

ZUR INTRAMOLEKULAREN WECHSELWIRKUNG  
ZWISCHEN DREIFACHBINDUNGEN III <sup>1)</sup>

WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN GEKREUZT ANGEORDNETEN DREIFACHBINDUNGEN

Heinz A. Staab, Hans Mack und Egbert Wehinger

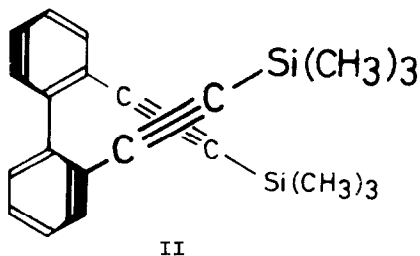
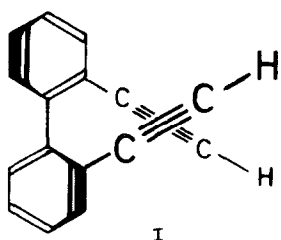
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 14 December 1967)

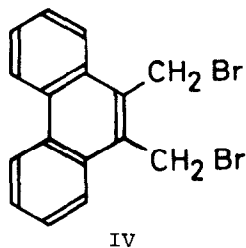
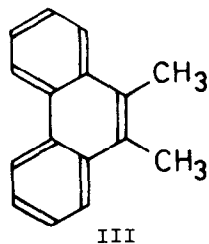
Im Rahmen von Untersuchungen zur intramolekularen Wechselwirkung zwischen Dreifachbindungen <sup>1,2)</sup> erschienen Bindungssysteme mit gekreuzten Dreifachbindungen besonders interessant. S.A.Kandil und R.E.Dessy <sup>3)</sup> haben 1966 über die Synthese des 2.2'-Bis-(phenyläthynyl)-diphenyls berichtet; für das aus dieser Verbindung thermisch und durch Bestrahlung entstehende Isomere wurde eine Cyclobutadien- oder Tetrahedran-Struktur zur Diskussion gestellt. Die Eigenschaften schienen uns jedoch mit keiner von diesen beiden Strukturen übereinzustimmen. In der Tat konnte gezeigt werden <sup>4)</sup>, daß es sich bei dem Isomeren um 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzanthracen handelt. Ähnliche Cyclisierungen von Bis-(aryläthynyl)-Verbindungen unter Bildung polycyclischer Aromaten wurden von uns bei 1.8-Bis-(aryläthynyl)-naphthalinen beobachtet <sup>1)</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit gekreuzten Dreifachbindungen berichtet, bei denen solche Isomerisierungen nicht möglich sind.

Zur Darstellung von 2.2'-Diäthynyl-diphenyl (I) wurde Diphenyl-2.2'-dialdehyd <sup>5)</sup> mit Chlormethylen-triphenyl-phosphoran <sup>6)</sup> zu 2.2'-Bis-( $\beta$ -chlorvinyl)-diphenyl (Sdp.<sub>0.1</sub> 140°; 75% Ausb.) <sup>7)</sup> umgesetzt. Daraus entstand mit n-Butyllithium in Äther (-15°) I in farblosen Kristallen vom Schmp. 59-61°; 65% Ausbeute. - Bei einer zweiten I-Synthese benutzten wir eine neue Reaktion, die allgemein anwendbar zu sein scheint: Nach einem Vorschlag von C.Eaborn, A.R. Thompson und D.R.M.Walton <sup>8)</sup>, die kürzlich die Trimethylsilyl-Gruppe zum Schutz endständiger Acetylen-Gruppen bei Grignard-Reaktionen empfahlen, stellten wir

2-(Trimethylsilyl-äthynyl)-phenylmagnesiumbromid her. Dieses ließ sich mit wasserfr. Kupfer (II)-chlorid zum 2.2'-Bis-(trimethylsilyl-äthynyl)-diphenyl (II, Sdp.<sub>0.1</sub> 145-148°) kuppeln; Desilylierung mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak/Äther ergab I.

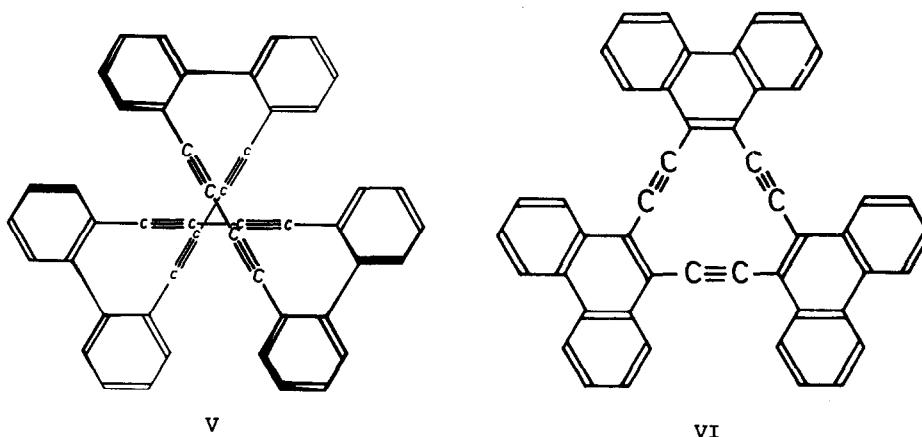


Folgende Reaktionen von I sind im Zusammenhang mit der Frage der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen zu erwähnen: Die Hydrierung von I in Essigester mit Pd/C ergab neben dem Hauptprodukt 2.2'-Diäthyldiphenyl in 1.5% eine Substanz vom Schmp. 140°, die als 9.10-Dimethylphenanthren (III) identifiziert wurde. Bei der Addition von HBr in Eisessig entstand in 27% Ausbeute 9.10-Bis-(brommethyl)-phenanthren (IV).



Die oxidative Kupplung von I mit Kupfer (II)-acetat in Pyridin/Methanol/Äther (6 : 6 : 1) ergab ein sehr schwerlösliches kristallines Produkt, das nach der massenspektrometrischen Analyse ein Dimeres ( $M^+$  : 400) und ein Trimeres ( $M^+$  : 600) im Verhältnis 2 : 3 enthält. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 1-Chlor-naphthalin wurde das reine Trimere in roten Kristallen vom Schmp. 450-460° (u.Z.) erhalten. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind mit der

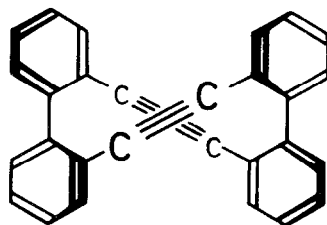
Hexain-Struktur V nicht in Übereinstimmung. Wir schlagen vielmehr die ebene Struktur VI vor, die aus V durch Valenzisomerisierung entstehen könnte. Für VI spricht das UV-Spektrum (schwingungsstrukturierte Bande mit  $\lambda_{\max} = 348 \text{ m}\mu$ ) und der Befund, daß die Lindlar-Hydrierung zu einer Verbindung des Molekulargewichts 606 als dem bevorzugten Hydrierungsprodukt führt. Versuche zu einer unabhängigen Synthese und zur Röntgenstrukturanalyse von VI, das ein Hexabenz-Derivat des früher dargestellten Tribenzo-cyclododekatriens<sup>2)</sup> sein würde, sind im Gange. Die Reindarstellung und die Strukturaufklärung der oben erwähnten Verbindung des Molekulargewichts 400 ist noch nicht gelungen.



Nach Bestrahlung von I in Cyclohexan ( $c = 7 \cdot 10^{-3}$  molar, 16 h,  $20^{\circ} \text{C}$ , TQ 81 Original Hanau) wurde das Ausgangsprodukt fast vollständig wiedergewonnen. Nur in sehr geringer Menge ließen sich dünnschichtchromatographisch drei weitere Verbindungen nachweisen.

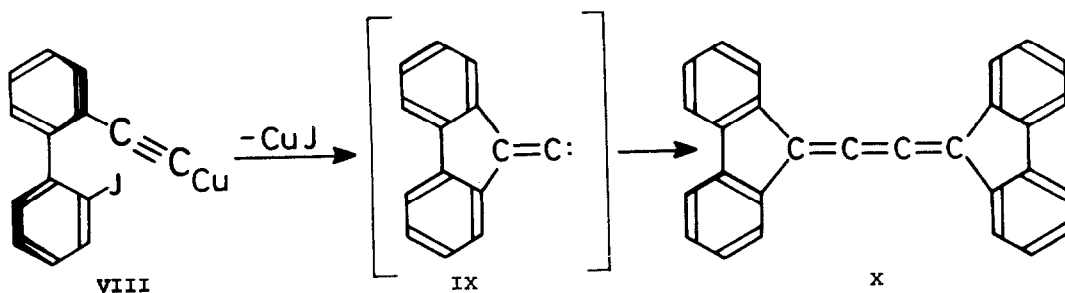
Unter dem Gesichtspunkt der intramolekularen Wechselwirkung zwischen gekreuzten Dreifachbindungen würde die Verbindung VII besonders interessant sein. Wie sich an Modellen zeigen läßt, sollte diese Verbindung eine völlig starre Struktur haben, in der die Achsen der beiden Diphenyl-Systeme zueinander geneigt sind und die vier Kohlenstoffatome der beiden Dreifachbindungen einen verzerrten Tetraeder mit ungewöhnlich kurzen Abständen zwischen den nicht

direkt miteinander verbundenen C-Atomen bilden. Wenn überhaupt die Darstellung eines Tetrahedrans möglich ist, sollte VII eine geeignete Vorstufe dazu sein.



VII

Bei dem Versuch zur Darstellung von VII wurde von 2'-Joddiphenyl-2-carbonsäure ausgegangen, die über das Säurechlorid mit Dimethylcadmium zu 2'-Jod-2-acetyl-diphenyl (Sdp. 163-165°/10<sup>-3</sup> Torr u.Z., Ausb. 71%) umgesetzt wurde. Daraus entstand nach Reaktion mit PCl<sub>5</sub> und anschließender Eliminierung mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran 2'-Jod-2-äthynyl-diphenyl (62%), dessen Kupfer-Salz (VIII) in Pyridin 8 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Es wurde eine kristallisierte rote Substanz (Schmp. 300-302°, u.Z.) des erwarteten Molekulargewichts (M<sup>+</sup> : 352) erhalten. Es handelte sich jedoch nicht um VII, sondern um das Bis-(2.2'-diphenyliden)-butatrien X, das mit einem unabhängig dargestellten <sup>9)</sup> Produkt identifiziert wurde. Für die Bildung von X aus VIII kann angenommen werden, daß primär das Carben IX entsteht, welches zu X dimerisiert.



Um diese Ausweichreaktion auszuschließen, wurde versucht, VII durch Umsetzung des doppelten Kupfer-Salzes von I mit 2.2'-Dijod-diphenyl zu erhalten. Dieser Versuch hatte bisher keinen Erfolg.

---

- 1) II.Mitt.: J.Ipaktschi und H.A.Staab, Tetrahedron Letters 1967, 4403.
- 2) H.A.Staab und F.Graf, Tetrahedron Letters 1966, 751.
- 3) S.A.Kandil und R.E.Dessy, J.Amer.chem.Soc. 88, 3027 (1966).
- 4) E.H.White und A.A.F.Sieber, Tetrahedron Letters 1967, 2713; J.Ipaktschi und H.A.Staab, unveröffentlicht; E.Müller, J.Heiss, M.Sauerbier, D.Streichfuss und R.Thomas, unveröffentlicht; wir danken Professor Dr.Eugen Müller, Tübingen, für die Mitteilung dieser Ergebnisse.
- 5) R.G.R.Bacon und W.S.Lindsay, J.chem.Soc. [London] 1958, 1375.
- 6) G.Köbrich, H.Trapp, K.Flory und W.Drischel, Chem.Ber. 99, 693 (1966).
- 7) Für alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden zutreffende Werte für Elementaranalysen und Molekulargewichte erhalten.
- 8) C.Eaborn, A.R.Thompson und D.R.M.Walton, J.chem.Soc.[London] 1967, 1364.
- 9) D.Y.Curtin und W.H.Richardson, J.Amer.chem.Soc. 81, 4719 (1959).