

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XXV<sup>1)</sup>

## Benzo[12]annulene: Synthese und Eigenschaften eines Benzo-naphtho[12]annulens

Heinz A. Staab\* und Hwa Ja Shin

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 10. Mai 1976

Das Benzo-naphtho[12]annulen **4**, bei dem im Gegensatz zu den Verbindungen **1**, **2** und **3** eine ebene Zwölfring-Struktur fixiert ist, wurde über **6–9** synthetisiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Absorption des inneren Wasserstoffatoms wird bei  $\delta = 13.13$  ppm beobachtet. Die Aufteilung dieser beträchtlichen Tieffeld-Verschiebung in den Paratropie-Effekt des Annulen-Systems und den Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen wird diskutiert. Hierzu wurde das Zwölfring-System **5**, bei dem die makrocyclische Konjugation unterbrochen ist, von **9** über **10** und **11** synthetisiert.

### Conjugation in Macrocyclic Systems, XXV<sup>1)</sup>

#### Benzo[12]annulenes: Synthesis and Properties of a Benzo-naphtho[12]annulene

The benzo-naphtho[12]annulene **4**, where in contrast to **1**, **2**, and **3** a planar twelve-membered ring is present, has been synthesized via **6–9**. <sup>1</sup>H n. m. r. absorption of the internal hydrogen is observed at  $\delta = 13.13$  ppm. The allotment of this considerable down-field shift to the paratropic effect of the annulene system and the anisotropy of the triple bonds is discussed. For this purpose, the twelve-ring system **5** in which the macrocyclic conjugation is interrupted has been synthesized from **9** via **10** and **11**.

Bei der Diskussion des paratropen, antiaromatischen Charakters der [12]Annulene kommt dem Tetradehydro[12]annulen **1**<sup>2)</sup> eine Schlüsselrolle zu. Im Zusammenhang damit haben wir **2** und **3**, die Di- und Tribenzo-Homologen von **1**, dargestellt und deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Ziel untersucht, für **1** zu einer Differenzierung zwischen dem Paratropie-Beitrag des [12]Annulen-Systems und dem Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen auf das innere Proton zu kommen<sup>3)</sup>. Die daraus entstandene Kontroverse<sup>3,4)</sup> versucht die voranstehende Arbeit<sup>1)</sup> zu klären. Unbefriedigend blieb jedoch, daß für **1**, **2** und **3** nicht genau bekannt ist, wie weitgehend das zwölfgliedrige Kohlenstoffskelett eben ist. Bei allen drei Verbindungen beobachtet man für die *trans*-Doppelbindungs-Protonen ein einziges Singulett, das einer Mittelung der chemischen Verschiebungen der äußeren und inneren Protonen entspricht. Der auch bei tiefen Temperaturen schnelle Austausch zwischen den beiden Positionen durch Drehung der Doppelbindungsebene durch die Zwölfringebene hindurch spricht für eine sehr flache Potentialkurve für diesen Prozeß; sie kommt

<sup>1)</sup> XXIV. Mitt.: H. A. Staab und P. Günther, Chem. Ber. 110, 619 (1977), voranstehend.

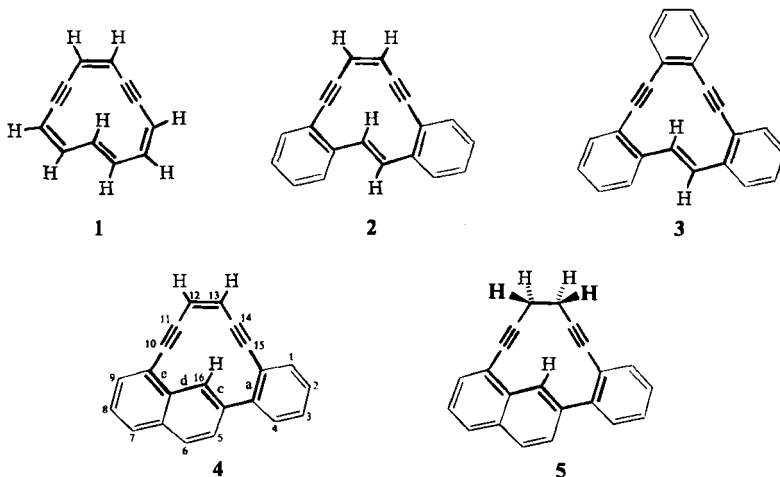
<sup>2)</sup> R. Wolovsky und F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 87, 5720 (1965); J. A. Pople und K. G. Untch, ebenda 88, 4811 (1966); K. G. Untch und D. C. Wysocki, ebenda 89, 6386 (1967).

<sup>3)</sup> H. A. Staab und R. Bader, Chem. Ber. 103, 1157 (1970); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

<sup>4)</sup> P. Skrabal, MTP (Med. Tech. Publ. Co.) Int. Rev. Sci.: Org. Chem. Ser. One, Vol. 3, S. 245f., Ed.: H. Zollinger, Butterworths, London 1973.

zustande durch die entgegengesetzte Wirkung der Ringspannung, die die senkrechte Orientierung der Doppelbindung begünstigt, und des Konjugationseffektes, der die koplanare Einstellung stabilisiert<sup>1)</sup>. Aus den spektroskopischen Daten geht zwar hervor, daß das Potentialminimum in der Nähe der koplanaren Anordnung liegen muß. Auch Abweichungen in der Größenordnung von nur 10 oder 20° würden aber nicht nur die makrocyclische Konjugation beeinflussen, sondern vor allem auch die Abstände  $r$  des inneren Protons von den Dreifachbindungen und damit den von  $r^{-3}$  abhängigen Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen verändern. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Synthese eines der Verbindungen 1–3 entsprechenden Konjugationssystems, bei dem die Beweglichkeit der Doppelbindung gegenüber der Zwölfriinge ebene aufgehoben ist und der zwölfgliedrige Ring bei möglichst weitgehender Erhaltung der geometrischen Verhältnisse in fixierter ebener Anordnung vorliegt. Eine solche Verbindung ist 10,11,14,15-Tetrahydrobenzo[*a*]naphtho[*cde*]cyclododecen (4).

Für den Versuch der Abgrenzung zwischen Paratropie-Einfluß und Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen auf die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren interessierte ferner zum Vergleich mit 4 eine Verbindung, bei der die makrocyclische Konjugation unterbrochen ist und das innere Wasserstoffatom bei sonst gleicher Geometrie nur noch dem Anisotropie-Einfluß der Dreifachbindungen unterliegt. Dieser Bedingung entspricht mit den noch zu behandelnden Einschränkungen 5, die 12,13-Dihydro-Verbindung von 4.



### Synthese von 10,11,14,15-Tetrahydrobenzo[*a*]naphtho[*cde*]cyclododecen (4) und seiner 12,13-Dihydro-Verbindung 5

Ausgehend von 7-Brom-1-methylnaphthalin<sup>5)</sup> wurden 4 und 5 über folgende Syntheseschritte dargestellt: Die Lithium-Verbindung des 7-Brom-1-methylnaphthalins (durch Halogen-Metall-Austausch) ergab mit 2-Methylcyclohexanon 7-(1-Hydroxy-2-methylcyclohexyl)-1-methylnaphthalin. Durch Dehydratisierung mit Kaliumhydrogensulfat entstand 1-Methyl-7-(2-methyl-1-cyclohexen-1-yl)naphthalin, das mit Palladium/Aktivkohle zu 1-Methyl-7-(*o*-tolyl)naphthalin (6) dehydriert wurde (Gesamtausbeute 32%, bezogen auf 7-Brom-1-methylnaphthalin). Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid

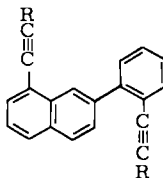
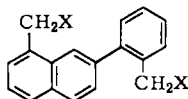
<sup>5)</sup> M. S. Newman und S. Seshadri, J. Org. Chem. 27, 76 (1962).

(Dibenzoylperoxid/Bestrahlung) führte zur Bis(brommethyl)-Verbindung **7**, die mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid das doppelte Phosphoniumsalz **8** ergab. Wittig-Reaktion mit Formaldehyd ergab 1-Vinyl-7-(2-vinylphenyl)naphthalin als außerordentlich leicht polymerisierendes Öl, das sofort mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff in das Tetrabromid übergeführt wurde. Durch Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran wurde 1-Ethynyl-7-(2-ethynylphenyl)naphthalin (**9**) erhalten. **9** ergab mit Kupfer(I)-iodid in Dimethylsulfoxid das doppelte Kupfer-acetylid, das mit *cis*-1,2-Diodethylen in Pyridin in 42proz. Ausbeute zu dem zwölfgliedrigen Ringsystem **4** führte.

**6:** X = H

**7:** X = Br

**8:** X = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Br



**9:** R = H

**10:** R = CH<sub>2</sub>OH

**11:** R = CH<sub>2</sub>Br

Zur **5**-Synthese wurde **9** mit *n*-Butyllithium in das doppelte Lithium-acetylid übergeführt, das mit Formaldehyd 1-(3-Hydroxy-1-propinyl)-7-[2-(3-hydroxy-1-propinyl)phenyl]naphthalin (**10**) ergab. Daraus wurde mit Phosphortribromid die Bis(3-brom-1-propinyl)-Verbindung **11** erhalten. Die Cyclisierung zu **5** erfolgte durch Reaktion mit aktiviertem Magnesium in Tetrahydrofuran; **5** konnte so in 50proz. Ausbeute erhalten werden. Für **4**, **5** und die genannten Zwischenstufen bestätigen Elementaranalysen, Molekülmassebestimmungen und spektroskopische Daten (s. exp. Teil) die Strukturen.

### Diskussion der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4** und **5**

Nach Modellen ist **4** ein völlig ebenes Molekül: Die geringfügige Ringspannung im Zwölfring, die ganz der der ebenen Konformationen von **1**–**3** entspricht, wird vermutlich vor allem dadurch aufgefangen, daß die beiden Dreifachbindungen in der Ringebene von der linearen Anordnung abweichen (die an der Naphthalin-Einheit angreifende Dreifachbindung nach außen, die Dreifachbindung auf der Seite des Benzol-Rings nach innen). Das innere 16-H ist koplanar mit den beiden Dreifachbindungen; die Abstände zu den vier Dreifachbindungs-C-Atomen betragen nach Modellen etwa 2.05 (C-15), 2.25 (C-14), 2.3 (C-10) und 2.5 Å (C-11). Die bei **4** durch die Dreifachbindungs-Anisotropie auftretende Tieffeld-Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Absorption von 16-H gibt die obere Grenze dieses Effektes an, der bei **1**–**3** bei völlig koplanarer Anordnung der *trans*-Doppelbindung zu erwarten wäre. Auf die Absorption von 16-H im Innern des ebenen Konjugationssystems muß sich aber auch eine Paratropie des [12]Annulen-Systems voll auswirken. Nach den bisherigen Kenntnissen<sup>6)</sup> über die Störung des Annulen-Charakters durch Anellierung mit benzoiden Systemen sollte jedoch die Paratropie von **4** geringer sein als die von **3**, weil bei **4** das [12]Annulen-System mit der  $\pi$ -Wechselwirkung innerhalb einer Benzol- und einer 1,7-anellierten Naphthalin-Einheit zu konkurrieren hat, während bei **3** diese Konkurrenz nur mit zwei Benzol-Einheiten besteht.

<sup>6)</sup> Vgl. H. A. Staab, U. E. Meissner und B. Meissner, Chem. Ber. **109**, 3875 (1976); H. A. Staab, U. E. Meissner und A. Gensler, Angew. Chem. **88**, 374 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 365 (1976); dort weitere Literaturhinweise.

Unter diesem Gesichtspunkt ist das beobachtete  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **4** ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz) sehr überraschend: Neben dem AB-System der *cis*-Doppelbindungs-Protonen mit  $\delta_A = 5.74$ ,  $\delta_B = 5.77$  ppm und  $J_{AB} = 10.5$  Hz und dem Multipllett von 9 aromatischen Protonen bei  $\delta = 7.05\text{--}7.70$  ppm findet man das Signal des zehnten aromatischen Protons (16-H) bei  $\delta = 13.13$  ppm (br. s, 1H). Das bedeutet, daß die Absorption des inneren Wasserstoffs in **4**, bezogen auf das 1-H-Signal des 2-Phenyl-naphthalins ( $\delta = 8.03$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz), um 5.1 ppm nach niedrigerer Feldstärke verschoben ist. Für **2** wurde dagegen der Mittelwert für das äußere und das innere Proton der *trans*-Doppelbindung bei  $\delta = 8.78$  ppm beobachtet<sup>3)</sup>, woraus sich – je nach der Annahme, die für die chemische Verschiebung des äußeren Protons gemacht wird –  $\delta$ -Werte zwischen 10.5 und 11.1 für das innere Proton ergaben<sup>1)</sup>.

Zu der Frage, wie die beträchtliche Tieffeld-Verschiebung des 16-H-Signals bei **4** auf den Paratropie-Einfluß des [12]Annulen-Systems und lokale Anisotropie-Effekte, besonders der Dreifachbindungen, aufzuteilen ist, kann das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **5** beitragen, bei dem wegen der Aufhebung der [12]Annulen-Konjugation ein Paratropie-Effekt nicht auftreten kann. Allerdings ist zu beachten, daß die Lage des inneren Protons zu den beiden Dreifachbindungen in **5** nicht genau der in **4** entspricht: Wegen des Ersatzes der Doppelbindung durch die flexiblere  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Brücke ist in **5** eine koplanare Anordnung des Zwölfrings nicht mehr starr fixiert, sondern das Molekül nimmt nach Dreiding-Modellen eine weniger gespannte Konformation mit gestaffelter Anordnung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ein, bei der der Benzol-Ring gegenüber der Naphthalin-Ebene um  $15\text{--}20^\circ$  verdreht ist und daher auch die beiden Dreifachbindungen nicht mehr koplanar sind. Wegen der geringfügig veränderten Abstände und Winkel von 16-H zu den Dreifachbindungsatomen kann der für **5** beobachtete Anisotropie-Effekt nur näherungsweise auf **4** übertragen werden. Nach Berechnungen nach der *McConnell*-Gleichung<sup>7)</sup>, die allerdings wegen der nur aus Modellen entnommenen Geometrien von **4** und **5** recht ungenau sind, wirkt sich der Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen bei **4** wahrscheinlich in einer noch größeren Tieffeld-Verschiebung aus. Jedenfalls gibt aber der für **5** direkt dem  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  zu entnehmende Wert auch für **4** die Größenordnung des Dreifachbindungs-Effektes an.

Für **5** findet man im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz) neben den Multipletts von vier Methylen-Protonen ( $\delta = 2.83\text{--}3.00$  ppm) und 9 aromatischen Protonen (7.3–8.0 ppm) die Absorption von 16-H bei 10.24 ppm. Wegen des Fehlens einer cyclischen Konjugation ist diese Tieffeld-Verschiebung von 2.2 ppm gegenüber 1-H des 2-Phenyl-naphthalins lokalen Anisotropie-Effekten, vor allem der Dreifachbindungen, zuzuschreiben. Nimmt man diesen Wert auch für **4** an, so ergibt sich, daß bei **4** sowohl die Tieffeld-Verschiebung auf Grund der Paratropie des [12]Annulen-Systems mit rund 3 ppm als auch diejenige durch den Dreifachbindungs-Effekt größer sind, als für **2** abgeleitet wurde<sup>1)</sup>. Beide Befunde könnten darauf beruhen, daß in **2** – und dann vermutlich ähnlich auch in **1** und **3** – die *trans*-Doppelbindung stärker als angenommen von der koplanaren Anordnung abweicht. Mittels Röntgenstrukturanalyse wird sich diese Frage nicht klären lassen, da wegen des flachen Potentialverlaufs für die Torsion der *trans*-Doppelbindung Kristallstrukturdaten nicht auf die Moleküle in Lösung übertragen werden können.

<sup>7)</sup> Vgl. J. A. Pople und K. G. Untch, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4811 (1966).

Dagegen hoffen wir, für die hier beschriebenen Verbindungen **4** und **5** mit fixierter Lage des inneren Protons zu den beiden Dreifachbindungen nach Vorliegen von Strukturdaten zeigen zu können, wie weitgehend der Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen bei sehr kurzen Abständen von den nach der *McConnell*-Gleichung berechneten Werten abweicht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*1-Methyl-7-(o-tolyl)naphthalin* (**6**): Zu der aus 190 g (0.86 mol) 7-Brom-1-methylnaphthalin<sup>5)</sup> und 14.7 g (2.11 mol) Lithium in 950 ml Ether und 250 ml Benzol (2.5 h unter Rückfluß) bereiteten Lithium-Verbindung (auch dargestellt aus 7-Brom-1-methylnaphthalin mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan/Tetrahydrofuran) gab man 119 g (1 mol) 2-Methylcyclohexanon in 450 ml Ether und erhitzte 5 h unter Rückfluß. Übliche Aufarbeitung ergab nach Abdampfen der Lösungsmittel ein Öl, das mit 140 g Kaliumhydrogensulfat 2 h auf 160–170°C erhitzt wurde. Nach Aufnahme in Benzol, Waschen mit Wasser und Abdampfen des Benzols erhielt man durch Destillation bei 130–150°C/0.1 Torr 68.5 g (36%) 1-Methyl-7-(2-methyl-1-cyclohexen-1-yl)naphthalin, das mit 12.3 g Palladium (10%)/Aktivkohle 2 h auf 340°C erhitzt wurde. Nach Destillation (Sdp. 142 bis 152°C/0.1 Torr) und Säulenchromatographie an Aluminiumoxid aus Petrolether (Sdp. 50–75°C): 58.6 g (32%) **6**.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 2.67 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.2–8.0 ppm (m, 10 H, arom. H).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub> (232.2) Ber. C 93.05 H 6.95

Gef. C 92.74 H 7.17 Mol.-Masse 232 (MS)

*1-Brommethyl-7-[2-(brommethyl)phenyl]naphthalin* (**7**): In eine siedende Lösung von 32 g (138 mmol) **6** in 280 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Rühren und Bestrahlen mit einer 300-W-Lampe innerhalb 15 min 49.3 g (277 mmol) *N*-Bromsuccinimid, vermischt mit 2.8 g Dibenzoylperoxid, in kleinen Portionen eingetragen. Nach weiteren 30 min Sieden, Absaugen vom Succinimid und Chromatographie an Aluminiumoxid aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 43 g (80%) eines beim Stehenlassen kristallisierenden Öls; nach Umkristallisation aus Ether 35 g (70%), Schmp. 118°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 4.53 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.99 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.26–8.30 ppm (m, 10 H, arom. H).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (390.0) Ber. C 55.40 H 3.62 Br 40.98

Gef. C 55.64 H 3.64 Br 40.70 Mol.-Masse 388 (MS)

*1-(Triphenylphosphoniomethyl)-7-[2-(triphenylphosphoniomethyl)phenyl]naphthalin-dibromid* (**8**): 7.76 g (20 mmol) **7** und 10.74 g (41 mmol) Triphenylphosphin wurden in 200 ml Dimethylformamid 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels löste man in Nitromethan und versetzte bis zur beginnenden Trübung mit Ether, wonach beim Abkühlen 14.66 g (80%) **8** vom Schmp. 270°C kristallisierten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Nitromethan/Ether: Schmp. 287–288°C.

*1-(1,2-Dibrommethyl)-7-[2-(1,2-dibrommethyl)phenyl]naphthalin*: 54.72 g (60 mmol) **8** in 1600 ml Tetrahydrofuran versetzte man mit 13.56 g (120 mmol) Kalium-*tert*-butylat und gab nach 5 min Rühren 7.2 g (240 mmol) Paraformaldehyd hinzu. Nach 1 h Rühren wurde Tetrahydrofuran i. Vak. bei 20°C abgedampft (bei erhöhter Temp. erfolgte eine schlagartige Polymerisation zu einem weißen Festkörper!). Extraktion des Rückstandes mit Ligroin (Sdp. 60–70°C) und Filtrieren

über Aluminiumoxid (neutral) aus Ligroin (Sdp. 60–70°C) ergab 14.86 g (97%) 1-Vinyl-7-(2-vinylphenyl)naphthalin, das wegen seiner großen Polymerisationsneigung ohne weitere Reinigung in das Tetrabrom-Derivat übergeführt wurde: 14.0 g (50 mmol) der rohen Divinyl-Verbindung in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei 0°C innerhalb 30 min mit 16 g (100 mmol) Brom in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach 30 min Rühren bei 0°C und 10 h bei 20°C wurde in üblicher Weise aufgearbeitet: aus Ethanol 23 g (80%) der Bis(1,2-dibromethyl)-Verbindung vom Schmp. 102–103°C; nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ethanol Schmp. 104–105°C.

$C_{20}H_{16}Br_4$  (576.0) Ber. C 41.70 H 2.80 Br 55.50 Gef. C 41.42 H 2.98 Br 55.36

*1-Ethynyl-7-(2-ethynylphenyl)naphthalin* (9): 4.2 g (7.3 mmol) 1-(1,2-Dibromethyl)-7-[2-(1,2-dibromethyl)phenyl]naphthalin in 20 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei 20°C zur Suspension von 4.46 g (36.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml Tetrahydrofuran. Nach 1 h Rühren dampfte man das Tetrahydrofuran i. Vak. ab und extrahierte den Rückstand mit Ether. Übliche Aufarbeitung ergab nach Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform 1.6 g (90%) vom Schmp. 89–90°C; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle Schmp. 92°C.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 3.05 (s, 1 H,  $\equiv CH$ ), 3.47 (s, 1 H,  $\equiv CH$ ), 7.26–8.04 (m, 9 H, arom. H), 8.60 ppm (br. s, 1 H, 8-H). – IR (KBr): 3280 ( $\equiv CH$ ), 2087  $cm^{-1}$  ( $C\equiv C$ ).

$C_{20}H_{12}$  (252.3) Ber. C 95.20 H 4.80  
Gef. C 95.46 H 4.92 Mol.-Masse 252 (MS)

*Di-kupfer-Verbindung von 9*: Unter Stickstoff gab man zu 1.4 g (5.5 mmol) 9 in 10 ml Dimethylsulfoxid eine Lösung von 2.1 g (11 mmol) Kupfer(I)-iodid in 18 ml Dimethylsulfoxid. Nach 4 h Rühren bei 20°C fällte man mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, wusch den orangefarbenen Niederschlag mit Wasser, Ethanol und Ether und trocknete i. Vak. über  $P_4O_{10}$ . Ausbeute 2.043 g (99%).

*10,11,14,15-Tetradehydrobenzo[a]naphtho[cde]cyclododecen* (4): 4.9 g (13 mmol) der Di-kupfer-Verbindung von 9 und 3.64 g (13 mmol) *cis*-1,2-Diiodethylen wurden unter Rühren und bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 130 ml Pyridin 3 d auf 120°C erhitzt. Anschließend wurde Pyridin i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Der aus dem Ether-Extrakt erhaltene Rückstand wurde aus Tetrachlorkohlenstoff an Kieselgel chromatographiert: 1.5 g (42%) 4, Schmp. 111–112°C. Die reine Verbindung wurde durch zweimalige präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel  $Pf_{2,54}$ , Tetrachlorkohlenstoff) und durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten: gelbe Nadelchen, Schmp. 116°C.

$C_{22}H_{12}$  (276.3) Ber. C 95.62 H 4.38  
Gef. C 95.42 H 4.31  $M^+$  ber. 276.0939, gef. 276.0934

*1-(3-Hydroxy-1-propinyl)-7-[2-(3-hydroxy-1-propinyl)phenyl]naphthalin* (10): 2.57 g (10 mmol) 9 in 170 ml Tetrahydrofuran wurden bei –40°C mit 16.5 ml 1.215 N *n*-Butyllithium (20 mmol) in *n*-Hexan metalliert. Nach 30 min Rühren gab man 1.5 g (50 mmol) Paraformaldehyd (3 d über  $P_4O_{10}$  getrocknet) hinzu, hielt anschließend 72 h bei 20°C, hydrolysierte und arbeitete wie üblich auf. Nach Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform und Umkristallisation aus Benzol: 1.7 g (55%), Schmp. 118–119°C.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.81 (br. s, 2 H, OH), 4.36 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 4.60 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 7.30–8.05 (m, 9 H, arom. H), 8.90 ppm (br. s, 1 H, 8-H).

$C_{22}H_{16}O_2$  (312.4) Ber. C 84.59 H 5.16  
Gef. C 84.48 H 5.43 Mol.-Masse 312 (MS)

*1-(3-Brom-1-propinyl)-7-[2-(3-brom-1-propinyl)phenyl]naphthalin* (11): Zu 0.468 g (1.5 mmol) 10 in 12 ml Ether wurden nach Zusatz von 1 Tropfen Pyridin bei 0°C innerhalb 5 min 0.3 g (1.1 mmol) Phosphortribromid in 5 ml Ether getropft. Man rührte 15 min bei 0°C, 2 h bei 20°C und schließlich

noch 2 h unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel aus Tetrachlorkohlenstoff und Umkristallisation aus Ether/Ligroin (Sdp. 60–70°C) 0.44 g (67%) vom Schmp. 84.5°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 60 MHz):  $\delta = 4.00$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.30 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.22–8.00 (m, 9H, arom. H), 8.47 ppm (br. s, 1H, 8-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (438.2) Ber. C 60.31 H 3.22 Br 36.47

Gef. C 60.21 H 3.26 Br 36.72 Mol.-Masse 436 (MS)

*12,13-Dihydro-10,11,14,15-tetradehydrobenzo[a]naphtho[cde]cyclododecen* (5): 87.5 mg (3.6 mmol) Magnesium in 5 ml Tetrahydrofuran wurden nach Zugabe von 30 mg Quecksilber(II)-chlorid 1 h bei 20°C gerührt. Dann tropfte man 1.5 g (3.43 mmol) **11** in 35 ml Tetrahydrofuran zu und erwärmte auf 50°C. Nach 24 h bei 50°C und 2 h Erhitzen unter Rückfluß wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach zweimaliger präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel  $\text{Pf}_{254}$ , Tetrachlorkohlenstoff) und Umkristallisation aus Ether/Ligroin (Sdp. 60–70°C) 0.47 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 115°C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  (278.4) Ber. C 94.93 H 5.07

Gef. C 95.21 H 5.16  $\text{M}^+$  gef. 278.1085 ber. 278.1095

[211/76]