

## 99. Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen

Teil 2<sup>1)</sup>

### Neue Fluoranthen-Derivate mit (1,6-Methano[10]annulen-2-yl)- und/oder (Naphthalin-1-yl)-Substituenten

von Richard Neidlein\* und Ulrich Kux<sup>2)</sup>

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 364, D-69120 Heidelberg

Herrn Professor Dr. *Tetsuo Nozoe*, Tokyo, zum 90. Geburtstag mit den besten Wünschen gewidmet

(14. III. 94)

---

#### Syntheses with Transition-Metal Complexes.

#### New Fluoranthene Derivatives with 1,6-Methano[10]annulen-2-yl and/or Naphthalen-1-yl Substituents

In the course of investigations of molecules bearing 'parallel triple bonds', the fluoranthene derivatives **6-10** were synthesized by reaction of the 'rhodacycle' **4** with selected alkynes. The spectroscopic data of **6-10** are discussed.

---

**Einleitung.** – Seit Ende der sechziger Jahre wurden bei verschiedenen bis-alkinylierten Verbindungen die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Dreifachbindungen intensiv untersucht [2]. Die Ergebnisse zeigten u. a. eindeutig, dass sich zwei räumlich nahe Dreifachbindungen ohne Anwesenheit eines Metallkomplexes nicht zum erwünschten Cyclobutadien-System umsetzen lassen. In diesem Zusammenhang sind deshalb die Reaktionen von diversen Übergangsmetall-Komplexen mit Verbindungen, welche 'parallele Dreifachbindungen'<sup>3)</sup> besitzen, von besonderem Interesse. Im Verlauf dieser Reaktionen mit z. B. Co- [1] [2e], Ni- [1] oder Rh-Komplexen [2d] bilden sich die entsprechenden Metallacyclen, welche durch Umsetzungen mit Alkinen, Nitrilen oder Isonitrilen durch (C–C)-Knüpfung zu neuen Ringen führen und somit Zugang zu interessanten neuen Verbindungen verschaffen. Die Metallacyclen sind im Falle der Co- bzw. Rh-Verbindungen meist relativ stabile Substanzen, die isoliert werden können; die analogen Nickelacyclen werden hingegen am besten *in situ* erzeugt. Mit Alkinen reagieren diese Metallacyclen zu Benzol-Derivaten, mit Nitrilen bilden sich Pyridine, und mit Isonitrilen sind Cyclopentadienimine [1] bzw. nach deren Hydrolyse Cyclopentadienone erhältlich; unter thermischer Beanspruchung entstehen oftmals metall-komplexierte Cyclobutadiene [3].

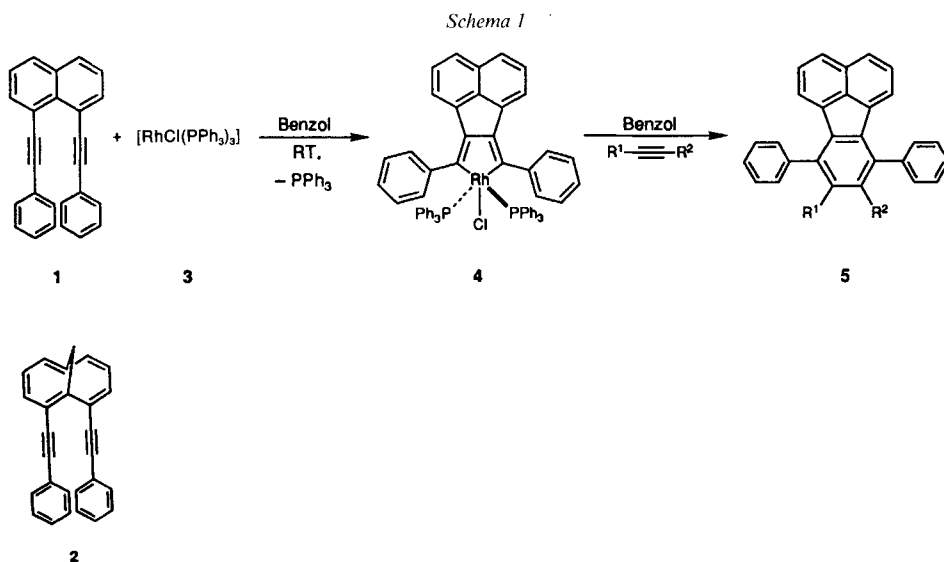
---

<sup>1)</sup> Teil 1: [1].

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan.

<sup>3)</sup> Parallel ist hierbei nicht im streng mathematischen Sinne zu verstehen.

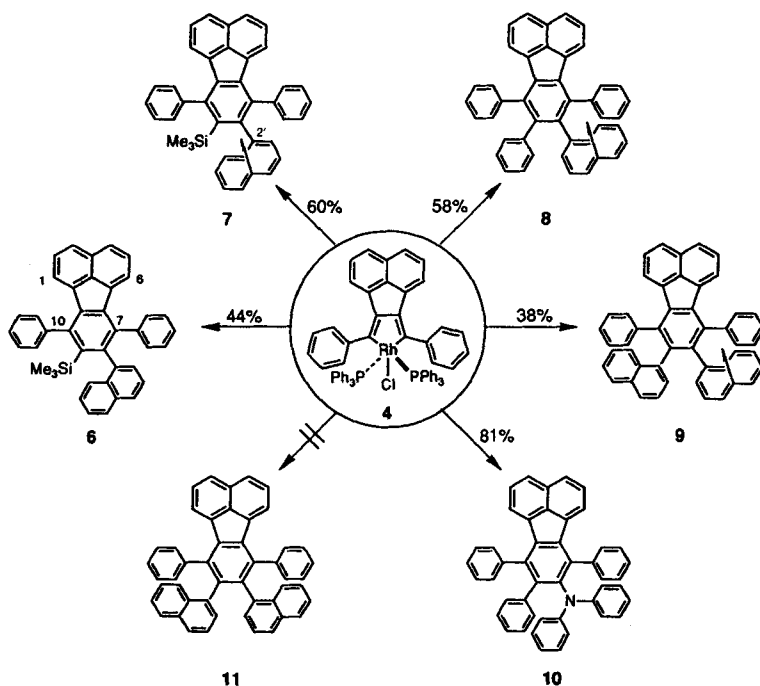
Im Mittelpunkt unseres Interesses stand der Vergleich der Reaktivität von Naphthalin- und 1,6-Methano[10]annulen-Derivaten mit jeweils 'parallelen Dreifachbindungen' mit dem Ziel, *via* Metallacyclen als Intermediate eine (C–C)-Knüpfung zwischen den – dem Aromaten-Gerüst benachbarten – C-Atomen der sich räumlich nahen Dreifachbindungen zu erzwingen; durch nachfolgende Umsetzungen mit neu synthetisierten Alkinen [3] sollten u. a. Verbindungen mit 1,6-Methano[10]annulen- und/oder Naphthalin-Substituenten erhalten werden. Es werden hier nur diejenigen unserer eigenen Untersuchungen beschrieben, in denen als Übergangsmetall-Komplex Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid (**3**) Verwendung fand, das auch als *Wilkinson*-Katalysator zur homogenen Hydrierung von Olefinen eingesetzt wird. Setzt man 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin [2a] (**1**) mit **3** um, so ist der erstmalig von *Müller* [2d] erhaltene 'Rhodacyclus' **4** zugänglich (*Schema 1*). Aus **4** entstehen durch Reaktionen mit verschiedenen Alkinen unter milden Bedingungen die Fluoranthen-Derivate **5** [2d] in guten Ausbeuten. Wir beschreiben im folgenden die Herstellung der neuen Fluoranthen-Derivate **6–10**.



**Ergebnisse und Diskussion.** – Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren die Verbindungen 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin (**1**) sowie 2,10-Bis(phenylethynyl)-1,6-methano[10]annulen [3] (**2**) mit Ph-Substituenten an den Dreifachbindungen, da sie leicht zugänglich und stabil sind, die entsprechenden Derivate mit Trimethylsilyl-Substituenten dagegen vermutlich zu wenig reaktiv und die unsubstituierten Derivate mit freien Acetylen-Gruppen zu instabil sind. Durch Reaktion von **1** mit **3** ist der grüne 'Rhodacyclus' **4** durch Optimierung der Reaktionsbedingungen nunmehr in Ausbeuten bis zu 93% erhältlich [3].

Die Umsetzungen von **4** mit den jeweils im Überschuss eingesetzten Alkinen 1-[(Trimethylsilyl)ethynyl]naphthalin [4], 2-[(Trimethylsilyl)ethynyl]-1,6-methano[10]annulen [3], 2-(Phenylethynyl)-1,6-methano[10]annulen [3], 2-[(Naphthalin-1-yl)ethynyl]-1,6-me-

Schema 2



thano[10]annulen [3] bzw. *N*-Phenyl-*N*-(phenylethynyl)anilin [5] führten in Benzol unter Ar zu den neuen Fluoranthen-Derivaten **6–10** (Schema 2).

Die auf gleiche Weise mehrfach versuchte Herstellung des Fluoranthen-Derivats **11** durch Reaktion von **4** mit Bis(naphthalin-1-yl)ethin [5] [6] gelang jedoch nicht, was nicht befriedigend erklärt werden kann.

Der 'Rhodacyclus' **4** reagierte auch nicht mit Bis(trimethylsilyl)ethin [2d], die von uns beschriebenen Synthesen verliefen jedoch überraschenderweise in guten Ausbeuten, welche auf die mehrtägigen Reaktionszeiten zurückzuführen sind.

Die Fluoranthen-Derivate **6–10** sind gelbe, an der Luft bei Raumtemperatur stabile Feststoffe, die auf der Dünnschichtchromatographie-Karte im UV-Licht bei 254 nm nur schwach sichtbar sind und bei 366 nm stark blau (**6** und **7**) bzw. grün-gelb (**8**, **9** und **10**) fluoreszieren. Für den spektroskopischen Nachweis von **6–10** sind insbesondere die UV- sowie Massenspektren aussagekräftig.

Die Derivate **6–9** zeigen in den UV-Spektren qualitativ die für das unsubstituierte Fluoranthen [7] charakteristischen Banden in den Bereichen um 280 nm (starke Extinktion) sowie 330 bzw. 360 nm (schwache Extinktion); daraus lässt sich ableiten, dass in **6–9** die aromatischen Substituenten (vermutlich aus sterischen Gründen) aus der Ebene des Fluoranthen-Gerüsts herausgedreht sind und somit keinen elektronischen Beitrag zum chromophoren System leisten können. Das UV-Spektrum von **10** unterscheidet sich in einigen Wellenlängenbereichen von dem des Fluoranthens; vor allem das Fehlen einer Bande im Bereich um 280 nm zeigt den deutlichen Einfluss des N-haltigen auxochromen Substituenten auf das chromophore System auf, das man in diesem Falle nur noch als ein 'gestörtes' Fluoranthen betrachten kann.

In den Massenspektren sind zusätzlich zum Molekül-Ion nur noch wenige weitere Ionen zu sehen; dies ist ein Indiz für die geringe Fragmentierungstendenz der Molekül-Ionen von **6-10**.

Durch eine Röntgen-Strukturanalyse von **1** [8] ist bekannt, dass gegenseitige Abstossung der  $\pi$ -Elektronen der Dreifachbindungen zu einer Aufweitung des Winkels zwischen diesen führt; das hat zur Folge, dass die beiden Dreifachbindungen nicht ohne zusätzliche Aktivierung miteinander reagieren. Durch Bestrahlung, Erhitzen bzw. Reaktion mit Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  entstehen aus **1** jedoch sehr leicht Isomerisierungsprodukte [2a, b], in denen durch eine jeweils verschiedenartige Verknüpfung der Dreifachbindungen neue Ringe gebildet werden.

Unsere Untersuchungen mit dem **1** entsprechenden 1,6-Methano[10]annulen-Derivat **2** [3] zeigten, dass der – durch die geringe Faltung des 1,6-Methano[10]annulen-Gerüsts bedingte – verminderte Abstand zweier benachbarter *peri*-Positionen in **2** eine von **1** deutlich verschiedenartige räumliche Anordnung und somit auch Reaktivität der Dreifachbindungen zur Folge hat. Gegenüber thermischer Beanspruchung zeigte sich **2** bei Durchführung der Experimente sowohl mit als auch ohne Schutzgas stabil. Durch Reaktion mit der Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  trat unter Ar langsame, ohne Schutzgas schnelle Zersetzung ein; in allen Fällen entstanden jedoch keine isolierbaren Produkte. Bei der Reaktion von **2** mit **3** bildete sich kein Rh-Komplex.

Abschliessend kann man zusammenfassen, dass sich das von Müller [2d] ausgearbeitete Synthesekonzept der Herstellung diverser Folgepräparate des Naphthalin-Derivats **1** via 'Rhodacyclus' **4** auf die Umsetzungen mit den von uns gewählten, sterisch anspruchsvollen Alkinen erweitern liess. Es ist jedoch nicht möglich, diese Reaktion auf das **1** entsprechende 1,6-Methano[10]annulen-Derivat **2** zu übertragen; für die von uns angestrebte Metallacyclen-Bildung aus **2** erwies sich der Rh-Komplex **3** als nicht geeignet. Wir konnten jedoch zeigen, dass sich dieses Ziel sowohl mit Co- als auch Ni-Komplexen verwirklichen lässt [1], in denen der Metallradius – im Vergleich zum Rh-Komplex – jeweils deutlich kleiner ist.

Der BASF AG, der Bayer AG und der Hoechst AG, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Frau U. Hertle und Herrn Dr. W. Kramer für die Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren H. Rudy und P. Weyrich für die Anfertigung der Massenspektren und Elementaranalysen sowie Herrn Dipl.-Chem. E. Asif und Herrn K. Fritz für die Mithilfe bei den Synthesen einiger Verbindungen. U. K. dankt der Ciba-Geigy Foundation (Japan) for the Promotion of Science für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Säulenchromatographie (SC): Kieselgel der Korngrösse 0,063–0,2 mm. Schmelzpunkte: nicht korrigiert; Schmelzpunkt-Mikroskop der Fa. Reichert, Wien. UV/VIS-Spektren: Spektralphotometer DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen. MS: MAT-311 A (Ionisationsenergie 70 eV) der Fa. Varian, Bremen;  $m/z$  (rel. Intensität in %).  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: WM-250 der Fa. Bruker, Karlsruhe; chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten rel. zu  $\text{SiMe}_4$  ( $= 0$  ppm) als internem Standard, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz (250,13 MHz für  $^1\text{H}$  und 62,89 MHz für  $^{13}\text{C}$ ).

[1,8-Bis(2-phenylethynyl)- $\kappa^2$ naphthalin]chlorobis(triphenylphosphin- $\kappa$ P)rhodium(I) (**4**) [2d] [3]. Durch eine Lsg. von 100 mg (0,3 mmol) 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin (**1**) in 10 ml Benzol wird zur vollständigen Entfernung von  $\text{O}_2$  mittels einer Pasteur-Pipette ca. 10 min Ar geleitet. Nach Zugabe von 280 mg (0,3 mmol) Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid (**3**) wird 6 Tage bei RT. gerührt. Dann werden 15 ml Hexan (mit Ar gesättigt)

zugespitzt. Es werden weitere 2 h gerührt und der ausgefallene Niederschlag unter Ar abfiltriert: 275 mg (93%) grünes Pulver. Schmp. 125° (Zers.). Physikalische Daten: mit jenen von [2d] übereinstimmend (keine spektroskopischen Daten).

8-(Naphthalin-1-yl)-7,10-diphenyl-9-(trimethylsilyl)fluoranthen (6). Durch eine Lsg. von 224 mg (1 mmol) 1-[(Trimethylsilyl)ethyl]naphthalin in 20 ml Benzol wird zur vollständigen Entfernung von O<sub>2</sub> mittels einer Pasteur-Pipette ca. 10 min Ar geleitet. Nach Zugabe von 99 mg (0,1 mmol) 4 wird 100 h bei RT. gerührt, das Lsgm. im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die Lsg. mit Celite vermischt und eingedampft und der Rückstand mittels SC gereinigt (Kieselgel, 30 × 3,5 cm, Hexan, dann Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:100): 24 mg (44%) gelbes, fluoreszierendes Pulver. Schmp. 122–123°. UV/VIS (MeCN): 231 (4,80), 279 (4,77), 288 (4,78), 296 (4,71, sh), 329 (3,69), 362 (3,86), 369 (3,85), 377 (3,86). IR (KBr): 3060, 3030, 2965, 2925, 2895, 2855, 1656, 1601, 1560, 1541, 1497, 1488, 1442, 1428, 1386, 1363, 1262, 1249 (Si-Me), 1092, 1070, 1043, 1026, 1018, 974, 909, 859s, 833s, 823s, 793s, 774s, 761s, 732, 698s, 666, 649, 619, 581, 546, 434, 407, 364. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -0,61 (s, Me<sub>3</sub>Si); 6,21 (m, 1 H); 6,36 (m, 1 H); 6,91 (m, 1 H); 7,01 (m); 7,15 (m); 7,24 (m); 7,36 (m); 7,64 (m). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,0 (q, Me<sub>3</sub>Si); 123,4 (d); 123,5 (d); 124,4 (d); 125,3 (d); 125,4 (d); 126,3 (d); 126,5 (d); 126,8 (d); 127,3 (d); 127,4 (d); 127,6 (d, 2 Signale); 127,7 (d); 127,8 (d); 127,9 (d); 128,4 (d); 128,5 (d); 128,6 (d); 128,8 (d); 129,2 (d); 129,6 (s); 129,9 (d); 130,5 (d); 130,9 (d); 132,0 (s); 133,0 (s); 133,1 (s); 134,2 (s); 136,4 (s); 137,0 (s); 137,7 (s); 137,8 (s); 138,0 (s); 139,8 (s); 140,1 (s); 142,5 (s); 144,8 (s); 145,7 (s). MS (178°): 552 (62, M<sup>+</sup>), 539 (10), 538 (26), 537 (54, [M - Me]<sup>+</sup>), 522 (7, [M - 2 Me]<sup>+</sup>), 521 (18), 505 (6), 481 (9), 480 (44), 479 (100, [M - Me<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>), 478 (4), 477 (9), 476 (7), 403 (7), 402 (17), 401 (8), 400 (12), 269 (11), 73 (48, Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 60 (6), 59 (78). HA-MS: 552,2273 (C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>Si<sup>+</sup>, ber. 552,2273).

8-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-2'-yl)-7,10-diphenyl-9-(trimethylsilyl)fluoranthen (7). Wie für 6 beschrieben, mit 238 mg (1 mmol) 2-[(Trimethylsilyl)ethyl]-1,6-methano[10]annulen, 25 ml Benzol und 99 mg (0,1 mmol) 4 (91 h). SC (Kieselgel, 18 × 2 cm; Hexan) ergibt 34 mg (60%) gelbes, fluoreszierendes Pulver. Schmp. 130–140°. UV/VIS (MeCN): 204 (4,80), 245 (4,70), 267 (4,79), 282 (4,72, sh), 292 (4,66, sh), 325 (3,99), 370 (4,04). IR (KBr): 3030, 2950, 2890, 1654, 1559, 1541, 1442, 1425, 1385, 1363, 1262, 1247 (Si-Me), 1090, 1069, 1046, 1026, 971, 909, 859, 837, 823, 773, 757, 698, 664, 626, 599, 591, 586, 546, 412. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -1,11 (s, Me<sub>3</sub>Si); -1,04 (d, H<sub>a</sub> von CH<sub>2</sub>(11')), <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>-C(11')), H<sub>b</sub>-C(11')) = 9,0); -0,89 (d, H<sub>b</sub> von CH<sub>2</sub>(11')); 6,27 (m, 1 H); 6,54 (m, 1 H); 6,87 (m, 2 H); 6,96 (m, 2 H); 7,25 (m); 7,51 (m); 7,58 (m); 7,67 (m, 2 H); 7,75 (m, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,1 (q, Me<sub>3</sub>Si); 34,3 (t, CH<sub>2</sub>(11')); 111,6, 114,5 (2s, C(1'), C(6')); 123,3 (d); 123,5 (d); 124,9 (d); 126,1 (d); 126,3 (d); 126,4 (d); 126,8 (d); 127,6 (d, 2 Signale); 127,7 (d); 127,8 (d); 128,0 (d); 128,2 (d); 128,3 (d); 128,6 (d); 128,8 (d); 129,7 (s); 129,9 (d); 130,4 (d); 130,5 (d); 131,5 (d); 131,7 (d); 133,3 (s); 136,5 (s); 136,9 (s); 137,6 (s); 139,0 (s); 139,1 (s); 141,5 (s); 142,5 (s); 144,3 (s); 144,5 (s); 146,8 (s). MS (182°): 566 (29, M<sup>+</sup>), 494 (22), 493 (59, [M - Me<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>), 492 (29), 491 (9), 479 (6), 416 (12), 415 (27), 413 (9), 365 (6), 207 (5), 74 (8), 73 (100, Me<sub>3</sub>Si), 59 (16), 58 (8), 45 (7), 43 (21). HA-MS: 566,2429 (C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>Si<sup>+</sup>, ber. 566,2430).

8-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-2'-yl)-7,9,10-triphenylfluoranthen (8). Wie für 6 beschrieben, mit 242 mg (1 mmol) 2-(Phenylethynyl)-1,6-methano[10]annulen, 20 ml Benzol und 99 mg (0,1 mmol) 4 (114 h bei RT., dann 2 h auf 100° erhitzt). SC (Kieselgel, 30 × 3,5 cm, Hexan, dann Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:10) ergibt 33 mg (58%) gelbes, fluoreszierendes Pulver. Schmp. 74–76°. UV/VIS (MeCN): 244 (4,73), 274 (4,87), 330 (4,01), 355 (3,88), 360 (3,93), 364 (3,95), 377 (3,96), 382 (3,88). IR (KBr): 3065, 3030, 2925s, 2855s, 1739, 1721, 1700, 1688, 1656, 1650, 1639, 1602, 1579, 1561, 1542, 1523, 1509, 1498, 1459, 1443, 1428, 1397, 1378, 1262, 1095, 1072, 1028, 909, 825, 802, 775, 758s, 697s, 666, 600, 594, 578, 548, 440. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -0,98 (d, H<sub>a</sub> von CH<sub>2</sub>(11')), <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>-C(11')), H<sub>b</sub>-C(11')) = 9,0); -0,91 (d, H<sub>b</sub> von CH<sub>2</sub>(11')); 6,35–6,78 (m); 6,78–7,09 (m); 7,09–7,49 (m); 7,54 (m); 7,61–7,78 (m); 7,93 (m, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 34,3 (t, CH<sub>2</sub>(11')); 114,8, 115,1 (2s, C(1'), C(6')); 123,3 (d); 125,5 (d, 2 Signale); 125,8 (d); 126,3 (d); 126,5 (d); 126,6 (d); 126,7 (d); 126,8 (d); 127,0 (d); 127,1 (d); 127,4 (d); 127,5 (d); 127,6 (d); 127,7 (d); 127,8 (d); 127,9 (d); 128,2 (d); 128,3 (d); 129,7 (d); 129,8 (d); 129,9 (d); 130,1 (d); 130,3 (d); 130,4 (d); 130,5 (d); 130,6 (d); 131,1 (d); 136,5 (s); 136,6 (s); 138,9 (s); 139,2 (s); 139,8 (s); 140,0 (s); 140,8 (s); 140,9 (s); 141,6 (s); 142,9 (s). MS (160°): 570 (100, M<sup>+</sup>), 493 (9, [M - Ph]<sup>+</sup>), 479 (5), 478 (6), 441 (6), 415 (6), 141 (1, Annulenyli<sup>+</sup>). HA-MS: 570,2349 (C<sub>45</sub>H<sub>30</sub><sup>+</sup>, ber. 570,2348).

8-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-2'-yl)-9-(naphthalin-1-yl)-7,10-diphenylfluoranthen (9). Wie für 6 beschrieben, mit 130 mg (0,445 mmol) 2-[(Naphthalin-1-yl)ethyl]-1,6-methano[10]annulen, 20 ml Benzol und 99 mg (0,1 mmol) 4 (73 h). SC (Kieselgel, 22 × 3,5 cm, Hexan, dann Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:10) ergibt 23 mg (38%) gelbes, fluoreszierendes Pulver. Schmp. 125–130°. UV/VIS (MeCN): 220 (4,85), 262 (4,45), 286 (4,40, sh), 296 (4,46), 326 (3,94), 352 (3,84), 356 (3,89), 361 (3,90), 365 (3,92), 375 (3,92), 380 (3,85). IR (KBr): 3060, 3040, 2950, 2925, 2855, 1739, 1720, 1700, 1688, 1655, 1649, 1639, 1603, 1596, 1579, 1561, 1541, 1508, 1498, 1459, 1442, 1428, 1398, 1366, 1263, 1095, 1070, 1041, 1027, 908, 823, 791, 772s, 757s, 729, 697s, 663, 624, 599, 592, 581, 548, 521, 437. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -1,09 (d, H<sub>a</sub> von CH<sub>2</sub>(11')), <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>-C(11')), H<sub>b</sub>-C(11')) = 9,0); -0,95 (d, H<sub>b</sub> von CH<sub>2</sub>(11')); 5,63–5,78 (m,

2H); 6,18 (m); 6,36–6,52 (m); 6,61 (m); 6,70 (m); 6,89–7,20 (m); 7,20–7,59 (m); 7,62 (m); 7,77 (m); 7,96 (m, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 34,3 (t,  $\text{CH}_2(11')$ ); 114,5, 116,2 (2s, C(1'), C(6')); 123,3 (d, 2 Signale); 124,6 (d); 124,7 (d); 125,0 (d); 125,3 (d); 125,6 (d); 125,7 (d); 125,9 (d); 126,6 (d); 126,7 (d, 2 Signale); 126,8 (d); 126,9 (d); 127,1 (d); 127,4 (d); 127,6 (d); 127,7 (d); 128,0 (d); 128,3 (d); 128,35 (d); 128,4 (d); 128,9 (d); 129,2 (d); 129,7 (d); 130,2 (d); 130,6 (d); 130,8 (d); 132,2 (s); 132,6 (s); 133,0 (s); 136,5 (s); 139,1 (s); 139,7 (s); 140,7 (s). MS (230°): 620 (100,  $M^+$ ), 543 (6,  $[M - \text{Ph}]^+$ ), 492 (5,  $[M - \text{Naphthyl}]^+$ ), 479 (8,  $[M - \text{Annuleny}]^+$ ), 415 (7,  $[M - \text{Ph} - \text{Naphthyl}]^+$ ), 413 (6), 310 (8). HA-MS: 620,2505 ( $\text{C}_{49}\text{H}_{32}^+$ , ber. 620,2504).

*N,N*-Diphenyl-(7,9,10-triphenylfluoranthen-8-yl)amin (10). Wie für 6 beschrieben, mit 269 mg (1 mmol) *N*-Phenyl-*N*-(phenylethynyl)anilin, 20 ml Benzol und 99 mg (0,1 mmol) 4 (95 h bei RT., dann 2 h auf 100° erhitzt). SC (Kieselgel, 25 × 3,5 cm, Hexan, dann Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:10) ergibt 48 mg (81%) gelbes, fluoreszierendes Pulver. Schmp. 320–325°. UV/VIS (MeCN): 225 (4,63, sh), 306 (4,34), 336 (4,16), 380 (3,67, sh), 410 (3,55, sh). IR (KBr): 3065, 2970, 1603, 1588, 1495, 1444, 1430, 1381, 1372, 1362, 1328, 1311, 1296, 1278, 1265, 1242, 1180, 1100, 1029, 911, 829, 805, 779, 761, 750, 740, 715, 697, 690, 574, 550, 545, 510.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,55 (m, 2 H); 6,65 (m, 2 H); 6,75 (m, 10 H); 6,87 (m, 6 H); 7,23 (m, 9 H); 7,65 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 120,4 (d); 121,3 (d, 2 Signale); 123,1 (d); 123,3 (d); 125,7 (d); 126,4 (d); 126,6 (d); 126,9 (d); 127,0 (d); 127,6 (d); 127,7 (d); 128,0 (d); 128,1 (d, 2 Signale); 129,2 (d); 129,7 (s); 130,0 (d); 130,1 (d); 133,3 (s); 136,0 (s); 136,2 (s); 136,3 (s); 137,8 (s); 138,0 (s); 138,9 (s); 139,4 (s); 141,5 (s); 142,4 (s); 147,8 (s). MS (195°): 597 (100,  $M^+$ ), 520 (3,  $[M - \text{Ph}]^+$ ), 443 (10,  $[M - 2 \text{ Ph}]^+$ ), 299 (8), 260 (7). HA-MS: 597,2457 ( $\text{C}_{46}\text{H}_{31}\text{N}^+$ , ber. 597,2456).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein, U. Kux, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1381; *ibid. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1324.
- [2] a) B. Bossenbroek, D. C. Sanders, H. M. Curry, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 371; b) H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1170; c) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2141; d) E. Müller, *Synthesis* **1974**, 761; e) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29; *ibid. Int. Ed.* **1992**, *31*, 27.
- [3] U. Kux, Dissertation, Universität Heidelberg, 1993.
- [4] T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2496.
- [5] S. Kosack, G. Himbert, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 71.
- [6] K. Nakasuji, S. Akiyama, K. Akashi, M. Nakagama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3567.
- [7] 'UV-Atlas Organischer Verbindungen', Butterworths, Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
- [8] A. E. Jungk, Dissertation, Universität Heidelberg, 1970.