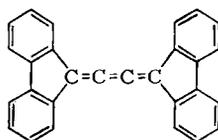
gereicht hätte. Eine befriedigende Klärung dieser Punkte, um die wir uns noch bemühen, wird dadurch sehr erschwert, daß für diese Versuche nur sehr kleine Substanzmengen zur Verfügung standen.

Zusammenfassend läßt sich zu dem in dieser Arbeit angeschnittenen Tetraedran-Problem sagen, daß wir bisher keine Anhaltspunkte für eine Bildung des Tetraedrans **4** aus **3** erhalten konnten. Obwohl die topologischen Verhältnisse in **3** die transannulare Cycloaddition der Dreifachbindungen zu **4** begünstigen sollten, scheint auch in diesem Falle — wie die Tieftemperatur-Matrix-Bestrahlungen und die Bildung von **11** aus **3** nahelegen — die Entstehung des Cyclobutadien-Systems **12** bevorzugt zu sein, wobei aber noch offen bleiben muß, ob die Cyclobutadien-Bildung direkt aus **3** oder über **4** zustandekommt.

Negativ verlaufene Versuche zur 3-Synthese

Darstellung und Versuch der Kupplung des 2'-Jod-2-äthynyl-biphenyls

Nachdem die Diarylacetylen-Synthese aus Aryläthynylkupfer und Aryljodid³⁷⁾ schon mit gutem Erfolg auch zur Darstellung cyclischer Di- und Triacetylene benutzt worden war³⁸⁾, lag es nahe, die Synthese von **3** durch Kupplung zweier Moleküle der Kupfer-Verbindung von 2'-Jod-2-äthynyl-biphenyl (**20**) zu versuchen. Aus 2'-Jod-2-acetyl-biphenyl (aus 2'-Jod-biphenyl-carbonsäure-(2) über das Säurechlorid³⁹⁾ mit Dimethylcadmium) wurde durch Reaktion mit Phosphorpentachlorid und anschließende Eliminierung mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran **20** (40% Ausb.) erhalten, das in das Kupferacetylid übergeführt wurde. Bei dem Cyclisierungsversuch konnte die oxydative Kupplung zu 1.4-Bis-[2'-jod-biphenyl-(2)]-butadiin (**21**) nur mit Hilfe der im Versuchsteil angegebenen besonderen Vorsichtsmaßnahmen ausgeschlossen werden. Das dann in rund 25proz. Ausbeute entstandene Reaktionsprodukt war eine Verbindung (rote Nadeln, Schmp. 300–302°, Zers.) des für **3** erwarteten Molekulargewichts (M^+ 352, massenspektrometr.). Als Isomeres von **3** kam das bisher nicht bekannte **12** (s. oben) wegen der Stabilität und der Licht-

**20****21****22****23**

³⁷⁾ R. D. Stephens und C. E. Castro, *J. org. Chemistry* **28**, 3313 (1963).

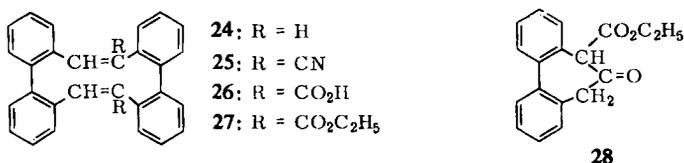
³⁸⁾ I. D. Campbell, G. Eglinton, W. Henderson und R. A. Raphael, *Chem. Commun.* **1966**, 87; H. A. Staab und R. Bader, *Chem. Ber.* **103**, 1157 (1970).

³⁹⁾ 2'-Jod-biphenyl-carbonsäure-(2)-chlorid geht beim Erhitzen auf 110° spontan unter HCl-Abspaltung in 4-Jod-fluorenol über.

absorption (λ 480 und 445 nm, ϵ 67500 und 34500, in Cyclohexan) der erhaltenen Verbindung nicht in Frage. Überraschenderweise hatte sich vielmehr bei dem Versuch der Kupplung des 20-Kupferacetylids in siedendem Pyridin das Butatrien-Derivat **23** (Di-[fluorenyliden-(9)]-äthylen) gebildet, das mit einem durch α -Eliminierung aus 9-Brommethylen-fluoren erhaltenen Produkt⁴⁰⁾ identifiziert werden konnte. **23** ergab durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle das ebenfalls auf anderem Wege bereits dargestellte 1.2-Di-[fluorenyl-(9)]-äthan⁴¹⁾. Die Bildung von **23** aus der Kupfer-Verbindung von **20** setzt eine Umlagerung zum 9-Methylen-fluoren-System und eine über das Carben **22** oder durch Selbstalkylierung einer carbenoiden Zwischenstufe verlaufende Dimerisierung voraus.

Versuch der 3-Synthese über Tetrabenzol[a.c.g.i]cyclododecen (**24**)

Zur Darstellung von **24** wurde an Stelle des in der Literatur beschriebenen komplexen Syntheseweges²⁰⁾ die Wittig-Reaktion versucht, die sich zur Synthese makrocyclischer Polyene hervorragend bewährt hat^{42,43)}. Die Umsetzung des aus dem 2,2'-Bis-brommethyl-biphenyl über das Bis-triphenylphosphonium-Salz dargestellten Diylids mit Biphenyl-dicarbaldehyd-(2,2') ergab jedoch **24** nur in Spuren⁴⁴⁾. Dieses ungünstige Ergebnis führen wir auf die Drehbarkeit um die zentrale C—C-Bindung der Biphenyl-Einheiten beider Reaktionskomponenten zurück; sie macht auf Grund der gegebenen sterischen Verhältnisse nach einseitiger Reaktion die für die Cyclisierung notwendige Konformation sehr unwahrscheinlich, so daß die Bildung polymerer Produkte stärker begünstigt ist als bei den früher durchgeführten Cyclisierungen mittels zwei- oder mehrfacher Wittig-Reaktionen⁴²⁾ (in der Tat reagiert das gleiche Diylid mit Phthaldialdehyd in befriedigender Ausbeute zum Tribenzo[a.c.g.]cyclododecen⁴³⁾).



⁴⁰⁾ D. Y. Curtin und W. H. Richardson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4719 (1959); s. a. R. Kuhn und G. Platzer, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1410 (1940); D. Lavie und E. D. Bergmann, J. org. Chemistry **18**, 367 (1953); C. R. Hauser und D. Lednicer, ebenda **22**, 1248 (1957).

⁴¹⁾ W. Wislicenus, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 617 (1915); D. Lavie und E. D. Bergmann, J. org. Chemistry **18**, 367 (1953).

⁴²⁾ C. E. Griffin, K. R. Martin und B. E. Douglas, J. org. Chemistry **27**, 1627 (1962); C. E. Griffin und J. A. Peters, ebenda **28**, 1715 (1963); H. A. Staab und F. Graf, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 751; Chem. Ber. **103**, 1107 (1970); H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1159 (1971).

⁴³⁾ K. Grohmann und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7119 (1967).

⁴⁴⁾ ^{44a)} Nach Abschluß dieses Teils unserer Arbeit wurde eine umfassende Untersuchung über Tetrabenzol[a.c.g.i]cyclododecene im Wittigschen Arbeitskreis durchgeführt: G. Skipka, Dissertation, Univ. Heidelberg 1971. ^{44b)} Nach Angaben bei R. H. Mitchell und F. Sondheimer, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2873, Fußnote⁶⁾, haben K. Grohmann, R. H. Mitchell und F. Sondheimer **24** mit *cis.cis*-Konfiguration durch Wittig-Reaktion erhalten können; über Reaktionsbedingungen und Ausbeute wurde bisher nichts mitgeteilt.

Auch der Versuch, das **24**-System durch Carbonyl-Kondensationen zu erhalten, war nur wenig erfolgreich: Während die Kondensation von Phthaldialdehyd mit 2.2'-Bis-cyanmethyl-benzol („*o*-Phenylendiäcytonitril“) in glatter Reaktion 5.12-Dicyan-dibenzo[*a.e*]cycloocten ergab⁴⁵⁾, entstand bei der analog ausgeführten Kondensation von Biphenyl-dicarbaldehyd-(2.2') mit 2.2'-Bis-cyanmethyl-biphenyl in Gegenwart von Natriumalkoholat das gesuchte 9.20-Dicyan-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecen (**25**) nur in 6proz. Ausbeute; das Hauptprodukt dieser Reaktion ist ein Tetrabenzo-tetrahydroheptalen-Derivat⁴⁶⁾. Auch die Überführung von **25** in **24** mißlang, da **25** — offenbar wegen sterischer Hinderung — auch unter sehr verschärften Reaktionsbedingungen nicht zu **26** hydrolysiert oder zu **27** alkoholisiert werden konnte. Der Versuch einer direkten Kondensation von Biphenyl-diessigsäure-(2.2')-diäthylester mit Biphenyl-dicarbaldehyd-(2.2') zu **27** hatte ebenfalls keinen Erfolg, da die intramolekulare Kondensation zum Dibenzo-cycloheptadienon-carbonsäureester **28** unter den angewandten Reaktionsbedingungen (Natriumhydrid, Dioxan, ~0.2*m* Lösung) erfolgreich konkurrierte (87% Ausb. an **28**). Die Möglichkeit einer 3-Synthese über **24** wurde nach dem Gelingen der oben beschriebenen Synthese von **3** aus 2.2'-Dibrom-diphenylacetylen nicht weiterverfolgt.

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

Beschreibung der Versuche

9.10.19.20-Tetradehydro-tetrabenzo[*a.c.g.i*]cyclododecen (**3**): 15 g (44.7 mMol) 2.2'-Dibrom-diphenylacetylen⁴⁷⁾ in 500 ccm absol. Äther wurden bei -30° unter Stickstoff tropfenweise mit 59 ccm (92.5 mMol) einer 1.57 *m* *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Anschließend rührte man noch 45 Min. bei -30° , kühlte auf -40° ab und gab unter kräftigem Rühren 20 g (152 mMol) wasserfreies Kupfer(II)-chlorid⁴⁸⁾ hinzu. Nach weiterem halbstgd. Rühren ließ man die Reaktionslösung innerhalb 8 Stdn. auf -10° kommen, hielt diese Temp. 2 Stdn. und erhitzte nach Erreichen der Raumtemp. schließlich noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Der nach Zusatz von verd. Salzsäure, Abtrennen, Waschen, Trocknen und Einengen der Äther-Phase erhaltene Rückstand wurde auf einer Kieselgel (0.05–0.2 mm)-Säule aus Benzin (60–70°) chromatographiert. Die durch Elution mit Benzin (60–70°)/Benzol (1 : 1) erhaltene Fraktion enthielt **3**, das aus Benzin (60–70°)/Benzol (2 : 1) umkristallisiert wurde: 605 mg (7.8%) farblose Kristalle vom Schmp. 222–223°.

C₂₈H₁₆ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58

Gef. C 95.34 H 4.63 Mol.-Gew. 352 (M⁺) (massenspektrometr.)

⁴⁵⁾ L. F. Fieser und M. M. Pechet, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2577 (1946).

⁴⁶⁾ Zur Struktur dieser Verbindung s. E. D. Bergmann, I. Agranat und M. A. Kraus, J. org. Chemistry **32**, 600 (1967); diese Autoren haben die erwähnte Reaktion gleichzeitig und unabhängig von uns durchgeführt, wobei allerdings **25** nicht isoliert wurde.

⁴⁷⁾ R. L. Letsinger und J. R. Nazy, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3013 (1959).

⁴⁸⁾ H. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 37 (1947); die dort angegebene Vorschrift wurde folgendermaßen abgewandelt: Zu 200 g CuCl₂·2 H₂O tropfte man unter Rühren 800 ccm frisch dest. Thionylchlorid. Nach 2tägigem Stehenlassen dampfte man das überschüss. Thionylchlorid im Ölpumpen-Vak. ab und trocknete das wasserfreie Kupfer(II)-chlorid i. Vak. über Kaliumhydroxid.

Hydrierung von 3 zu 9.10.19.20-Tetrahydro-tetrabenz[o.a.c.g.i]cyclododecen (5): 20 mg (0.057 mMol) **3** wurden in 30 ccm thiophenfreiem Benzol in Gegenwart von *Palladium* (10%)/*Aktivkohle* bei Raumtemp. hydriert: farblose Kristalle (aus Benzol 60–70°), Schmp. 259–260° (Lit.²⁰): 260–261°. In einem auf 235° vorgeheizten Block schmolz die Substanz zunächst, wurde dann wieder fest und schmolz erst wieder bei 267–268° (vgl. dazu l. c.²⁰).

$C_{28}H_{24}$ (360.5) Mol.-Gew. 360 (M^+) (massenspektrometr.)

Als 40 mg **3** in 10 ccm thiophenfreiem Benzol in Gegenwart von 70 mg *Lindlar-Katalysator* hydriert wurden, ließ sich durch mehrfache Dünnschichtchromatographie an Kieselgel HF₂₅₄ aus Benzol (60–70°)/Benzol (9 : 1) von unumgesetztem **3** eine Verbindung abtrennen, die nach Umkristallisation aus Benzol (60–70°) den Schmp. 265–266° hatte: 4 mg (~10%).

$C_{28}H_{18}$ (354.4) Mol.-Gew. 354 (M^+) (massenspektrometr.)

Brom-Addition an 3: Eine Lösung von 65 mg (0.187 mMol) **3** in 50 ccm Chloroform wurde mit einer verd. Lösung von *Brom* in Chloroform bei –40° versetzt, bis keine Entfärbung mehr festzustellen war. Sofortiges Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel aus Benzol (60–70°)/Benzol (2 : 1) ergab 37 mg (39%) farblose Kristalle vom Schmp. 268–269° (wahrscheinlich **8**).

$C_{28}H_{16}Br_2$ (512.3) Ber. C 65.65 H 3.15 Br 31.20

Gef. C 65.87 H 3.25 Br 31.39

Mol.-Gew. 510 (M^+ , bez. auf ⁷⁹Br, massenspektrometr.)

Bromwasserstoff-Addition an 3: In eine Lösung von 100 mg (0.28 mMol) **3** in 100 ccm reinem Chloroform leitete man bei Raumtemp. unter Rühren während 2 Min. getrockneten *Bromwasserstoff* in kräftigem Strom ein. Sofortiges Abdampfen des Chloroforms i. Vak. und Chromatographie des Rückstands aus Benzol (60–70°)/Benzol (2 : 1) an Kieselgel ergab in der 1. Fraktion (100 ccm) nach Umkristallisation aus Benzol (60–70°)/Benzol (1 : 1) 88 mg (72%) **9** vom Schmp. 256–257° (Zers.).

$C_{28}H_{17}Br$ (433.4) Ber. C 77.61 H 3.95 Br 18.44

Gef. C 77.89 H 4.19 Br 18.89

Mol.-Gew. 432 (M^+ , bez. auf ⁷⁹Br, massenspektrometr.)

Neben **9** wurde bei der Chromatographie noch eine Verbindung vom Schmp. 218° (gelbe Nadeln, aus Benzol (60–70°)/Benzol, 1 : 1) erhalten (s. Anm. b. d. Korr. auf S. 2296).

Reaktion von 3 mit Eisenpentacarbonyl zu 9.10;9'.10'-Biphenanthrylen-eisentricarbonyl (11): 280 mg (0.8 mMol) **3** in 4 ccm Benzol wurden mit 2 ccm *Eisenpentacarbonyl* 4½ Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Die nach Abkühlen ausgeschiedenen rotbraunen Kristalle wurden aus Benzol umkristallisiert: 63 mg, Zers. ab 290°; die spektroskopischen Daten (s. oben) stützen die Struktur **11**.

$C_{31}H_{16}FeO_3$ (492.3) Mol.-Gew. 492 (M^+) (massenspektrometr.)

Versuch der 3-Bestrahlung: 140 mg **3** wurden in 500 ccm Cyclohexan unter Stickstoff 5 Stdn. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Einengen der trüben Lösung ergab ein Gemisch sehr schwerlöslicher Verbindungen, unter denen sich massenspektrometrisch ein Dimeres (M^+ 704) nachweisen ließ. Zur Tieftemperatur-Bestrahlung von **3** siehe l. c.³⁴.

[2-Brom-phenyl]-[3-brom-naphthyl-(2)]-acetylen (**13**)

a) 3-Brom-2-brommethyl-naphthalin: 30.2 g (120 mMol) 3-Brom-naphthalin-carbonsäure-(2)⁴⁹ wurden mittels eines Soxhlet-Extraktors innerhalb von 4 Stdn. einer Suspension von 6 g (158 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 750 ccm siedendem absol. Äther zugefügt.

⁴⁹ J. Kenner, W. H. Ritchie und R. L. Wain, J. chem. Soc. [London] 1937, 1526.

Nach weiterem 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde in üblicher Weise sauer hydrolysiert und mit Äther extrahiert. Den gewaschenen und getrockneten Ätherextrakt engte man i. Vak. ein: 26 g rohes *3-Brom-2-hydroxymethyl-naphthalin* (Schmp. 95–100°), das in 350 ccm absol. Benzol nach Zugabe von 0.5 ccm *Pyridin* bei 55° mit 12 ccm (~126 mMol) *Phosphortribromid* unter Rühren versetzt wurde. Nach 2 Stdn. bei 55° versetzte man mit Eiswasser, wusch die Benzol-Phase mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Benzol ab. Der Rückstand wurde aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 24 g (66.7%) *3-Brom-2-brommethyl-naphthalin* in farblosen Blättchen vom Schmp. 111–112°.

$C_{11}H_8Br_2$ (300.0) Ber. C 44.04 H 2.69 Br 53.27 Gef. C 44.08 H 2.73 Br 53.49

b) [*3-Brom-naphthyl-(2)-methyl*]-*triphenyl-phosphoniumbromid*: 53 g (177 mMol) *3-Brom-2-brommethyl-naphthalin* und 47.2 g (180 mMol) *Triphenylphosphin* wurden in 300 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Salz wurde mit Benzol und Äther gewaschen und bei 100° i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet: 96.6 g (97.5%), Schmp. 291–293°; nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Chloroform (1 : 1) Schmp. 293–295°.

$C_{29}H_{24}BrP$ (563.2) Ber. Br 28.37 P 5.50 Gef. Br 28.33 P 5.69

c) *1,2-Dibrom-1-[2-brom-phenyl]-2-[3-brom-naphthyl-(2)]-äthan*: Zu einer Suspension von 96.6 g (172 mMol) des obigen *Phosphoniumsalzes* in 750 ccm Tetrahydrofuran gab man unter Stickstoff 203 ccm (175 mMol) einer 0.85 m Lösung von *Phenyllithium* in Äther. Nach 1stdg. Rühren tropfte man eine Lösung von 31.6 g (172 mMol) frisch dest. *o-Brom-benzaldehyd* in 100 ccm Tetrahydrofuran zu und erhitzte anschließend noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel und Zusatz von Benzin (60–70°)/Benzol (1 : 1) filtrierte man vom *Triphenylphosphinoxid* ab und chromatographierte aus Benzol an Kieselgel (0.05–0.2 mm); 60 g (90%) eines Gemisches aus *cis*- und *trans*-Verbindung, das ohne weitere Reinigung in 500 ccm Chloroform unter Rühren bei 50° mit 10 ccm *Brom* in 30 ccm Chloroform versetzt wurde. Nach 2 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde abgesaugt und mit Chloroform sowie Äther gewaschen: 55.1 g (58%), Schmp. 240–245° (offenbar Stereoisomeren-Gemisch); nach mehrfacher Umkristallisation aus Chloroform: Schmp. 241–244°.

$C_{18}H_{12}Br_4$ (547.9) Ber. C 39.46 H 2.21 Br 58.33 Gef. C 39.44 H 2.24 Br 58.62

d) *1,2-Dibrom-1-[2-brom-phenyl]-2-[3-brom-naphthyl-(2)]-äthylen*: 54.8 g (0.1 Mol) des vorstehenden Stereoisomeren-Gemisches wurden mit 23 g (0.4 Mol) *Kaliumhydroxid* in 450 ccm Triäthylenglykol unter Rühren auf 165–170° erhitzt und 5 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Den aus der abgekühlten Reaktionsmischung durch Zusatz von 1 l Wasser ausgefallenen Niederschlag kristallisierte man aus Äthanol um: 28.2 g (73%), Schmp. 110 bis 112°. Dünnschichtchromatogramm und Massenspektrum zeigten, daß neben dem Acetylen **13** zu etwa 10% das entsprechende Äthylen vorlag, das schwierig abzutrennen war. Daher wurden 28.2 g dieses Gemisches in 250 ccm Chloroform erneut mit 6 ccm *Brom* in 20 ccm Chloroform versetzt und das Bromierungsprodukt nach Absaugen und Waschen mit Chloroform wieder mit 4.2 g *Kaliumhydroxid* in 250 ccm Triäthylenglykol 5 Min. auf 165–170° erhitzt. Nach Zusatz von 1 l Wasser filtrierte man den Niederschlag ab, trocknete ihn und kristallisierte aus Chloroform um: 20.5 g (37.5%), Schmp. 254°.

$C_{18}H_{10}Br_4$ (545.9) Ber. C 39.60 H 1.85 Br 58.55 Gef. C 39.77 H 1.93 Br 58.75

e) [*2-Brom-phenyl*]-[*3-brom-naphthyl-(2)*]-*acetylen* (**13**): 20.5 g (37.5 mMol) *1,2-Dibrom-1-[2-brom-phenyl]-2-[3-brom-naphthyl-(2)]-äthylen* wurden mit 43 g (0.65 g-At) *Zinkstaub* in 600 ccm Aceton 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren und Einengen des Fil-

trats kristallisierte man zweimal aus Äthanol um: 13.5 g (90%) **13** in farblosen Blättchen vom Schmp. 113°.

$C_{18}H_{10}Br_2$ (386.1) Ber. C 56.00 H 2.61 Br 41.40 Gef. C 55.95 H 2.54 Br 41.28

Cyclisierung von 13 zu 14 bzw. 15: Entsprechend der 3-Darstellung wurde eine Lösung von 11.8 g (30.6 mMol) **13** in 500 ccm Äther bei -30° tropfenweise mit 31 ccm (62 mMol) einer 2 *m n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und nach 1 Stde. unter Abkühlen auf -40° mit 9 g (68 mMol) wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid versetzt. Man ließ allmählich auf Raumtemp. erwärmen und erhitzte dann noch 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zusatz von verd. Salzsäure trennte man die organische Phase ab, extrahierte die wäßr. Phase dreimal mit je 300 ccm Benzol, trocknete die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat und engte nach Zusatz von 10 g Kieselgel i. Vak. ein. Bei der Chromatographie an Kieselgel wurde ein Teil der Nebenprodukte durch Elution mit Benzin (60–70°) abgetrennt. Bei der anschließenden Elution mit Benzin (60–70°)/Benzol (1:1) wurden aus den Fraktionen 3 und 4 (jeweils 100 ccm) nach der Auflösung des Rückstandes in 20 ccm Benzin (60–70°) und wenig Benzol bei 24stdg. Stehenlassen im Kühlschrank farblose Kristalle erhalten. Nach Umkristallisation aus Benzin (60–70°)/Benzol (1:1) 123 mg (1.7%) eines dünn-schichtchromatographisch einheitlich erscheinenden Produktes; Zers. oberhalb 350°.

$C_{36}H_{20}$ (452.5) Ber. C 95.55 H 4.46

Gef. C 95.82 H 4.57 Mol.-Gew. 452 (M^+) (massenspektrometr.)

2.2'-Dibrom-4-methyl-diphenylacetylen (**19**)

a) Triphenyl-[2-brom-benzyl]-phosphoniumbromid: 100 g (0.4 Mol) 2-Brom-benzylbromid und 105 g (0.41 Mol) Triphenylphosphin wurden in 500 ccm Toluol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das quantitativ ausgefallene Salz wurde mit Benzol und Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 200 g (98%), Schmp. 193–194°.

$C_{25}H_{21}Br_2P$ (512.3) Ber. C 58.62 H 4.13 Br 31.20 P 6.05

Gef. C 58.78 H 4.25 Br 31.00 P 5.82

b) 2.2'. α . α' -Tetrabrom-4-methyl-bibenzyl: 55.6 g (108.5 mMol) des obigen Phosphoniumsalzes (3 Tage bei 110° über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet) wurden in 500 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und mit 122 ccm (108.5 mMol) einer 0.89 *m* Lösung von Phenyllithium in Äther in das Ylid übergeführt. Nach 1stdg. Rühren gab man bei Raumtemp. 21.6 g (108.5 mMol) 2-Brom-4-methyl-benzaldehyd⁵⁰ in 80 ccm Tetrahydrofuran hinzu. Nach 4 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographierte an Kieselgel (0.05–0.2 mm) mit Benzin (60–70°)/Benzol (1:1): 36 g (95%) eines Gemisches aus *cis*- und *trans*-Stilben-Derivat (IR-Absorptionen bei 615 und 960/cm), das ohne weitere Reinigung bromiert wurde.

Zu einer Lösung von 62.4 g (178 mMol) des Stilben-Gemischs in 170 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfte man bei 40° 10 ccm Brom in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wobei das Additionsprodukt auskristallisierte. Nach 3 Stdn. wurde abgesaugt und gewaschen: 71.2 g (79%); offenbar wegen des weiten Schmp.-Intervalls 180 – 185° ein Gemisch von *erythro*- und *threo*-2.2'. α . α' -Tetrabrom-4-methyl-bibenzyl, aus dem mehrfaches Umkristallisieren aus Chloroform ein Isomeres vom Schmp. 185 – 186° ergab.

$C_{15}H_{12}Br_4$ (511.9) Ber. C 35.19 H 2.36 Br 62.44

Gef. C 35.35 H 2.41 Br 62.69

Mol.-Gew. 508 (M^+ , bez. auf ^{79}Br , massenspektrometr.)

⁵⁰ S. Munavalli und G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France **1964**, 3103; s. a. W. F. Beech, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1297.

c) *2.2'.a.a'-Tetrabrom-4-methyl-stilben*: 121.7 g (0.24 Mol) des oben erwähnten Isomeren-gemischs erhitzte man in 550 ccm Triäthylenglykol mit 60 g (1.07 Mol) *Kaliumhydroxid* 6 Stdn. im Ölbad (110°). Verdünnen mit 1 l Wasser, Ansäuern mit *Salzsäure* und Extrahieren mit Äther ergab aus dem Ätherextrakt einen Rückstand, der beim Versetzen mit Äthanol kristallisierte: 71.2 g, Schmp. 42–44°, nach IR-Spektrum ein Gemisch aus 2.2'-Dibrom-4-methyl-stilben und **19**, dessen Trennung nicht befriedigend gelang. Daher wurden 71.2 g des Gemisches in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff erneut mit 12 ccm *Brom* in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff bromiert und die erhaltenen Kristalle (85 g) in 300 ccm Äthanol mit 28 g *Kaliumhydroxid* 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Den nach Verdünnen mit 2 l Wasser erhaltenen Niederschlag kristallisierte man aus Chloroform und Äthanol um: 52.8 g (43.5%), Schmp. 170–171°.

$C_{15}H_{10}Br_4$ (509.9) Ber. C 35.33 H 1.98 Br 62.69
Gef. C 35.12 H 2.10 Br 62.80
Mol.-Gew. 506 (M^+ , bez. auf ^{79}Br , massenspektrometr.)

d) *2.2'-Dibrom-4-methyl-diphenylacetylen* (**19**): 52.8 g (104 mMol) *2.2'.a.a'-Tetrabrom-4-methyl-stilben* wurden in 1.3 l Aceton mit 125 g (1.9 g-At) *Zinkstaub* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach Abfiltrieren und Abdestillieren erhielt man 32 g (87%) rohes **19**, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0.05–0.2 mm) aus Benzin (60–70°)/Benzol (1 : 1) und Umkristallisation aus Äthanol rein erhalten wurde: Schmp. 44–45°.

$C_{15}H_{10}Br_2$ (350.1) Ber. C 51.46 H 2.88 Br 45.66
Gef. C 51.35 H 2.77 Br 45.57
Mol.-Gew. 348 (M^+ , bez. auf ^{79}Br , massenspektrometr.)

Cyclisierung von 19 zu 3.13-Dimethyl- und 3.6-Dimethyl-9.10.19.20-tetradehydro-tetra-benzo[a.c.g.i]cyclododecen (**16** bzw. **18**): 9.0 g (25.8 mMol) **19** in 300 ccm Äther wurden wie bei der 3-Synthese bei –30° mit 33.4 ccm (51.6 mMol) einer 1.55 m *n-Butyllithium*-Lösung in Heptan versetzt. Nach 1 Stde. gab man bei –40° 7.2 g (52 mMol) *Kupfer(II)-chlorid* hinzu, rührte 1/2 Stde. bei –40°, ließ auf Raumtemp. erwärmen und erhitzte noch 3 Stdn. unter Rückfluß. Aufarbeitung wie bei **3** lieferte 120 mg (2.6%) farblose Kristalle vom Schmp. 248–250° (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin 60–70°/Benzol, 1 : 1), nach 220-MHz- 1H -NMR³⁶) eine Mischung der Isomeren **16** und **18** (etwa 1 : 1).

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30
Gef. C 94.83 H 5.19 Mol.-Gew. 380 (M^+ , massenspektrometr.)

Bestrahlung von 16/18: Durch eine Lösung von 100 mg **16/18** in 200 ccm Cyclohexan (Uvasol) leitete man 48 Stdn. Reinstickstoff und bestrahlte dann mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 81, Original Hanau) 10 Min. bei Raumtemp., wobei eine Trübung der Lösung auftrat. Einengen, Aufnahme des Rückstandes in heißem Benzol, Filtrieren der Lösung und Einengen des Filtrats ergab ein von dem Ausgangsgemisch nicht unterscheidbares Produkt (Schmp. 247–249°, 20 mg).

2'-Jod-biphenyl-carbonsäure-(2): 40 g (145 mMol) *2-Jod-benzoessäure-äthylester* (besser als durch direkte Veresterung der Säure mit Äthanol/Schwefelsäure⁵¹) über das Säurechlorid erhältlich, 77% Ausb.), 90 g (272 mMol) *o-Dijod-benzol*⁵²) und 65 g (1.02 g-At) *Kupferpulver* wurden 14 Stdn. in 160 ccm Dimethylformamid unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen und Extrahieren des Rückstandes mit Chloroform ergaben die vereinigten Lösungen nach Abdestillieren der Lösungsmittel einen öligen Rückstand, der bei 3 Torr destilliert wurde.

⁵¹) A. E. Cashmore, H. McCombie und H. A. Scarborough, J. chem. Soc. [London] **121**, 243 (1922).

⁵²) R. G. Shuttleworth, W. S. Rapson und E. T. Stewart, J. chem. Soc. [London] **1944**, 71.

Die Fraktion 150—200°/3 Torr erhitzte man 15 Stdn. unter Rückfluß mit einer Lösung von 30 g *Kaliumhydroxid* in 300 ccm Äthanol. Abdestillieren des Äthanol, Verdünnen mit Wasser, Extrahieren mit Äther und Ansäuern der alkalischen wäßr. Lösung mit *Eisessig* bis pH 6 ergaben 16 g (34%) *2'-Jod-biphenyl-carbonsäure-(2)*; aus Eisessig/Wasser (3 : 2) Schmp. 151—152° (Lit.⁵²): 149—150°.

2'-Jod-2-äthynyl-biphenyl (20)

a) *2'-Jod-biphenyl-carbonsäure-(2)-chlorid*: 9.7 g (30 mMol) *2'-Jod-biphenyl-carbonsäure-(2)* wurden 4 Stdn. mit 50 ccm (0.7 Mol) frisch über Leinöl dest. *Thionylchlorid* auf 60° erhitzt. Abdestillieren des Thionylchlorids i. Vak. ergab ein Öl (7.5 g, 73.5%), das beim Versuch der Destillation bei etwa 110° unter HCl-Abspaltung *4-Jod-fluoren* bildete: aus Äthanol gelbe lange Nadeln, Schmp. 122° (Lit.⁵³): 121—122°. Das *Säurechlorid* ergab mit überschüss. *Anilin* in Dioxan das *Anilid* in farblosen Nadelchen vom Schmp. 122° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{14}JNO$ (399.2) Ber. C 57.16 H 3.53 J 31.79 N 3.51
Gef. C 57.17 H 3.48 J 32.08 N 3.50

b) *2'-Jod-2-acetyl-biphenyl*: Für die folgende Umsetzung wurde das rohe Säurechlorid (7.5 g, 22 mMol) eingesetzt. Zu der aus 1.0 g (41 mg-At) *Magnesium* in 60 ccm Äther mit überschüss. *Methylbromid* hergestellten Grignard-Lösung gab man unter Eiskühlung 4.0 g (21.8 mMol) wasserfreies *Cadmiumchlorid*. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Äther weitgehend i. Vak. abgedampft und durch 60 ccm Benzol ersetzt. Nach Einengen auf die Hälfte des Lösungsmittel-Volumens und erneutem Auffüllen auf 60 ccm tropfte man unter Eiskühlung die Lösung des *Säurechlorids* in 50 ccm Benzol ein und ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Die übliche Aufarbeitung ergab 9.9 g eines Öls (Sdp._{0.001} 163—165° unter Zers.), das an Kieselgel (0.05—0.2 mm) aus Benzol chromatographiert wurde: 5.1 g (71%). ¹H-NMR: τ 2.0—3.2 (m, 8H); 7.95 (s, 3H), in CCl₄. Zur Charakterisierung wurde in üblicher Weise das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* bereitet: Schmp. 185—186° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{15}JN_4O_4$ (502.3) Ber. C 47.83 H 3.01 J 25.26 N 11.16
Gef. C 47.82 H 3.18 J 25.25 N 10.93

c) *2'-Jod-2-äthynyl-biphenyl* (20): 13.3 g (41 mMol) *2'-Jod-2-acetyl-biphenyl* wurden mit 9.7 g (46 mMol) *Phosphorpentachlorid* 4 Stdn. auf 65° erhitzt. Übliche Aufarbeitung ergab 9 g (26.4 mMol; 64%) des α-Chlorvinyl-Derivates, das in 30 ccm Tetrahydrofuran unter Stickstoff mit 6 g (53.5 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 250 ccm Tetrahydrofuran versetzt wurde. Nach 7stdg. Rühren bei 50° destillierte man das Lösungsmittel größtenteils ab, goß in Eiswasser, säuerte mit verd. *Salzsäure* an und extrahierte mit Äther. Nach Chromatographie aus Benzol über Kieselgel: 5.0 g (40%) 20 als Öl, das nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte. — ¹H-NMR: τ 2.1—3.2 (m, 8H), 7.25 (s, 1H), in CCl₄; — IR: ν_{C=C} 2120, ν_{≡C-H} 3280/cm.

$C_{14}H_9J$ (304.1) Mol.-Gew. Gef. 304 (M⁺, massenspektrometr.)

*Di-[fluorenyliden-(9)]-äthyl*en (23): 500 mg (1.37 mMol) des *20-Kupferacetylids* (aus 20 in Äthanol durch Zusatz ammoniakalischer *Kupfer(I)-chlorid*-Lösung) wurden in 200 ccm Pyridin, durch das vorher bei 90° 40 Stdn. ein Stickstoffstrom geleitet wurde, 8 Stdn. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Der durch Eingießen der abgekühlten Reaktionslösung in Wasser ausgefallene rote Niederschlag wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert: rote Nadeln, Schmp. 300—302°, identisch mit dem nach l. c.⁴⁰) dargestellten Produkt⁵⁴).

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58
Gef. C 95.25 H 4.68 Mol.-Gew. 352 (M⁺, massenspektrometr.)

⁵³) M. S. Newman und J. Blum, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5600 (1964).

Unter nicht hinreichend inerten Bedingungen entstand neben **23** das Produkt einer oxydativen Kupplung, das *1.4-Bis-[2'-jod-biphenyl-(2)]-butadiin (21)*: Schmp. 225°.

$C_{28}H_{16}J_2$ (606.2) Ber. C 55.47 H 2.66 J 41.87

Gef. C 55.50 H 2.71 J 42.17 Mol.-Gew. 606 (M^+ , massenspektrometr.)

Hydrierung von 23 zum 1.2-Di-[fluorenyl-(9)]-äthan: 35 mg (0.1 mMol) **23** wurden bei Raumtemp. in 80 ccm Tetrahydrofuran in Gegenwart von *Palladium (10%) / Aktivkohle* hydriert. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol/Benzol 10 mg perlmuttglänzende Blättchen, Schmp. 222–223° (Lit.⁴¹): 224–225°, 223–224°.

9.20-Dicyan-tetrabenzo[a.c.g.i.]cyclododecen (25): 7.0 g (30.2 mMol) *2.2'-Bis-cyanmethyl-biphenyl*⁵⁵ und 6.35 g (30.2 mMol) *Biphenyl-dicarbaldehyd-(2.2')* in 150 ccm Äthanol wurden unter Stickstoff langsam mit einer Lösung von 1 g *Natrium* in 50 ccm Äthanol versetzt. Nach 3 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit Äthanol gewaschen: 7.6 g (60%). Extraktion mit siedendem Äthanol ergab ein Filtrat, aus dem beim Abkühlen 700 mg (6%) farblose Kristalle auskristallisierten, Schmp. 271–272°.

$C_{30}H_{18}N_2$ (406.5) Ber. C 88.64 H 4.46 N 6.89

Gef. C 88.82 H 4.45 N 6.96 Mol.-Gew. 406 (M^+ , massenspektrometr.)

Der in heißem Äthanol unlösliche Rückstand (Schmp. 290–300°) bestand im wesentlichen aus dem l. c.⁴⁶ beschriebenen Tetrabenzo-tetrahydroheptalen-Produkt.

Versuche zur Hydrolyse und Alkoholyse von 25

a) 0.7 g **25** in 150 ccm Äthanol wurden unter Einleiten von *Chlorwasserstoff* 5 bis 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. **25** wurde quantitativ zurückgewonnen.

b) 1 g **25** wurde in 50proz. *Schwefelsäure* 5 Stdn. bei einer Ölbadtemp. von 155° erhitzt: keine Reaktion zu **26**.

c) Ebenso negativ verliefen verschiedene Versuche zur Hydrolyse mit *Kaliumhydroxid* in Äthanol oder Äthylenglykol.

Versuch der Kondensation zu 27: Zu einer Suspension von 2.5 g (52 mMol) 50proz. *Natriumhydrid* in 100 ccm Dioxan wurde eine Mischung von 7 g (21.5 mMol) *Biphenyl-diessigsäure-(2.2')-diäthylester*⁵⁰ und 4.5 g (21.5 mMol) *Biphenyl-dicarbaldehyd-(2.2')* in 100 ccm Dioxan eingetropf. Nach 4 Stdn. Rühren hydrolysierte man mit *Eisessig/Wasser* und extrahierte mit Äther. Säulenchromatographie an Kieselgel aus Methylenchlorid ergab nach Umkristallisation aus Äthanol 5.3 g (87%) **28** vom Schmp. 84°⁵⁶). Daneben wurden 0.60 g (13%) des *Lactons der 2'-Hydroxymethyl-biphenyl-carbonsäure-(2)* erhalten: Schmp. 134° (Lit.⁵⁷): 132°).

⁵⁴) Die in der Literatur für **23** angegebenen Schmelzpunkte variieren über einen Bereich von 279 bis 330° (vgl. l. c.⁴⁰).

⁵⁵) A. C. Cope und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1012 (1956).

⁵⁶) J. Kenner, J. chem. Soc. [London] **103**, 613 (1913).

⁵⁷) J. Kenner und E. G. Turner, J. chem. Soc. [London] **99**, 2101 (1911).