

Heinz A. Staab und Brigitte Draeger

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, XIII¹⁾

1.2-Bis-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzol und verwandte Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 10. März 1972)

1.2-Bis-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzol (**2**), die entsprechende [1-Oxo-3-phenyl-propinyl]-Verbindung **9** und das Dithia-Analogon **12** wurden synthetisiert. ¹H-NMR-, UV-, IR- und MS-Daten werden im Zusammenhang mit der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen dieser Verbindungen diskutiert. **2**, **9** und **12** gehen chemische Reaktionen unter Verknüpfung der Dreifachbindungsatome ein: Thermische und photochemische Isomerisierungen gaben 5-Phenyl-6.11-dihydro-naphthacen (**3**) aus **2** und das entsprechende Naphthacenchinon **11** aus **9**; Reaktion von **2** und **12** mit Eisenpentacarbonyl führte zu den Eisentricarbonyl-Komplexen **4** bzw. **20** der Carbonyleinschiebungs-Produkte.

Durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid lagerte **2** — wahrscheinlich über das Bis-allen **5** — zum isomeren *trans*-1.2-Diphenyl-cyclobuta[*b*]naphthalin (**6**) um.

Bei Versuchen zur Darstellung von **12** aus 1.2-Dimercapto-benzol und Brom-phenyl-acetylen wurden Verbindungen der 1.4-Benzodithiin- und 1.3-Benzodithiol-Reihe erhalten, deren Strukturen — z. T. durch unabhängige Synthesen — aufgeklärt wurden.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, XIII¹⁾

1.2-Bis(3-phenyl-2-propynyl)benzene and Related Compounds

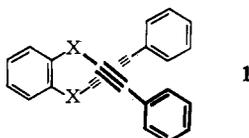
1.2-Bis(3-phenyl-2-propynyl)benzene (**2**), the corresponding (1-oxo-3-phenylpropynyl) compound **9** and the dithia analogue **12** were synthesized. ¹H n.m.r., u.v., i.r., and m.s. data are discussed with regard to intramolecular interactions between the triple bonds. **2**, **9** and **12** undergo chemical reactions with cross-linkage of the triple bond atoms: thermal and photochemical isomerisations yielded 5-phenyl-6.11-dihydronaphthalene (**3**) from **2** and the corresponding naphthalenequinone **11** from **9**; by reactions of **2** and **12** with iron pentacarbonyl the iron tricarbonyl complexes **4** and **20** of the carbonyl insertion products were obtained.

By chromatography on basic aluminium oxide **2** rearranged — probably *via* the bis-allene **5** — to the isomeric *trans*-1.2-diphenylcyclobuta[*b*]naphthalene (**6**).

Attempts to prepare **12** from 1.2-dimercaptobenzene and bromophenylacetylene produced compounds of the 1.4-benzodithiine and 1.3-benzodithiole series, the structures of which were determined, partially by independent syntheses.

¹⁾ XII. Mittell.: H. A. Staab, H. Mack und A. Nissen, Chem. Ber. 105, 2310 (1972), vorstehend.

In vorausgehenden Arbeiten¹⁻³⁾ haben wir über Verbindungen berichtet, bei denen zwei Dreifachbindungen durch ein makrocyclisches System in *gekreuzter* Position und in kurzem Abstand voneinander fixiert sind. Gegenstände der vorliegenden Untersuchung sind demgegenüber Synthese sowie physikalische und chemische Eigenschaften von Verbindungen der Struktur **1**, für die eine entsprechende „gekreuzte“ Anordnung zwar eine mögliche, wegen der Drehbarkeit um die C_{Ar}-X-Bindungen aber sicher nicht bevorzugte Konformation sein würde. Für die auch hier noch stattfindenden Reaktionen, die unter Wechselwirkung der Dreifachbindungen verlaufen, sollten durch Variation von X (\searrow CH₂, \searrow C=O, \searrow S) Substituenteneinflüsse untersucht werden.

**1**

1.2-Bis-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzol (**2**)

Synthese und spektroskopische Eigenschaften von **2**

1.2-Bis-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzol (**2**) wurde in Analogie zur Darstellung des 1.3-Diphenyl-propins⁴⁾ aus *o*-Xylylendibromid und Phenyläthynylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-chlorid erhalten. Die Struktur **2** folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum [τ 2.40–2.95, m, 14 H; τ 6.18, s, 4 H; CCl₄], dem IR-Spektrum [$\nu_{C\equiv C}$ 2240/cm, KBr] und der UV-Absorption [λ 241 nm (ϵ 46800), 251.5 (ϵ 46200), Cyclohexan]. Letztere zeigen durch ihre weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Spektren des 1.3-Diphenyl-propins [UV: λ 240 nm (ϵ 21400), 251 (ϵ 19850), Cyclohexan], daß für **2** im Grundzustand keine stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Dreifachbindungen nachweisbar sind.

Bei der massenspektrometrischen Fragmentierung werden dagegen zwischen 1.3-Diphenyl-propin und **2** auffallende Unterschiede beobachtet. Während bei 1.3-Diphenyl-propin aus dem Molekel-Ion (*m/e* 192, Basispeak) bevorzugt die (M–1)- und (M–C₆H₅)-Ionen (*m/e* 191 bzw. 115) entstehen, die durch C₂H₂-Abspaltungen weiter abgebaut werden, treten bei **2** neben entsprechenden Fragmentierungen auch Abbauewege auf, die offenbar Skelettlagerungen unter Beteiligung der beiden Dreifachbindungen voraussetzen: mehrere typische Fragment-Ionen (z. B. *m/e* 289, 276, 229, 215, 202, 178, 151, 145) stimmen in ihren Massenzahlen – wenn auch in der Regel nicht in den relativen Intensitäten – mit denen des isomeren Dihydronaphthalen-Derivats **3** überein⁵⁾.

Chemische Reaktionen von **2**

Wurde **2** (Schmp. 62–63°) in Benzol (0.1 *m* Lösung, Bombenrohr) mehrere Stdn. auf 200° erhitzt, so ließ sich in guter Ausbeute eine isomere Verbindung vom Schmp.

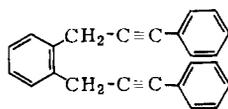
²⁾ H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. **105**, 2290 (1972); s. a. H. A. Staab und E. Wehinger, Angew. Chem. **80**, 240 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 225 (1968).

³⁾ H. Irngartinger, Chem. Ber. **105**, 1184 (1972).

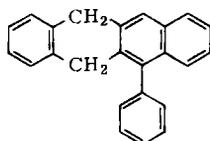
⁴⁾ T. L. Jacobs und D. Dankner, J. org. Chemistry **22**, 1424 (1957); H. A. Staab und H.-A. Kurmeier, Chem. Ber. **101**, 2697 (1968).

⁵⁾ Einzelheiten s. B. Draeger, Dissertation, Univ. Heidelberg 1972.

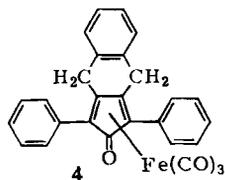
195–196° isolieren. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [τ 2.1–3.0, m, 14 H; τ 5.93, s, 2 H; τ 6.24, s, 2 H; CDCl_3], UV-Absorption [λ 231 nm (ϵ 85 700), 283 (ϵ 10 000), Cyclohexan] und der Befund, daß die gleiche Verbindung aus 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5.12) (11) mit Hydrazinhydrat/Triäthylenglykol erhalten wurde, sichern für das Produkt der thermischen Isomerisierung von 2 die 5-Phenyl-6.11-dihydro-naphthacen-Struktur 3.



2



3



4

Bei der Bestrahlung von 2 (Hg-Hochdrucklampe, 0,01 *m* Lösung in Cyclohexan, 20°) wurde ebenfalls 3 als Hauptprodukt erhalten (einem in sehr geringer Menge auftretenden tiefgrünen Nebenprodukt der Bestrahlung kommt wahrscheinlich eine Azulen-Struktur zu). Tieftemperatur-Matrix-Bestrahlungen von 2 in α -Methyltetrahydrofuran bei -196° führen zu einer instabilen Verbindung (Cyclobutadien?), deren Absorptionsspektrum neben einer breiten Absorptionsbande um 505 nm intensive Banden bei 361, 347 und 322 nm enthält. Beim Auftauen auf Raumtemperatur verschwinden alle langwelligen Absorptionen; das entstehende Produkt scheint jedoch auf Grund der Spektren von dem Raumtemperatur-Bestrahlungsprodukt 3 verschieden zu sein⁶⁾.

Die Reaktion von 2 mit Eisenpentacarbonyl in Benzol (Bombenrohr, 4,5 Stdn., 160°) ergab in 53proz. Ausbeute einen Komplex, dem wir auf Grund von Analyse, Massenspektrum und IR-Absorption (ν_{CO} 2075, 2000, 1625/cm, KBr) die Struktur des 1,3-Diphenyl-4,9-dihydro-2*H*-benzofindenon-(2)-eisen-tricarbonyls (4) zuordnen. Daß aus 2 im Gegensatz zum 2,2'-Bis-phenyläthynyl-biphenyl¹⁾ trotz ähnlicher sterischer Verhältnisse kein Cyclobutadien-eisen-tricarbonyl-Komplex erhalten wurde, wird auf den in anderem Zusammenhang diskutierten⁷⁾ destabilisierenden Effekt der Alkyl-Substitution am Cyclobutadien-System zurückgeführt.

1.2-Bis-[3-phenyl-allenyl]-benzol

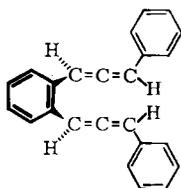
1,3-Diphenyl-propin läßt sich nach *Jacobs* und *Dankner*⁴⁾ durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid zu 1,3-Diphenyl-allen isomerisieren. Eine analoge prototrope Isomerisierung von 2 würde bei zweifacher Propin-Allen-Umlagerung zu 1,2-Bis-[3-phenyl-allenyl]-benzol (5) führen. Bei einer solchen Verbindung mit zwei zueinander benachbarten Allen-Gruppierungen lägen für die Wechselwirkung zwi-

⁶⁾ Vorläufige Ergebnisse von *G. Maier*, *G. Kreiling*, *B. Draeger* und *H. A. Staab*, unveröffentlicht.

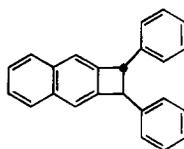
⁷⁾ *A. Nissen* und *H. A. Staab*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

⁸⁾ Vgl. hierzu *J. E. Baldwin* und *R. H. Fleming*, *Fortschr. chem. Forsch.* **15**, 281 (1970), dort zahlreiche Literaturhinweise.

schen ihnen im Vergleich zur normalen zwischenmolekularen thermischen Cyclo-dimerisierung von Allenen⁸⁾ in mehrfacher Hinsicht besondere Verhältnisse vor: Die für die synchrone $[2_s + 2_a]$ -Cycloaddition erforderliche gekreuzte Annäherung der beiden beteiligten π -Bindungen ist hier aus geometrischen Gründen nicht möglich. Ausgehend von **5** könnte aber auch bei dem als Alternative diskutierten⁹⁾ stufenweisen Verlauf über die 2,2'-Bis-allenyl-Zwischenstufe die für diese angenommene⁸⁾, zueinander senkrechte Orientierung der beiden Allenyl-Einheiten nicht eingenommen werden. Andererseits sollte von **5** aus die Verknüpfung der zentralen Allen-C-Atome in *koplanarer* Anordnung beider Allen-Einheiten unter Ausbildung des Naphthalin-Systems zum Biradikal **7** bzw. dem durch Konjugation stabilisierten *o*-Chinodimethan **8** sehr erleichtert sein.

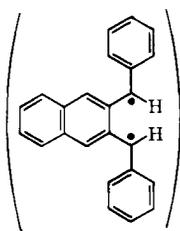


5

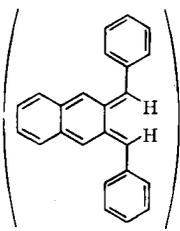


6

Bei der Chromatographie von **2** in Cyclohexan/Benzol (5 : 1) an basischem Aluminiumoxid wurde trotz schonender Aufarbeitung nicht **5**, sondern eine isomere Verbindung vom Schmp. 157–158° erhalten, die eindeutig als *trans*-1,2-Diphenyl-naphtho[*b*]cyclobuten (**6**)¹⁰⁾ identifiziert wurde. Die Bildung der *trans*-Verbindung **6** – das entsprechende *cis*-Isomere konnte nicht nachgewiesen werden – läßt sich auf Grund der sterisch günstigeren Verhältnisse bei der Cyclisierung des Biradikals **7** zu **6** bzw. durch konrotatorischen Ringschluß des *o*-Chinodimethans **8** zu **6** erklären. Geht man von der sicher begünstigten *meso*-Form von **5** aus, so kann man die Bildung von **6** aus **5** auch als Ergebnis zweier aufeinanderfolgender electrocyclischer Reaktionen – disrotatorische $[4q + 2]$ -Reaktion **5** \rightarrow **8** und konrotatorische $[4q]$ -Reaktion **8** \rightarrow **6** – auffassen.



7



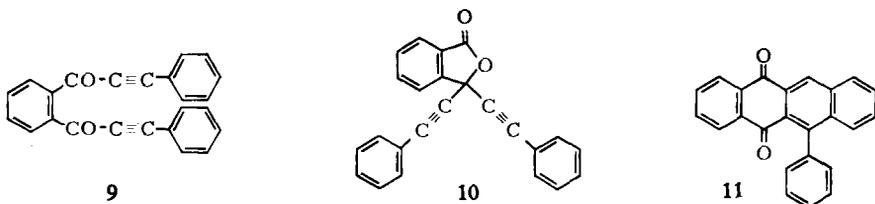
8

⁹⁾ Vgl. T. L. Jacobs, J. R. McClenon und O. J. Muscio jr., J. Amer. chem. Soc. **91**, 6038 (1969); W. R. Moore, R. D. Bach und T. M. Ozretich, ebenda **91**, 5918 (1969); J. J. Gajewski und W. A. Black, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 899.

¹⁰⁾ M. P. Cava, B. Hwang und J. P. Van Meter, J. Amer. chem. Soc. **85**, 4031 (1963). **6** ist korrekt als *trans*-1,2-Diphenyl-cyclobuta[*b*]naphthalin zu bezeichnen.

1.2-Bis-[1-oxo-3-phenyl-propin-(2-yl)]-benzol (9)

Über die Synthese des 1.2-Bis-[1-oxo-3-phenyl-propin-(2-yl)]-benzols (9) und das Verhalten seiner Rhodium-Komplexe haben Müller und Mitarbb.¹¹⁾ berichtet. Unabhängig von ihnen erhielten wir auf ähnlichem Wege 9 aus 1.2-Bis-[1-hydroxy-3-phenyl-propin-(2-yl)]-benzol¹⁰⁾ mit frisch gefälltem Mangandioxid in Methylenechlorid bei Raumtemperatur in fast quantitativer Ausbeute. Bei dem Versuch der Darstellung von 9 aus Phthaloylchlorid mit Phenyläthynyllithium entstand – nicht unerwartet – eine zu 9 isomere Verbindung, der auf Grund der Spektren [IR: $\nu_{C\equiv C}$ 2240, $\nu_{C=O}$ 1785/cm, KBr; UV: λ 246 nm (ϵ 39700); 254 (36000); 278 (3170), Cyclohexan] die Struktur des 3.3-Bis-phenyläthynyl-phthalids (10) zugeordnet wird.



Von Müller und Mitarbb.¹¹⁾ wurde berichtet, daß die aus 9 mit Tris(triphenylphosphin)-rhodium(1)-chlorid erhaltene Komplex-Verbindung sich thermisch durch Erhitzen auf 280–290° in 30proz. Ausbeute zu 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5.12) (11)¹²⁾ umlagert. Nach unseren Befunden ergibt jedoch auch 9 durch thermische Isomerisierung bereits bei wesentlich mildereren Bedingungen (150°) in weit besserer Ausbeute (65%) 11, so daß uns zur Synthese solcher Acenchinone die Darstellung und Umlagerung der Rhodium-Komplexe als ein wenig rationeller Umweg erscheint. 11 wurde ebenfalls beim Bestrahlen von 9 erhalten (0.005m, Cyclohexan, Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Filter 4 Stdn., 20°, 45% Ausb.). Auch unter den Bedingungen der Massenspektrometrie ist eine zumindest teilweise Isomerisierung zu 11 eindeutig

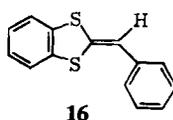
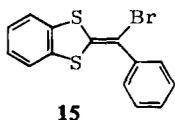
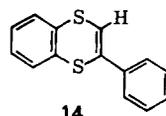
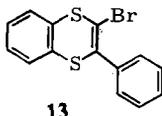
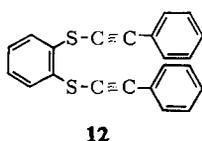
¹¹⁾ E. Müller und E. Langer, Tetrahedron Letters [London] 1970, 731, 735. — In einer soeben erschienenen Arbeit von E. Müller, Ch. Beissner, H. Jäckle, E. Langer, H. Muhm, G. Odenigbo, M. Sauerbier, A. Segnitz, D. Streichfuß und R. Thomas [Liebigs Ann. Chem. 754, 64 (1971), Fußnote²⁾] werden zum Problem intramolekularer Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen die ersten Vorträge von E. Müller und unsere bisher letzte Arbeit dieser Serie mit Daten gegenübergestellt, was eine Klarstellung erforderlich macht: Zum Zeitpunkt des von E. Müller zitierten Heidelberger Vortrags über seine „Verden“-Arbeiten (Dezember 1965) hatten wir uns schon mehrere Jahre lang mit intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen beschäftigt; über Ergebnisse war mehrfach (z. B. Münchner Chem. Ges. 15. 6. 1965, Plenarvortr. GDCh-Hauptversammlung, Bonn 14. 9. 1965) berichtet worden; eine erste Veröffentlichung befand sich im Druck. Mit den von E. Müller und Mitarbb. zunächst ausschließlich bearbeiteten *o*-Diäthynylbenzol-Systemen haben wir uns, um Überschneidungen zu vermeiden, nie beschäftigt. Über die zeitliche Entwicklung unserer Arbeiten über parallele und gekreuzte Dreifachbindungen orientieren die Veröffentlichungen dieser Serie mit ihren Eingangs- und Publikationsdaten sowie die folgenden Diplomarbeiten und Dissertationen: F. Graf, Dissertation 1965; H. Mack, Diplomarbeit 1966, Dissertation 1968; E. Wehinger, Diplomarbeit 1966, Dissertation 1969; A. Nissen, Diplomarbeit 1968, Dissertation 1970 (alle Univ. Heidelberg).

¹²⁾ A. Etienne und B. Rüttimeyer, Bull. Soc. chim. France 1956, 1595.

nachzuweisen⁵⁾. Der Versuch einer Komplexbildung von **9** mit Eisenpentacarbonyl mißlang unter den üblichen Reaktionsbedingungen, da die Isomerisierung zu **11** begünstigt war.

1.2-Bis-[phenyläthynyl-mercapto]-benzol (**12**)

Da Alkynyl-aryl-thioäther durch Reaktion von Thiolaten mit Halogen-alkinen in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden konnten¹³⁾, versuchten wir die Darstellung von **12** durch Umsetzung des Dilithium- oder Dinatrium-Salzes von 1.2-Dimercapto-benzol mit Brom-phenyl-acetylen. Das Reaktionsergebnis war stark von den Umsetzungsbedingungen, besonders vom Lösungsmittel (Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid), abhängig und nicht immer reproduzierbar. Unter allen Bedingungen entstand ein Gemisch mehrerer Reaktionsprodukte, deren Auftrennung nur mit beträchtlichen Verlusten durch präparative Dünnschichtchromatographie und fraktionierte Kristallisation möglich war. **12** (Schmp. 68–69°) konnte zwar rein erhalten werden, doch betrug die Ausbeute maximal etwa 1%. Die Hauptprodukte dieser Umsetzungen (jeweils bis zu etwa 20% Ausb.) waren zwei Verbindungen der Summenformeln $C_{14}H_9BrS_2$ (Schmp. 100–101°) und $C_{14}H_{10}S_2$ (Schmp. 129–130°); daneben entstand in geringer Ausbeute eine dritte Verbindung $C_{14}H_9BrS_2$ vom Schmp. 124–125°. Für die erhaltenen Verbindungen kamen die 1.4-Benzodithiin-Strukturen **13** bzw. **14** sowie die 1.3-Benzodithiol-Strukturen **15** bzw. **16** in Frage, für die eine Zuordnung allein auf Grund der spektroskopischen Daten nicht vorgenommen werden konnte. 2-Phenyl-1.4-benzodithiin (**14**) wurde jedoch aus 1.2-Dimercapto-benzol und α -Chlor-acetophenon dargestellt (50%); es erwies sich auf Grund des Schmelzpunkts (47–48°) und der Spektren als verschieden von der oben erwähnten isomeren Verbindung, so daß für letztere die Struktur des 2-Benzyliden-1.3-benzodithiols (**16**) angenommen wird¹⁴⁾. Das durch Bromierung von **14** (CCl_4 , 20°, Aufarbeitung in Gegenwart von 1.5-Diaza-bicyclo[4.3.0]nonen) erhaltene **13** war dagegen mit der Verbindung vom Schmp.

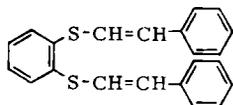


¹³⁾ Siehe S. I. Miller, C. E. Orzech, C. A. Welch, G. R. Ziegler und J. I. Dickstein, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2020 (1962).

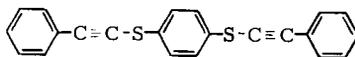
¹⁴⁾ Dagegen erwähnen W. Schroth, B. Streckenbach und B. Werner [Z. Chem. **7**, 152 (1967)] als Produkt der Umsetzung von 1.2-Dimercapto-benzol und Chlor-phenyl-acetylen mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Bildung nur einer einzigen Verbindung, für die die Struktur **14** angenommen wird; da für die erhaltene Verbindung keinerlei Daten angegeben werden, ist ein Vergleich mit den beiden hier beschriebenen Verbindungen **14** und **16** nicht möglich.

124–125° identisch. Für die isomere Verbindung vom Schmp. 100–101° konnte die Struktur **15** ebenfalls durch Synthese bewiesen werden: Die Bestrahlung von 1,2-Dimercapto-benzol und Phenylacetylen [Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Filter, Cyclohexan, Raumtemp.] ergab in 43proz. Ausbeute 2-Benzyl-1,3-benzodithiol [¹H-NMR: τ 2.6–3.1, m, 9 H; τ 5.01, t ($J = 7.5$ Hz), 1 H; τ 6.8, d ($J = 7.5$ Hz), 2 H; CDCl₃]¹⁵. Bromierung in CCl₄ lieferte durch Substitution, HBr-Eliminierung, Brom-Addition und erneute Eliminierung das 2-[α -Brom-benzyliden]-1,3-benzodithiol (**15**), in allen Eigenschaften identisch mit der oben erwähnten Verbindung vom Schmp. 100–101°. – Die Bildung der schwefelhaltigen Heterocyklen bei der Umsetzung von 1,2-Dimercapto-benzol mit Brom-phenyl-acetylen zeigt, daß eine 1 : 1-Umsetzung mit anschließender nucleophiler Addition der *ortho*-ständigen Thiolat-Gruppe an die Dreifachbindung gegenüber der Bildung von **12** bevorzugt ist.

12 konnte jedoch in etwa 90proz. Ausbeute aus 1,2-Bis-styrylmercapto-benzol (**17**) durch Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff und Eliminierung mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran (0°, 20 Min.) erhalten werden. **17** entstand aus 1,2-Dimercapto-benzol mit Phenylacetylen in Äthanol in Gegenwart von Natriumäthylat. Für **17** wird *cis*-Konfiguration beider Doppelbindungen angenommen, da die charakteristische „*trans*-Bande“ der γ -CH-Deformationsschwingung im IR-Spektrum fehlt und für das AB-System der Doppelbindungsprotonen die Kopplungskonstante $J_{AB} = 10$ Hz gefunden wird¹⁶.



17



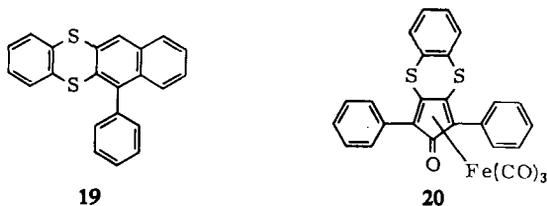
18

Auch für **12** kann aus den spektroskopischen Daten nicht auf eine Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen geschlossen werden: Im IR-Spektrum stimmt die relativ starke Bande der C \equiv C-Valenzschwingung in der Lage (2180/cm) mit der des Phenyl-phenyläthynyl-sulfids völlig überein. Die UV-Spektren beider Verbindungen sind in Bandenlage und Absorptionsverlauf – abgesehen von der bei **12** fast genau verdoppelten Extinktion – außerordentlich ähnlich [λ 252.5 nm (ϵ 38 500) bzw. 251 (ϵ 19 700), Cyclohexan]. Der Vergleich des Massenspektrums von **12** mit denen des Phenyl-phenyläthynyl-sulfids und des zu **12** isomeren, zum Vergleich synthetisierten (s. Versuchsteil) 1,4-Bis-[phenyläthynyl-mercapto]-benzols (**18**) zeigt weitgehende Analogien, so daß keine eindeutigen Hinweise auf eine unter ionisierendem Elektronenbeschuß stattfindende Isomerisierung von **12** erhalten wurden⁵.

¹⁵ Die Struktur dieser Verbindung wird weiter durch das Massenspektrum gestützt: der Molekülpeak (m/e 244) ist hier mit einer relat. Intensität von nur etwa 8% ungewöhnlich schwach, während der ($M - C_7H_7$)-Peak (m/e 153) den Basispeak bildet; die angenommene Struktur ist mit der leichten Abspaltung eines C₇H₇-Radikals unter Bildung des stabilisierten 1,3-Benzodithiolium-Ions in guter Übereinstimmung.

¹⁶ Auch bei der Reaktion von 4-Methyl-thiophenolat mit Phenylacetylen wurde ausschließlich die *cis*-Verbindung erhalten: W. E. Truce und J. A. Simms, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2756 (1956).

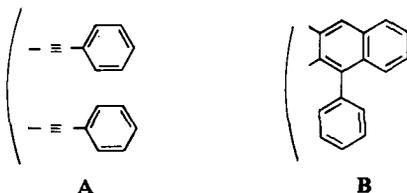
Bei den Versuchen zur thermischen und photochemischen Isomerisierung von **12** entstanden bevorzugt polymere Produkte, wahrscheinlich ausgelöst durch zwischenmolekularen nucleophilen Angriff des Thioäther-Schwefels an den Dreifachbindungen. Nur aus dem Ansatz zur thermischen Isomerisierung wurde dünnschichtchromatographisch in etwa 4proz. Ausbeute ein kristallines Isomeres (Schmp. 115–116°) erhalten. Wegen der geringen von dieser Substanz verfügbaren Mengen konnte bisher nicht befriedigend geklärt werden, ob es sich hier um das 6-Phenyl-benzo[*b*]naphtho-[2.3-*e*][1.4]dithiin (**19**) handelt, dessen Bildung der von **3** aus **2** und der von **11** aus **9** entsprechen würde.



Die Umsetzung von **12** mit Eisenpentacarbonyl (Benzol, 4 $\frac{1}{2}$ Stdn., 155°) ergab in 72proz. Ausbeute eine Komplexverbindung C₂₆H₁₄FeO₄S₂, der auf Grund des Massenspektrums und des IR-Spektrums (ν_{CO} 2078, 2027, 2015 und 1645/cm) die Struktur des Carbonyl-Einschiebungskomplexes **20** zuzuordnen ist. Einem als Nebenprodukt (2% Ausb.) entstandenen, in roten Nadeln vom Schmp. 112–113° kristallisierenden Komplex kommt nach dem Massenspektrum die Formel C₁₂H₄Fe₂O₆S₂ zu; es handelt sich offenbar um einen 1,2-Dimercapto-benzol-bis-eisentricarbonyl-Komplex¹⁷⁾.

Zum Mechanismus der thermischen und photochemischen Isomerisierungen von **2** und **9**

Die thermischen Isomerisierungen von **2** zu **3** und von **9** zu **11** sind analog den früher beschriebenen thermischen Isomerisierungen von 1,8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin zu 7-Phenyl-benzo[*k*]fluoranthren¹⁸⁾ und von 2,2'-Bis-phenyläthynyl-biphenyl (**24**) zu 9-Phenyl-dibenzo[*a,c*]anthracen¹⁹⁾. In all diesen Fällen entsteht aus einer Verbindung **A** mit zwei räumlich benachbarten Phenyläthynyl-Gruppen durch intramolekulare Reaktion zwischen den Dreifachbindungen unter Beteiligung einer der Aryl-Gruppen ein Phenyl-naphthalin-System **B**. Die Ausbeuten sind in der Regel sehr gut; Neben-

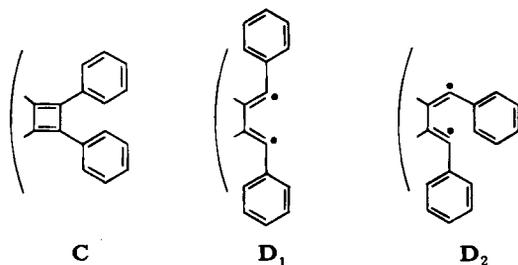


¹⁷⁾ Über analoge Komplexe siehe R. B. King, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1584 (1963).

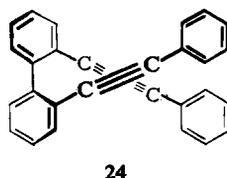
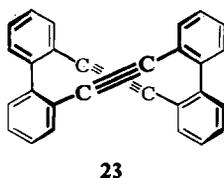
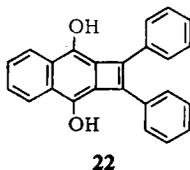
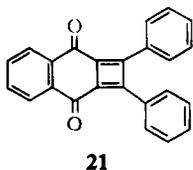
¹⁸⁾ J. Ipaktschi und H. A. Staab, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4403; B. Bossenbroek und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7111 (1967); B. Bossenbroek, D. C. Sanders, H. M. Curry und H. Shechter, ebenda **91**, 371 (1969); H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber. **104**, 1170 (1971).

¹⁹⁾ E. H. White und A. A. F. Sieber, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2713; ferner i. c.¹⁾

reaktionen treten ganz zurück. Diese Umlagerungen kann man als $[2 + 2 + 2]$ -Cycloadditionen mit nachfolgender oder gleichzeitiger Wasserstoffverschiebung, für deren intramolekularen Verlauf Hinweise bestehen¹⁸⁾, auffassen. Für die photochemische Reaktion $A \rightarrow B$ war an eine primäre Cycloaddition der beiden Dreifachbindungen zum Cyclobutadien-System **C** zu denken, zumal ja die Tieftemperatur-Matrix-Bestrahlungen (s. oben und l. c.²⁾) für eine photochemische Bildung des



Cyclobutadien-Systems aus zwei intramolekular benachbarten Dreifachbindungen sprachen. Für aryl-substituierte Cyclobutadiene scheint aber eine Stabilisierung zu einem **B**-analogen System bisher nicht beobachtet worden zu sein²⁰⁾, was auch durch die erwähnten vorläufigen Befunde bei **2** gestützt wird. Die bevorzugte Stabilisierungsreaktion der Cyclobutadiene ist vielmehr die Dimerisierung. Dies gilt auch für das Cyclobutadien **21**, das im Falle einer photochemischen Cyclobutadien-Bildung aus **9** entstehen würde. *Breslow* und Mitarbb.²¹⁾ haben über den Versuch der elektro-



chemischen Oxydation des Hydrochinons **22** zu **21** berichtet, bei dem Dimere von **21**, nicht jedoch das von uns aus **9** bei der photochemischen und thermischen Isomerisierung erhaltene **11** entstanden. Als Hypothese für den Mechanismus der beobachteten photochemischen Umlagerungen $A \rightarrow B$ möchten wir daher die primäre Bildung der Biradikale **D₁** bzw. **D₂** mit nachfolgender radikalischer Substitution in der *ortho*-Position eines Aryl-Restes vorschlagen.

²⁰⁾ Z. B. wird für 1,2-Diphenyl-cyclobutadien keine Umlagerung zum 1-Phenyl-naphthalin berichtet: *P. Reeves, T. Devon und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5890 (1969).

²¹⁾ *R. Breslow, R. Grubbs und S.-I. Murahashi, J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4139 (1970).

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

Beschreibung der Versuche

1.2-Bis-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzol (2): Zu einer Grignard-Lösung aus 66 g (0.6 Mol) *Äthylbromid* und 15.8 g (0.65 g-At) *Magnesium* in 200 ccm absol. Äther tropfte man innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 56 g (0.55 Mol) *Phenylacetylen* in 100 ccm absol. Äther und rührte anschließend noch 1 Stde. bei Raumtemperatur. Nach Verdünnen mit 200 ccm absol. Tetrahydrofuran und Zugabe von je 2 g *Kupfer(I)-* und *Kupfer(II)-chlorid* erhitze man unter Rückfluß, bis sich ein gelber Niederschlag abzuscheiden begann. Dann wurde eine Lösung von 53 g (0.2 Mol) *o-Xylylendibromid* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran zugesetzt und 140 Stdn. unter Stickstoff und bei Lichtausschluß auf 50° gehalten. Nach Filtrieren durch feuchtes Kieselgel wurde aus Cyclohexan an einer Kieselgel-Säule ($d = 5$ cm, $l = 50$ cm) chromatographiert. Nach Eluieren von unumgesetztem *o-Xylylendibromid* erhielt man mit Benzol/Cyclohexan (5 : 1, 6 l) nahezu reines **2** (NMR) als schwer zur Kristallisation zu bringendes Öl. Durch Übersichten des Öls mit Benzin (60–70°) entstanden an der Grenzfläche Kristalle von **2**: Schmp. 62–63°. Ausb. 6–21 g (10–35%).

C₂₄H₁₈ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 94.18 H 5.67 Mol.-Gew. 306 (M⁺, massenspektrometr.)

5-Phenyl-6.11-dihydro-naphthacen (3)

a) *Durch thermische Isomerisierung von 2*: 300 mg (1 mMol) **2** in 25 ccm Benzol wurden 15 Stdn. im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Chromatographie an Kieselgel aus Cyclohexan ergab 180 mg (60%) **3** vom Schmp. 195–196°.

b) *Durch photochemische Isomerisierung von 2*: Eine Lösung von 1.0 g (3.3 mMol) **2** in 300 ccm Cyclohexan (Uvasol), durch die 1 Stde. lang Reinst-Stickstoff geleitet wurde, bestrahlte man 14 Stdn. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 81). Aus dem nach Einengen der tiefgrünen Lösung erhaltenen Rückstand isolierte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan als Elutionsmittel 450 mg (45%) **3**, identisch mit dem nach a) dargestellten Produkt.

c) *Durch Reduktion von 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5.12) (11)*: 100 mg (3 mMol) **11** wurden im Bombenrohr mit 2 ccm *Hydrazinhydrat* und 3 ccm Triäthylenglykol 48 Stdn. auf 160° erhitzt. Man versetzte das Reaktionsgemisch mit 300 ccm Wasser, extrahierte mit Äther und chromatographierte den durch Einengen des Äther-Extrakts erhaltenen Rückstand aus Cyclohexan an Kieselgel: 40 mg (44%) **3** vom Schmp. 195–196° (aus Äthanol), identisch mit dem nach a) und b) erhaltenen Produkt.

C₂₄H₁₈ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 93.96 H 6.01 Mol.-Gew. 306 (M⁺, massenspektrometr.)

trans-1.2-Diphenyl-cyclobuta[b]naphthalin (trans-1.2-Diphenyl-naphtho[b]cyclobuten) (6): 250 g mit Kaliumhydroxid nach l. c.⁴⁾ aktiviertes *basisches Aluminiumoxid* schlammte man unter Stickstoff in absol. Cyclohexan auf und überschichtete es in einer Säule mit etwa 50 g Kieselgel. 1.0 g (3.3 mMol) **2** in 100 ccm Cyclohexan wurden aufgetragen und unter Stickstoff und Lichtausschluß mit Cyclohexan/Benzol (5 : 1) eluiert. Einengen der Fraktionen im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. ergaben 600 mg Rückstand, aus dem mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle 550 mg (55%) analysenreines **6** vom Schmp. 157–158° (Lit.¹⁰⁾: 158–159°) erhalten wurden.

Reaktion von 2 mit Eisenpentacarbonyl: 612 mg (2 mMol) **2**, 3 ccm *Eisenpentacarbonyl* in 15 ccm thiophenfreiem Benzol, unter Stickstoff im Bombenrohr eingeschmolzen, erhitzte man 4.5 Stdn. auf 160°. Nach Abdestillieren von Benzol und überschüss. Eisenpentacarbonyl wurden durch Chromatographie aus Chloroform an Kieselgel 500 mg (53%) **4** in gelben Nadeln vom Schmp. 251–253° (Zers.), aus Cyclohexan/Chloroform (2 : 1), erhalten.

$C_{28}H_{18}FeO_4$ (474.3) Ber. C 70.90 H 3.83 Fe 11.78
 Gef. C 70.71 H 3.93 Fe 11.78
 Mol.-Gew. 474 (M^+ , massenspektrometr.)

1.2-Bis-[1-oxo-3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzol (9): 1.2-Bis-[1-hydroxy-3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzol¹⁰⁾ in 300 ccm dest. Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. 14 Stdn. mit 30 g frisch nach l. c.²²⁾ hergestelltem aktivem *Mangandioxid* gerührt. Nach Abfiltrieren und Waschen des Rückstandes mit Chloroform engte man die Methylenchlorid/Chloroform-Lösung ein und nahm den Rückstand in wenig Äther auf. Beim langsamen Abdunsten des Äthers erhielt man **9** in derben, blaßgelben Kristallen vom Schmp. 94–95° (Lit.¹¹⁾: 94–95°; 1.65 g (97%).

$C_{24}H_{14}O_2$ (334.4) Ber. C 86.21 H 4.22
 Gef. C 86.09 H 4.36 Mol.-Gew. 334 (M^+ , massenspektrometr.)

6-Phenyl-naphthacenchinon-(5.12) (**11**)

a) *Durch thermische Isomerisierung von 9:* 600 mg (1.8 mMol) **9** in 20 ccm Benzol wurden 4.5 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel ab, extrahierte den Rückstand mit 100 ccm siedendem Äther, filtrierte den unlöslichen Rückstand ab und kristallisierte ihn aus Eisessig um: 380 mg (64%), Schmp. 284° (Lit.¹²⁾: 283–284°.

b) *Durch photochemische Isomerisierung von 9:* 500 mg (1.5 mMol) **9**, in 300 ccm Cyclohexan (Uvasol) gelöst, wurden nach 1stdg. Durchleiten von Reinst-Stickstoff 5 Stdn. bei Raumtemp. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 81 Hanau) unter Verwendung eines Pyrex-Filters bestrahlt. Nach Abdestillieren des Cyclohexans wurden durch Chromatographie aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) an Kieselgel 110 mg (45%) **11** vom Schmp. 284° erhalten, identisch mit dem nach a) isolierten Produkt.

3.3-Bis-phenyläthynyl-phthalid (10): 4.08 g (0.04 Mol) *Phenylacetylen* in 200 ccm Cyclohexan versetzte man unter Stickstoff mit der äquivalenten Menge einer Lösung von *n-Butyllithium* in *n*-Hexan und anschließend mit 4.06 g (0.02 Mol) *Phthaloylchlorid*. Nach 12stdg. Erwärmen auf 50° gab man 200 ccm Äther zu, extrahierte die organische Phase mehrmals mit Wasser und engte sie nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat ein. Chromatographie an Kieselgel aus Cyclohexan/Benzol (1 : 1) ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol **10** in farblosen Nadeln vom Schmp. 131–132°; 400 mg (~6%).

$C_{24}H_{14}O_2$ (334.4) Ber. C 86.21 H 4.22
 Gef. C 86.44 H 4.26 Mol.-Gew. 334 (M^+ , massenspektrometr.)

Umsetzung von Brom-phenyl-acetylen mit 1.2-Dimercapto-benzol

a) 3.55 g (25 mMol) 1.2-Dimercapto-benzol²³⁾ führte man in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff bei 0° mit 0.05 Mol *n-Butyllithium* in *n*-Hexan in das *Dithiolat* über. Nach 1 Stde. tropfte man eine Lösung von 9 g (0.05 Mol) *Brom-phenyl-acetylen*²⁴⁾ in 50 ccm Tetrahydrofuran zu und rührte 24 Stdn. bei Raumtemp. Nach Zusatz von Wasser, Abtrennen,

²²⁾ G. Stork und M. Tomsz, J. Amer. chem. Soc. **86**, 471 (1964).

²³⁾ A. Ferretti, Org. Syntheses **42**, 54 (1962).

²⁴⁾ F. Strauss, L. Kollek und W. Heyn, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1868 (1930).

Trocknen und Einengen der organischen Phase i. Vak. wurde der Rückstand in wenig Benzol auf eine Kieselgel-Säule (25 cm) aufgetragen und mit Cyclohexan/Benzol (5 : 1) eluiert. Abdestillieren des Eluats und Aufnahme des Rückstands in wenig Äther/Cyclohexan (1 : 1) ergab eine kristalline Substanz, die aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 124–125° kristallisierte, identisch mit dem unabhängig synthetisierten (s. unten) *3-Brom-2-phenyl-1,4-benzodithiin* (**13**): 250 mg (~3%, schwankend).

$C_{14}H_9BrS_2$ (321.3) Ber. C 52.34 H 2.82 Br 24.87 S 19.96

Gef. C 52.17 H 2.76 Br 24.91 S 20.04

Mol.-Gew. 320 (M^+ , bez. auf ^{79}Br , massenspektrometr.)

Versetzte man den nach der Säulenchromatographie durch Abdampfen des Elutionsmittels erhaltenen öligen Rückstand mit 10 ccm Benzol, so kristallisierten nach mehrtägigem Stehenlassen 800 mg einer Substanz, die nach Umkristallisation aus Äthanol bei 100–103° schmolz und mit *2-[α -Brom-benzyliden]-1,3-benzodithiol* (**15**) identisch war. Reinausb. 10%.

$C_{14}H_9BrS_2$ (321.3) Ber. C 52.34 H 2.82 Br 24.87 S 19.96

Gef. C 52.50 H 2.75 Br 24.91 S 19.89

Mol.-Gew. 320 (M^+ , bez. auf ^{79}Br , massenspektrometr.)

b) 3.55 g (25 mMol) *1,2-Dimercapto-benzol* in 100 ccm Methanol wurden mit 1.15 g (50 mg-Ät) *Natrium* versetzt und anschließend i. Vak. eingengt. Das so erhaltene *Dinatrium-Salz* des 1,2-Dimercapto-benzols löste man in 150 ccm Dimethylformamid und gab unter Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad 9.05 g (50 mMol) *Brom-phenyl-acetylen* hinzu. Nach 24 Stdn. Rühren bei Raumtemp. engte man auf 80 ccm ein und versetzte mit 300 ccm Wasser. Aus dem durch Ausschüteln mit insgesamt 500 ccm Äther erhaltenen Extrakt wurde nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Cyclohexan/Benzol (5 : 1) an Kieselgel (30-cm-Säule) chromatographiert. Aus dem Eluat (3 l) erhielt man ein Öl, aus dem sich 750 mg Kristalle abschieden: *2-Benzyliden-1,3-benzodithiol* (**16**), nach Umkristallisation aus Äthanol farblose Plättchen vom Schmp. 129–130°.

$C_{14}H_{10}S_2$ (242.3) Ber. C 69.38 H 4.16 S 26.46

Gef. C 69.11 H 3.99 S 26.30

Mol.-Gew. 242 (M^+ , massenspektrometr.)

Das nach dem Auskristallisieren von **16** zurückbleibende Öl wurde mehrfach mit Cyclohexan/Benzol (20 : 1) der präparativen Dünnschichtchromatographie unterworfen, bis die Komponenten so weit getrennt waren, daß sie spontan oder nach Zusatz von wenig Pentan oder Äthanol kristallisierten.

1. Zone: 11 mg (0.13%, in anderen Ansätzen nicht reproduzierbar) **12** vom Schmp. 68–69°, identisch mit unabhängig dargestelltem Produkt (s. unten).

2. Zone: 550 mg (~6%) **15**, Schmp. 100–101° (aus Äthanol), identisch mit dem unten beschriebenen Produkt.

3. Zone: 310 mg **16**, identisch mit der oben beschriebenen Verbindung, deren Gesamtausbeute also 1.1 g (18%) betrug.

Wurde im Anschluß an die oben beschriebene Chromatographie aus Cyclohexan/Benzol (20 : 1) mit Benzol eluiert, so erhielt man 15 mg einer weiteren Verbindung in gelben Kristallen vom Schmp. 231–232° (aus Äthanol).

$C_{34}H_{22}S_6$ (622.9) Ber. C 65.56 H 3.56 S 30.88

Gef. C 65.70 H 3.47 S 30.65

Mol.-Gew. 622 (M^+ , massenspektrometr.)

2-Benzyl-1.3-benzodithiol: 4.26 g (30 mMol) *1.2-Dimercapto-benzol* und 5 g (50 mMol) *Phenylacetylen* in 250 ccm absol. Benzol wurden unter Stickstoff 18 Stdn. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe mit Pyrex-Filter bestrahlt. Lösungsmittel und überschüss. Phenylacetylen destillierte man i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand aus Cyclohexan an einer Kieselgel-Säule: 3.1 g (43%) **2-Benzyl-1.3-benzodithiol** in farblosen Nadeln vom Schmp. 51–53° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{12}S_2$ (244.4) Ber. C 68.81 H 4.95 S 26.24
 Gef. C 68.78 H 5.04 S 26.07
 Mol.-Gew. 244 (M^+ , massenspektrometr.)

2-[α -Brom-benzyliden]-1.3-benzodithiol (15): 488 mg (2 mMol) **2-Benzyl-1.3-benzodithiol** in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzte man bei 0° mit 640 mg (4 mMol) *Brom*, wobei starke Bromwasserstoff-Entwicklung eintrat. Nach halbstdg. Rühren wurde aus Cyclohexan an basischem Aluminiumoxid chromatographiert: 170 mg **15**, Schmp. 100–101°, identisch mit dem oben beschriebenen **15**.

2-Phenyl-1.4-benzodithiin (14): 3.5 g (25 mMol) *1.2-Dimercapto-benzol*, 3.85 g (25 mMol) *α -Chlor-acetophenon* und 1.4 g (25 mMol) gepulv. *Kaliumhydroxid* wurden in 100 ccm Äthanol unter Stickstoff 14 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 100 ccm konz. Salzsäure erhitzte man weitere 4 Stdn. zum Sieden, dekantierte von dem beim Abkühlen abgeschiedenen Öl, nahm dieses in Äther auf und dampfte nach Extraktion mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser und Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat i. Vak. ein. Chromatographie an Kieselgel aus Cyclohexan ergab ein Öl, das nach Zusatz von wenig Äther und Äthanol kristallisierte: 2.9 g (50%) **14** in leicht grünlichen Blättchen vom Schmp. 47–48°.

$C_{14}H_{10}S_2$ (242.4) Ber. C 69.38 H 4.16 S 26.46
 Gef. C 69.50 H 4.32 S 26.20
 Mol.-Gew. 242 (M^+ , massenspektrometr.)

3-Brom-2-phenyl-1.4-benzodithiin (13): 0.484 g (2 mMol) **14** in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei –5° mit einer Lösung von 0.32 g (2 mMol) *Brom* in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt, wobei heftige Bromwasserstoff-Entwicklung eintrat. Nach Zugabe von 2 g *1.5-Diaza-bicyclo[4.3.0]nonen-(5)* in 50 ccm Benzol wurde 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser extrahierte man 3 mal mit je 100 ccm Äther, wusch die organische Phase mehrfach mit Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol ergab 320 mg (50%) **13** vom Schmp. 124–125°, identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

1.2-Bis-styrylmercapto-benzol (17): Zu einer Lösung von 0.95 g (41 mg-At) *Natrium* in 35 ccm Äthanol gab man bei Raumtemp. unter Rühren 2.84 g (20 mMol) *1.2-Dimercapto-benzol*. Nach Zusatz von 5 g (50 ccm) *Phenylacetylen* wurde 18 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags, Waschen mit Methanol und Umkristallisation aus Äthanol gab 4.75 g (68%) **17** vom Schmp. 114–115°.

$C_{22}H_{18}S_2$ (346.5) Ber. C 76.26 H 5.24 S 18.51
 Gef. C 75.98 H 5.24 S 18.28
 Mol.-Gew. 346 (M^+ , massenspektrometr.)

1.2-Bis-[phenyläthiny]-mercapto]-benzol (12): Eine Lösung von 1.4 g (4 mMol) **17** in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 5° mit 1.3 g (8 mMol) *Brom* versetzt. Diese Lösung wurde zu einer auf 0° gekühlten Suspension von 17 g *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach 20 Min. unterbrach man die Reaktion durch Zugabe von 100 ccm

Wasser und extrahierte mit insgesamt 500 ccm Äther. Übliche Aufarbeitung der organischen Phase ergab nach Chromatographie an Kieselgel aus Cyclohexan 1.25 g (91%) **12** in farblosen Nadeln vom Schmp. 68–69° (aus Petroläther, 60–70°).

$C_{22}H_{14}S_2$ (342.5) Ber. C 77.16 H 4.12 S 18.72
Gef. C 76.90 H 4.19 S 18.56
Mol.-Gew. 342 (M^+ , massenspektrometr.)

Thermische Isomerisierung von 12: 300 mg **12** in 25 ccm Benzol wurden im Bombenrohr 15 Stdn. auf 200° erhitzt. Bei der präparativen Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (1 : 6) waren mehrere Zonen zu beobachten, von denen nur eine eine kristallisierte Substanz ergab: 12 mg (4%) einer zu **12** isomeren Verbindung vom Schmp. 115–116° (aus Cyclohexan).

$C_{22}H_{14}S_2$ (342.5) Mol.-Gew. 342 (M^+ , massenspektrometr.)

Umsetzung von 12 mit Eisenpentacarbonyl: 600 mg (1.7 mMol) **12** wurden im Bombenrohr unter Stickstoff in 15 ccm Benzol mit 3.5 ccm *Eisenpentacarbonyl* $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 155° erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüss. Eisenpentacarbonyls chromatographierte man an einer Kieselgel-Säule. Aus dem mit 500 ccm Benzol erhaltenen Eluat ließ sich durch präparative Dünnschichtchromatographie aus Cyclohexan/Benzol (5 : 1) neben anderen Produkten eine in roten Nadeln vom Schmp. 112–113° (aus Cyclohexan) kristallisierende Verbindung isolieren (15 mg, 2%).

$C_{12}H_4Fe_2O_6S_2$ (419.8) Mol.-Gew. 420 (M^+ , massenspektrometr.)

Eluieren der Kieselgel-Säule mit 200 ccm Äther ergab 640 mg (72%) **20** in gelben Nadeln (aus Chloroform/Cyclohexan, 1 : 1) mit Schmp. von etwa 180° (Zers.).

$C_{26}H_{14}FeO_4S_2$ (510.4) Ber. C 61.19 H 2.77 Fe 10.94 S 12.56
Gef. C 61.17 H 3.03 Fe 11.13 S 12.56
Mol.-Gew. 510 (M^+ , massenspektrometr.)

1.4-Bis-styrylmercapto-benzol: Die Darstellung wurde analog zu der von **17** vorgenommen: Schmp. 135–136°, aus Äthanol/Chloroform (1 : 5), Ausb. 75%.

$C_{22}H_{18}S_2$ (346.5) Ber. C 76.26 H 5.24 S 18.51
Gef. C 76.09 H 5.49 S 18.27
Mol.-Gew. 346 (M^+ , massenspektrometr.)

1.4-Bis-[phenyläthynyl-mercapto]-benzol (18): Darstellung analog **12**. Umkristallisation aus Benzin (60–70°): Schmp. 94–95°; Ausb. 80%.

$C_{22}H_{14}S_2$ (342.5) Ber. C 77.16 H 4.12 S 18.72
Gef. C 76.99 H 4.25 S 18.43
Mol.-Gew. 342 (M^+ , massenspektrometr.)