

INTRAMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN
DREIFACHBINDUNGEN II ¹⁾

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON 1.8-BIS-
(ARYLÄTHINYL)-NAPHTHALINEN

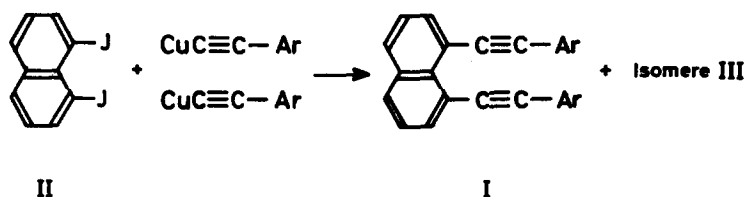
Junes Ipaktschi und Heinz A. Staab

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 7 August 1967)

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen parallel zueinander angeordneten Dreifachbindungen ²⁾ sollten wegen des kurzen Abstandes zwischen den peri-Kohlenstoffatomen des Naphthalins (2.44 \AA ³⁾) bei 1.8-Diäthynyl-naphthalinen besonders ausgeprägt sein. Vertreter dieser bisher unbekannt ⁴⁾ Verbindungsgruppe wurden daher dargestellt und besonders unter dem Gesichtspunkt einer gegenseitigen Beeinflussung der Dreifachbindungen untersucht.

1.8-Bis-(phenyläthynyl)-naphthalin (Ia) wurde aus 1.8-Distyryl-naphthalin ⁵⁾ über die Tetrabrom-Verbindung (Br_2/CS_2 , Ausb. fast quantit., Schmp. $192-193^\circ$ u.Z.) mit Kalium-tert.butanolat in Tetrahydrofuran in 93 % Ausbeute in farblosen Nadeln vom Schmp. $99-100^\circ$ erhalten. Interessanter und vielseitiger zur Darstellung von 1.8-Bis-(aryläthynyl)-naphthalinen (I) anwendbar ist die Reaktion von Kupfer-arylacetyliden mit 1.8-Dijodnaphthalin (II). Als Kupfer-phenyl-acetylid in siedendem Pyridin (5 h) mit II umgesetzt wurde, erhielt man neben 62 % Ia in 19.5 % Ausbeute ein gelbes Isomeres IIIa vom Schmp. $157-159^\circ$. Die Erhöhung der Reaktionsdauer verschiebt das Isomerenverhältnis zuungunsten von Ia (10 h : 40 % Ia, 35 % IIIa; 25 h : 18 % Ia, 64 % IIIa). Durch längeres Erhitzen von Ia in Pyridin läßt sich eine nahezu quantitative Umlagerung in IIIa erreichen. Prinzipiell ähnliche Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von II mit anderen Kupfer-arylacetyliden erhalten, doch ist das Verhältnis der beiden Isomeren bei gleicher Reaktionszeit (10 h) von der Art des Aryl-Restes in charakteristischer Weise abhängig: Mit $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$,



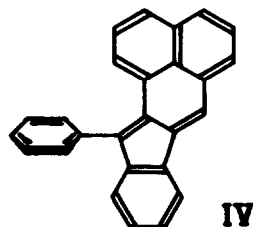
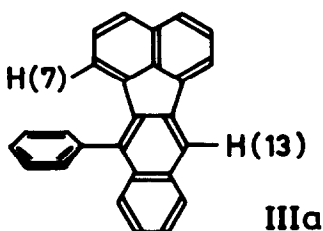
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ - und 2.4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ - wurden die Diäthynyl-Verbindungen Ib bis Id neben den entsprechenden Isomerisierungsprodukten in etwa gleicher relativer Ausbeute erhalten wie bei der Umsetzung zu Ia. Kupfer-mesitylacetylid (Ar = 2.4.6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -) ergab dagegen Ie in etwa 80 % Ausbeute. Daneben wurden nur 5 % einer Verbindung vom Schmp. 218-220° isoliert, die in ihren Eigenschaften der Verbindungsreihe III entspricht. Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab jedoch, daß diese Verbindung kein Isomeres von Ie ist, sondern daß sie eine Methyl-Gruppe verloren hat, was auch aus dem NMR-Spektrum hervorgeht. Für die Umlagerung I \rightarrow III ist also mindestens eine freie ortho-Position des Aryl-Ringes erforderlich. Daß die beobachtete Isomerisierung der 1.8-Bis-(aryläthynyl)-naphthaline der elektrophilen Substituierbarkeit der Aryl-Reste parallel geht, wird durch den Befund nahegelegt, daß mit Kupfer-4-methoxyphenylacetylid und mit Kupfer-1-naphthylacetylid unter den oben genannten Bedingungen bisher nur die Isomeren IIIf (Schmp. 185-186°, 65 %) und IIIg (Schmp. 285-287°, 84 %) isoliert werden konnten. - In Tabelle 1 sind die erhaltenen Verbindungen des Typs I aufgeführt.

	Ar	Schmp.
Ia	C_6H_5 -	99-100°
Ib	2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -	95-96.5°
Ic	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -	116-117°
Id	2.4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ -	97-98°
Ie	2.4.6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -	161-163°

Tab. 1: 1.8-Bis-(aryläthynyl)-naphthaline I

Die IR-Spektren der Verbindungen I zeigen schwache $C\equiv C$ -Absorptionen um 2220 cm^{-1} . Das UV-Spektrum von Ia [λ ($\log \epsilon$): 355 (Sch.) (4.34); 341 (4.42); 265 (4.38); 243 (4.76)] ist gegenüber dem des Phenyl-1-naphthyl-acetylens (Schmp. 45-47°)⁶⁾ in der längstwelligen Bande um rund 25 m μ bathochrom verschoben, obwohl die beiden Aryl-Reste in den Verbindungen I zweifellos nicht koplanar, sondern verdrillt zum Naphthalin-System angeordnet sind. Daß die Aryl-Reste in I näherungsweise parallel zueinander angeordnet sind, wird auch durch das NMR-Spektrum gestützt, in dem die Protonen der Aryl-Reste wie im 1.8-Diphenyl-naphthalin⁷⁾ unter dem Anisotropie-Einfluß des benachbarten Aryl-Ringes bei relativ hoher Feldstärke (bis $\tau = 3.4$) absorbieren.

Welche Struktur kommt nun den Verbindungen III zu, die durch thermische Isomerisierung von I entstehen? Die längerwellige Lichtabsorption mit charakteristischer Schwingungsstruktur und die starke Fluoreszenz sprechen bereits für das Vorliegen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Symmetrie der Verbindungen III muß niedriger sein als die der Ausgangsverbindungen I; denn die aus Ib und Ic entstehenden Isomeren IIIb (Schmp. 175-177°) und IIIc (Schmp. 130-131°) haben im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen je zwei Methyl-Absorptionen im NMR-Spektrum; III d (Schmp. 189-190°) hat vier Methyl-Signale, und für die aus Ie entstandene Verbindung IIIe werden ebenfalls vier Signale, jedoch im Intensitätsverhältnis 1:1:1:2 beobachtet. Die folgenden Befunde beweisen für die erhaltenen Verbindungen die Struktur von 10-Aryl-11,12-benzofluoranthenen: In den NMR-Spektren sämtlicher Verbindungen III ist be-



sonders charakteristisch ein Singlett der Intensität 1 bei niedriger Feldstärke ($\tau = 1.4$) und der X-Teil eines ABX-Systems ($J_{AX} = 7-8$, $J_{BX} = 1-2$ Hz) um $\tau = 3.4$, der ebenfalls die Intensität 1 hat. Das zuletztgenannte Signal bei ungewöhnlich hoher Feldstärke findet man, jedoch mit der Intensität 2, ganz entsprechend bei dem zum Vergleich aus Diphenylisobenzofuran und Acenaphthylen dargestellten 10.13-Diphenyl-11.12-benzofluoranthen⁸⁾, bei dem das Singlett bei niedriger Feldstärke fehlt. Das Signal bei $\tau = 3.4$ wird daher dem H(7) zugeordnet, das dem abschirmenden Ringstromeinfluß des zur Ebene der übrigen Molekel senkrecht gestellten Aryl-Restes in 10-Stellung unterliegt. Diese Zuordnung ist mit den Kopplungsverhältnissen ebenso in Übereinstimmung wie die Zuordnung des Singletts bei niedrigem Feld zu dem Proton in Stellung 13. Die

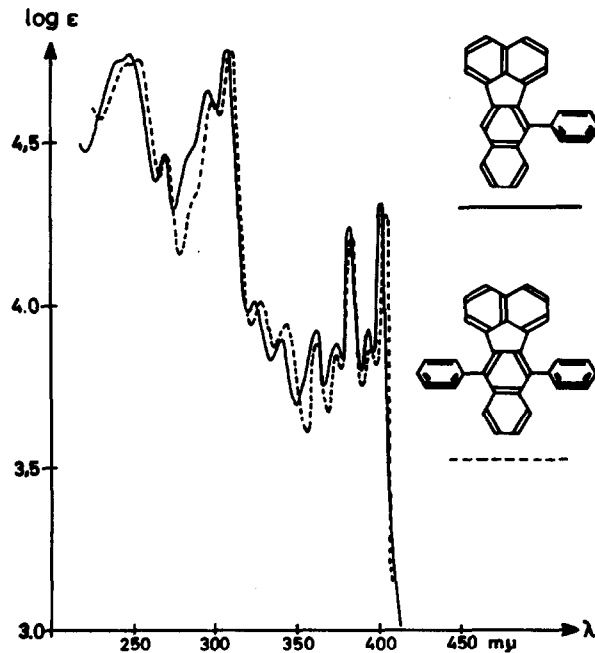


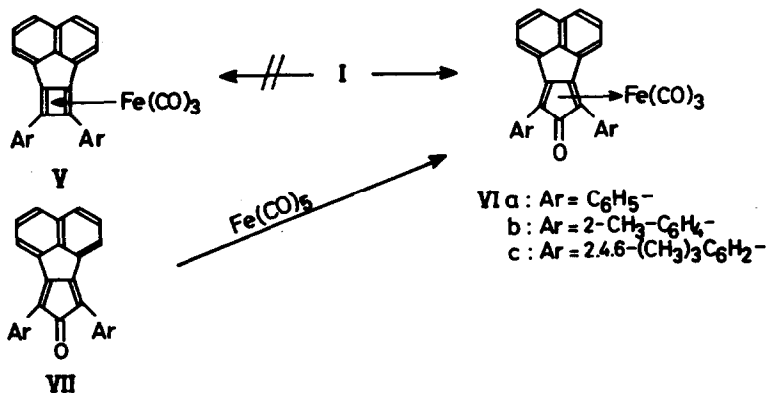
Abb. 1

UV-Spektren von IIIa und von 10.13-Diphenyl-
11.12-benzofluoranthen

in Abbildung 1 dargestellten UV-Spektren der Verbindung IIIa und des 10.13-Diphenyl-11.12-benzofluoranthens sind nahezu identisch, was verständlich ist, da die Phenyl-Reste in 10- und 13-Stellung aus sterischen Gründen zu dem chromophoren System nicht beitragen.

Die Isomerisierung I \rightarrow III läßt sich nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch (Cyclohexan, 20°) durchführen, z.B. Ia \rightarrow IIIa in etwa 70 % Ausbeute. Bei dieser photochemischen Reaktion entsteht außerdem eine zweite Gruppe von Isomeren, bei denen es sich auf Grund der Spektren um Azulene handeln muß. Eine dritte Gruppe von Isomeren wird aus den Verbindungen I bei Einwirkung von Quecksilber(II)-acetat in Eisessig/H₂SO₄ in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten; z.B. entsteht so aus Ia eine Verbindung IV in roten Kristallen vom Schmp. 173-174°. Für diese Verbindungen wird auf Grund der spektroskopischen Eigenschaften die Struktur von Indeno-(1'.2':1.2)-perinaphthenen vorgeschlagen, die wegen der formalen Fixierung zweier Doppelbindungen von Interesse sind. Ebenso wie bei der Isomerisierung I \rightarrow III ist auch bei der Bildung der Verbindungen IV aus I keine grundlegende Umlagerung des Kohlenstoffskeletts der Ausgangsverbindungen nötig.

Die Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen bedingt bei den Verbindungen I außer den erwähnten Isomerisierungen noch andere ungewöhnliche Eigenschaften. Da es möglich erschien, daß sich dem System zweier eng benachbarter Dreifachbindungen durch Komplexbildung ein Cyclobutadien-Charakter (z.B. V) aufzwingen ließe, wurden Ia, Ib und Ic mit Eisenpentacarbonyl umgesetzt. Es wurden in quantitativer Ausbeute Komplexe (Schmp. 214-6°, 204-5° bzw. 191-2°) erhalten, die sich aber als die Accecyclon-eisentricarbonyle VIa bis VIc erweisen, wie aus den Spektren, der Analyse und vor allem aus der direkten Synthese aus Accecyclon VII und Fe(CO)₅ hervorgeht. Unter Einschubung einer Carbonyl-Gruppe zwischen die Dreifachbindungen kommt es also bei der Reaktion von I mit Fe(CO)₅ zur Ausbildung eines Cyclopentadienon-Systems.



Untersuchungen zum Mechanismus der beobachteten Isomerisierungen, über weitere Reaktionen und die Röntgenstruktur-Analyse der Verbindungen I sind in Angriff genommen.

-
- 1) I.Mitt.: H.A.Staab und F.Graf, *Tetrahedron Letters* 1966, 751.
 - 2) Vgl. hierzu auch D.J.Cram und N.L.Allinger, *J.Amer.Chem.Soc.* 78, 2518 (1956); J.H.Wotiz, R.F.Adams und C.G.Parsons, *J.Amer.Chem.Soc.* 83, 373 (1961); A.J.Hubert und J.Dale, *Chem. and Ind.* 1961, 249; Y.Gaoni und J.Bregman, *Tetrahedron Letters* 1960, 25; M.Lespieau, *Compt.rend.* 188, 502 (1929).
 - 3) D.W.J.Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 10, 504 (1957).
 - 4) Siehe V.Balasubramaniyan, *Chem.Reviews* 66, 567 (1966).
 - 5) E.D.Bergmann und I.Agranat, *J.Organ.Chem.* 31, 2407 (1966).
 - 6) Diese Verbindung wurde kürzlich auch von R.E.Dessy und S.A.Kandil [*J.Organ.Chem.* 30, 3857 (1965)] dargestellt, die sie allerdings als Öl beschreiben.
 - 7) H.O.House, R.W.Magin und H.W.Thompson, *J.Organ.Chem.* 28, 2403 (1963).
 - 8) E.D.Bergmann, *J.Amer.Chem.Soc.* 74, 1075 (1952).