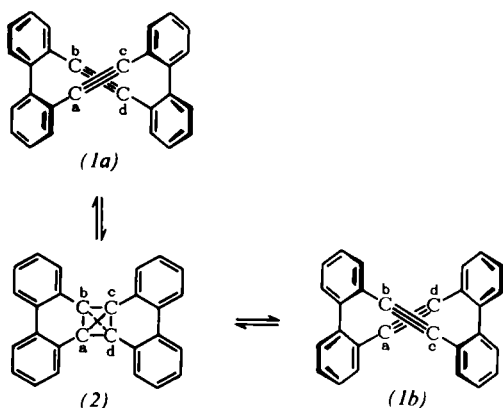


wellige UV-Absorption [$\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ ($\epsilon = 72600$); 222 nm ($\epsilon = 73700$)] erklären wir mit der Verdrillung der aromatischen Ringe.

Modellbetrachtungen zeigen, daß für (1) ein völlig starres Kohlenstoffgerüst anzunehmen ist, in dem die vier Kohlenstoffatome der beiden Dreifachbindungen die Ecken eines verzerrten Tetraeders besetzen. Setzt man normale Valenzwinkel voraus, so müßten die Dreifachbindungen, deren Wirkungsradien zu $1,6 \text{ \AA}$ angenommen werden^[3], einander bis auf etwa 2 \AA genähert sein. Trotzdem liegt (1) eindeutig als Diacetylen und nicht etwa als Tetrahedron (2) vor, denn die intensivste Bande des Raman-Spektrums ist die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption bei 2220 cm^{-1} ^[4]. Wegen der besonderen sterischen Verhältnisse halten wir aber eine thermische oder photochemische Valenzisomerisierung zum Tetrahedron (2) nicht für ausgeschlossen. Eine intermediäre Bildung von (2) sollte wegen der Chiralität der Molekel mit einer Racemisierung und mit einer neuartigen Umlagerung des Kohlenstoffskeletts ($1a \rightleftharpoons 1b$) verbunden sein. Versuche zur Klärung dieser Frage sind im Gange.



Eingegangen am 20. und 27. Februar 1968 [Z 718a]

[*] Prof. Dr. H. A. Staab und Dipl.-Chem. E. Wehinger
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Über negativ verlaufene Versuche zur Darstellung von (1) auf einem anderen Wege haben wir kürzlich berichtet: H. A. Staab, H. Mack u. E. Wehinger, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

[2] G. Wittig, G. Koenig u. K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem.* 593, 127 (1955).

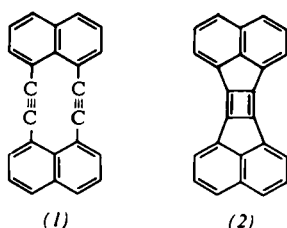
[3] Vgl. G. Briegleb in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Band III/1, S. 545.

[4] Wir danken Herrn Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie Dortmund, für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

Versuche zur Darstellung von 7,8,15,16-Tetra-dehydrodinaphtho[1,8-ab; 1,8-fg]cyclodecen

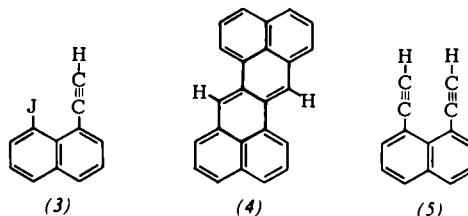
Von H. A. Staab, A. Nissen und J. Ipaktschi^[*]

Im Rahmen von Untersuchungen zur intramolekularen Wechselwirkung zwischen Dreifachbindungen^[1,2] interessierte uns das 7,8,15,16-Tetrahydrodinaphtho[1,8-ab; 1,8-fg]cyclodecen (1), bei dem die Dreifachbindungen noch

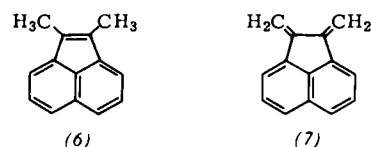


stärker als bei den 1,8-Diäthinylnaphthalinen^[1] in paralleler Anordnung fixiert sein sollten. Dadurch müßte die Überlappung der „in-plane“- π -Elektronen, die im Extrem unter Umhybridisierung der σ -Bindungen zu einem Cyclobutadien-System (2) führen würde, besonders begünstigt sein.

8-Jod-1-naphthoesäurechlorid^[3] wurde über 1-Acetyl-8-jodnaphthalin und 1-(1-Chlorvinyl)-8-jodnaphthalin zu 1-Äthynyl-8-jodnaphthalin (3), $\text{Fp} = 75-76^\circ\text{C}$, umgesetzt. Kupplung der Kupfer-Verbindung von (3) in Pyridin (8 Std., 115°C) ergab aber nicht (1), sondern mit etwa 50 % Ausbeute eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung, die als Zethren (4) identifiziert wurde^[4].



(4) scheint sich über das unter den Reaktionsbedingungen instabile (1) zu bilden, denn (4) ließ sich auch nachweisen, als die Synthese von (1) durch Kupplung der Dikupfer-Verbindung von 1,8-Diäthinylnaphthalin (5) mit 1,8-Dijodnaphthalin versucht wurde. (5), $\text{Fp} = 73^\circ\text{C}$, erhielten wir aus 1,8-Divinyl-naphthalin^[5] über das Tetrabromid ($\text{Fp} = 127$ bis 129°C) nach Dehydrobromierung mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran mit sehr guter Gesamtausbeute. Auch (5) zeigt Reaktionen, die auf einer besonderen intramolekularen Wechselwirkung der räumlich benachbarten Dreifachbindungen beruhen. So ergibt die Hydrierung mit Lindlar-Katalysator überwiegend (50 % Ausbeute) 1,2-Dimethylenacenaphthylen (6). Daß dabei 1,2-Dimethylenacenaphthen (7) als Zwischenstufe durchlaufen wird, konnte wahrscheinlich gemacht werden, als (7) bei der Hydrierung von (5) (Lindlar-Katalysator, Tetrahydrofuran) in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid als 1:1-Addukt ($\text{Fp} = 191$ bis 195°C , 30 % Ausbeute) abgefangen wurde^[6].



Eingegangen am 20. Februar 1968 [Z 718b]

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, cand. chem. A. Nissen und Dr. J. Ipaktschi
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] J. Ipaktschi u. H. A. Staab, *Tetrahedron Letters* 1967, 4403.

[2] H. A. Staab, H. Mack u. E. Wehinger, *Tetrahedron Letters*, im Druck; H. A. Staab u. E. Wehinger, *Angew. Chem.* 80, 240 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968), im Druck.

[3] H. Goldstein u. P. Franczy, *Helv. chim. Acta* 15, 1362 (1932).

[4] E. Clar, K. F. Lang u. H. Schulz-Kiesow, *Chem. Ber.* 88, 1520 (1955); wir danken Herrn Prof. Clar, Glasgow, für eine Vergleichsprobe von (4).

[5] J. K. Stille u. R. T. Foster, *J. org. Chemistry* 28, 2703 (1963).

[6] R. H. Mitchell u. F. Sondheimer, die in einer soeben erschienenen Mitteilung [*Tetrahedron* 24, 1397 (1968)] ebenfalls über die Synthese von (5) berichten, haben dagegen bei der Hydrierung von (5) mit Pt-Katalysator in Essigester 1,8-Diäthynyl-naphthalin und 1,8-Diäthyltetralin erhalten.