

Heinz A. Staab, Hans Mack und Axel Nissen

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, XII¹⁾

2.2'-Bis-[alkin-(1)-yl]-biphenyle

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 10. März 1972)

Zur Darstellung von 2.2'-Diäthynyl-biphenyl (**2**, R = H) wurde durch doppelte Wittig-Reaktion aus 2.2'-Bis-brommethyl-biphenyl und Formaldehyd 2.2'-Divinyl-biphenyl dargestellt, das durch Brom-Addition und Bromwasserstoff-Eliminierung **2** (R = H) ergab. Zwei weitere Synthesen von **2** (R = H) werden angegeben. **2** (R = H) reagierte bei der Bromwasserstoff-Addition unter Wechselwirkung der Dreifachbindungen zu 9.10-Bis-brommethyl-phenanthren (**6**). Ebenso entstand bei der katalytischen Hydrierung neben dem normalen Hydrierungsprodukt **4** in geringer Ausbeute 9.10-Dimethyl-phenanthren (**5**).

Aus **2** (R = H) wurden über das Dilithiumacetylid durch Alkylierung mit den betreffenden Alkyljodiden 2.2'-Bis-[propin-(1)-yl]-biphenyl (**2**, R = CH₃) und die cyclischen Diacetylene **3** (n = 2, 3 und 4) erhalten.

Aus der Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums wurde für **3** (n = 2) die Potentialbarriere für die Ringinversion zu 17.9 ± 0.2 kcal/Mol bei $T_C = 87^\circ$ (in 1-Chlor-naphthalin) bestimmt. Die konformative Stabilität von **3** (n = 2) im Vergleich zu **1** wird diskutiert.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, XII¹⁾

2.2'-Bis(1-alkynyl)biphenyls

The preparation of 2.2'-diethynylbiphenyl (**2**, R = H) was achieved by double Wittig reaction from 2.2'-bis(bromomethyl)biphenyl via 2.2'-divinylbiphenyl which by bromine addition and elimination of hydrogen bromide yielded **2** (R = H). Two other syntheses of **2** (R = H) are reported. **2** (R = H) reacted with hydrogen bromide under cross-linkage of the triple bonds to 9.10-bis(bromomethyl)phenanthrene (**6**). By catalytic hydrogenation 9.10-dimethylphenanthrene (**5**) was obtained in small yields in addition to the normal hydrogenation product **4**.

2.2'-Bis(1-propynyl)biphenyl (**2**, R = CH₃) and the cyclic diacetylenes **3** (n = 2, 3 and 4) were obtained from **2** (R = H) via the dilithium acetylide by alkylation with the corresponding alkyl iodides.

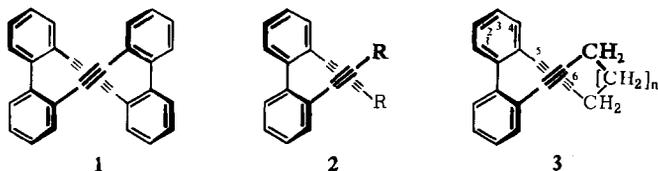
For **3** (n = 2) the potential barrier for the ring inversion was determined from temperature dependent ¹H n.m.r. to be 17.9 ± 0.2 kcal/mole at $T_C = 87^\circ$ (in 1-chloronaphthalene). The conformational stability of **3** (n = 2) is discussed in comparison to **1**¹⁾.

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ wurde über das Bindungssystem des 9.10.19.20-Tetrahydro-tetrabenz[*a.c.g.i*]cyclododecens (**1**) berichtet, dessen Dreifachbindungen durch ein starres makrocyclisches Gerüst in gekreuzter Anordnung fixiert sind. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit 2.2'-Bis-[alkin-(1)-yl]-biphenylen

¹⁾ XI. Mittel.: H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. 105, 2290 (1972), vorstehend.

(2) und den entsprechenden cyclischen Verbindungen 3, bei denen die Dreifachbindungen durch eine Kette von Methylen-Gruppen verbrückt sind. Auch hier interessierte die Frage der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen in Abhängigkeit von der gegenseitigen räumlichen Orientierung. Bei den Verbindungen 3 sollte zusätzlich das damit im Zusammenhang stehende Problem der konformativen Beweglichkeit dieser Ringsysteme untersucht werden.

Über die Synthese des 2,2'-Bis-phenyläthynyl-biphenyls (2, R = C₆H₅) war 1966 schon von *Kandil* und *Dessy*²⁾ berichtet worden. Das aus dieser Verbindung thermisch und durch Bestrahlung erhaltene Isomere, für das zunächst eine Cyclobutadien- oder Tetrahedran-Struktur zur Diskussion gestellt worden war²⁾, ließ sich später als 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzanthracen identifizieren³⁾. Seine Bildung entspricht der thermischen und photochemischen Cyclisierung anderer Bis-aryläthynyl-Verbindungen, wie wir sie auch bei 1.8-Bis-aryläthynyl-naphthalinen⁴⁾ und den in der nachstehenden Arbeit⁵⁾ behandelten Systemen beobachtet haben. Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen mit „gekreuzten“ Dreifachbindungen ist eine solche Reaktion ebensowenig wie bei 1 möglich.



2,2'-Diäthynyl-biphenyl (2, R = H)⁶⁾

Die bisher unbekannt⁷⁾ Grundverbindung dieser Reihe, das 2,2'-Diäthynyl-biphenyl (2, R = H), wurde aus 2,2'-Divinyl-biphenyl (aus 2,2'-Bis-brommethyl-biphenyl und Formaldehyd durch *Wittig*-Reaktion, 91%) über das Tetrabromid (Brom/Chloroform, -5°, 90%) durch Eliminierung (Kalium-tert.-butylat/Tetrahydrofuran, -10°, 90%) in sehr guter Gesamtausbeute erhalten. Eine zweite Synthese von 2 (R = H) ging von Biphenyl-dicarbaldehyd-(2,2') aus, der mit Chlormethylen-triphenyl-phosphoran zu 2,2'-Bis-[2-chlor-vinyl]-biphenyl (70–75%) umgesetzt wurde; letzteres ergab mit *n*-Butyllithium bei -15° in Äther 2 (R = H) in 60–65proz. Ausbeute. Ein dritter Syntheseweg für 2 (R = H) zeigt, daß der Schutz terminaler Dreifachbindungen durch die Trimethylsilyl-Gruppe nicht nur für die Grignardierung⁸⁾, sondern auch für die Biaryl-Kupplung der Grignard-Verbindungen mit Kupfer(II)-

²⁾ S. A. *Kandil* und R. E. *Dessy*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3027 (1966).

³⁾ E. H. *White* und A. A. F. *Sieber*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2713; vgl. a. l. c.⁶⁾, Fußnote 4).

⁴⁾ J. *Ipaktschi* und H. A. *Staab*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4403; 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); H. A. *Staab* und J. *Ipaktschi*, Chem. Ber. **104**, 1170 (1971).

⁵⁾ H. A. *Staab* und B. *Draeger*, Chem. Ber. **105**, 2320 (1972), nachstehend.

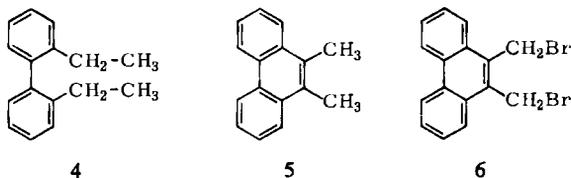
⁶⁾ Vorläufige Mittel.: H. A. *Staab*, H. *Mack* und E. *Wehinger*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1465.

⁷⁾ Unabhängig von uns (l. c.⁶⁾) haben W. *Ried* und V. B. *Saxena* [Angew. Chem. **80**, 366 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 378 (1968)] über die Darstellung von 2 (R = H) auf anderem Wege berichtet.

⁸⁾ C. *Eaborn*, A. R. *Thompson* und D. R. M. *Walton*, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 1364.

chlorid⁹⁾ anwendbar ist: 2-Brom-phenylacetylen wurde über 2-Brom-1-[trimethylsilyl-äthynyl]-benzol (73%) in 2-[Trimethylsilyl-äthynyl]-phenylmagnesiumbromid übergeführt, das mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid zu 2,2'-Bis-[trimethylsilyl-äthynyl]-biphenyl (**2**, R = Si(CH₃)₃; 19%) gekuppelt wurde; Desilylierung mit heißer methanolischer Kalilauge ergab **2** (R = H) (73% Ausb.). Bei dem Versuch, **2** (R = H) aus 2,2'-Diacetyl-biphenyl durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid oder Brenzcatechylphosphortrichlorid und anschließende Eliminierung zu erhalten, waren die Ausbeuten unbefriedigend¹⁰⁾.

2 (R = H) bildet farblose Kristalle vom Schmp. 60–61°. Das UV-Spektrum [λ 224 (ϵ 44270), 248 (20780, Schulter), Cyclohexan] zeigt gegenüber dem Biphenyl eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande, die auf eine stärkere Verdrillung des Biphenyl-Chromophors hinweist. ¹H-NMR-Spektrum (τ 2.25–2.80, m, 8 H; τ 7.07, s, 2 H; CDCl₃), IR-Absorption ($\nu_{\text{C-H}}$ 3280, $\nu_{\text{C=C}}$ 2120/cm, KBr) und Massenspektrum zeigen keine Besonderheiten. Bei chemischen Reaktionen findet man dagegen Reaktionsprodukte, die unter Verknüpfung der Dreifachbindungen entstehen, wenn solche Umsetzungen auch im Vergleich zu Systemen mit benachbart fixierten Dreifachbindungen^{1,4,11)} zurücktreten: Die Hydrierung mit Palladium/Aktivkohle in Essigester ergab neben dem Hauptprodukt 2,2'-Diäthyl-biphenyl (**4**) zu 1.5% eine Verbindung vom Schmp. 140°, die als 9.10-Dimethyl-phenanthren (**5**) identifiziert wurde. Bei der Addition von Bromwasserstoff in Eisessig an **2** (R = H) entstand in 27proz. Ausbeute das anomale Reaktionsprodukt 9.10-Bis-brommethyl-phenanthren (**6**). Auch die oxydative Kupplung von **2** (R = H) führte zu Reaktionsprodukten mit einem unter Beteiligung der Dreifachbindungen umgelagerten Kohlenstoffskelett¹²⁾.



2,2'-Bis-[propin-(1)-yl]-biphenyl (**2**, R=CH₃) und cyclische Diacetylene des 3-Typs

Entsprechend den früher beschriebenen Alkylierungsreaktionen des 1,8-Diäthynyl-naphthalins¹³⁾ ließ sich auch **2** (R = H) nach Überführung in das Dilithiumacetylid mit Alkyljodiden glatt alkylieren. Mit Methyljodid entstand **2** (R = CH₃, Schmp. 124–125°) nahezu quantitativ.

⁹⁾ Vgl. hierzu H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. **100**, 293, 889 (1968), sowie l. c.¹⁾

¹⁰⁾ S. aber l. c.⁷⁾

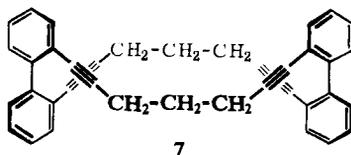
¹¹⁾ H. A. Staab, J. Ipaktschi und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1182 (1971).

¹²⁾ H. Mack und H. A. Staab, unveröffentlicht. — Eine weitere Reaktion von **2** (R = H), die offenbar unter Beteiligung der Dreifachbindungen verläuft, ist die photochemische Bildung eines Dimeren (farblose Kristalle, Schmp. 288–295°, Zers.; Diphenanthro-[9.10-a;9.10-e]cycloocten?).

¹³⁾ A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber. **104**, 1191 (1971).

Mit 1.4-Dijod-butan, 1.5-Dijod-pentan und 1.6-Dijod-hexan wurden ganz analog die cyclischen Verbindungen **3** ($n = 2$: Schmp. $119-120^\circ$, 20%; $n = 3$: Schmp. $104-105^\circ$, 23%; $n = 4$: Schmp. $86-87^\circ$, 15%) dargestellt. Obwohl für diese Ringssysteme mit abnehmender Ringgliederzahl nach Modellbetrachtungen eine zunehmende Ringspannung und eine Fixierung der gekreuzten Dreifachbindungen in einem unterhalb der normalen Wirkungsradien liegenden Abstand anzunehmen ist, lassen die spektroskopischen Daten (UV, IR) innerhalb dieser Reihe und im Vergleich zu dem offenkettigen **2** ($R = CH_3$) keine signifikanten Änderungen erkennen, die auf eine stärkere transannulare Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen bei **3** ($n = 2$ oder 3) hindeuten würden. Nichtsdestoweniger hat eine für **3** ($n = 2$) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse eine beträchtliche Deformation des Moleküls mit *cisoider* Abweichung von der linearen Anordnung der Dreifachbindungen und Aufweitung aller übrigen Winkel innerhalb des Zwölfrings ergeben¹⁴). Diese Deformation wirkt sich jedoch wie bei den entsprechenden 1.8-Bis-[alkin-(1)-yl]-naphthalinen^{4,11,13,15}) kaum auf die IR- und UV-Spektren aus.

Der Versuch, das noch stärker gespannte elfgliedrige Ringsystem **3** ($n = 1$) durch analoge Reaktion mit 1.3-Dijod-propan zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Statt dessen entstand eine Verbindung (Schmp. $150-151^\circ$) mit doppeltem Molekulargewicht, der die Struktur **7** zugeordnet wird.



Mit Eisenpentacarbonyl reagierten sowohl **2** ($R = CH_3$) wie auch die cyclischen Diacetylene **3** unter intramolekularer Verknüpfung der Dreifachbindungen. Während jedoch **2** ($R = CH_3$) durch Carbonyl-Einschiebung den betreffenden Cyclopentadienon-eisentricarbonyl-Komplex ergab, neben dem sich der Cyclobutadien-Komplex nur in geringer Menge nachweisen ließ, bildeten **3** ($n = 2, 3, 4$) in glatter Reaktion die entsprechenden Cyclobutadien-eisentricarbonyle¹⁶).

Konformative Beweglichkeit des 5.6.11.12-Tetradehydro-7.8.9.10-tetrahydro-dibenzo[*a,c*]cyclododecens (**3**, $n = 2$)

Die Verbindung **3** ($n = 2$) hat ebenso wie **1** ein zwölfgliedriges Ringsystem, das allerdings wegen des einseitigen Ersatzes der starren Biphenyl-Einheit durch die Tetramethylen-Kette wesentlich flexibler ist als das von **1**. Im Zusammenhang mit dem in der voranstehenden Arbeit¹⁾ diskutierten Racemisierungsproblem von **1** interessierte daher die konformative Beweglichkeit von **3** ($n = 2$), zumal hier die Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren zur Ermittlung der Potentialbarriere der Ringinversion herangezogen werden konnte. Zur Vereinfachung der Kopplungsverhältnisse mußte allerdings die an C-8 und C-9 deuterierte Verbindung **8** dargestellt werden.

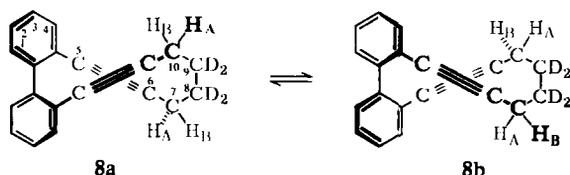
¹⁴) H. Irrgartinger, Chem. Ber. **105**, 1184 (1972).

¹⁵) A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **104**, 3272 (1971); A. E. Jungk, ebenda **105**, 1595 (1972).

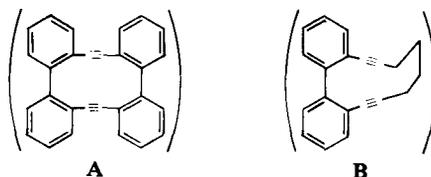
¹⁶) A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber., in Vorbereitung.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle mit Deuterium in 2.2.3.3-Tetradeuterio-bernsteinsäure-dimethylester übergeführt, der mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther 2.2.3.3-Tetradeuterio-butandiol-(1.4) ergab. Daraus erhielt man über das 1.4-Bis-benzolsulfonat mit Natriumjodid in Butanon-(2) das 1.4-Dijod-2.2.3.3-tetradeuterio-butan. Dieses wurde wie bei der Synthese von **3** ($n = 2$) mit der Dilithium-Verbindung von **2** ($R = H$) zu **8** umgesetzt.

In **8** sind die Protonen in jeder der beiden Methylen-Gruppen in 7- und 10-Stellung in chemisch verschiedener Umgebung; nach der Röntgenstrukturanalyse¹⁴ sind sogar alle vier Protonen an C-7 und C-10 nicht äquivalent, doch erfordert das paarweise Äquivalentwerden nur eine wenig behinderte Konformationsänderung. Dementsprechend findet man für diese Protonen bei Raumtemperatur ein AB-System. Durch eine schnelle Ringinversion **8a** \rightleftharpoons **8b** müßten jedoch auch die A- und B-Protonen „magnetisch äquivalent“ werden. Tatsächlich beobachtet man in 1-Chlor-naphthalin bei $+87^\circ$ eine Koaleszenz des AB-Systems (τ_A 8.06, τ_B 8.22, $J_{AB} = 17$ Hz, OMS-Standard), woraus sich für die Ringinversion bei der Koaleszenztemperatur die Freie Enthalpie der Aktivierung $\Delta G^\ddagger = 17.9 \pm 0.2$ kcal/Mol ergibt.



Dieser Wert kann also als unterer experimenteller Grenzwert für die Stabilität der chiralen Anordnung in **1** angesehen werden. Modellbetrachtungen zeigen aber, daß die Übergangszustände der Ringinversion, bei der sich die Dreifachbindungen aneinander vorbeibewegen müssen, für **1** und **8** sehr verschieden sind: Bei dem starren **1** erfordert dieser Prozeß die praktisch koplanare Anordnung aller zwölf Ring-Kohlenstoffatome (A), während bei **8** im Übergangszustand wegen der Flexibilität der Methylen-Kette nur zehn der zwölf Ringatome in einer Ebene angeordnet sein müssen (B), was unter Aufwendung wesentlich geringerer Winkeldeformationen erreicht werden



kann. Wenn sich auch auf Grund einfacher Modellbetrachtungen nicht einmal annähernd der zusätzliche Energiebedarf für die Inversion von **1** abschätzen läßt, so kann doch auf der Basis des für **8** ermittelten Wertes von rund 18 kcal/Mol vermutet werden, daß bei **1** die chirale Anordnung bei Raumtemperatur so stabil sein wird, daß eine Enantiomeren-Trennung prinzipiell möglich sein sollte.

Diese Annahme wird auch durch vorläufige Versuche mit 5.6.11.12-Tetrahydro-7.10-dihydro-8.9-dithia-dibenzo[*a,c*]cyclododecen gestützt, bei dem die $-\text{CD}_2-\text{CD}_2-$

Brücke von **8** durch eine —S—S—Brücke ersetzt ist. Bei diesem infolge der kleineren (C—S—S)-Winkel starrerem System wird für die Ringinversion $\Delta G^+ > 21$ kcal/Mol gefunden¹⁷⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Max-Buchner-Forschungsförderung, Frankfurt/Main, danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

2.2'-Diäthynyl-biphenyl (**2**, R = H)

a) Über 2.2'-Divinyl-biphenyl¹⁸⁾

α) 2.2'-Divinyl-biphenyl: 156 g (180 mMol) des Bis-phosphonium-Salzes des 2.2'-Bis-brommethyl-biphenyls¹⁹⁾ wurden in 1700 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff mit 360 mMol einer etwa 1*n* Lösung von Phenyllithium in Äther versetzt. Nach 1 stdg. Rühren leitete man 15 g Formaldehyd innerhalb von 20 Min. ein und gab nach 2 Stdn. etwa 20 ccm Methanol hinzu. Abdampfen der Lösungsmittel, Extraktion des Rückstandes mit 5 mal 300 ccm Benzin (60–70°) und Chromatographie dieses Extraktes an einer Kieselgelsäule ergab 33.6 g (91 %) 2.2'-Divinyl-biphenyl; Schmp. 78–79° (aus Pentan, Lit.²⁰⁾: 79–81°).

C₁₆H₁₄ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.18 H 6.80

β) 2.2'-Bis-[1.2-dibrom-äthyl]-biphenyl: 35 g (170 mMol) 2.2'-Divinyl-biphenyl versetzte man in 250 ccm Chloroform bei –5° tropfenweise mit 55 g (340 mMol) Brom. Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol ergab 80.8 g (90 %) des Tetra bromids, Schmp. 148°.

C₁₆H₁₄Br₄ (525.9) Ber. C 36.54 H 2.68 Br 60.77 Gef. C 36.26 H 2.76 Br 60.52

γ) **2** (R = H): Zu 40.5 g (72 mMol) des Tetra bromids in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man innerhalb von 3 Stdn. bei –10° unter Rühren 45 g (402 mMol) sublimiertes Kaliumtert.-butylat in 500 ccm Tetrahydrofuran (Rein-Stickstoff-Atmosphäre). Nach 12 stdg. Rühren bei Raumtemp. engte man auf 450 ccm ein, versetzte mit 900 ccm Äther und erhielt nach Waschen mit Wasser, Einengen, Trocknen und Abdampfen i. Vak. einen kristallinen Rückstand, der aus Benzin (60–70°) an Kieselgel chromatographiert wurde: 12.9 g (90 %) **2** (R = H), Schmp. 60–61° (aus Pentan).

C₁₆H₁₀ (202.2) Ber. C 94.94 H 4.98

Gef. C 95.07 H 5.20 Mol.-Gew. 202 (M⁺, massenspektrometr.)

b) Über 2.2'-Bis-[2-chlor-vinyl]-biphenyl

α) 2.2'-Bis-[2-chlor-vinyl]-biphenyl: Zu einer Suspension von 52 g (150 mMol) Chlormethyltriphenyl-phosphoniumchlorid in 150 ccm Äther tropfte man in 3 Stdn. eine äther. Lösung von Lithiumpiperidid, das aus 12 g (141 mMol) Piperidin in 100 ccm absol. Äther mit 113 ccm (130 mMol) 1.15 *n* äther. Methylolithium-Lösung hergestellt worden war. Zu dem so erhaltenen

¹⁷⁾ Die Genauigkeit der ΔG^+ -Bestimmung für diese Verbindung wird dadurch eingeschränkt, daß bei den für die Koaleszenz des AB-Systems erforderlichen hohen Temperaturen ($T_C \sim 150^\circ$ in Nitrobenzol) bereits starke Zersetzung eintritt. Eine weitere Komplikation besteht darin, daß das Raumtemperatur-Spektrum hier zwei AB-Systeme unterschiedlicher Intensität enthält, die zwei energetisch ungleichwertigen Konformationen zugeordnet werden müssen. Erst oberhalb 75° (in 1-Chlor-naphthalin) entsteht — offenbar durch schnelle Umwandlung der beiden Konformer — ein einziges AB-System (A. Nissen, unveröffentlicht).

¹⁸⁾ Unter teilweiser Mitarbeit von Dr. J. Ipaktschi und Dr. B. Draeger.

¹⁹⁾ H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner und O. Kratzer, Chem. Ber. **99**, 2848 (1966).

²⁰⁾ K. Mislow, S. Hyden und H. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1449 (1962).

*Chlormethylen-triphenyl-phosphoran*²¹⁾ tropfte man unter Kühlung eine Lösung von 10 g (47.5 mMol) *Biphenyl-dicarbaldehyd-(2,2')*²²⁾ in 70 ccm Äther. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. filtrierte man, extrahierte den Rückstand mit heißem Benzin (60–70°) und vereinigte den Extrakt mit dem auf etwa 300 ccm eingeeengten und mit 600 ccm Benzin (60–70°) versetzten Filtrat, das mit verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde. Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. und Destillation des Rückstandes aus dem Kugelrohr (Luftbad-Temp. 140°, 0.1 Torr) ergab 9.2 g (71 %) *2,2'-Bis-[2-chlor-vinyl]-biphenyl* als farbloses viskoses Öl, das ohne weitere Reinigung zur Synthese von **2** (R = H) eingesetzt wurde.

β) **2** (R = H): Zu einer Lösung von 5 g (18.2 mMol) *2,2'-Bis-[2-chlor-vinyl]-biphenyl* in 30 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren und bei guter Kühlung in 30 Min. 78 ccm 1.15*n* äther. *n*-Butyllithium-Lösung (91 mMol). Nach weiteren 30 Min. hydrolysierte man mit verd. Salzsäure, trennte die organische Phase ab, wusch mit Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Der nach Abdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wurde aus dem Kugelrohr destilliert (Luftbad-Temp. 150°, 0.2 Torr); das Destillat ergab beim Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) 2.2 g (60%) **2** (R = H) in farblosen Würfeln vom Schmp. 59–61°, identisch mit dem unter a, γ) erhaltenen Produkt.

c) *Durch Kupplung von 2-Brom-1-[trimethylsilyl-äthynyl]-benzol*

α) *2-Brom-1-[trimethylsilyl-äthynyl]-benzol*: Zu 90.2 g (498 mMol) *2-Brom-phenylacetylen* in 100 ccm absol. Äther tropfte man bei Raumtemp. in 1.5 Stdn. eine aus 68 g (600 mMol) *Äthylbromid* und 12.9 g (530 mg-At) *Magnesium* in 500 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung. Nach 1stdg. Erwärmen unter Rückfluß tropfte man zu dieser Lösung von *2-Brom-phenyl-äthynylmagnesiumbromid* unter Eiskühlung während 1 Stde. eine Lösung von 58 g (530 mMol) *Trimethylchlorsilan* in 50 ccm Äther. Aufarbeitung nach Hydrolyse, Ätherextraktion und Destillation i. Vak. ergab bei 132–136°/16 Torr 91.5 g (72.5%) *2-Brom-1-[trimethylsilyl-äthynyl]-benzol*.

C₁₁H₁₃BrSi (253.3) Ber. C 52.17 H 5.17 Gef. C 52.39 H 5.20

β) *2,2'-Bis-[trimethylsilyl-äthynyl]-biphenyl* (**2**, R = Si(CH₃)₃): Zu 7.00 g (285 mg-At) *Magnesium* in 300 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfte man 70 g (277 mMol) *2-Brom-1-[trimethylsilyl-äthynyl]-benzol* innerhalb von 2 Stdn. (Zusatz von wenig Methyljodid/Jod). Nach weiteren 30 Min. Rühren bei Raumtemp. wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Zu der auf Raumtemp. abgekühlten Lösung gab man nach und nach 70 g (520 mMol) wasserfreies *Kupfer(II)-chlorid*, erwärmte dann 1 Stde. zum Sieden und ließ 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach Zusatz von 500 ccm Benzol wurde filtriert, das Filtrat gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Destillation bei 1 Torr ergab in der Fraktion von 134–148° 10 g eines viskosen Öls, das erneut i. Vak. destilliert wurde: 9.0 g (19%) **2** (R = Si(CH₃)₃), Sdp._{0.1} 145–148°.

C₂₂H₂₆Si₂ (346.6) Ber. C 76.24 H 7.56

Gef. C 76.25 H 7.56 Mol.-Gew. 346 (M⁺, massenspektrometr.)

γ) **2** (R = H): 13.4 g (40 mMol) **2** (R = Si(CH₃)₃) wurden mit 13.4 g (240 mMol) *Kaliumhydroxid* in 300 ccm Methanol nach Zugabe von 15 ccm Wasser 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. auf 150 ccm ein, gab je 300 ccm Äther und Wasser hinzu, trennte die äther. Phase ab und brachte sie nach Waschen und Trocknen i. Vak. zur Trockne. Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) ergab 5.9 g (73%) **2** (R = H), Schmp. 57–59°, identisch mit der nach a, γ) erhaltenen Substanz.

21) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966).

22) W. S. Rapson und R. G. Shuttleworth, J. chem. Soc. [London] **1941**, 487.

Hydrierung von 2 ($R = H$): 1 g (5 mMol) **2** ($R = H$) wurden in 100 ccm Essigester mit *Palladium/Aktivkohle* bei Raumtemp. bis zur Beendigung der *Wasserstoff*-Aufnahme hydriert. Nach Filtrieren und Abdampfen des Essigesters i. Vak. ergab die Destillation aus dem Kugelrohr bis $70^{\circ}/0.5$ Torr 0.7 g (66%) **4** (n_D^{20} 1.5614, Lit.²³): n_D^{20} 1.5624). Der Destillationsrückstand wurde i. Vak. sublimiert (0.5 Torr, Bad-Temp. $90-100^{\circ}$) und aus Benzin ($60-70^{\circ}$) umkristallisiert: 15 mg (1.5%) **5** in farblosen Nadeln vom Schmp. 140° (Lit.²⁴): 139°).

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Mol.-Gew. 206 (M^+ , massenspektrometr.)

Bromwasserstoff-Addition an 2 ($R = H$): Zu 1 g (5 mMol) **2** ($R = H$) in 35 ccm Benzol wurden bei 10° unter Rühren 20 ccm einer 37proz. *Bromwasserstoff*-Lösung in Eisessig getropft. Nach 15 Stdn. Rühren bei Raumtemp. filtrierte man ausgeschiedene **6**-Kristalle ab. Weiteres **6** erhielt man aus dem Filtrat nach Zusatz von 50 ccm Äther, Waschen, Trocknen der organischen Phase und Abdunsten der Lösungsmittel: insgesamt 0.5 g (27%) **6** vom Schmp. 228° , nach mehrfachem Umkristallisieren aus Chloroform 234° (Lit.²⁵): 232°).

$C_{16}H_{12}Br$ (364.1) Ber. C 52.77 H 3.32 Br 43.90

Gef. C 52.99 H 3.59 Br 44.06

Mol.-Gew. 364 (M^+ , massenspektrometr.)

2.2'-Bis-[propin-(1)-yl]-biphenyl (2, R = CH₃): Eine Lösung von 10 g (49.5 mMol) **2** ($R = H$) in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde bei -60° tropfenweise mit 78 ccm (100 mMol) einer 1.26 *n* *Methylolithium*-Lösung in Äther versetzt, wobei unter kräftiger Methan-Entwicklung das *Dilithiumacetylid* ausfiel. Nach 15 Min. Rühren bei -30° wurden 20 g (140 mMol) *Methyljodid* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran zugegeben. Dann rührte man in gut verschlossenem Kolben unter leichtem Stickstoffüberdruck im Dunkeln bei Raumtemp. 8 Tage, versetzte mit 200 ccm Wasser und chromatographierte den aus dem Ätherextrakt nach Waschen, Trocknen und Einengen erhaltenen Rückstand an Kieselgel aus Cyclohexan/Benzol (10 : 1). Zur Abtrennung geringer Mengen von **2** ($R = H$) löste man in 200 ccm Äther, schüttelte mit einer Lösung von 15 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser und 100 ccm konz. Ammoniak, trennte die äther. Phase ab und kristallisierte den nach Waschen, Trocknen und Abdampfen erhaltenen Rückstand aus Pentan um: 11.5 g (fast quantit.), Schmp. $124-125^{\circ}$.

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

Gef. C 93.60 H 5.87 Mol.-Gew. 230 (M^+ massenspektrometr.)

5.6.11.12-Tetradehydro-7.8.9.10-tetrahydro-dibenzo[a,c]cyclododecen (3, n = 2): Analog der Synthese von **2** ($R = CH_3$) aus 1.4 g (6.85 mMol) **2** ($R = H$) in 75 ccm absol. Tetrahydrofuran, 11 ccm (13.9 mMol) 1.26 *n* *Methylolithium*-Lösung in Äther und 2.2 g (6.9 mMol) 1.4-*Dijod*-butan. 340 mg (19.5%) **3** ($n = 2$), Schmp. $119-120^{\circ}$ (aus Pentan).

$C_{20}H_{16}$ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.54 H 6.38 Mol.-Gew. 256 (M^+ , massenspektrometr.)

5.6.12.13-Tetradehydro-8.9.10.11-tetrahydro-7H-dibenzo[a,c]cyclotridecen (3, n = 3): Entsprechend der vorstehenden Synthese aus 4.0 g (19.8 mMol) **2** ($R = H$) in 300 ccm Tetrahydrofuran, 44 ccm (39.6 mMol) 0.9 *n* *Phenyllithium*-Lösung in Äther und 6.4 g 1.5-*Dijod*-pentan. 1.2 g (22.5%) **3** ($n = 3$), Schmp. $104-105^{\circ}$ (aus Pentan).

$C_{21}H_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.21 H 6.69 Mol.-Gew. 270 (M^+ , massenspektrometr.)

²³ P. M. Everitt, D. M. Hall und E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2286.

²⁴ N. P. Buu-Hoi und G. Saint-Ruf, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **254**, 2366 (1962).

²⁵ S. Hauptmann, Chem. Ber. **93**, 2604 (1960).

5.6.13.14-Tetrahydro-7.8.9.10.11.12-hexahydro-dibenzo[a.c]cyclotetradecen (**3**, $n = 4$): Analog der Darstellung von **2** ($R = CH_3$) aus 4.0 g (19.8 mMol) **2** ($R = H$) in 300 ccm Tetrahydrofuran, 44 ccm (39.6 mMol) 0.9 *n* Phenyllithium-Lösung in Äther und 6.7 g (19.8 mMol) 1.6-Dijod-hexan. 820 mg (14.5%) **3** ($n = 4$), Schmp. 86–87° (aus Pentan).

$C_{22}H_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09

Gef. C 92.91 H 7.06 Mol.-Gew. 284 (M^+ , massenspektrometr.)

Versuch der Synthese des 5.6.10.11-Tetrahydro-8.9-dihydro-7H-dibenzo[a.c]cycloundecens (**3**, $n = 1$): Umsetzung analog der Darstellung von **2** ($R = CH_3$) aus 4.7 g (23.3 mMol) **2** ($R = H$) in 150 ccm Tetrahydrofuran, 37.4 ccm (46.5 mMol) 1.25 *n* Methyllithium-Lösung in Äther und 7 g (23.5 mMol) 1.3-Dijod-propan. Mehrfache Chromatographie an Kieselgel aus Cyclohexan/Benzol (6 : 1) ergab 150 mg (2.5%) einer Verbindung vom Schmp. 150–151°, nach Analyse, Mol.-Gew. und spektroskopischen Daten nicht **3** ($n = 1$), sondern **7**.

$C_{38}H_{28}$ (484.6) Ber. C 94.18 H 5.82

Gef. C 94.07 H 6.02 Mol.-Gew. 484 (M^+ , massenspektrometr.)

5.6.11.12-Tetrahydro-7.10-dihydro-8.8.9.9-tetradeuterio-dibenzo[a.c]cyclododecen (**8**)

a) 1.4-Dijod-2.2.3.3-tetradeuterio-butan: 13.6 g (96 mMol) Acetylcendicarbonsäure-dimethylester in 100 ccm thiophenfreiem Benzol wurden in Gegenwart von Palladium (10%) Aktivkohle deuteriert. Nach Filtration wurden durch Destillation i. Vak. bei 86°/12 Torr 12.1 g (85%) 2.2.3.3-Tetradeuterio-bernsteinsäure-dimethylester erhalten, der mit 4.0 g (105 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ccm Äther reduziert wurde. Saure Hydrolyse und Extraktion der wäbr. Phase mit Äther im Extraktor ergab nach Vak.-Destillation (Sdp.₁₂ 123°) 5.1 g (67%) 2.2.3.3-Tetradeuterio-butandiol-(1.4).

Zu 5.1 g (54 mMol) des Diols in 50 ccm Pyridin tropfte man bei 0° 25 g (140 mMol) Benzolsulfchlorid. Nach 2 Stdn. versetzte man mit 80 ccm 3*n* HCl, nahm mit 500 ccm Äther auf und destillierte den Äther nach Waschen und Trocknen mit Magnesiumsulfat ab. Den öligen Rückstand (6.8 g) kochte man in 50 ccm Butanon-(2) 24 Stdn. mit 34 g (230 mMol) Natriumjodid. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wusch man mit 10proz. Natriumthiosulfat-Lösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Kolonnendestillation i. Vak. ergab bei 76°/0.2 Torr 5.1 g (30%) 1.4-Dijod-2.2.3.3-tetradeuterio-butan.

b) **8**: Die Reaktion wurde analog der Darstellung von **3** ($n = 2$) durchgeführt: 3.2 g (16 mMol) **2** ($R = H$) in 250 ccm Tetrahydrofuran, 35 ccm 0.9 *n* Phenyllithium-Lösung (32 mMol) in Äther und 5.1 g (16 mMol) 1.4-Dijod-2.2.3.3-tetradeuterio-butan gaben 900 mg (20%) **8**, Schmp. 119–120°, Misch-Schmp. mit **3** ($n = 2$) 118–119°.

$C_{20}H_{12}D_4$ (260.3) Mol.-Gew. 260 (M^+ , massenspektrometr.)

2.2'-Bis-[3-brom-propin-(1)-yl]-biphenyl (**2**, $R = CH_2Br$): 6.6 g (32.6 mMol) **2** ($R = H$) in 250 ccm Tetrahydrofuran wurden bei –70° mit 83 ccm (65.2 mMol) 0.79 *n* Methyllithium-Lösung in Äther versetzt. Nach 15 Min. entfernte man die Kühlung, gab 6 g (67 mMol) Paraformaldehyd hinzu und rührte 14 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von Wasser destillierte man die Hauptmenge Äther und Tetrahydrofuran i. Vak. ab, extrahierte 4 mal mit je 500 ccm Äther und chromatographierte den Rückstand des getrockneten und eingeeengten Extraktes an Kieselgel aus Benzol/Äther (10 : 1). Das als hellgelbes viskoses Öl erhaltene **2** ($R = CH_2OH$) (2.8 g, 33%) wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt: Zu 1.8 g (6.9 mMol) **2** ($R = CH_2OH$) in 100 ccm Äther wurden bei 30° 0.6 ccm (6.4 mMol) Phosphortribromid und 0.6 ccm Pyridin in 20 ccm Äther getropft. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß verdünnte man mit 500 ccm Äther und extrahierte mit wäbr. Natriumhydrogen-

carbonat-Lösung. Nach Trocknen und Einengen nach Zusatz von 10 g Kieselgel wurde an Kieselgel aus Benzol/Cyclohexan (2:1) chromatographiert: 1.2 g (38%) **2** (R = CH₂Br), Schmp. 66–67° (aus Pentan).

C₁₈H₁₂Br₂ (388.1) Ber. C 55.70 H 3.12 Br 41.18 Gef. C 55.53 H 3.07 Br 41.13

5.6.11.12-Tetradehydro-7.10-dihydro-8.9-dithia-dibenzo[a,c]cyclododecen: Zu 300 ccm Äthanol tropfte man bei Raumtemp. innerhalb von 2 Stdn. gleichzeitig eine Lösung von 1.6 g (4.1 mMol) **2** (R = CH₂Br) in 150 ccm Äthanol und eine Lösung von Dinatriumdisulfid, bereitet aus 0.99 g (4.1 mMol) Natriumsulfid und 0.132 g (4.1 mMol) Schwefelblume, in 150 ccm Äthanol. Nach 12stdg. Rühren destillierte man das Äthanol i. Vak. ab und extrahierte den Rückstand mit 1 l Benzol. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Aus dem Rückstand isolierte man durch präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel [Laufmittel: Benzin (60–70°), fünfmalige Entwicklung] 58 mg (5%) des Dithiaderivats in farblosen Prismen vom Schmp. 155–156° (aus Äther).

C₁₈H₁₂S₂ (292.4) Ber. C 73.93 H 4.14 S 21.93

Gef. C 73.87 H 4.06 S 21.95

Mol.-Gew. 292 (M⁺, massenspektrometr.)

[83/72]