

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XXIV¹⁾

Benzo[12]annulene: Über den Annulen-Charakter von Dibenzo- und Tribenzo[12]annulenen

Heinz A. Staab und Paul Günthert*

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 10. Mai 1976

Als Beitrag zu der kontroversen Diskussion über die Antiaromatizität des [12]Annulen-Systems in den Di- und Tribenzo[12]annulenen **3** und **4** wurden die Vergleichsverbindungen **5**, **8** und **18** dargestellt. Die Diskussion der ¹H-NMR-Spektren unter Berücksichtigung des Anisotropieeffektes der Dreifachbindungen ergab, daß entgegen früherer Auffassung das [12]Annulen-System in **3** und **4** trotz der Benzo-Anellierung paratrop ist.

Conjugation in Macroyclic Systems, XXIV¹⁾

Benzo[12]annulenes: On the Annulene Character of Dibenzo- and Tribenzo[12]annulenes

As a contribution to the controversial discussion about the antiaromaticity of the [12]annulene system in the di- and tribenzo[12]annulenes **3** and **4** the compounds **5**, **8**, and **18** were prepared for comparison. The discussion of the ¹H n. m. r. spectra with consideration of the anisotropy effect of the triple bonds led to the conclusion that in contrast to earlier assumptions the [12]annulene system in **3** and **4** in spite of the benzo-anellation is paratropic.

Da [12]Annulen wegen der Abstoßung der inneren Wasserstoffatome kein planares Konjugationssystem besitzt²⁾, basiert der experimentelle Nachweis des „paratropen“³⁾, antiaromatischen Charakters des [12]Annulen-Systems auf ¹H-NMR-Messungen bei den Hexa- und Tetradehydro-[12]annulenen **1**⁴⁾ und **2**⁵⁾, die die niedrigsten Vertreter ungeladener [4n]Annulene mit ebenem oder nahezu ebenem cyclischen Konjugationssystem sind. Die starke Tieffeld-Verschiebung der Absorption des inneren Protons von **2** wurde als erster besonders überzeugender Beweis für die „Induktion eines paramagnetischen Ringstroms“ bei [4n]Annulenen angesehen^{6–8)}.

¹⁾ XXIII. Mitteil.: *H. A. Staab, U. E. Meissner und B. Meissner*, Chem. Ber. **109**, 3875 (1976).

²⁾ *J. F. M. Oth, J.-M. Gillet und G. Schröder*, Tetrahedron Lett. **1970**, 67.

³⁾ Zur Bezeichnung „paratrop“ bzw. „diatrop“ s. *F. Sondheimer*, Acc. Chem. Res. **5**, 81 (1972).

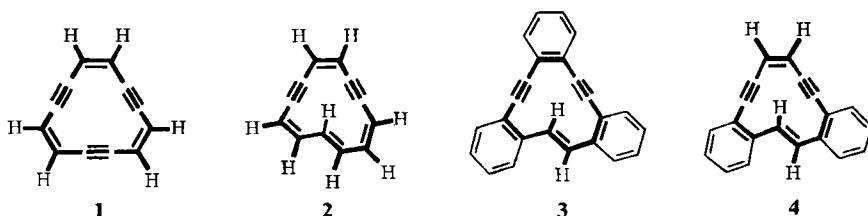
⁴⁾ *K. G. Untch und D. C. Wysocki*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2608 (1966); *F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garratt und I. C. Calder*, ebenda **88**, 2610 (1966).

⁵⁾ *R. Wolovsky und F. Sondheimer*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5720 (1965).

⁶⁾ *J. A. Pople und K. G. Untch*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4811 (1966).

⁷⁾ *K. G. Untch und D. C. Wysocki*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6386 (1967).

⁸⁾ *P. J. Garratt, N. E. Rowland und F. Sondheimer*, Tetrahedron **27**, 3157 (1971).



Im Rahmen der Untersuchung benzo-anellierter [4n]- und [4n + 2]Annulene haben wir Benzo-Homologe von **1**⁹⁾ und **2**¹⁰⁾, darunter die Verbindungen **3** und **4**, dargestellt¹¹⁾. Auch für **3** und **4** wurde für das innere Proton eine Tieffeld-Verschiebung beobachtet, die zwar kleiner als bei **2**, in ihrer Größe (3.0 bzw. 3.4 ppm¹⁰⁾) aber doch überraschend war, zumal wir nach vorliegenden experimentellen Ergebnissen¹²⁾ davon ausgingen, daß der Annulen-Charakter durch mehrfache Benzo-Anellierung unterdrückt würde. Wir haben daher diese Tieffeld-Verschiebung auf den entschirmenden Einfluß der beiden Dreifachbindungen zurückgeführt, der dann aber mehr als doppelt so groß sein mußte, wie bei der Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums von **2** angenommen wurde (1.48 ppm)^{6, 13)}. Wegen der ganz ähnlichen geometrischen Verhältnisse müßte die für **2** beobachtete Tieffeld-Verschiebung der Absorption des inneren Protons um einen Betrag in der für **3** und **4** gefundenen Größenordnung korrigiert werden, um den auf die Paratropie des [12]-Annulen-Systems entfallenden Anteil zu erhalten. Dagegen hat Skrabal¹⁴⁾ unsere Befunde bei **3** und **4** auf einen trotz Benzo-Anellierung paratropen Charakter des [12]Annulen-Systems zurückgeführt. Für diese Annahme spricht, daß neuerdings bei benzo-anellierte[n] [14]- und [18]Annulenen festgestellt wurde, daß der Annulen-Charakter durch die Anellierung mit benzoiden Untereinheiten zwar abgeschwächt, aber an der Diatropie des makrocyclischen Systems durchaus noch nachzuweisen ist¹⁵⁾.

In dieser und der folgenden¹⁶⁾ Arbeit bemühen wir uns um eine experimentelle Klärung der entstandenen Kontroverse. Ziel war erstens die Synthese von Verbindungen, bei denen die cyclische Konjugation bei sonst weitgehender Erhaltung der geometrischen Verhältnisse von **3** und **4** unterbrochen ist, so daß die Protonenresonanz des inneren Protons im Zwölfring und der peripheren Wasserstoffatome allein unter dem Einfluß lokaler Anisotropieeffekte und eindeutig frei von der Paratropie des makrocyclischen Systems beobachtet werden kann. Zweitens interessierten Verbindungen, bei denen die als „Sonde“ benutzte *trans*-Doppelbindung, deren Einstellung zur Zwölfring-Ebene bei **2**, **3** und **4** nicht genau bekannt ist (s. unten), fixiert sein würde.

⁹⁾ H. A. Staab und F. Graf, Tetrahedron Lett. **1966**, 751; Chem. Ber. **103**, 1107 (1970).

¹⁰⁾ H. A. Staab und R. Bader, Chem. Ber. **103**, 1157 (1970).

¹¹⁾ Über weitere Benzo[12]annulene s. a. H. A. Staab, F. Graf und B. Junge, Tetrahedron Lett. **1966**, 743; H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1159 (1971); über Benzo[12]annulen-Radikalionen s. H. Brunner, K. H. Haussler, M. Rawitscher und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1966**, 2775.

¹²⁾ Vgl. z. B. H. A. Staab, H. Bräuning und K. Schneider, Chem. Ber. **101**, 879 (1968); K. Endo, Y. Sakata und S. Misumi, Tetrahedron Lett. **1970**, 2557; auch die spektroskopischen Eigenschaften⁹⁾ und die Bindungslängen des Tribenzo-Homologen von **1**, eines zu **3** „iso- π -elektronischen“ Systems, sprachen gegen einen Annulen-Charakter: H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1119 (1970).

¹³⁾ Zur Richtung des Dreifachbindungseffektes vgl. die widersprüchlichen Angaben in Lit.^{6, 7)}.

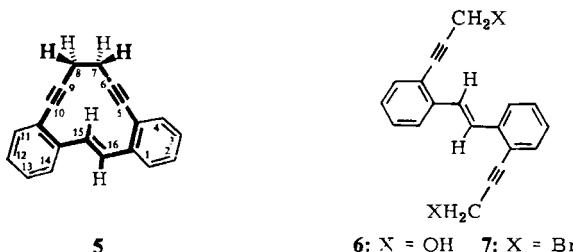
¹⁴⁾ P. Skrabal, MTP (Med. Tech. Publ. Co.) Int. Rev. Sci.: Org. Chem., Ser. One, Vol. 3, S. 245f., Ed.: H. Zollinger, Butterworths, London 1973.

¹⁵⁾ S. z. B. Benzo[14]annulen [H. A. Staab, U. E. Meissner und A. Gensler, Angew. Chem. **88**, 374 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 365 (1976)] und Phenanthro[18]annulen¹⁾.

¹⁶⁾ H. A. Staab und H. J. Shin, Chem. Ber. **110**, 631 (1977), nachstehend.

Synthese von 7,8-Dihydro-5,6,9,10-tetrahydrodibenzobenzo[*a,e*]cyclododecen (5**) und 15,16-Dihydro-5,6,9,10-tetrahydrodibenzobenzo[*a,e*]cyclododecen (**18**)**

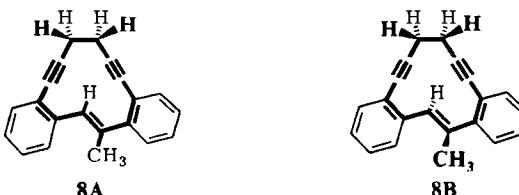
Die Darstellung von **5** ging von 2,2'-Diethinyl-*trans*-stilben¹⁰⁾ aus, das bei -30°C mit n-Butyllithium in das Diacetylid übergeführt wurde; Reaktion mit Paraformaldehyd in Tetrahydrofuran ergab 2,2'-Bis(3-hydroxy-1-propinyl)-*trans*-stilben (**6**). Aus diesem entstand mit Phosphortribromid/Pyridin in Ether 2,2'-Bis(3-brom-1-propinyl)-*trans*-stilben (**7**). Die Cyclisierung mit Magnesium in Tetrahydrofuran führte in 30proz. Ausbeute zu **5**. Alle analytischen und spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) bestätigen für **5–7** die angegebenen Konstitutionen.



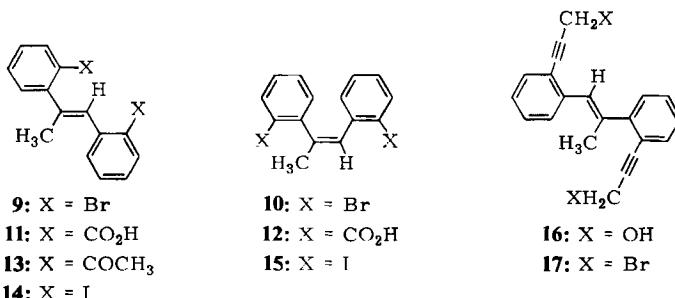
Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** (CCl₄) erscheint die Absorption der beiden Doppelbindungs-Protonen als scharfes Singulett bei δ = 7.82 ppm und damit bei niedrigerer Feldstärke als das Multiplett der aromatischen Protonen (8H, 6.9 – 7.5 ppm); auch die vier Methylen-Protonen ergeben ein Singulett (2.76 ppm). Aus der scheinbaren Äquivalenz der Doppelbindungs-Protonen, die auch bei **2**^{5,6)}, **3**¹⁰⁾ und **4**¹⁰⁾ beobachtet wurde, kann jedoch nicht auf eine Konformation mit senkrechter Einstellung der Doppelbindungs-Ebene zum Zwölfring geschlossen werden. In ihr läge zwar eine echte Äquivalenz der beiden Protonen vor; wie für **2**, **3** und **4** diskutiert wurde, könnte aber eine solche Konformation die Tieffeld-Verschiebung dieser Absorption nicht erklären, da sowohl die Paratropie aufgehoben als auch der Anisotropie-Einfluß der Dreifachbindungen wegen des großen Abstandes nahezu unwirksam sein müßte. Letzteres gilt ebenso für **5**, wie auch der Vergleich mit **8** zeigt, bei dem die Doppelbindung aus sterischen Gründen keine ebene Einstellung zum Zwölfring hat, sondern gegen ihn verdrillt ist. Auch **5** muß also eine ebene oder nahezu ebene Struktur mit einem inneren und einem äußeren Doppelbindungs-Proton haben, die durch Drehung der Doppelbindung durch die Zwölfring-Ebene hindurch ihren Platz tauschen. Das beobachtete Singulett für die Doppelbindungs-Protonen entspricht daher einem Mittelwert aus der chemischen Verschiebung des inneren und des äußeren Protons. Nimmt man für das äußere Proton von **5** den δ -Wert des *trans*-Stilbens (7.1 ppm) an, so erhält man für das innere Proton näherungsweise δ = 8.5 ppm. Tieftemperatur-¹H-NMR-Messungen bis -115°C (in Aceton/Ether) ergaben keine Aufspaltung des Signals. Der Bewegungsprozeß, der zum Austausch von inneren und äußeren Protonen führt, hat also eine sehr niedrige Potentialbarriere. Dafür sehen wir den folgenden Grund: Modelle zeigen, daß unter Berücksichtigung der Valenzwinkel und der nicht-bindenden Wechselwirkungen die senkrechte Orientierung im Gegensatz zur koplanaren Anordnung der Doppelbindung spannungsfrei ist; dem wirkt jedoch die π -Wechselwirkung der *trans*-Stilben-Einheit entgegen, die die koplanare Anordnung begünstigt. Aus diesen entgegengesetzten Effekten resultiert eine flache Potentialkurve für die Rotation der

Doppelbindungs-Ebene, die offenbar bei einem Verdrillungswinkel in der Größenordnung von 0° gegenüber der Zwölfringe-Ebene ein Minimum hat. Letzteres geht auch aus dem UV-Spektrum von **5** hervor, dessen langwellige Bande – abgesehen von einer durch die Ausweitung des Konjugationssystems bedingten bathochromen Verschiebung um 25 nm – dem *trans*-Stilben-Spektrum sehr ähnlich ist, während **8** mit der herausgedrehten Doppelbindung einen völlig abweichenden kürzerwelligen Absorptionsverlauf zeigt (s. unten)¹⁷⁾.

Bei **2** führt der Ersatz eines der beiden Wasserstoffatome der *trans*-Doppelbindung durch ein größeres Atom (Brom) zur Festlegung des anderen Wasserstoffatoms im Innern des Zwölfrings⁷⁾. Bei **5** hat eine entsprechende Substitution wegen der Wechselwirkung mit den 2,2'-Wasserstoffatomen der Benzolringe den Effekt, daß die Doppelbindung aus der Zwölfringe-Ebene herausgedreht wird, wie das Beispiel von **8** zeigt.



8 sollte zunächst entsprechend der Reaktionsfolge **6** → **7** → **5** synthetisiert werden. Für das dazu benötigte 2,2'-Diethinyl- α -methyl-*trans*-stilben mußte eine Reihe bisher unbekannter Vorstufen dargestellt werden: 2-Brombenzylmagnesiumbromid ergab mit 2-Bromacetophenon 1,2-Bis-(2-bromphenyl)-2-propanol. Die Dehydrierung mit Acetanhydrid/Acetylchlorid führte zu einem Gemisch von 57% 2,3-Bis(2-bromphenyl)-1-propen, 34% 2,2'-Dibrom- α -methyl-*trans*-stilben (**9**) und 9% 2,2'-Dibrom- α -methyl-*cis*-stilben (**10**). Dieses Gemisch war weder durch Destillation noch durch Chromatographie aufzutrennen. Isomerisierung mit *p*-Toluolsulfinsäure in Benzol ergab aber eine Anreicherung des gewünschten **9** auf 75% neben 25% **10**. Auch durch Wittig-Reaktion von (2-Brombenzyl)triphenylphosphonium-bromid mit 2-Bromacetophenon wurde ein **9/10**-Gemisch (53:47, nach $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Drehbandkolonnen-Destillation ergab reines **10**; die Zuordnung, die mit spektroskopischen Methoden nicht einfach zu klären ist, erfolgte durch Überführung in α -Methyl-*cis*-stilben durch Halogen-Metall-Austausch (*n*-Butyllithium/*n*-Hexan) und Hydrolyse (das **9/10**-Gemisch ergab unter den gleichen Bedingungen ein entsprechendes Gemisch von *cis*- und *trans*- α -Methyl-stilben).



Wegen der schwierigen Isomerentrennung wurde das **9/10**-Gemisch zur Dicarbonsäure-Stufe (*n*-Butyllithium/ CO_2) umgesetzt, auf der durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig die

¹⁷⁾ Ausführliche Diskussion s. P. Günther, Dissertation, Univ. Heidelberg 1974.

Auftrennung in α -Methyl-*trans*- (11) und α -Methyl-*cis*-2,2'-stilbendicarbonsäure (12) gelang; die Zuordnung erfolgte durch entsprechende Überführung 10 → 12 sowie 14 → 11. 11 setzte man mit Methylolithium zu 2,2'-Diacetyl- α -methyl-*trans*-stilben um. Der Versuch der Umsetzung von 13 zu 2,2'-Diethinyl- α -methyl-*trans*-stilben analog Lit.¹⁰⁾ hatte jedoch keinen Erfolg. Da die gewünschte Verbindung nicht einmal massenspektrometrisch unter den überwiegend polymeren Reaktionsprodukten nachgewiesen werden konnte, wurde dieser Syntheseweg für 8 aufgegeben.

Ein zweiter Syntheseweg zu 8 geht davon aus, daß sich das Kupfer-acetylid des durch den Tetrahydropyran-Rest geschützten Propargylalkohols mit Iodbenzol in Pyridin zu 3-Phenyl-2-propin-1-ol umsetzen läßt¹⁸⁾. Diese Reaktion war auf 2,2'-Diiod- α -methyl-*trans*-stilben (14) zu übertragen, das durch Wittig-Reaktion dargestellt wurde: (2-Iodbenzyl)triphenylphosphonium-bromid und 2-Iodacetophenon wurden mit Natriumethanolat/Ethanol umgesetzt; das Reaktionsprodukt (Ausb. 80%) bestand nach dem ¹H-NMR-Spektrum aus 62% 14 und 38% *cis*-Isomerem 15, die durch fraktionierte Kristallisation rein isoliert werden konnten. Die Zuordnung basiert auf der Überführung in die entsprechenden α -Methyl-stilbene durch Halogen-Metall-Austausch und Hydrolyse sowie auf dem Kern-Overhauser-Effekt ($\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}=$) bei 15. Entgegen sonstigen Beobachtungen¹⁹⁾ führte die Horner-Variante der Wittig-Reaktion, ausgehend von 2-Iodbenzylphosphonsäure-diethylester bei niedrigerer Gesamtausbeute zu einem ungünstigeren *cis-trans*-Verhältnis ($\approx 3:1$).

Die Umsetzung von 14 mit Kupfer(I)-3-(tetrahydro-2-pyranyloxy)-1-propinid in Pyridin ergab nach Abspaltung der Schutzgruppe das erwartete α -Methyl-Analogon zu 6, das 2,2'-Bis(3-hydroxy-1-propinyl)- α -methyl-*trans*-stilben (16). Die Überführung in das Dibromid 17 und dessen Cyclisierung zu 7,8-Dihydro-5,6,9,10-tetrahydro-16-methyl-dibenzo[*a,e*]cyclododecen (8) geschahen analog den oben beschriebenen Synthesen von 7 und 5. Die Konstitution des Endproduktes und aller neuen Zwischenstufen geht eindeutig aus allen analytischen und spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) hervor.

Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) werden für 8 die Absorption der CH₂CH₂-Brücke als 4 H-Singulett bei $\delta = 2.68$ und das Methyl-Signal als Dublett ($J = 1.4$ Hz) bei 2.12 ppm gefunden. Das Doppelbindungs-Proton absorbiert als Quartett bei 7.1 ppm auf der Hochfeldseite des Multiplets der aromatischen Protonen (bis $\delta = 7.6$ ppm). Dies schließt die koplanare Struktur 8A mit dem Doppelbindungs-Proton im Innern des Zwölfrings aus und spricht für die verdrillte Konformation 8B. Zugleich stützt der Vergleich mit 5 die Ansicht, daß dort ein wenigstens angenähert ebenes Molekül vorliegen muß. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auf Grund eines Vergleichs der UV-Spektren: Während bei 5 die langwellige Absorption des *trans*-Stilbens ähnelt und gegenüber dieser noch um etwa 25 nm bathochrom verschoben ist ($\lambda_{\max} 317$ nm, $\epsilon 16.000$), findet man bei 8 als längstwellige Absorption nur eine Schulter bei 288 nm ($\epsilon 6.100$), was ein analoges chromophores System in 5 und 8 ausschließt¹⁷⁾.

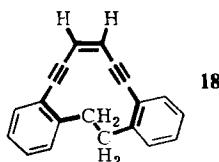
Im Zusammenhang mit der kontroversen Diskussion^{10, 14)} über die Paratropie des [12]Annulen-Systems im Dibenzo[12]annulen 4 war die Frage einer Hochfeld-Signalverschiebung der äußeren Protonen der *cis*-Doppelbindung in 4 zu klären. Da der Effekt eines paramagnetischen Ringstroms auf peripherie Protonen kleiner ist als auf Protonen im

¹⁸⁾ R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones und J. A. Taylor, J. Chem. Soc. C 1969, 2173.

¹⁹⁾ L. Horner, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 1 (1966/67); dort weitere Literaturangaben.

Innern des Rings, war hier eine nicht cyclisch-konjugierte Vergleichsverbindung mit möglichst unveränderter Geometrie besonders wichtig. Eine solche Verbindung ist mit der noch zu erwähnenden Einschränkung die Verbindung **18**, die durch Kupplung des doppelten Kupfer-acetylids von 2,2'-Diethinylbibenzyl¹⁰⁾ mit *cis*-1,2-Diodethylen in Pyridin erhalten wurde.

Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) von **18** absorbieren die Protonen der CH_2CH_2 -Gruppierung als Singulett bei $\delta = 2.87$, die beiden Doppelbindungs-Protonen ebenfalls als Singulett bei 6.27 und die 8 aromatischen Protonen als Multiplett bei 7.07 – 7.70 ppm. Der gleiche δ -Wert der CH_2 -Protonen wie beim Bibenzyl ($\delta = 2.87$ ppm, CCl_4) zeigt, daß das Kohlenstoff-Skelett von **18** nicht koplanar sein kann; denn dies würde bedeuten, daß eine der beiden CH_2 -Gruppen in ähnlicher Weise unter den Anisotropie-Einfluß der Dreifachbindungen geriete wie das eine Doppelbindungs-Proton von **5**. Mit dem ¹H-NMR-Spektrum stimmt vielmehr eine Struktur überein, bei der die $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{Ar}}$ -Gruppierung in spannungsfreier, gestaffelter Anordnung mit der von den Kohlenstoff-Bindungen gebildeten Ebene angenähert senkrecht zu den Benzolringen eingestellt ist. Gegen die Ebene der Endiin-Gruppierung sind die Benzolringe dann anders als in **4** um etwa 20° verdrillt, was jedoch den Anisotropie-Einfluß der Benzolringe auf die beiden Protonen der *cis*-Doppelbindung wegen der großen Entfernung kaum beeinflussen kann. Die scheinbare Äquivalenz der beiden Paare von nach innen und nach außen weisenden Protonen der Methylen-Gruppen erfordert auch hier eine Rotation der $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{Ar}}$ -Ebene durch den Zwölfring hindurch, die formal einen Positionsaustausch der Protonen ergibt. Dies war schon bei der entsprechenden Tribenzo-Verbindung auf Grund der ¹H-NMR-Spektren angenommen worden¹⁰⁾.



Vergleichende Diskussion der ¹H-NMR-Spektren

Für die cyclisch konjugierten Di- und Tribenzo[12]annulene **3** und **4** beträgt die Tieffeld-Verschiebung des Signals des inneren Protons der *trans*-Doppelbindung, wenn man für das äußere Proton den δ -Wert des *trans*-Stilbens zugrundelegt, 3.0 bzw. 3.4 ppm¹⁰⁾. Für die Verbindung **5**, bei der wegen der Unterbrechung der cyclischen Konjugation eine Paratropie des Zwölfring-Systems ausgeschlossen ist, beträgt die entsprechende Tieffeld-Verschiebung nur 1.44 ppm. Diese muß lokalen Anisotropie-Einflüssen, besonders der Dreifachbindungen, zugeschrieben werden. Vorausgesetzt, daß die geometrischen Verhältnisse – vor allem der Grad der Koplanarität der Doppelbindung – in **3**, **4** und **5** einander gleich sind, ist dies auch der Anteil, der bei **3** und **4** auf diesen Dreifachbindungs-Einfluß entfällt. Er entspricht sehr genau dem Wert (1.48 ppm), den *Pople* und *Unitch*⁶⁾ für den Dreifachbindungs-Effekt in **2** nach der *McConnell*-Gleichung²⁰⁾ berechnet haben (vgl. hierzu jedoch Lit.¹⁶⁾). Von der Tieffeld-Signalverschiebung des inneren Protons in **3** und **4**

²⁰⁾ Vgl. H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 27, 226 (1957).

entfällt dann entgegen der Ansicht von *Staab und Bader*¹⁰⁾ nur weniger als die Hälfte auf diesen Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen. Dieser Befund würde in Übereinstimmung mit *Skrabal*¹⁴⁾ die Annahme erforderlich machen, daß das [12]Annulen-System in 3 und 4 trotz der Benzo-Anellierung paratrop ist, d. h. daß zusätzlich zu den diamagnetischen Ringströmen in den benzoiden Untereinheiten im makrocyclischen System ein paramagnetischer Ringstrom induziert wird. Dieser würde bei 4 eine Tieffeld-Verschiebung des Signals des inneren Protons um ca. 2 ppm bewirken und damit die Größenordnung von 20% der Paratropie des monocyclischen [12]Annulens 2 erreichen.

Zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen kommt man auch durch eine vergleichende Be- trachtung der chemischen Verschiebung für die peripheren *cis*-Doppelbindungs-Protonen. Die Absorption dieser Protonen im monocyclischen [12]Annulen 1 ist gegenüber *cis*-3-Hexen-1,5-diin ($\delta = 5.89$ ppm) um 1.45 ppm nach höherer Feldstärke verschoben. Daß dagegen die Absorptionen der *cis*-Protonen von 4 ($\delta = 5.66$ ppm) und dem Dibenzo-Homologen von 1 ($\delta = 5.60$ ppm) gegenüber dieser Bezugssubstanz nur wenig verschoben sind, hat uns früher in der Annahme bestärkt, daß bei den benzo-anellierten [12]Annulenen der Annulen-Charakter aufgehoben sei¹⁰⁾. In 18 haben wir jetzt jedoch eine geignetere Bezugssubstanz, die sich von 4 nur durch Ersatz der *trans*-Doppelbindung durch eine die Konjugation unterbrechende CH_2CH_2 -Gruppierung unterscheidet. Die *cis*-Protonen von 18 absorbieren bei $\delta = 6.27$ ppm (die Verschiebung gegenüber *cis*-3-Hexen-1,5-diin lässt sich wenigstens teilweise als Folge des entschirmenden Einflusses der beiden Benzolringe erklären). Unter Bezug auf 18 zeigen nun die *cis*-Protonen von 4 und des Dibenzo-Homologen von 1 Hochfeld-Verschiebungen von 0.61 bzw. 0.67 ppm; das ist über 40% der para- tropen Verschiebung des monocyclischen [12]Annulens 1.

Nach diesem Ergebnis kann man für 3 und 4 bei der Berechnung des δ -Wertes des inneren Protons der *trans*-Doppelbindung aus dem beobachteten Mittelwert (s. oben) nicht mehr von dem δ -Wert des *trans*-Stilbens für das äußere Proton ausgehen. Nimmt man aber an, daß das äußere Proton ebenso wie die Protonen der *cis*-Doppelbindung in 4 um etwa 0.6 ppm hochfeld-verschoben ist, so ergibt sich für das innere Proton bei 3 etwa $\delta = 10.7$ und bei 4 etwa $\delta = 11.1$ ppm. Die Tieffeld-Verschiebung gegenüber einem atropen System (*trans*-Stilben) erhöht sich dadurch auf etwa 3.6 bzw. 4.0 ppm, und der auf die Paratropie entfallende Anteil daran unter den genannten Voraussetzungen auf etwa 2.1 ppm bei 3 und 2.5 ppm bei 4.

Unter Berücksichtigung der neuen Daten, die mit Hilfe der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen gewonnen wurden, läßt sich die frühere Annahme¹⁰⁾, in 3 und 4 liege keine annulenoide Paratropic (Antiaromatizität) vor, nicht aufrechterhalten. Eine weitergehende quantitative Abschätzung der Paratropie in 3 und 4 erscheint jedoch nicht sinnvoll, weil die exakte Vergleichbarkeit der geometrischen Verhältnisse bei den betrachteten Verbindungen nicht gegeben ist. Dies gilt besonders für die Einstellung der *trans*-Doppelbindungsebene zur Zwölfringebeine bei 2–5: aus der sehr schnellen Rotation der Doppelbindung hatten wir auf einen flachen Potentialverlauf bei dieser Bewegung geschlossen; das bedeutet aber auch, daß schon geringe Strukturveränderungen (wie z. B. die Änderung der Bindungslänge beim Übergang von einer Doppel- zur Einfachbindung im Zwölfring) zu unterschiedlichen Verdrillungswinkel führen können, wenn auch der Vergleich mit 8 zeigt, daß für 2–5 die Abweichung von der koplanaren Anordnung nicht groß sein kann. Abweichungen von der koplanaren Einstellung beeinflussen aber nicht

nur die makrocyclische Konjugation, sondern besonders stark die Abstände r des inneren Doppelbindungs-Protonen von den Dreifachbindungen und damit den von r^{-3} abhängigen Anisotropie-Effekt der Dreifachbindungen. Ferner bringt bei den Vergleichsverbindungen **5** und **18** die CH_2CH_2 -Gruppierung wegen ihrer zusätzlichen Drehbarkeit eine Flexibilität des Ringsystems mit sich, die bei den Doppelbindungs-Analoga nicht vorhanden ist. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß bei den cyclisch konjugierten Verbindungen **2**, **3** und **4** eine angenehert koplanare Anordnung nur entgegen der Ringspannung eingenommen werden kann und daher eine Deformation von Valenzwinkeln erfordert, zu der sicher auch eine Abweichung von der linearen Anordnung der Dreifachbindungen beiträgt. Alle diese unterschiedlichen geometrischen Faktoren können die Anisotropie-Einflüsse auf benachbarte Protonen ändern und damit in deren δ -Werte eingehen, auf deren Diskussion sich jede quantitative Abschätzung der Paratropie stützen müßte. Ein experimenteller Beitrag zu diesem Problem war durch die Synthese von 4-Analoga mit starrerer und besser definierter Geometrie zu erwarten, über die in der folgenden Arbeit berichtet wird¹⁶⁾.

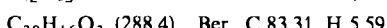
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Atlas CH 4 und DuPont CEC 21-110B (hochauflöste Spektren). — ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$: Varian A 60 und Bruker HX 90. — IR-Spektren: Perkin Elmer Modell 21. — UV-Spektren: Beckman DK 2. — Schmelzpunkte sind unkorrigiert (Apparat nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi, Flawil). — Säulenchromatographien: Kieselgel (0.05–0.2), DC: Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl.

2,2'-Bis(3-hydroxy-1-propinyl)-trans-stilben (6): 12.5 g (66 mmol) 2,2'-Diethinyl-*trans*-stilben¹⁰⁾ in 1000 ml Tetrahydrofuran wurden bei -30°C mit 83 ml 1.5 N n-Butyllithium in n-Hexan (124 mmol) metalliert und nach 30 min mit 9.0 g (324 mmol) über P_4O_{10} getrocknetem Paraformaldehyd versetzt. Nach 40 h bei 20°C gab man 150 ml Wasser hinzu und arbeitete die organische Phase in üblicher Weise auf: nach Kristallisation aus Benzol 11.5 g (60%), Schmp. 122–124°C; nach weiterer Umkristallisation aus Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 124°C.

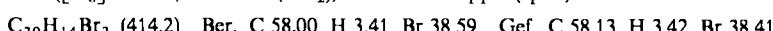
IR (KBr): 3250 (OH), 2245 ($\text{C} \equiv \text{C}$), 1271 und 960 (*trans*-CH=CH), 1650, 1565, 1481 und 1445 (aromat. Ring), 742 und 750 cm^{-1} (*o*-disubst. Benzol). — $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]Aceton): $\delta = 4.51$ (br. s, 6 H, CH_2 und OH, durch H/D-Austausch bestätigt), 7.0–7.9 ppm (m, 10 H, aromat. und olefin. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₆]DMSO, TMS als int. Standard): $\delta = 49.6$ (CH_2), 81.7 und 95.1 ppm (sp-C).



Gef. C 83.06 H 5.74 Mol.-Masse 288 (MS)

2,2'-Bis(3-brom-1-propinyl)-trans-stilben (7): 4.32 g (15 mmol) **6** in 200 ml Ether wurden mit 0.58 ml (7.2 mmol) Pyridin und anschließend bei 0°C innerhalb 1 h mit 1.05 ml (3.00 g, 10.8 mmol) Phosphortribromid in 25 ml Ether versetzt. Man rührte noch 20 min bei 0°C , 2 h bei 20°C und 2 h bei 45°C . Nach Zusatz von 800 ml Ether und Extraktion mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung wurden aus der Ether-Lösung 4.15 g rohes **7**, Schmp. 139°C, erhalten; nach Säulenchromatographie aus Chloroform 3.35 g (54%), Schmp. 149–150°C; kristallisiert aus Ether Schmp. 154°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.23$ (s, 4 H, CH_2), 7.1–7.9 ppm (m, 10 H, aromat. und olefin. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₆]DMSO): $\delta = 16.7$ (CH_2), 84.2 und 90.8 ppm (sp-C).



7,8-Dihydro-5,6,9,10-tetradehydrodibenzo[a,e]cyclododecen (5): 292 mg (12 mmol) Magnesium und 100 mg Quecksilber(II)-chlorid wurden mit 10 ml Tetrahydrofuran überschichtet und 45 min gerührt. Dann tropfte man 4.56 g (11 mmol) 7 in 100 ml Tetrahydrofuran zu, rührte 15 h bei 20°C und 2 h unter Rückfluß. Nach Zusatz von 1000 ml Ether wurde wie üblich aufgearbeitet: nach Säulenchromatographie (Ligroin/Benzol 15 : 1) 842 mg (30%), Schmp. 75–77°C, aus Pentan Schmp. 78°C.

IR (KBr): 2230 (schwach, C≡C), 970 (*trans*-CH=CH), 750 cm⁻¹ (*o*-disubst. Benzol).

C₂₀H₁₄ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55

Gef. C 94.41 H 5.65 M⁺ gef. 254.1085, ber. 254.1095

1,2-Bis(2-bromphenyl)-2-propanol: Zu der aus 1.03 g (42.5 mmol) Magnesium und 11.34 g (45.5 mmol) 2-Brombenzylbromid²¹⁾ in 40 ml Ether hergestellten Grignard-Verbindung tropfte man 9.26 g (46.5 mmol) 2-Bromacetophenon²²⁾ in 20 ml Ether. Nach 2 h bei 40°C erhielt man nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie aus Chloroform und Destillation bei 168°C/2.5 · 10⁻³ Torr 11.4 g (72%).

C₁₅H₁₄Br₂O (370.1) Ber. C 48.68 H 3.81 Br 43.18 Gef. C 48.84 H 3.79 Br 43.01

Dehydratisierung von 1,2-Bis(2-bromphenyl)-2-propanol: 4.55 g (12.3 mmol) des Propanols wurden in 10 g Acetanhydrid und 5 g Acetylchlorid 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen i. Vak. und Säulenchromatographie aus Benzol: 4.30 g (99%) eines Gemisches, das nach ¹H-NMR zu 57% aus 2,3-Bis(2-bromphenyl)-1-propen, 34% 2,2'-Dibrom- α -methyl-*trans*-stilben (9) und 9% 2,2'-Dibrom- α -methyl-*cis*-stilben (10) bestand und weder durch Säulenchromatographie noch durch Destillation (Sdp. 132–134°C/10⁻² Torr) aufzutrennen war.

Zur Isomerisierung wurde mit wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol auf 70°C erhitzt: nach 5 d bestand das Reaktionsprodukt aus 13% 2,3-Bis(2-bromphenyl)-1-propen, 67% 9 und 19% 10; nach 25 d war das Produktverhältnis etwa 0:75:25 (laut ¹H-NMR).

(2-Brombenzyl)triphenylphosphonium-bromid: Zu 10.0 g (40 mmol) 2-Brombenzylbromid²¹⁾ in 60 ml Benzol tropfte man 23.6 g (90 mmol) Triphenylphosphin in 90 ml Benzol. Nach 8 h Sieden unter Rückfluß wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert: 18.7 g (91%), Schmp. 193–195°C.

[C₂₅H₂₁BrP]Br (512.3) Ber. C 58.62 H 4.13 Br 31.20 P 6.05

Gef. C 58.44 H 4.20 Br 31.37 P 5.96

*2,2'-Dibrom- α -methyl-*trans*- und -*cis*-stilben (9, 10):* 18.0 g (35 mmol) des vorstehend beschriebenen Phosphonium-Salzes wurden zu einer Lösung von 4.1 g Kalium-*tert*-butylat in 170 ml *tert*-Butylalkohol gegeben und bei 60°C mit 7.0 g (32 mmol) 2-Bromacetophenon²²⁾ versetzt. Nach 4 h Rühren bei 60°C wurden weitere 5.0 g Kalium-*tert*-butylat zugesetzt. Anschließend rührte man 1 d bei Siedetemperatur. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert; nach Zugabe von 300 ml Wasser arbeitete man in üblicher Weise auf: nach Säulenchromatographie aus Benzol/Ligroin (1:1) 8.5 g (75%) 9/10-Mischung (53:47 nach ¹H-NMR).

C₁₅H₁₂Br₂ (352.1) Ber. C 51.17 H 3.44 Br 45.39 Gef. C 51.26 H 3.41 Br 45.29

Durch Drehbandkolonnen-Destillation wurde 10 (Sdp. 97–101°C/10⁻² Torr) abgetrennt und aus Pentan kristallisiert: Schmp. 47.5–48°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.21 (d, J = 1.6 Hz, 3H, CH₃), 6.62 (q, J = 1.6 Hz, 1H, =CH–), 6.7–7.65 ppm (m, 8H, aromat. H).

C₁₅H₁₂Br₂ (352.1) Ber. C 51.17 H 3.44 Br 45.39 Gef. C 51.25 H 3.36 Br 45.45

*Überführung von 10 in α -Methyl-*cis*-stilben:* 3.57 mg (1.02 mmol) 10 in 30 ml Ether versetzte man bei 0°C mit 3.5 ml 1.7 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (5.95 mmol) und gab nach 30 min

²¹⁾ R. L. Letsinger und I. H. Skoog, J. Am. Chem. Soc. 77, 5176 (1955).

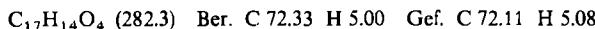
²²⁾ W. Borsche und W. Scriba, Liebigs Ann. Chem. 541, 283 (1939).

Röhren bei 20°C Wasser hinzut. Aufarbeitung gab in 95% α -Methyl-*cis*-stilben, Schmp. 47°C (Lit.²³⁾ 47–48°C).

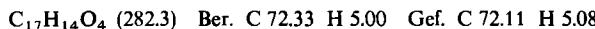
Ebenso wurde aus dem 9/10-Gemisch das entsprechende Gemisch von *cis*- und *trans*- α -Methyl-stilben erhalten, identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ ²³⁾.

α -Methyl-*trans*- und -*cis*-2,2'-stilbendicarbonsäure (11, 12): 3.52 g (10 mmol) des 9/10-Gemisches wurden in 50 ml Ether bei 0°C mit 20 ml 1.5 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (30 mmol) versetzt und nach 30 min Röhren auf –78°C abgekühlt. Nach Zusatz von überschüss. festem Kohlendioxid wurde 1 h bei –78°C gehalten und dann auf Raumtemp. erwärmt. Übliche Aufarbeitung ergab 2.29 g (81%) des 11/12-Gemisches. Fraktionierte Kristallisation aus Eisessig lieferte die reinen Isomeren 11 und 12, identifiziert durch entsprechende Darstellung von 11 aus 14 (s. unten) sowie 12 aus 10.

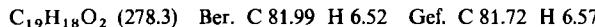
α -Methyl-*trans*-2,2'-stilbendicarbonsäure (11): Schmp. 214–224°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , Natriumcarbonat): δ = 2.08 (d, J = 1.35 Hz, 3 H, CH_3), 6.69 (q, $J \approx 1.4$ Hz, 1 H, =CH–), 7.2 bis 7.8 ppm (m, 8 H, aromat. H).



α -Methyl-*cis*-2,2'-stilbendicarbonsäure (12): Schmp. 220–229°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , Natriumcarbonat): δ = 2.17 (d, J = 1.45 Hz, 3 H, CH_3), 6.68 (q, $J \approx 1.5$ Hz, 1 H, =CH–), 6.9–7.7 ppm (m, 8 H, aromat. H).

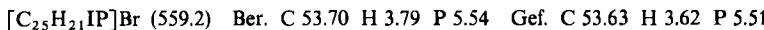


2,2'-Diacetyl- α -methyl-*trans*-stilben (13): 2.82 g (10 mmol) 11 in 100 ml Tetrahydrofuran versetzte man bei Raumtemp. innerhalb 2 h mit 34 ml 1.47 N Methylolithium (50 mmol) in Ether, rührte 2 h bei 20°C und 2 h bei 55°C und arbeitete dann in üblicher Weise auf. Nach Säulenchromatographie aus Chloroform: 2.01 g (72%), Schmp. 84–85°C, aus Tetrachlorkohlenstoff 88.5°C.



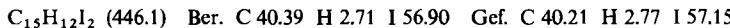
*Versuch der Darstellung von 2,2'-Diethinyl- α -methyl-*trans*-stilben aus 13:* Die Reaktion mit Phosphorpentachlorid in Benzol und die Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat analog Lit.¹⁰⁾ ergab größtenteils etherunlösliche polymere Produkte; in der etherlöslichen Fraktion (284 mg rotbrauner amorpher Festkörper) war massenspektrometrisch der Molekülpeak des gewünschten Produktes (m/e = 242) nicht feststellbar.

(2-Iodbenzyl)triphenylphosphonium-bromid: Darstellung in üblicher Weise aus 124.7 g (0.42 mol) 2-Iodbenzylbromid²⁴⁾ und überschüss. Triphenylphosphin in Benzol; 232 g (99%), Schmp. 265–266°C.



2,2'-Diiod- α -methyl-*trans*- und -*cis*-stilben (14, 15): 80.0 g (143 mmol) (2-Iodbenzyl)triphenylphosphonium-bromid gab man zu einer Lösung von 3.60 g (157 mmol) Natrium in 300 ml Ethanol. Dann wurden 32.5 g (132 mmol) 2-Iodacetophenon²⁵⁾ hinzugegeben und 18 h bei 55°C gerührt. Übliche Aufarbeitung ergab nach Chromatographie aus Benzol/Ligroin (1:1) 51.3 g (81%) eines Gemisches aus 62% 14 und 38% 15 (laut $^1\text{H-NMR}$), das durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin (Sdp. 60–70°C) getrennt werden konnte; die schwererlösliche Fraktion ist 14.

2,2'-Diiod- α -methyl-*trans*-stilben (14): Schmp. 69.5°C; Identifizierung durch Überführung in α -Methyl-*trans*-stilben analog der Umsetzung von 10. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.98 (d, J = 1.4 Hz, 3 H, CH_3), 6.23 (q, $J \approx 1.4$ Hz, 1 H, =CH–), 6.7–8.0 ppm (m, 8 H, aromat. H).



²³⁾ I. Ho und J. G. Smith, *Tetrahedron* **26**, 4277 (1970).

²⁴⁾ W. R. Rapson und R. G. Shuttleworth, *J. Chem. Soc.* **1941**, 489.

²⁵⁾ R. G. R. Bacon und W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1386.

2,2'-Diiod- α -methyl-cis-stilben (15): Schmp. 60.5 °C; Identifizierung durch Überführung in α -Methyl-cis-stilben analog der Umsetzung von 10. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.24$ (d, $J = 1.6$ Hz, 3 H, CH_3), 6.49 (q, $J \approx 1.6$ Hz, 1 H, =CH—), 6.5–7.9 ppm (m, 8 H, aromat. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{I}_2$ (446.1) Ber. C 40.39 H 2.71 I 56.90 Gef. C 40.59 H 2.82 I 56.97

2-Iodbenzylphosphonsäure-diethylester: Zu 7.0 g (42 mmol) Triethylphosphit wurde bei einer Badtemp. von 150 °C eine gesättigte Lösung von 9.9 g (33 mmol) 2-Iodbenzylbromid²⁴⁾ gegeben und 18 h unter Rückfluß gekocht. Durch Destillation wurden aus dem Reaktionsgemisch bei 134–138 °C/2.5 · 10^{–3} Torr 10.2 g (86 %) farbloses Öl isoliert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{IO}_3\text{P}$ (354.1) Ber. C 37.31 H 4.55 I 35.84 P 8.75
Gef. C 37.14 H 4.55 I 35.97 P 8.82

Darstellung von 14/15 nach dem Horner-Versfahren: 5.31 g (15 mmol) des vorstehend beschriebenen Phosphonsäureesters und 3.80 g (15 mmol) 2-Iodacetophenon²⁵⁾ in 30 ml Dimethylformamid versetzte man bei 45 °C mit einer Suspension von 1.2 g Natriummethylat (22 mmol) in 10 ml Methanol. Nach 20 h bei 50 °C und 2 d Rühren bei Raumtemp. wurde mit 15 proz. Essigsäure neutralisiert, auf 500 ml Wasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet: 1.25 g (18 %) eines 14/15-Gemisches, das nach $^1\text{H-NMR}$ die Komponenten im Verhältnis 1:3 enthielt.

2,2'-Bis(3-hydroxy-1-propinyl)- α -methyl-trans-stilben (16): Zu einer Lösung von 22.3 g (50 mmol) 14 in 700 ml Pyridin wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. 74.0 g (367 mmol) Kupfer(I)-3-(tetrahydro-2-pyranloxy)-1-propinid²⁶⁾ eingetragen. Nach 2.5 h Kochen unter Rückfluß wurde nach Abkühlung erneut mit 37.1 g (184 mmol) des Kupfer-acetylids versetzt und weitere 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen im Rotationsverdampfer versetzte man mit 1300 ml Ether, extrahierte die Ether-Lösung mit viel Wasser, trocknete und dampfte das Lösungsmittel ab. Den Rückstand rührte man zur Abspaltung der Schutzgruppe 15 h in einer Mischung aus 300 ml Ethanol und 50 ml halbkonz. Schwefelsäure. Nach Neutralisation mit festem Natriumhydrogencarbonat und Abdampfen des Ethanolos wurde in Ether aufgenommen, mit Wasser extrahiert und getrocknet. Der nach Entfernen des Ethers erhaltene Rückstand ergab durch Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff 8.7 g (57 %) 16 vom Schmp. 106 °C; aus der Mutterlauge wurden nach Säulenchromatographie (Benzol/Aceton, 9:1) weitere 1.65 g (13 %) 16, Schmp. 108 °C, erhalten. Erneutes Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff: Schmp. 110.5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.22$ (d, $J = 1.55$ Hz, 3 H, CH_3), 4.43 (br. s, 6 H, CH_2 und OH, durch H/D-Austausch bestätigt), 6.77 ppm (q, $J = 1.55$ Hz, 1 H, =CH—). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 19.1$ (CH_3), 49.5 (beide CH_2), 82.3, 82.9, 93.1 und 94.3 ppm (vier verschiedene sp-C).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00
Gef. C 83.15 H 6.09 Mol.-Masse 302 (MS)

2,2'-Bis(3-brom-1-propinyl)- α -methyl-trans-stilben (17): Zu 3.024 g (10 mmol) 16 in einer Mischung von 0.34 ml (4.2 mmol) Pyridin mit 70 ml Ether wurden unter Eiskühlung innerhalb 1 h 0.70 ml (7.4 mmol) Phosphortribromid in 15 ml Ether getropft. Nach 15 min bei 0 °C, 3 h bei Raumtemp. und 2.5 h Sieden unter Rückfluß wurde mit 500 ml Ether und 40 ml Tetrahydrofuran versetzt, je zweimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt: 3.20 g (75 %), Schmp. 78 °C, aus Cyclohexan Schmp. 82 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.21$ (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3), 4.15 (s, 4 H, CH_2), 6.72 (q, $J \approx 1.5$ Hz, 1 H, =CH—), 7.1–7.6 ppm (m, 8 H, aromat. H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (428.2) Ber. C 58.91 H 3.77 Br 37.33 Gef. C 59.11 H 3.96 Br 37.09

7,8-Dihydro-5,6,9,10-tetrahydro-16-methyldibenzo[a,e]cyclododecen (8): 206.6 mg (8.5 mmol) Magnesium wurden in 10 ml Tetrahydrofuran mit ca. 100 mg Quecksilber(II)-chlorid 1 h gerührt.

²⁶⁾ R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones und J. A. Taylor, J. Chem. Soc. C 1969, 2173.

Dann tropfte man 3.43 g (8.0 mmol) **17** in 90 ml Tetrahydrofuran ein, erwärmte langsam auf 50°C, hielt 20 h bei dieser Temp. und arbeitete dann in üblicher Weise auf. Nach Säulenchromatographie (Ligroin/Benzol, 15:1): 970 mg (45 %) vom Schmp. 128–129°C, aus Pentan Schmp. 130.5°C.

¹H-NMR: s. allg. Teil. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.2 (CH₃), 19.8 und 20.1 (CH₂CH₂), 82.0, 82.3, 91.7 und 93.6 ppm (4 sp-C).

C₂₁H₁₆ (268.4) Ber. C 93.99 H 6.01

Gef. C 93.72 H 6.18 M⁺ gef. 268.1233, ber. 268.1251

15,16-Dihydro-5,6,9,10-tetradehyrodibenzo[a,e]cyclododecen (18): 3.174 g (13.8 mmol) 2,2'-Diethinylbibenzyl (dargestellt nach Lit.¹⁰⁾) in 30 ml Dimethylsulfoxid wurden mit 5.28 g Kupfer(I)-iodid in 60 ml Dimethylsulfoxid versetzt. Nach 1 h Rühren gab man 1000 ml verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzu und saugte den ausgefallenen Niederschlag ab. Nach Waschen mit Ethanol und Ether sowie Trocknen über P₄O₁₀ und Paraffinschnitzeln gab man dieses Kupfer-acetylid (6 g) mit 3.86 g (13.8 mmol) des eutekt. Gemisches von 80% *cis*- und 20% *trans*-1,2-Diiodethylen²⁷⁾ bei Raumtemp. unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 200 ml Pyridin und erhitzte 12 h zum Sieden. Übliche Aufarbeitung ergab nach Säulenchromatographie aus Ligroin 650 mg rohes **18** (23 %), aus Pentan und Methanol Schmp. 109.5°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): s. allg. Teil.

C₂₀H₁₄ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55

Gef. C 94.46 H 5.57 M⁺ gef. 254.1098, ber. 254.1095

²⁷⁾ S. J. Miller und R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2376 (1951); **74**, 629 (1952).