

Axel Nissen und Heinz A. Staab

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, VII¹⁾

Parallele Dreifachbindungen: 1.8-Bis-[alkin-(1)-yl]-naphthaline

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 14. Januar 1971)



Das Dilithiumacetylid **2** des 1.8-Diäthynyl-naphthalins wurde mit Methyljodid zu **3** ($R = \text{CH}_3$) und mit 1.3-Dijod-propan bzw. 1.4-Dijod-butan zu den cyclischen Diacetylenen **4** ($n = 1$ bzw. 2) umgesetzt. Sauerstoff- und Stickstoff-Analoga zu **4** ($n = 1$) wurden ebenfalls ausgehend von **2** synthetisiert (**5**, **8**). Die transannulare Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen in den erhaltenen Verbindungen wird an Hand von IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren diskutiert. Über negative Versuche zur Darstellung von **9** wird berichtet.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, VII¹⁾

Parallel Triple Bonds: 1.8-Bis(1-alkynyl)naphthalenes

The dilithium acetylide **2** of 1.8-diethynylnaphthalene reacted with methyl iodide to yield **3** ($R = \text{CH}_3$) and with 1.3-diiodopropane and 1.4-diiodobutane to afford the cyclic diacetylenes **4** ($n = 1$ and 2, resp.). Oxygen and nitrogen analogues to **4** ($n = 1$) were also prepared starting from **2** (**5**, **8**). Transannular triple bond interactions in these compounds are discussed based on i.r., u.v., and ¹H n.m.r. spectra. Unsuccessful attempts to prepare **9** are reported.



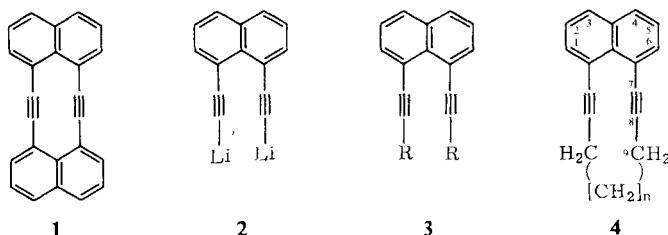
In der vorstehenden Arbeit¹⁾ wurde über Versuche zur Darstellung des 7.8.15.16-Tetrahydro-cyclodeca[1.2.3-de:6.7.8-d'e']dinaphthalins (**1**) berichtet, das wegen der Fixierung der beiden Dreifachbindungen in paralleler Anordnung interessierte. Das negative Ergebnis dieser Versuche^{1,2)} wurde auf die ungünstigen Reaktionsbedingungen, die zum Aufbau der Diarylacetylen-Gruppierung notwendig sind, zurückgeführt. Die Synthese des 1.8-Diäthynyl-naphthalins^{1,3,4)} eröffnete die Möglichkeit, durch Alkylierung der Dilithium-Verbindung **2** mit Alkyljodiden 1.8-Bis-[alkin-(1)-yl]-naphthaline **3** unter sehr milden Reaktionsbedingungen herzustellen und diese Synthese auf die Darstellung cyclischer **1**-analoger Systeme (**4**) zu übertragen.

¹⁾ VI. Mitteil.: *H. A. Staab, J. Ipaktschi und A. Nissen*, Chem. Ber. **104**, 1182 (1971), voranstehend.

²⁾ Siehe auch *R. H. Mitchell und F. Sondheimer*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 530 (1968); *Tetrahedron* [London], im Druck.

³⁾ *H. A. Staab, A. Nissen und J. Ipaktschi*, Angew. Chem. **80**, 241 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 226 (1968).

⁴⁾ *R. H. Mitchell und F. Sondheimer*, *Tetrahedron* [London] **24**, 1397 (1968).



Synthese von Verbindungen des Typs 3 und 4

1,8-Diethynyl-naphthalin wurde durch Reaktion mit der äquivalenten Menge Methylolithium in Tetrahydrofuran/Äther bei -60° zu **2** umgesetzt. Dessen Reaktion mit Methyljodid bei Raumtemp. ergab in 80proz. Ausb. 1,8-Bis-[propin-(1-yl)]naphthalin (**3**, $R = \text{CH}_3$)⁵⁾. Auf dem gleichen Wege wurde auch 1-[Propin-(1-yl)]naphthalin, das als Vergleichssubstanz für die Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften der Diacetylene (s. unten) benötigt wurde, aus 1-Ethynyl-naphthalin und Methyljodid erhalten.

Die Reaktion von **2** mit 1,4-Dijod-butan ergab das elfgliedrige 7,8,13,14-Tetrahydro-9,10,11,12-tetrahydro-cyclonudeca[1,2,3-de]naphthalin (**4**, $n = 2$, 8% Ausb.). Mit 1,3-Dijod-propan ließ sich 7,8,12,13-Tetrahydro-10,11-dihydro-9H-cyclodeca[1,2,3-de]naphthalin (**4**, $n = 1$, 8.3% Ausb.) erhalten, das das gleiche Cyclodecadini-Kohlenstoffskkelett wie **1** enthält. Während die Röntgenstrukturanalyse von **3** ($R = \text{CH}_3$) eine sehr ähnliche Struktur wie bei 1,8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin⁶⁾ mit Auf spreizung der semicyclischen Bindungen an C-1 und C-8 und transoider Anordnung der Dreifachbindungen ergab⁷⁾, ist bei **4** ($n = 1$) diese Möglichkeit eines gegenseitigen Ausweichens der Dreifachbindungen nicht gegeben. Für **4** ($n = 1$) wurden daher eher als bei allen anderen bisher synthetisierten 1,8-Diethynyl-naphthalinen Eigenschaften erwartet, die auf einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen beruhen. In der chemischen Reaktivität besteht in der Tat ein auffallender Unterschied zu **3** ($R = \text{CH}_3$) und **4** ($n = 2$), indem **4** ($n = 1$) mit Silbernitrat bei Raumtemperatur unter sofortiger Schwarzfärbung und Abscheidung eines Silberspiegels reagiert, wobei zwei g-Atom Silber pro Mol **4** ($n = 1$) freigesetzt werden (s. unten).

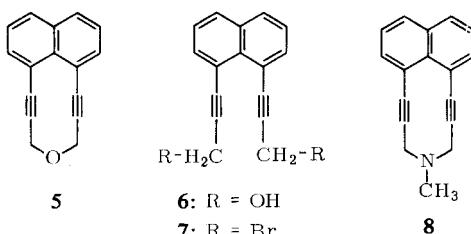
Setzte man **2** in Tetrahydrofuran bei $+10^\circ$ mit α,α' -Dichlor-dimethyläther um, so entstand ein Sauerstoffanalogon von **4** ($n = 1$), das 7,8,12,13-Tetrahydro-9H,11H-naphtho[1,8-ef]oxecin (**5**, 18%). Zur Synthese des Stickstoffanalogons **8** wurde aus **2** mit Paraformaldehyd 1,8-Bis-[3-hydroxy-propin-(1-yl)]naphthalin (**6**, 39%) dargestellt, das mit Phosphortribromid in Äther das 1,8-Bis-[3-brom-propin-(1-yl)]naphthalin (**7**, 80%) ergab. Die Reaktion von **7** mit Methylamin in Gegenwart von Kaliumcarbonat führte nur in sehr unbefriedigender Ausbeute (4%) zu **8**, einer sehr empfind-

⁵⁾ **3** ($R = \text{CH}_3$) wurde kürzlich auch aus 1,8-Dijod-naphthalin und Propin-(1-yl)-kupfer dargestellt: *B. Bossenbroek, D. C. Sanders, H. M. Curry und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc.* **91**, 371 (1969).

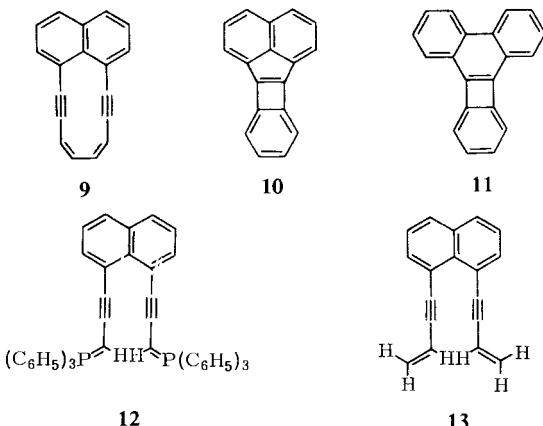
⁶⁾ *H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber.* **104**, 1170 (1971).

⁷⁾ *A. E. Jungk, unveröffentlicht.*

lichen Substanz, die sich bei Kristallisierungsversuchen weitgehend zersetzte. Im Gegensatz zu dieser Verbindung sind die 1,8-Bis-[alkin-(1)-yl]-naphthaline des Typs **3** und **4** wesentlich stabiler als das 1,8-Diäthynyl-naphthalin.



Erfolglos blieb der Versuch, über das aus **7** erhaltene doppelte Phosphonium-Salz und das Diylid **12** durch Wittig-Reaktion mit Glyoxal zu der Verbindung **9** zu kommen. **9** interessierte wegen der Frage einer Valenzisomerisierung zum Cyclobutadien **10**, für das eine ähnliche



Stabilität zu erwarten war wie für das Benzocyclobutaphenanthren **11**⁸⁾. Schon das Diylid **12** polymerisiert schnell oberhalb von -40° , doch konnte bei der Wittig-Reaktion von **12** mit Paraformaldehyd das ebenfalls recht instabile Diolefin **13** in etwa 20 proz. Ausbeute erhalten werden.

Spektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen bei **3**, **4**, **5** und **8**

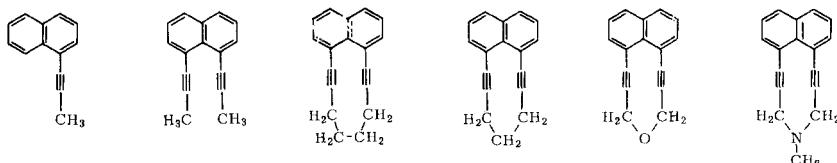
IR-Spektren: Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum lässt weder bei einem Vergleich von **3** ($\text{R}=\text{CH}_3$) mit dem Monoacetylen 1-[Propin-(1)-yl]-naphthalin eine signifikante Veränderung der Wellenzahl erkennen, noch ist eine solche Veränderung in der Reihe der Diacetylene mit zunehmender Fixierung der Dreifachbindungen in enger räumlicher Nachbarschaft zu beobachten [**3** ($\text{R}=\text{CH}_3$): 2235/cm; **4** ($n=2$): 2230/cm; **4** ($n=1$): 2235/cm; **5**: 2235/cm, KBr]. Aus den IR-Spektren lässt sich also auch für die cyclischen Diacetylene **4** ($n=1$ und 2) und **5** keine stärkere Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen, die eine Änderung der Kraftkonstanten der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung zur Folge haben müßte, ableiten. Die IR-Spek-

⁸⁾ J. W. Barton, A. M. Rogers und M. E. Barney, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5537.

tren dieser Verbindungen bestätigen weiter den auch bei anderen Acetylen-Verbindungen erhaltenen Befund⁹⁾, daß Abweichungen von der linearen Anordnung der Dreifachbindungen mit Winkeldeformationen in der Größenordnung von 5 bis 10° die Frequenz der C≡C-Valenzschwingung kaum beeinflussen.

UV-Spektren: Die in der Tabelle angegebenen Absorptionsdaten der Diacetylene zeigen im Vergleich zum 1-[Propin-(1)-yl]-naphthalin eine bathochrome Verschiebung, die jedoch – entsprechend dem Befund bei 1-Phenyläthinyl-naphthalin/1,8-Bis-phenyläthinyl-naphthalin⁶⁾ – mit der Erweiterung des π-Elektronensystems zwanglos erklärt werden kann. Innerhalb der Diacetylen-Reihe **3** ($R = \text{CH}_3$)/**4** ($n = 2$)/**4** ($n = 1$) findet man eine weitgehende Übereinstimmung der UV-Spektren, obwohl eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen in dieser Reihe zunehmen sollte. Auch die zehngliedrigen Diacetylene **5** und **8** mit Heteroatomen fügen sich mit ihren UV-Spektren völlig dieser Verbindungsgruppe ein. Auch aus den

UV-Spektren des 1-[Propin-(1)-yl]-naphthalins und der Diacetylene **3** ($R = \text{CH}_3$), **4** ($n = 1$ und 2), **5** und **8** (in Cyclohexan)



λ_{\max}	$\lg \epsilon$										
319	3.338	337	4.301	338	4.345	337	4.331	336	4.235	338	4.216
311	3.989	331	4.085	333	4.126	331	4.095	330	4.020	333	3.981
306	3.974	322	4.220	323	4.270	323	4.241	321	4.173	323	4.135
297	4.158	317	4.184	319	4.210	317	4.183	317	4.125	319	4.070
285	4.004	309	4.059	310	4.104	309	4.073	309	4.017	311	3.964
276	3.742	260	3.992	262	3.955	264	3.832	263	3.628	264	3.543
245	3.427	249	4.021	251	3.965	250	3.915	250sh	3.915	237	4.729
230	4.831	237	4.869	247	3.985	237	4.840	237	4.840		
				237	4.862						

UV-Spektren läßt sich also kein Hinweis auf eine stärkere elektronische Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen erhalten. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei diesen Verbindungen der Naphthalin-Teil der Moleküle als chromophores System so dominiert, daß wir es auf Grund der vorliegenden Daten für unmöglich halten, einzelne Banden dieser Spektren den Dreifachbindungen zuzuordnen¹⁰⁾.

1H -NMR-Spektren: Die chemische Verschiebung der Resonanz eines Protons in der Nachbarschaft einer Dreifachbindung hängt stark von der diamagnetischen Anisotropie der Dreifachbindung ab. Hierfür gilt näherungsweise die folgende Beziehung¹¹⁾,

⁹⁾ Vgl. z. B. H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. **103**, 1107 (1970); H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, ebenda **103**, 1119 (1970); H. A. Staab und E. Wehinger, Angew. Chem. **80**, 240 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 225 (1968).

¹⁰⁾ Vgl. hierzu aber B. Bossenbroek, D. C. Sanders, H. M. Curry und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **91**, 371 (1969).

¹¹⁾ J. A. Pople und A. A. Bothner-By, Ann. Reviews physic. Chem. **16**, 43 (1965).

bei der r_1 und r_2 die Abstände des Protons von den beiden C-Atomen der Dreifachbindung und Θ_1 bzw. Θ_2 die Winkel, die die C \cdots H-Verbindungslinien mit der C \cdots C-Achse der Dreifachbindung bilden, bezeichnen:

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta X}{2} \left[\frac{1 - 3 \cos^2 \Theta_1}{3 r_1^3} + \frac{1 - 3 \cos^2 \Theta_2}{3 r_2^3} \right]$$

Durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Dreifachbindungen der Diacetylene würden räumliche Verteilung und Symmetrie der π -Elektronen der Dreifachbindungen und damit auch der Anisotropiefaktor ΔX geändert, so daß sich Änderungen in der chemischen Verschiebung benachbarter Protonen ergeben sollten. Der Vergleich der aus 220-MHz-Spektren (in CDCl_3)¹²⁾ erhaltenen τ -Werte von 1-Äthynyl-naphthalin [$=\text{C}-\text{H}$ τ 6.59; 2-H 2.3; 8-H 1.55] und 1,8-Diäthynyl-naphthalin [$=\text{C}-\text{H}$ τ 6.48; 2-, 7-H 2.20] läßt einen solchen Effekt ebensowenig erkennen wie der Vergleich von 1-[Propin-(1)-yl]-naphthalin [2-H τ 2.31; 8-H 1.52; CH_3 7.95] mit **3** ($\text{R}=\text{CH}_3$) [2-, 7-H τ 2.36, CH_3 7.84] und **4** ($n=1$) [2-, 7-H τ 2.52, Naphthalin-Bezifferung]. Die auftretenden geringfügigen Unterschiede zwischen analogen Protonen lassen sich vielmehr qualitativ mit plausiblen Annahmen über die unterschiedlichen geometrischen Verhältnisse in der Umgebung der Dreifachbindungen erklären. Daß beispielsweise die Resonanz der zur Dreifachbindung *o*-ständigen Protonen bei **4** ($n=1$) im Vergleich zu **3** ($\text{R}=\text{CH}_3$) um 0.16 ppm nach höherer Feldstärke verschoben ist, kann darauf zurückgeführt werden, daß die bei **3** ($\text{R}=\text{CH}_3$) auch durch Röntgenanalyse bestätigte⁷⁾ transoide Anordnung bei **4** ($n=1$) nicht möglich ist; hier kann vielmehr eine Abstoßung zwischen den Dreifachbindungen nur zu einer *cisoiden* Abweichung von der linearen Anordnung der Dreifachbindungen führen, wodurch die Protonen 2-H und 7-H — wie auch an Hand der obigen Gleichung gezeigt werden kann — stärker in den abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der Dreifachbindungen geraten. In einer solchen Struktur würde die Dreifachbindung derjenigen in Cycloalkinen mittlerer Ringgröße ähneln, die auch mit Silbernitrat in ähnlicher Weise reagieren¹³⁾, wie es oben für **4** ($n=1$) berichtet wurde. Eine Klärung der Frage nach Winkeldeformationen und Konformationsverhältnissen des Zehnrings in **4** ($n=1$) wird von einer in Angriff genommenen Röntgenstrukturanalyse erwartet¹⁴⁾.

Der Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von **4** ($n=1$) mit denen von **4** ($n=2$) und **3** ($\text{R}=\text{CH}_3$) läßt den Schluß zu, daß die transannulare Wechselwirkung zwischen zwei Dreifachbindungen auch in einem zehngliedrigen, durch die *peri*-Verknüpfung mit Naphthalin weitgehend fixierten Ringsystem nicht zu einer charakteristischen Änderung der spektroskopischen Eigenschaften ausreicht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, sehr für die Förderung dieser Arbeit.

¹²⁾ Wir danken Herrn Dr. *W. Brügel*, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, sehr für die Aufnahmen dieser Spektren.

¹³⁾ *G. Wittig* und *H. L. Dorsch*, Liebigs Ann. Chem. **711**, 46 (1968).

¹⁴⁾ Über Untersuchungen zur konformativen Beweglichkeit in **4** ($n=1$) und **5** wird an anderer Stelle berichtet.

Beschreibung der Versuche

1,8-Bis-[propin-(1-yl)-naphthalin (**3**, R = CH₃): Unter Stickstoff wurde eine Lösung von 8.7 g (49.5 mMol) *1,8-Diäthynyl-naphthalin*¹⁾ in 250 ccm Tetrahydrofuran bei -60° tropfenweise mit 74 ccm einer 1.35*n* *Methylolithium*-Lösung (0.1 Mol) in Äther versetzt, wobei unter Methan-Entwicklung **2** als farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Erwärmung auf -30° rührte man noch 15 Min. und gab dann eine Lösung von 20 g (0.14 Mol) *Methyljodid* in 50 ccm Tetrahydrofuran hinzu. Unter leichtem Stickstoff-Überdruck wurde nun im Dunkeln bei Raumtemp. 10 Tage gerührt. Anschließend versetzte man mit 200 ccm Wasser, destillierte Äther und Tetrahydrofuran i. Vak. ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 200 ccm Äther. Der mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherextrakt wurde nach Zusatz von 10—15 g Kieselgel i. Vak. eingedampft. Den Rückstand gab man auf eine Kieselgel-Säule (120 g) und chromatographierte mit Pentan: Die erste Fraktion enthielt unumgesetztes 1,8-Diäthynyl-naphthalin; anschließend wurde **3** (R = CH₃) durch Elution mit Cyclohexan/Benzol (10:1) erhalten. Zur vollständigen Abtrennung von Ausgangsmaterial wurde in 200 ccm Äther gelöst und 2 Stdn. mit einer Lösung von 15 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser und 100 ccm konz. Ammoniak kräftig gerührt. Aus der abgetrennten, mit Wasser gewaschenen und mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung wurden nach Abdampfen durch Umkristallisation aus Pentan 8.0 g (80%) **3** (R = CH₃) in rechteckigen Plättchen vom Schmp. 110—111° erhalten.

C₁₆H₁₂ (204.3) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 93.83 H 5.94 Mol.-Gew. 204 (M⁺) (massenspektrometr.)

1-[Propin-(1-yl)-naphthalin: 10 g (66 mMol) *1-Äthynyl-naphthalin* (aus *1-Acetyl-naphthalin* analog zur Darstellung des 8-Jod-1-äthynyl-naphthalins¹⁾) wurden, wie oben angegeben, in 250 ccm Tetrahydrofuran in 54 ccm 1.26*n* äther. *Methylolithium*-Lösung (68 mMol) metalliert und anschließend bei Raumtemp. mit 15 g (97 mMol) *Methyljodid* umgesetzt. Nach 7 Tagen wurde wie oben aufgearbeitet: 7.1 g (67%), Sdp.-0.2 85°.

C₁₃H₁₀ (166.2) Ber. C 93.94 H 6.06

Gef. C 93.68 H 6.19 Mol.-Gew. 166 (M⁺) (massenspektrometr.)

7.8.13.14-Tetrahydro-9,10,11,12-tetrahydro-cyclonudeca[1,2,3-de]naphthalin (**4**, n = 2): 1.02 g (5.8 mMol) *1,8-Diäthynyl-naphthalin* in 150 ccm Tetrahydrofuran wurden wie oben mit 17.8 ccm einer 0.65*n* *Methylolithium*-Lösung in Äther (11.6 mMol) in **2** übergeführt. Reaktion mit 1.86 g (6 mMol) *1,4-Dijod-butan* in 100 ccm Äther (Raumtemp., 20 Tage) ergab nach Chromatographie an Kieselgel (100 g) und Kristallisation aus Pentan 115 mg (7.8%) derbe Nadeln vom Schmp. 110—111°.

C₁₈H₁₄ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13

Gef. C 93.95 H 6.15 Mol.-Gew. 230 (M⁺) (massenspektrometr.)

7.8.12,13-Tetrahydro-10,11-dihydro-9H-cyclodeca[1,2,3-de]naphthalin (**4**, n = 1): Aus 11.7 g (65 mMol) *1,8-Diäthynyl-naphthalin* in 150 ccm Tetrahydrofuran mit 107 ccm 1.26*n* *Methylolithium*-Lösung in Äther (135 mMol) bereitetes **2** wurde analog zu obiger Vorschrift mit 22 g (75 mMol) *1,3-Dijod-propan* umgesetzt. Entsprechende Aufarbeitung lieferte 1.2 g (8.3%) derbe Nadeln vom Schmp. 137—139°.

C₁₇H₁₂ (216.3) Ber. C 94.41 H 5.59

Gef. C 94.67 H 5.70 Mol.-Gew. 216 (M⁺) (massenspektrometr.)

Reaktion von 4 (n = 1) *mit Silbernitrat*: Zu einer Lösung von 5 g *Silbernitrat* in 55 ccm Äthanol/Wasser (10:1) wurden bei Raumtemp. 100 mg (0.46 mMol) **4** (n = 1) gegeben, wobei sich die Lösung sofort tiefschwarz färbte und an einigen Stellen ein Silberspiegel ent-

stand. Nach 24 stdg. Stehenlassen im Dunkeln waren 100 mg (0.93 mg-Atom) *Silber* abgeschieden. Aus dem eingeengten Filtrat wurde ein zähes dunkles Öl erhalten, das nicht näher identifiziert werden konnte. -- Bei einem Vergleichsansatz mit **3** ($R = \text{CH}_3$) war mit Silbernitrat nach 3 Stdn. noch keine Dunkelfärbung eingetreten.

7.8.12.13-Tetrahydro-9H,11H-naphtho[1,8-ef]oxecin (5): Aus 1.0 g (5.7 mMol) *1,8-Diäthynyl-naphthalin* in 250 ccm Tetrahydrofuran und 16.3 ccm 0.7*n* *Methylolithium*-Lösung in Äther (11.4 mMol) dargestelltes **2** wurde bei 10° innerhalb 1 Stde. mit einer Lösung von 0.65 g (5.7 mMol) frisch destilliertem *α,α'-Dichlor-dimethyläther* in 50 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Die Aufarbeitung geschah wie bei **3** ($R = \text{CH}_3$). Aus Diäthyläther 215 mg (17.5%) farblose Nadeln, die bei 124° verpuffen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$ (218.2) Ber. C 88.05 H 4.62

Gef. C 88.00 H 4.83 Mol.-Gew. 218 (M^+) (massenspektrometr.)

1,8-Bis-[3-hydroxy-propin-(1)-yl]-naphthalin (6): Aus 2.7 g (15.4 mMol) *1,8-Diäthynyl-naphthalin* in 250 ccm Tetrahydrofuran mit 61.6 ccm 0.5*n* *Methylolithium*-Lösung in Äther (30.8 mMol) hergestelltes **2** wurde bei -30° mit 2 g (22 mMol) *Parafomaldehyd* versetzt. Nach 20 stdg. Röhren bei Raumtemp. wurden Äther und Tetrahydrofuran nach Zusatz von Wasser i. Vak. abdestilliert. Der mit viermal je 500 ccm Äther erhaltene Extrakt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisierte man mehrmals aus Diäthyläther um: 1.4 g (38.5%) **6**, Schmp. $111 - 113^\circ$ (leichtes Sintern um 100°).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236.4) Ber. C 81.34 H 5.12

Gef. C 81.43 H 5.34 Mol.-Gew. 236 (M^+) (massenspektrometr.)

1,8-Bis-[3-brom-propin-(1)-yl]-naphthalin (7): Zu einer Suspension von 1.4 g (5.95 mMol) **6** in 50 ccm Äther und 0.5 ccm *Pyridin* wurden bei Raumtemp. 1.16 g (4.3 mMol) *Phosphortribromid* in 10 ccm Äther getropft. Nach 2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß versetzte man mit 500 ccm Äther und 50 ccm Tetrahydrofuran und extrahierte mit währ. Natriumhydrogen-carbonat- und Kupfersulfat-Lösungen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde nach Zusatz von 10 g Kieselgel i. Vak. eingeengt und der feste Rückstand auf eine Kieselgel-Säule (50 g) gegeben. Elution mit Benzol/Cyclohexan (2:1) ergab 1.7 g (80%) **7**, Schmp. $128 - 129^\circ$ (aus Diäthyläther).

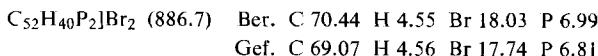
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (362.1) Ber. C 53.07 H 2.82 Br 44.14 Gef. C 53.22 H 2.82 Br 44.39

10-Methyl-7,8,12,13-tetrahydro-10,11-dihydro-9H-naphtho[1,8-ef]azecin (8): Zu einer Suspension von 1 g *Kaliumcarbonat* in 150 ccm Tetrahydrofuran wurden aus zwei Tropftrichtern in 5 Stdn. bei 20° gleichzeitig 0.11 ccm (1.2 mMol) einer 35 proz. währ. *Methylamin*-Lösung, verdünnt mit 50 ccm Tetrahydrofuran, und eine Lösung von 740 mg (2.04 mMol) **7** in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach 10stdg. Röhren destillierte man das Tetrahydrofuran i. Vak. ab, gab zum Rückstand 100 ccm 2proz. *Kaliumhydroxid*-Lösung und extrahierte fünfmal mit je 200 ccm Äther/Tetrahydrofuran (10:1). Der Extrakt wurde dreimal mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Den Rückstand kristallisierte man mehrmals aus Diäthyläther um, wobei sich jeweils ein größerer Teil zu einem braunen unlöslichen Harz zersetzte. Auch die erhaltenen Kristalle (18 mg, 4%) vom Schmp. 143° (Zers.) konnten nicht farblos und analysenrein erhalten werden. Das Vorliegen von **8** wird jedoch durch die oben angegebenen spektroskopischen Daten und das massenspektrometrisch ermittelte Mol.-Gew. 231 (M^+) bewiesen.

1,8-Bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-naphthalin (13)

- 1.0 g (2.75 mMol) **7** und 1.45 g (5.5 mMol) *Triphenylphosphin* wurden in 100 ccm Acetonitril 4 Stdn. auf $70 - 75^\circ$ erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. filtrierte man den

ausgeschiedenen Niederschlag ab: 1.85 g (75%) vom Schmp. 248° (Zers.). Aus dem Filtrat ließen sich durch Zusatz von 500 ccm Äther weitere 0.5 g eines unreineren Produktes erhalten. Das doppelte *Phosphonium-Salz* zersetzte sich leicht unter Dunkelfärbung beim Versuch der Umkristallisation. Durch Extraktion mit Benzol ließ sich jedoch ein nahezu analysenreines Produkt erhalten.



b) Da das *Diylid* **12** oberhalb -40° nicht für längere Zeit stabil ist, wurde zur Durchführung der Wittig-Reaktion folgendermaßen verfahren: Das bei -60° aus 1.5 g (1.71 mMol) des *Phosphoniumsalzes* in 150 ccm Tetrahydrofuran mit 2.8 ccm 1.25*n* *Methylolithium*-Lösung in Äther (3.42 mMol) hergestellte **12** wurde aus einem mit Methanol/Trockeneis gekühlten Tropftrichter zu einer auf 20° gehaltenen Lösung von 3.0 g (33.3 mMol) *Paraformaldehyd* in 150 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 stdg. Rühren setzte man 300 ccm Pentan, dann 300 ccm Wasser und 300 ccm Methanol sowie zur Stabilisierung eine Spatelspitze Hydrochinon hinzu, trennte die Pentan-Schicht ab und wusch die wäßrige Phase noch zweimal mit je 200 ccm Pentan. Die vereinigten Pentanfraktionen wurden dreimal mit je 200 ccm Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Zusatz von 10 g Kieselgel i. Vak. eingeengt. Nach Aufbringen des Rückstandes auf eine Kieselgel-Säule wurden durch Elution mit Cyclohexan/Benzol (3:1) 80 mg (21%) einer kristallinen Substanz erhalten, die sich dünnsschichtchromatographisch als einheitlich erwies. **13** war nach eintätigigem Aufbewahren im Kühlschrank weitgehend zu einer amorphen Substanz polymerisiert. Das Vorliegen von **13** geht aus den folgenden spektroskopischen Daten hervor:

Massenspektrometrisch bestimmtes Mol.-Gew. 228 (M^+); — IR (Nujol): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2200, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1610/cm; — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aromat. H m τ 2.05 – 2.75, olefin. H ABC-System 3.50 – 4.60 mit $J_{\text{AC}} \sim 10.5$, $J_{\text{BC}} \sim 3.5$ und $J_{\text{AB}} \sim 17.4$ Hz.

*Versuch der Synthese des 7.8.13.14-Tetrahydro-*cycloundeca[1.2.3-de]naphthalins* (**9**)*: Eine nach obigem Verfahren aus 2.0 g (2.29 mMol) des doppelten *Phosphonium-Salzes* in 150 ccm Tetrahydrofuran mit 4 ccm 1.2*n* *Methylolithium*-Lösung in Äther (4.8 mMol) dargestellte **12**-Lösung wurde wie vorstehend mit 0.9 g (15 mMol) frisch über Phosphorpentoxid destilliertem *Glyoxal* in 100 ccm Tetrahydrofuran umgesetzt. Es konnte keine sofortige Entfärbung der Ylid-Lösung beobachtet werden. Aus der schnell dunkel gefärbten Reaktionslösung ließen sich durch Chromatographie keine Fraktionen mit den für **9** zu erwartenden Eigenschaften isolieren. **9** konnte auch massenspektrometrisch in dem Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden.

[10/71]