

Photochemische Dimerisierung von 1,4-Dialkynylbenzolen

Gottfried Clauß¹⁾ und Walter Ried*

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a.M., Laboratorium Niederrad,
D-6000 Frankfurt/M., Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 23. Juli 1974

Aus 1,4-Diäthynylbenzol (**4a**) entstehen bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht das wenig beständige, blaue 6-Äthynyl-1-(4-äthynylphenyl)azulen (**5**) und 6-Äthynyl-2-(4-äthynylphenyl)azulen (**6**) neben polymeren Produkten. Dagegen führt die Photolyse von 1,4-Bis(phenyläthynyl)benzol (**4b**) zu dem beständigen grünen 2,3-Diphenyl-6-phenyläthynyl-1-[4-(phenyläthynyl)phenyl]azulen (**9**) und dem isomeren Naphthalin-Derivat **11**. Reduktionsprodukte von **5**, **9** und **11** werden beschrieben.

Photochemical Dimerisation of 1,4-Dialkynylbenzenes

On irradiation with ultraviolet light 1,4-diethynylbenzene (**4a**) forms blue unstable 6-ethynyl-1-(4-ethynylphenyl)azulene (**5**) and 6-ethynyl-2-(4-ethynylphenyl)azulene (**6**) besides polymers. The photolysis of 1,4-bis(phenylethynyl)benzene (**4b**) yields stable green 2,3-diphenyl-6-phenylethynyl-1-[4-(phenylethynyl)phenyl]azulene (**9**) and the isomeric naphthalene **11**. Products of catalytic reduction of **5**, **9**, and **11** are described.

Eine erste Veröffentlichung berichtete 1962 über die Bildung von Azulenen durch Photolyse geeigneter Phenylacetylene²⁾. Später arbeiteten *E. Müller* und Mitarbb. über die photochemische Dimerisierung von 1,2-Dialkynylaromaten³⁾. Dabei traten längere Zeit Zweifel an der Struktur einiger Produkte auf, die uns veranlaßten, mit 1,4-Dialkynylaromaten unseres Arbeitskreises eine chemische Klärung zu versuchen.

Die Synthese von 1,4-Dialkynylaromaten gelingt durch Umsetzung von *p*-Chinonen mit monosubstituierten Acetylenen und Lithiumamid⁴⁾. Die erhaltenen Chindiole werden durch monovalente Reduktion in 1,4-Dialkynylaromaten übergeführt⁵⁾.

Eine Dimerisierung von Alkinen in einer ($2\pi + 2\pi$)-Cycloreaktion ist nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie thermisch verboten, dagegen erlaubt, wenn ein Reaktand in angeregtem Zustand vorliegt⁶⁾. Die intermediäre Ausbildung einer Cyclobutadienstufe kann angenommen werden, die nach den Gegebenheiten der Edukte zu stabilen Produkten weiterreagiert. Für das Auftreten eines Cyclobutadiens bei der photochemischen Reaktion liegen unseres Wissens keine Beweise vor, die Bildung der gefundenen Produkte läßt sich jedoch über diese Zwischenstufe plau-

¹⁾ Teil der Dissertation *G. Clauß*, Univ. Frankfurt a. M. 1974.

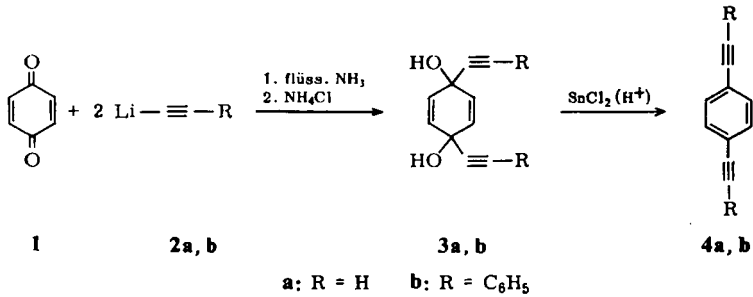
²⁾ *G. Büchi*, *C. W. Perry* und *E. W. Robb*, *J. Org. Chem.* **27**, 4106 (1962).

³⁾ *E. Müller*, *M. Sauerbier*, *D. Streichfuß*, *R. Thomas*, *W. Winter*, *G. Zountsas* und *J. Heiß*, *Liebigs Ann. Chem.* **750**, 63 (1971).

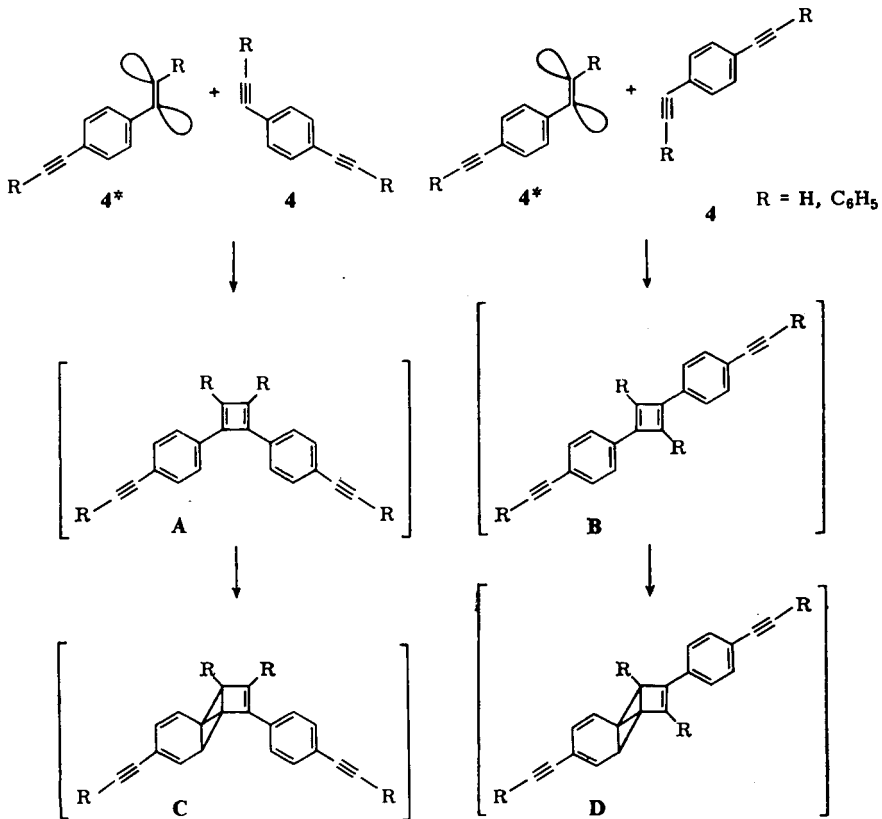
⁴⁾ *W. Ried*, *Angew. Chem.* **76**, 933 (1964).

⁵⁾ *W. Ried*, *Angew. Chem.* **76**, 973 (1964).

⁶⁾ *R. Hoffmann* und *R. B. Woodward*, *Accounts Chem. Res.* **1**, 17 (1968).



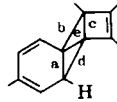
sibel ableiten. Das folgende Schema zeigt die Reaktion der 1,4-Dialkynylbenzole. Zugleich muß darauf hingewiesen werden, daß bislang in der Literatur noch keine Beispiele für die „Kopf-Schwanz“-Addition (Strukturen **B** und **D**) belegt sind.



Reaktionsschema zur Dimerisierung von 1,4-Dialkynylbenzolen ⁷⁾
 R = H oder C₆H₅ in **A** und **C**; R = H in **B** und **D**

⁷⁾ Mit * ist das elektronisch angeregte Edukt gekennzeichnet. Eine Weiterreaktion unter Einbeziehung der zweiten Vierring-Doppelbindung ist unbekannt. Im Falle R = C₆H₅ sind Produkte, die sich aus einer Bicyclobutanbildung zwischen Cyclobutadien und nicht-substituiertem Phenylkern ergeben, zwar denkbar, jedoch noch nicht beobachtet worden.

Für die Ringöffnung des angenommenen Bicyclobutansystems müssen nach den erhaltenen Produkten drei Möglichkeiten bestehen:



Öffnung von a und c: Bildung eines Azulens

Öffnung von b und d: Rückbildung des Cyclobutadiens.

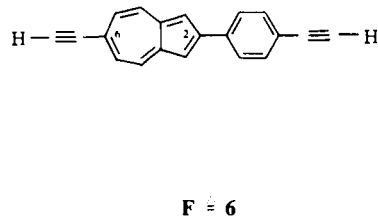
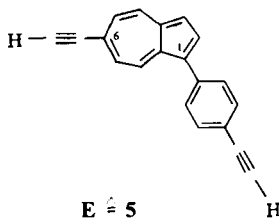
Öffnung von c und e: Es entsteht ein Carben, das sich nach einer Hydridverschiebung zum Naphthalin stabilisiert.

Photolyse von 1,4-Diäthynylbenzol (4a)

Mehrtägiges Belichten von **4a** in Cyclohexan mit einer Quecksilberniederdrucktauchlampe ergibt eine grüne Lösung. Abgesehen von restlichem Edukt, das beim Einengen zurückgewonnen wird, ist eine Isolierung der Komponenten des komplexen Substanzgemisches nur durch Säulenchromatographie möglich. Dabei zeigt es sich, daß alle Produkte an der Luft instabil sind; es bilden sich braune Polymere, die mit zunehmender Aufbewahrungsdauer unlöslich werden.

Unerwarteterweise treten zwei blaue Fraktionen im ungefähren Verhältnis von 8:1 auf. Ihre Unbeständigkeit verbietet die Anfertigung eines Massenspektrums; auf eine Analyse wird verzichtet, da das Verhältnis von C:H in Edukt und Produkt übereinstimmen muß. Zur Charakterisierung dienen IR- und UV- sowie NMR-Spektrum.

Nach dem vorstehend angeführten Reaktionsschema kann bei 1,4-Dialkynylaromaten als Edukt — im Gegensatz zu 1,2-Dialkynylaromaten⁸⁾ — das Auftreten zweier verschiedener Azulene allein durch die beiden möglichen Additionsstellungen erklärt werden. Daher sind folgende Strukturen zu erwarten:



Das Hauptprodukt **5**, in etwa 1% auf eingesetztes **4a** bezogen anfallend, zeigt im IR-Spektrum neben der $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bande bei 3300 cm^{-1} deutlich die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2110 cm^{-1} . Diese fehlt im symmetrischen Edukt **4a** und weist auf einen asymmetrischen Molekülbau von **5** hin. Außerdem fällt die starke $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1580 cm^{-1} auf, die bei allen Azulenen die in benzoiden Aromaten stärkeren Banden bei 1600 und 1500 cm^{-1} übertrifft⁹⁾.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** zeigt zwischen $\delta = 8.26$ und 6.96 ppm aromatische Protonen, bei $\delta = 2.89$ ppm das aufgespaltene Signal zweier Acetylen-Protonen.

⁸⁾ E. Müller, M. Sauerbier und G. Zoutsas, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3003.

⁹⁾ H. Arnold und K. Pahls, *Chem. Ber.* **89**, 122 (1956).

Auffallend sind drei bei tiefem Feld als Doppeldublett sowie Dublett auftretende Protonensignale, die, verglichen mit den charakteristischen Werten des unsubstituierten Azulens¹⁰⁾, 2-H, 4-H und 8-H zugeordnet werden müssen.

Ein Vergleich der Elektronenspektren der beiden isolierten blauen Produkte **5** und **6** – der Anteil an **6** ermöglichte lediglich die Aufnahme eines Spektrums – hinsichtlich zugehöriger Extremwerte zeigt das Vorliegen zweier unterschiedlicher Substanzen. Der Bereich unterhalb 400 nm mit sehr starken Absorptionen verläuft in beiden Fällen ähnlich.

Tab. Vergleich der zugehörigen Extremwerte der Elektronenspektren (Hexan) von **5** und **6** im sichtbaren Bereich

Substanz	Bandenlage in nm				
5	805	760	695	640	596
6	780	747	696	632	582

Abgesehen von dem Maximum bei 696 nm sind für **6** sämtliche Extremwerte gegenüber **5** hypsochrom verschoben. Das UV-Spektrum rechtfertigt daher in Einklang mit der Plattnerschen Regel¹¹⁾ die Annahme abweichender Strukturen für **5** und **6**.

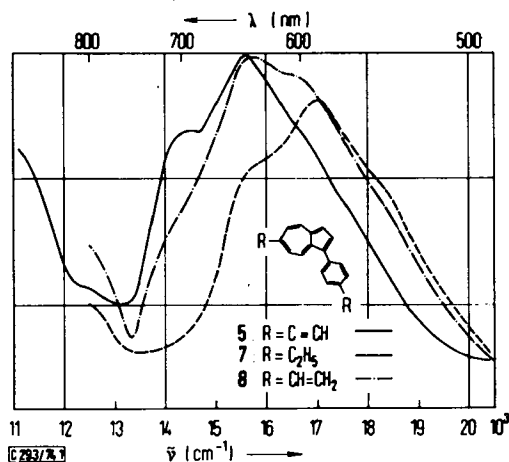


Abb. 1. Vergleich der qualitativen Elektronenspektren (Hexan) von **5**, **7** und **8** im sichtbaren Bereich

Aufgrund der spektralen Daten wird für das Hauptprodukt **5** die gewinkelte Struktur E des 6-Äthynyl-1-(4-äthynylphenyl)azulens, für das Nebenprodukt **6** die gestreckte Struktur F des 6-Äthynyl-2-(4-äthynylphenyl)azulens angenommen.

¹⁰⁾ S. S. Danyluck und W. G. Schneider, Can. J. Chem. **40**, 1777 (1962).

¹¹⁾ P. A. Plattner und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **30**, 910 (1947); **31**, 804 (1948).

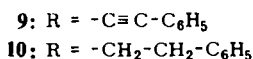
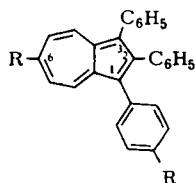
Während der geringe Anteil von **6** weitere Versuche verbat, konnte die Strukturannahme für **5** durch katalytische Reduktion und Spektren der Reduktionsprodukte belegt werden.

Durch katalytische Reduktion mit käuflichem Lindlar-Katalysator wird eine Überführung der Äthynyl- in Äthylgruppen erreicht, ohne das Azulensystem selbst anzugreifen. Es entsteht das beständigere 6-Äthyl-1-(4-äthylphenyl)azulen (**7**). Sein ¹H-NMR-Spektrum erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale zu 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 7-H und 8-H des Azulenkörpers. Zusammen mit dem Auftreten zweier Äthylgruppen in unterschiedlicher magnetischer Umgebung ist die Struktur des Hauptproduktes damit gesichert.

Die Reindarstellung des 6-Vinyl-1-(4-vinylphenyl)azulens (**8**) durch katalytische Reduktion von **5** mit Lindlar-Katalysator und Zusatz zur selektiven Hydrierung mißlingt. Es werden Gemische von **7** und **8** erhalten.

Photolyse von 1,4-Bis(phenyläthynyl)benzol (**4b**)

Die Umsetzung von **4b** erfolgt ähnlich wie bei **4a**. Die grüne Lösungsfarbe entsteht jedoch nicht wie dort durch Überlagerung von blauem Produkt und gelbem Polymermaterial. Chromatographisch isoliert werden neben restlichem Edukt und Spuren von in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer auftretenden Substanzen eine grüne und damit vermischte eine farblose Fraktion. Beide daraus erhaltenen Produkte sind sowohl in Lösung als auch kristallin beständig und unterscheiden sich somit von **5** und **6**. Die Trennung ist mechanisch durch Auslesen der aus Hexan ausfallenden grünen Nadeln und farblosen, kompakten Kristalle möglich, sicherer jedoch durch erneutes Chromatographieren mit geänderten Bedingungen.



Zur Strukturermittlung für die grünen Kristalle **9** dienen die folgenden Kriterien: Die quantitative Analyse — siehe jedoch die Einwände bei **5** — sowie das Massenspektrum mit einem schwach auftretenden und daher nur ausgezählten Molekülpeak bestätigen die Summenformel $\text{C}_{44}\text{H}_{28}$ und damit die Dimerisierung des Eduktes **4b**. Im IR-Spektrum deutet die charakteristische $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1560 cm^{-1} auf die Azulenstruktur hin; die schwache $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2195 cm^{-1} , die im Edukt **4b** fehlt, beweist das Vorhandensein von Phenyläthynyl-Gruppen, zugleich kann sie als Indiz für eine nichtsymmetrische Molekülstruktur gewertet werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die zu tiefem Feld verschobenen 4-H und 8-H des Azulenkörpers, die beiden übrigen Azulenprotonen liegen im insgesamt 26 Protonen entsprechenden Aromatenbereich.

¹²⁾ E. Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas und J. Heiß, Liebigs Ann. Chem. **735**, 99 (1970).

Farbe, undeutliches Auftreten der $C\equiv C$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum sowie der Fehlschlag von Reduktionsversuchen führten bei dem aus 1,2-Bis(phenyläthynyl)benzol erhaltenen Analogprodukt „Verden“ lange Zeit zu der Annahme komplizierter Strukturen¹²⁾.

Aus diesem Grunde wird dem Elektronenspektrum von **9** (Abb. 2) sowie der Reduktion besonderer Wert beigemessen. Das zusammen mit dem des Octahydroproduktes **10** wiedergegebene Spektrum zeigt im sichtbaren Bereich eindeutig die Absorptionen eines Azulens. Das längstwellige Maximum ist im Gegensatz zu **5** (siehe Abb. 1) bathochrom verschoben, eine blaugrüne Farbe muß erwartet werden. Zudem zeigt die starke Absorption unterhalb 450 nm, daß ein violett absorbierender Chromophor im Molekül auftritt, der die gelöste Substanz **9** in Verdünnung gelb erscheinen läßt. Dieser Chromophor fehlt bei den Azulenen **5** und **6**, die auch in Verdünnung blau aussehen. Für die kristalline Form von **9** ist eine tiefgrüne Farbe plausibel.

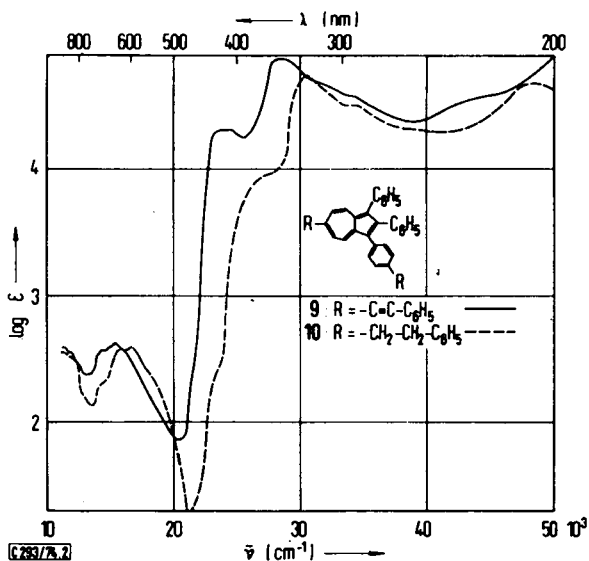


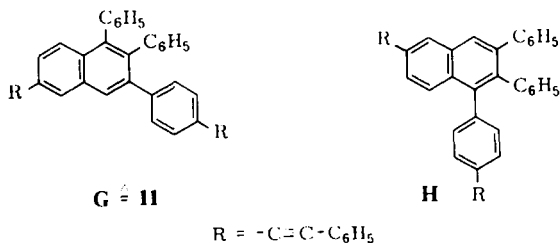
Abb. 2. Elektronenspektrum von **9** (Cyclohexan) und **10** (CCl₄)

Der Versuch einer selektiven Hydrierung der Dreifachbindung zur Doppelbindung gelingt wie im erwähnten Literaturbeispiel¹²⁾ nicht. Dagegen kann ohne Schwierigkeiten das in blauschwarzen, kompakten Kristallen aus Hexan ausfallende Phenäthyl-Produkt **10** erhalten werden. Sein Elektronenspektrum ähnelt weitgehend dem des hydrierten Azulens **7**. Die grüne Farbe von **9**, d. h. einerseits starke Absorption noch oberhalb 410 nm sowie längstwelliges Maximum bei 700 nm, kann somit auf die Phenyläthynyl-Gruppe an C-6 bzw. die 4-(Phenyläthynyl)phenyl-Gruppe an C-1 zurückgeführt werden. Zugleich beweist das Auftreten von **10** die Existenz zweier Dreifachbindungen in **9**.

Gestützt auf den angenommenen Reaktionsablauf und die dargelegten Resultate werden **9** und **10** die Strukturen eines 2,3-Diphenyl-6-phenyläthynyl-1-[4-(phenyläthynyl)phenyl]azulens sowie 6-Phenäthyl-1-[4-(phenäthyl)phenyl]-2,3-diphenylazulens zuerkannt.

Sowohl Analyse als auch Massenspektrum weisen den farblosen Begleitstoff **11** des Azulens **9** als Strukturisomeres aus; Summenformel und Molekülmasse stimmen überein. Während das ¹H-NMR-Spektrum aufgrund des ausschließlichen Auftretens aromatischer Protonen ohne Aussagekraft bleibt, ist dem IR-Spektrum zu entnehmen daß ein benzoid-aromatisches System vorliegt. Es fehlt die für nichtbenzoide Aromaten charakteristische starke C=C-Valenzbande bei 1580 cm⁻¹. Weiterhin deuten die Substitutionsmuster der Phenylkerne auf fünf und zwei benachbarte sowie ein einzelnes Proton am Kern hin.

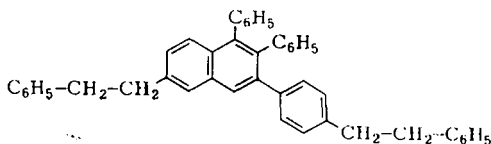
Wie in der Einleitung dargelegt, bietet sich als Struktur die eines substituierten Naphthalins an. Die Entstehung kann entweder direkt über die Carbenzwischenstufe – es wird **G** gebildet – oder durch Isomerisierung des Azulens **9** – diese gelang nicht; **G** und **H** sind denkbar – erklärt werden.



Eine spektroskopische Unterscheidung zwischen **G** und **H** ist nicht möglich, daher wird **G** bis zum Beweis des Gegenteils als Struktur von **11** angenommen.

Zweifel an der offenen, nicht weiter cyclisierten Struktur des 1,2-Diphenyl-6-phenyläthynyl-3-[4-(phenyläthynyl)phenyl]naphthalins (**11**) sind nur durch den Nachweis der beiden Dreifachbindungen auszuräumen. Leider zeigt das IR-Spektrum von **11** im Bereich von 2000–2300 cm⁻¹ keine Banden; für die Messung eines Raman-Spektrums konnte nicht genügend reine Substanz hergestellt werden.

Als Ausweg bietet sich die schon bei der Aufklärung der Azulene **5** und **9** bewährte katalytische Hydrierung. Die wenigen erhaltenen Kristalle zeigen im Massenspektrum den erwarteten Molekülpeak bei *m/e* = 564, einer Summenformel von C₄₄H₃₆ entsprechend.



Die Phenyläthynylgruppen von **11** sind zu Phenäthylgruppen reduziert worden. IR- und NMR-Spektrum bestätigen für **12** die Struktur eines 6-Phenäthyl-3-[4-(phenäthyl)phenyl]-1,2-diphenylnaphthalins.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Beihilfe und Leihgaben, der *Hoechst AG* für die Aufnahme von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren (KBr) wurden auf dem Gerät Perkin-Elmer 337 aufgenommen, zur Messung der ¹H-NMR-Spektren dienen die Geräte A 60 sowie H 100 der Firma Varian (Lösungsmittel CCl₄, Hexamethyldisiloxan als innerer Standard). Die UV-Spektren wurden mit einem von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* bereitgestellten rot empfindlichen Beckman DB-GT gemessen. Die Schmelzpunkte sind im gasbeheizten Kupferblock bestimmt und nicht korrigiert.

1,4-Diäthynyl-1,4-dihydroxy-2,5-cyclohexadien (3a): In einen 2-Liter-Vierhalskolben mit Rührer, KOH-Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr werden 500 ml flüssiges Ammoniak eingefüllt. Danach kommt der Kolben in ein Kühlgefäß (*T* = -40°C). Während trockenes Acetylen einströmt, werden unter Rühren 6 g (0.86 mol) dünngehämmertes und feingeschnittenes Lithium zugegeben. Vor jeder neuen Zugabe muß die Blaufärbung der Lösung verblaßt sein. Nach beendeter Lithiumacetylid-Darstellung wird bei -40°C und gedrosseltem Acetylenstrom eine Lösung von 40 g (0.37 mol) *p*-Benzochinon (**1**) in 1 Liter wasserfreiem Äther langsam zugetropfelt. Nach 5–8 stdg. Weiterrühren bei -40°C zerstören 60 g (1.22 mol) Ammoniumchlorid das restliche Lithiumacetylid (**2a**) und setzen **3a** frei. Nach Abdampfen des Ammoniaks, Abfiltrieren der Ätherlösung sowie dreimaligem Auskochen des braunen Rückstandes mit je 300 ml Essigester werden die vereinigten Lösungen mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockene eingengt. Der hellbraune Rückstand wird aus Benzol/Ligroin/Dioxan (1:1:1) umkristallisiert. Ausb. 16 g (27%), Schmp. 192–193°C.

1,4-Diäthynylbenzol (4a): Eine Lösung von 16 g (0.10 mol) **3a** in wenig 50proz. Essigsäure wird bei 40–45°C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 45 g Zinn(II)-chlorid-dihydrat (0.20 mol) in 50 ml 50proz. Essigsäure gefügt. Nach 10 min Rühren und anschließendem Abkühlen im Eisbad scheiden sich weißliche Kristalle ab, die gut mit Wasser gewaschen und aus verd. Äthanol umkristallisiert, bei 95°C schmelzen. Ausb. 5.6 g (44.4%).

6-Äthynyl-1-(4-äthynylphenyl)azulen (5): 1.26 g **4a** (0.01 mol) werden in 650 ml wasserfreiem Cyclohexan gelöst und in einer Quarzphotolyseapparatur mit zentraler Quecksilberniederdrucktauchlampe TNN 150 der Quarzlampengesellschaft Hanau bei Ausschluß von Sauerstoff 10 d bestrahlt. Die Lampe ist täglich von polymerisiertem Edukt zu reinigen. Die gelbgrüne Lösung wird vom Polymerisat abfiltriert und i. Vak. ohne Heizung nicht völlig zur Trockne eingengt. Nach Abfiltrieren restlichen Edukts erfolgt die chromatographische Auftrennung (Säule 60 cm × 3 cm; neutrales Al₂O₃ Akt. III; Benzin (50–70°C)/Benzol/Chloroform 100:10:5). Die blaue Hauptfraktion wird geringfügig eingengt und nochmals an neutralem Al₂O₃ Akt. III mit Cyclohexan filtriert. Die so erhaltene blaue Lösung ist im Kühlschrank im Dunkeln einige Zeit haltbar; die Reindarstellung von **5** scheidet, es erfolgt Polymerisation zu gelbbraunen Produkten. Ausb. 0.013 g (1%).

¹H-NMR: δ = 7.94 – 8.26 ppm (2, dd); 7.72 – 7.82 (1, d); 6.96 – 7.52 (7, m); 2.89 (2, s).
– UV (Hexan): λ_{max} (log ε) 805 (78); 760 (68); 695 (159); 640 (200); 596 nm (155).

6-Äthynyl-2-(4-äthynylphenyl)azulen (6): Die Darstellung erfolgt analog **5**. Die Bestrahlung muß mit einer Quecksilberhochdrucktauchlampe erfolgen, will man nach dem Auftrennen noch nicht polymerisiertes Produkt **6** vorfinden. Nachteilig ist der hohe Verlust an Edukt durch Polymerisation von **4a** bei Einstrahlung des längerwelligen Lichtes. **6** tritt als zweite, blaue Fraktion nach **5** auf (bei Auftrennung unter den oben angegebenen Bedingungen als 7. Fraktion). Es ist sofort zu vermessen, da die geringe Menge auch in Lösung schnell zerfällt. Ausb. ca. 0.2%.

UV (Hexan): $\lambda = 780, 747, 696, 632$ (max), 582 nm.

6-Äthyl-1-(4-äthylphenyl)azulen (7): Eine Lösung von **5** in wenig Hexan wird in einem kleinen Hydrierkolben mit wenig Lindlar-Katalysator (Fluka Nr. 62145) versetzt und 1 h unter Schütteln hydriert. Die Lösungsfarbe wechselt von „Königsblau“ nach „Preußischblau“. Nach vorsichtigem Abfiltrieren des Katalysators ergibt Einengen in der Kälte i. Vak. ein tiefblaues Öl **7**, das im Kühlschrank beständiger ist als **5**, zur Aufbewahrung besser in Lösung gehalten wird. Ausb. 100%.

IR (CCl₄): 2965, 2870 (CH₃); 2930 (CH₂); 1575 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR: $\delta = 7.95$ bis 8.30 ppm (2, dd); 7.65, 7.69 (1, d); 7.09, 7.13 (1, d); 6.70–7.40 (6, m); 2.35–2.90 (4, quint.); 1.00–1.50 (6, t). — UV (Hexan): $\lambda = 750, 635, 586$ (max), 552 nm.

6-Vinyl-1-(4-vinylphenyl)azulen (8): Die Darstellung erfolgt entsprechend **7**, jedoch unter Zugabe des Zusatzes „zur selektiven Hydrierung“ (Fluka Nr. 62150). Von mitentstandenen **7** wird **8** chromatographisch getrennt (Säule 25 cm × 3 cm; neutrales Al₂O₃ Akt. III; Cyclohexan). **8** tritt als 2. Fraktion auf, die Reindarstellung scheidet an der Unbeständigkeit.

UV (Hexan): 750, 705, 635 (max), 605, 555 nm.

1,4-Dihydroxy-1,4-bis(phenyläthynyl)-2,5-cyclohexadien (3b): Die Darstellung erfolgt wie bei **3a** angegeben. In 1 Liter flüssigem Ammoniak wird bei –40°C unter der katalytischen Wirkung von 200 mg Eisen(II)-nitrat aus 7 g (1.00 mol) Lithium Lithiumamid hergestellt. In diese Lösung werden 102 g (1.00 mol) frisch dest. Phenylacetylen und nach 10 min, in 1.5 Liter wasserfreiem Äther gelöst, 40 g (0.37 mol) *p*-Benzochinon innerhalb 15 min zuge tropft. Nach 5 h Rühren bei –40°C erfolgt zur Neutralisation ein Zusatz von 150 g Ammoniumchlorid (3.00 mol). Nach Abdampfen des Ammoniaks wird der feste Rückstand in 750 ml Wasser suspendiert, sofort abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Nach dreimaligem Extrahieren des dunklen Produktes mit je 500 ml heißem Toluol und Reinigung der vereinigten Extrakte mit Aktivkohle wird auf 200 ml eingeengt; **3b** kristallisiert in derben, farblosen Nadeln. Ausb. 57 g (50%), Schmp. 177–178°C (aus Toluol), Lit.⁴: Schmp. 178°C.

1,4-Bis(phenyläthynyl)benzol (4b): 2.0 g (6.4 mmol) **3b** in 30 ml Methanol werden zur Lösung von 3 g Zinn(II)-chlorid-dihydrat (13.3 mmol) in 100 ml 50proz. Essigsäure getropft. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp. sowie weitere 2 h bei 50–60°C. Nach dem Abkühlen bildet sich auf Zugabe von 200 ml Wasser sowie 20 ml konz. Salzsäure eine klare Lösung, die ausgeäthert wird. Der mit wenig Wasser gewaschene und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug gibt beim Einengen i. Vak. zur Trockene einen gelbweißen Niederschlag von **4b**. Farblose Nadeln vom Schmp. 181–182°C (aus Ligroin), Lit.⁵: Schmp. 182°C. Ausb. 0.89 g (50%).

2,3-Diphenyl-6-phenyläthynyl-1-[4-(phenyläthynyl)phenyl]azulen (9): Die stark fluoreszierende, farblose Lösung von 1.0 g (3.6 mmol) **4b** in 650 ml wasserfreiem Cyclohexan wird unter Sauerstoffausschluß **6d** in einer Quarzapparatur mit einer Quecksilberniederdrucktauchlampe TNN 150 der Quarzlampengesellschaft Hanau belichtet. Die grüngelbe Lösung ist nach dem

Einengen i. Vak. säulenchromatographisch zu trennen (analog **5**, jedoch Laufmittel Benzin (50–70°C)/Benzol/Chloroform 100:8:4). Aus der grünen, dritten Fraktion fallen nach Einengen i. Vak. auf Zusatz von 5 ml Hexan grüne Nadelbüschel von **9** aus. Schmp. 165°C, Ausb. 20 mg (2%).

¹H-NMR: δ = 8.00 ppm, 8.10 (2, m); 6.65–7.55 (26, m). – UV (Cyclohexan): 780 (251), 750 (230), 700 (375), 680 (368), 660 (403), 650 (425), 590 (290), 480 (\rightarrow 0), 420 (20200), 410 (20200), 390 (17000), 350 (73000), 260 (24400), 200 nm (75800).

C₄₄H₂₈ (556.2) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 94.96 H 5.04

6-Phenäthyl-1-[4-(phenäthyl)phenyl]-2,3-diphenylazulen (10): Die Reduktion von **9** verläuft analog **7**. In quantitat. Ausb. werden aus Hexan blauschwarze, kompakte Kristalle von **10** erhalten. Schmp. 143°C.

¹H-NMR: δ = 7.96 ppm, 8.14 (2, s); 6.95–7.30 (26, m), 2.85, 2.90 (8, m). – UV (CCl₄): 800 (220), 780 (163), 740 (135), 690 (203), 640 (380), 600 (394), 560 (270), 460 (\rightarrow 0), 420 (310), 390 (5500), 360 (9200), 328 (53900), 295 (32800), 260 (21500), 240 (20000), 205 nm (48600).

C₄₄H₃₆ (564.3) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.57 H 6.52

1,2-Diphenyl-6-phenyläthynyl-3-[4-(phenyläthynyl)phenyl]naphthalin (11): Die ineinander übergehenden dritten und vierten Fraktionen aus dem Ansatz zur Darstellung von **9** werden nochmals chromatographisch getrennt (Säule 60 cm \times 3 cm; Kieselgel; Benzin (50–70°C)/Chloroform 4:1). Deutlich getrennt erscheint nach **9** eine farblose Fraktion. Nach Einengen i. Vak. fallen mit einigen Tropfen Hexan farblose, kompakte Kristalle von **11** aus. Schmp. 240°C, Ausb. 30 mg (3%).

IR: 893 (1 isoliertes arom. C–H); 848, 833 (2 benachbarte arom. C–H); 766, 754, 702, 689 cm⁻¹ (5 benachbarte arom. C–H).

C₄₄H₂₈ (556.2) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 94.96 H 5.03

6-Phenäthyl-3-[4-(phenäthyl)phenyl]-1,2-diphenylnaphthalin (12): Die Synthese erfolgt aus **11** analog **7** und **10**. Die Ausb. ist quantitativ.

¹H-NMR: δ = 6.50–7.70 ppm (28, m); 2.79–2.90 (4, m); 2.76 (4, s).

C₄₄H₃₆ (564.3) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.18 H 6.68