

Großflächige, starre Makrocyclen aus 1,4-Diphenylbutadiin-Bauteilen

Klaus Kadei und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 7. September 1990

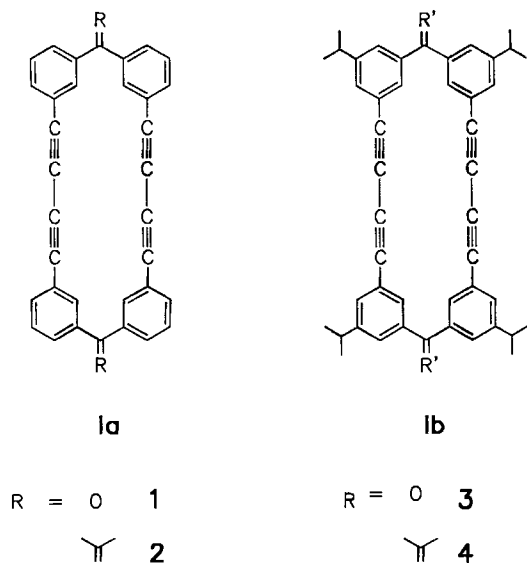
Key Words: Diphenylbutadiynophane / Eglinton reaction / Macrocycles

Flat and Rigid Macrocycles Based on 1,4-Diphenylbutadiyne Units

[1.1](3,3')-1,4-Diphenylbutadiynophanes of type **Ia, b** (e.g. **1–4**) are obtained by coupling the diethynyl derivatives **18–21** by means of CuCl/CuCl_2 . The properties of **1–4** (UV, NMR, charge transfer) are compared to 1,4-diphenylbutadiyne. In contrast to 1,4-diphenylbutadiyne, **1** and **2** (type **Ia**) are high-melting, colorless solids, which are sparingly soluble in com-

mon organic solvents. The better soluble compounds **3** and **4** (type **Ib**) are also prepared. The macrocycles **1–4** consist of two "isolated" 1,4-diphenylbutadiyne units. In contrast to 1,4-diphenylbutadiyne they do not seem to form charge-transfer complexes with tetracyanoethene (TCNE) in CH_2Cl_2 .

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ berichten wir über großflächige Makrocyclen mit zwei parallel zueinander angeordneten *p*-Quaterphenyl-Einheiten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, dieses Konzept auf Verbindungen des Typs **Ia, b** mit [1.1](3,3')-1,4-Diphenylbutadiinophan-Struktur auszuweiten.



1,4-Diphenylbutadiin selbst bildet mit Tetracyanethen (TCNE) in Lösung (CH_2Cl_2) einen Charge-Transfer-Komplex²⁾; es diente für die spektroskopischen Untersuchungen als Referenzverbindung³⁾. Uns interessierte, inwieweit **1–4** diese Eigenschaften widerspiegeln. Außerdem stellte sich die Frage, ob man durch Einbau des in organischen Lösungsmitteln gut löslichen 1,4-Diphenylbutadiins in **Ia** hinreichend lösliche Makrocyclen erhält. Alkylsubstitution an den Phenylringen der Grundplatte (siehe **Ib**) sollte die Löslichkeit deutlich erhöhen.

1. Synthesen

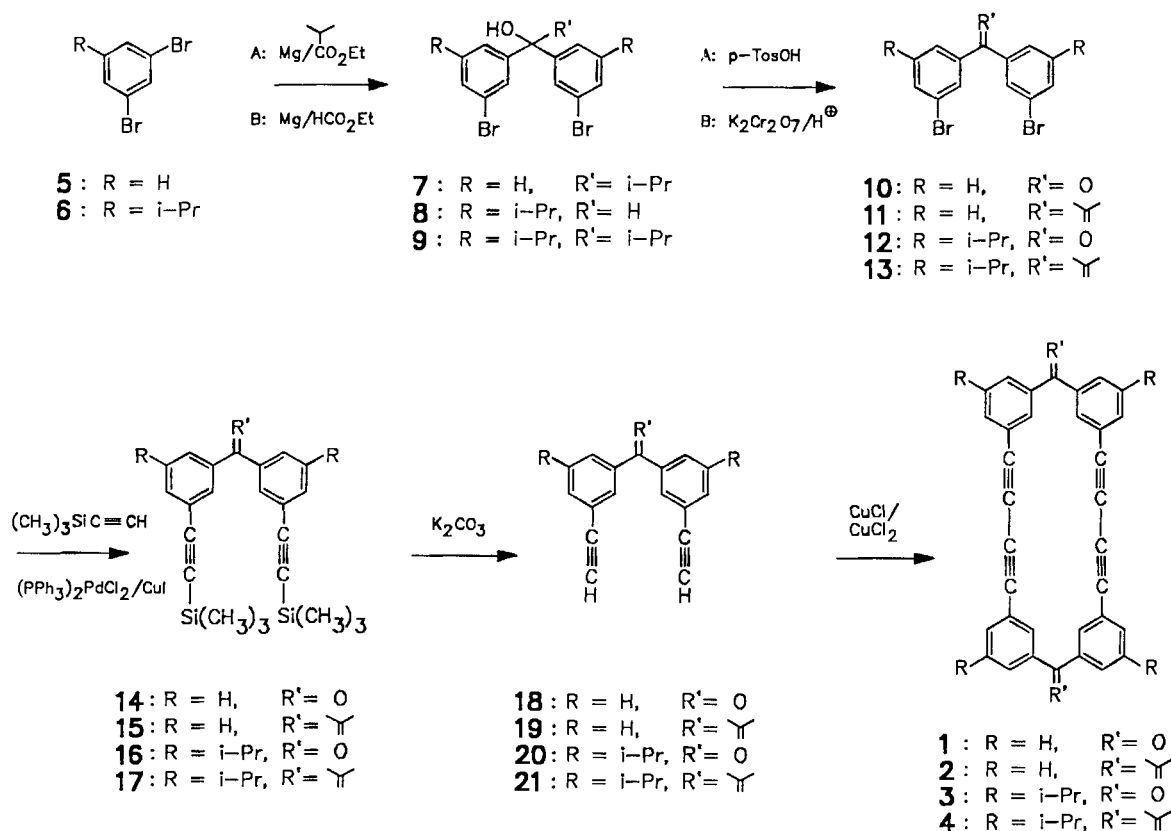
Die Darstellung der Diphenylbutadiinophane **1–4** erfolgte durch Kupplung zweier identischer Alkine mittels Eg-

lington-Reaktion⁴⁾, einer Variante der Glaser-Kupplung⁵⁾. Die dazu erforderlichen Alkinverbindungen sind aus den entsprechenden Bromarylverbindungen **10–13** erhältlich.

10–13 stellten wir wie folgt dar: **10** durch Bromierung von Benzophenon nach Pearson⁶⁾; **11** durch Eliminierung von Wasser (mit *p*-Toluolsulfonsäure) aus dem Carbinol **7**, das man durch Umsetzung der Mono-Grignard-Verbindung von 1,3-Dibrombenzol (**5**) mit Isobuttersäure-ethylester erhält, **12** durch Oxidation des aus der Umsetzung der Mono-Grignard-Verbindung von 3,5-Dibromcumol (**6**) mit Ameisensäure-ethylester erhaltenen Alkohols **8** mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 in DMSO. **13** gewinnt man analog zur Darstellung von **11**, jedoch wird als Edukt **6** eingesetzt. 3,5-Dibromcumol (**6**) wurde nach Benkeser⁷⁾ durch zweifache Bromierung von 2-Aminocumol und anschließendes „Verkochen“ der Aminogruppe dargestellt. Die Halogenverbindungen **10–13** werden dann in Triethylamin gelöst und mit (Trimethylsilyl)acetylen, CuI und Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid⁸⁾ als Katalysator nach Hagihara et al.⁹⁾ zu **14–17** umgesetzt. Zur anschließenden Abspaltung der Trimethylsilylgruppen werden **14–17** in absol. Methanol mit K_2CO_3 behandelt. Die Alkinverbindungen **18–21** sind lichtempfindlich (rasche Gelbfärbung), weshalb sie sofort weiter umgesetzt wurden. Zur Cyclisierung¹⁰⁾ wurden sie in entgastem wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Verdünnungsbedingungen zu einer Lösung von CuCl/CuCl_2 in Pyridin getropft. Die Makrocyclen **1** und **2** sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln relativ schwerlöslich, bei **3** und **4** wirkt sich die löslichkeitsverbessernde Alkylsubstitution aus.

2. Eigenschaften

UV-Spektren: Aus Tab. 1 und Abb. 1 geht hervor, daß die 1,4-Diphenylbutadiinophane **1–4** aus zwei voneinander „isolierten“ 1,4-Diphenylbutadiin-Einheiten bestehen, denn die Maxima für diese Einheit stimmen bis auf wenige nm mit denen des als Referenzverbindung dienenden 1,4-Diphenylbutadiins³⁾ überein (291, 309 und 330 nm).



Tab. 1. UV-Absorptionen von **1–4** und von 1,4-Diphenylbutadiin (**X**) (in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\lambda[\text{nm}](\epsilon)$	$\lambda[\text{nm}](\epsilon)$	$\lambda[\text{nm}](\epsilon)$	$\lambda[\text{nm}](\epsilon)$	$\lambda[\text{nm}](\epsilon)$
1	245(65100)	266s(38000)	295(19000)	314(17500)	335s(5000)
2			295(40000)	313(52400)	334(38800)
3	247(62800)	267s(40200)	295s(9300)	315(8500)	335s(5500)
4			298(45000)	316(52700)	338(42000)
X			291(22800)	309(34500)	330(31800)

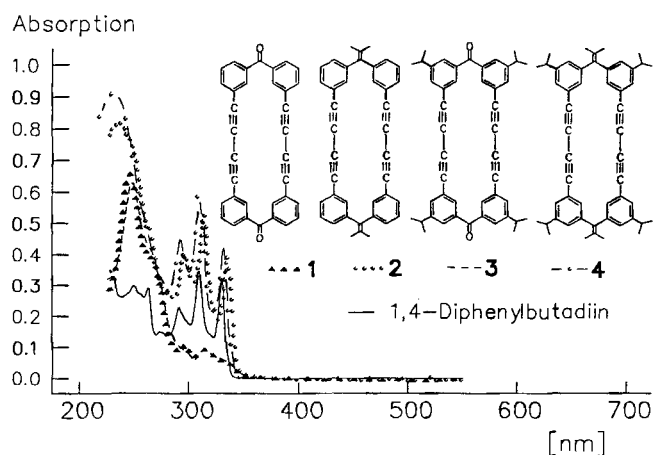


Abb. 1. UV-Absorptionen von **1–4** und von 1,4-Diphenylbutadiin (in CH_2Cl_2)

Bei **2** und **4** sind die ϵ -Werte der einzelnen Maxima bei 295 nm (40000) bzw. 298 (45000) etwa doppelt so hoch wie

das Maximum der Referenzverbindung bei 291 nm (22800). Dies spricht für die Auffassung, daß die Makrocyclen aus zwei verbrückten 1,4-Diphenylbutadiin-Einheiten zusammengesetzt sind, die kaum miteinander in Konjugation treten. Fehlende ^1H -NMR-Hochfeldverschiebungen der Signale innerer Protonen von **1–4** stehen damit im Einklang.

Charge-Transfer-Komplexierungsversuche: Im Gegensatz zu den analog gebauten *p*-Quaterphenylophan-Makrocyclen¹⁾ gelang es nicht, von **2** und **4** mit TCNE Charge-Transfer(CT)-Komplexe (in CH_2Cl_2) darzustellen, obwohl Frey²⁾ solche mit 1,4-Diphenylbutadiin und TCNE in CH_2Cl_2 nachgewiesen hat. Zum einen ist die Löslichkeit der beiden 1,4-Diphenylbutadiinophane (besonders **2**) gering, zum anderen könnten die Alkylgruppen (Methyl und Isopropyl) die Bildung eines CT-Komplexes sterisch stören.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert). — MS: MS-30, MS-50 (AEI). — ^1H -NMR: WP-60 (60 MHz), WH-90 (90 MHz), MH-200 (200 MHz) (Bruker Physik). — ^{13}C -NMR: WH-90 (22.63 MHz), WH-200 (50.32 MHz) (Bruker Physik). — IR: Unicam-SP-1100-IR-Spektrometer (Pye Unicam). — UV/Vis: Spectrometer Cary 219 (Varian Associates). — CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Bis(3-bromphenyl)-carbinole **7, **8** und **9**:** In eine ausgeheizte Apparatur werden unter Argon 4.86 g (0.2 mol) Magnesiumspäne und der zehnte Teil einer Lösung von 0.2 mol der Halogenkomponente, gelöst in 200 ml absol. Diethylether, gegeben. Nach Anspringen der Grignard-Reak-

tion tropft man die restliche Lösung während 1 h hinzu, erhitzt anschließend noch 1 h unter Rückfluß, tropft danach die Lösung von 0.1 mol des jeweiligen Carbonsäureesters in 50 ml absol. Diethylether zu und erhitzt erneut 2 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit eiskaltem Wasser und ges. NH_4Cl -Lösung, Extraktion der wäßrigen Phase mit Diethylether, Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdestillieren des Diethylethers i. Vak. erhält man jeweils eine ölige Flüssigkeit. **7** und **9** werden für den folgenden Schritt nicht weiter gereinigt, sondern direkt umgesetzt. **8** wird dagegen vorher durch eine Filtriersäule (SiO_2 0.063–0.100 mm, Laufmittel CHCl_3) von den meisten Verunreinigungen abgetrennt.

1,1-Bis(3-bromphenyl)-2-methyl-1-propanol (7): Halogenkomponente: 1,3-Dibrombenzol (**5**); Ester: Isobuttersäure-ethylester.

Bis(3-brom-5-isopropylphenyl)methanol (8): Halogenkomponente: 3,5-Dibromcumol (**6**); Ester: Ameisensäure-ethylester.

1,1-Bis(3-brom-5-isopropylphenyl)-2-methyl-1-propanol (9): Halogenkomponente: 3,5-Dibromcumol (**6**); Ester: Isobuttersäure-ethylester.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 1,1-Bis(3-bromphenyl)alkene **11 und **13**:** Der Rückstand der Grignard-Reaktion wird in 175 ml Toluol aufgenommen, die Lösung mit 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 14 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wäscht man die Toluolphase mit 10proz. Natronlauge und Wasser neutral, trocknet mit K_2CO_3 und destilliert das Toluol i. Vak. ab. Der Rückstand wird dann bei **11** i. Vak. fraktioniert destilliert und bei **13** säulenchromatographiert (SiO_2 0.063–0.100 mm, Laufmittel Petrolether 40–60°C). In beiden Fällen erhält man ein farbloses, zähes Öl.

1,1-Bis(3-bromphenyl)-2-methyl-1-propen (11): Ausb. 17.4 g (47%), Sdp. 168°C/0.2 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 1.73 (s, 6H, CH_3), 6.93–7.40 (m, 8H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 22.5 (2 CH_3), 122.3 (2 CBr), 128.5 (2 CH), 129.6 (2 CH), 129.7 (2 CH), 132.7 (2 CH), 133.6 (C=C), 134.7 (C=C), 144.7 (2 C). — MS (70 eV): m/z = 363.9476 [M^+] (3.98%, ber. 363.9462).

1,1-Bis(3-brom-5-isopropylphenyl)-2-methyl-1-propen (13): Ausb. 18.8 g (42%), Sdp. 185–188°C/0.1 Torr; R_f = 0.57. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 1.20 (d, 3J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 1.76 (s, 6H, CH_3), 2.83 (sept, 3J = 7.2 Hz, 2H, CH), 6.89 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.06 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.20 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 22.5 (2 CH_3), 23.9 (4 CH_3), 34.0 (2 CH), 122.1 (2 CBr), 127.0 (2 CH), 127.5 (2 CH), 130.1 (2 CH), 133.1 (C=C), 135.4 (C=C), 144.6 (2 C), 150.8 (2 C). — MS (70 eV): m/z = 448.0407 [M^+] (27.56%, ber. 448.0401).

3,3'-Dibrom-5,5'-diisopropylbenzophenon (12): Die Lösung des Rückstands der Grignard-Reaktion in 200 ml DMSO wird mit 12.0 g (40.8 mmol) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ versetzt. Nachdem sich das Chromat gelöst hat, tropft man 6.3 ml konz. H_2SO_4 so zu, daß die Temp. 70°C nicht übersteigt. Anschließend wird noch 1 h bei 70°C gerührt, dann mit eiskaltem Wasser hydrolysiert sowie mit Diethylether extrahiert. Die Etherphasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, und der Diethylether wird i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographiert (SiO_2 0.063–0.100 mm, Laufmittel Petrolether 40–60°C/ CHCl_3 1:1, v/v). Aus dem zunächst erhaltenen zähen Öl kristallisiert nach Aufnehmen in wenig Ethanol ein farbloser Feststoff aus. Ausb. 12.66 g (30%), Schmp. 51–52°C; R_f = 0.72. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 1.26 (d, 3J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 2.93 (sept, 3J = 7.2 Hz, 2H, CH), 7.53 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.58 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.69 (t, 4J = 1.2 Hz,

2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 23.7 (4 CH_3), 34.0 (2 CH), 122.6 (2 CBr), 126.8 (2 CH), 130.4 (2 CH), 133.8 (2 CH), 138.9 (2 C), 151.4 (2 C), 194.1 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 710 cm^{-1} (m), 770 (m), 890 (m), 1280 (s), 1440 (m), 1580 (m), 1670 (s), 2980 (s). — MS (70 eV): m/z = 421.9887 [M^+] (44.34%, ber. 421.9880).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}$ (424.2) Ber. C 53.80 H 4.75 Gef. C 53.87 H 4.90

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der geschützten Alkinverbindungen **14, **15**, **16** und **17**:** Bei **14** und **16** werden zu einer Lösung von 10.0 mmol **10** (bzw. **12**), gelöst in 180 ml entgastem Triethylamin, unter Argon 2.45 g (25.0 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen, 0.14 g (0.2 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 10 mg (0.1 mmol) CuI gegeben. Dann wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. [Bei der Darstellung von **15** und **17** werden jeweils die dreifach molaren Mengen (Edukte **11** bzw. **13**) miteinander umgesetzt]. Anschließend rührt man noch 2 h bei 70°C. Das Einsetzen der Reaktion erkennt man zum einen daran, daß die gelbe Reaktionslösung allmählich dunkelbraun wird und zum anderen daran, daß die sich bildende Bromwasserstoffsäure als Ammoniumbromid ausfällt. Danach wird das Triethylammoniumbromid abfiltriert und das restliche Triethylamin i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, die Lösung mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das so erhaltene Öl wird anschließend an Kieselgel (0.063–0.100 mm) säulenchromatographiert (für **14** Laufmittel Petrolether 40–60°C/ CH_2Cl_2 1:1, v/v, für **15** und **17** Petrolether 40–60°C, für **16** Petrolether 40–60°C/ CHCl_3 5:1, v/v) und der Rückstand jeweils aus Methanol umkristallisiert.

3,3'-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]benzophenon (14): Ausb. 2.7 g (72%), Schmp. 108–109°C; R_f = 0.59. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 0.13 [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 7.34 (td, 3J = 7.6, 5J = 0.6 Hz, 2H, Aryl-H), 7.58 (dd, 3J = 3.8, 4J = 2.0 Hz, 2H, Aryl-H), 7.64 (dt, 3J = 2.9, 4J = 1.6 Hz, 2H, Aryl-H), 7.77 (td, 4J = 1.6, 5J = 0.6 Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = –0.1 [2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 95.7 (2 C), 103.8 (2 C), 123.6 (2 C), 128.4 (2 CH), 129.7 (2 CH), 133.2 (2 CH), 135.7 (2 CH), 137.3 (2 C), 195.0 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 760 cm^{-1} (s), 870 (vs), 1250 (s), 1330 (s), 1580 (m), 1680 (s), 2160 (m), 2980 (m). — MS (70 eV): m/z = 374.1531 [M^+] (10.39%, ber. 374.1523).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ (374.6) Ber. C 73.74 H 7.00 Gef. C 73.39 H 6.98

2-Methyl-1,1-bis[3-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]-1-propen (15): Ausb. 2.64 g (22%), Schmp. 90–91°C; R_f = 0.12. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 0.17 [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.70 (s, 6H, CH_3), 6.96–7.39 (m, 8H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 0.1 [2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 22.5 (2 CH_3), 94.1 (2 C), 105.3 (2 C), 122.9 (2 C), 128.0 (2 CH), 130.1 (2 CH), 130.3 (2 CH), 132.6 (C=C), 133.3 (2 CH), 135.6 (C=C), 143.0 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 770 cm^{-1} (m), 860 (vs), 1260 (m), 2160 (m), 2980 (m). — MS (70 eV): m/z = 400.2040 [M^+] (58.33%, ber. 400.2043).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Si}_2$ (400.7) Ber. C 77.93 H 8.05 Gef. C 77.16 H 7.96

5,5'-Diisopropyl-3,3'-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]benzophenon (16): Ausb. 1.92 g (84%), Schmp. 92–93°C; R_f = 0.19. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 0.24 [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.26 (d, 3J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 2.94 (sept, 3J = 7.2 Hz, 2H, CH), 7.55 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.59 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.63 (t, 4J = 1.2 Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = –0.1 [2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.7 (4 CH_3), 34.0 (2 CH), 95.0 (2 C), 104.3 (2 C), 123.3 (2 C), 128.1 (2 CH), 131.2 (2 CH), 134.0 (2 CH), 137.6 (2 C), 149.4 (2 C), 195.7 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 760 cm^{-1} (m), 970 (vs), 1250 (s), 1340 (m), 1600 (w), 1670 (m), 2180 (m), 2980 (s). — MS (70 eV): m/z = 458.2458 [M^+] (76.52%, ber. 458.2461).

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{OSi}_2$ (458.8) Ber. C 75.92 H 8.35 Gef. C 75.32 H 8.41

1,1-Bis[5-isopropyl-3-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]-2-methyl-1-propen (17): Ausb. 4.4 g (33%), Schmp. 90–91°C; $R_f = 0.21$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 0.25$ [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.20 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 12H, CH_3), 1.76 (s, 6H, CH_3), 2.81 (sept, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, CH), 6.91 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.06 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.18 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.1$ [2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 22.6 (2 CH_3), 23.9 (4 CH_3), 33.9 (2 CH), 93.3 (2 C), 105.8 (2 C), 122.3 (2 C), 127.9 (2 CH), 129.0 (2 CH), 130.9 (2 CH), 132.1 (C=C), 136.1 (C=C), 142.9 (2 C), 148.5 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 770$ cm^{-1} (w), 860 (vs), 1250 (s), 1360 (w), 1600 (m), 2160 (m), 2960 (s). — MS (70 eV): $m/z = 484.2986$ [M^+] (100%, ber. 484.2982).

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Si}_2$ (484.9) Ber. C 79.27 H 9.15 Gef. C 78.83 H 9.07

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Alkinverbindungen 18, 19, 20 und 21: 5.0 mmol der silylierten Alkinverbindung **14** (bzw. **15**, **16** und **17**) werden in 150 ml absol. Methanol unter Argon gelöst, und die Lösung wird mit 1.0 g K_2CO_3 versetzt. Anschließend rührt man 14 h bei Raumtemp., destilliert dann das Methanol i. Vak. ab, zieht den Rückstand auf Kieselgel (0.063–0.100 mm) auf und säulenchromatographiert mit Petrolether 40–60°C/ CH_2Cl_2 1:1, v/v (für **19**: Petrolether 40–60°C/ CHCl_3 5:1, v/v; für **20**: Petrolether 40–60°C/ CHCl_3 1:1, v/v; für **21**: Petrolether 40–60°C/ CH_2Cl_2 5:1, v/v). Bis auf **18** erhält man in allen Fällen eine Flüssigkeit. Man nimmt sie in wenig Petrolether (40–60°C) auf und kühlt die Lösung auf –78°C herab. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus (außer bei **19**). **18** kristallisiert man aus Petrolether 40–60°C um. Alle Alkinverbindungen müssen unter Schutzgas und Lichtausschluß aufbewahrt werden, da sie sich zersetzen (Braunfärbung).

3,3'-Diethinylbenzophenon (18): Ausb. 1.04 g (90%), Schmp. 109–110°C; $R_f = 0.39$. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 3.08$ (s, 2H, Alkin-H), 7.40 (td, $^3J = 7.4$, $^5J = 0.8$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.64 (dt, $^3J = 5.2$, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.73 (dt, $^3J = 4.8$, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.84 (td, $^4J = 1.8$, $^5J = 0.6$ Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 78.6$ (2 CH), 82.6 (2 C), 122.7 (2 C), 128.7 (2 CH), 130.2 (2 CH), 133.5 (2 CH), 136.1 (2 CH), 137.4 (2 C), 194.9 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 750$ cm^{-1} (s), 780 (m), 1300 (s), 1600 (m), 1670 (vs), 3370 (s). — MS (70 eV): $m/z = 230.0701$ [M^+] (42.96%, ber. 230.0732).

1,1-Bis(3-ethinylphenyl)-2-methyl-1-propen (19): Ausb. 1.2 g (94%); $R_f = 0.49$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.80$ (s, 6H, CH_3), 3.05 (s, 2H, Alkin-H), 7.10 (dt, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.23 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.31 (dt, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.37 (t, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.5$ (2 CH_3), 77.1 (2 CH), 83.8 (2 C), 121.8 (2 C), 128.1 (2 CH), 130.1 (2 CH), 130.5 (2 CH), 132.8 (C=C), 133.4 (2 CH), 135.3 (C=C), 142.9 (2 C). — MS (70 eV): $m/z = 256.1256$ [M^+] (100.0%, ber. 256.1251).

3,3'-Diethinyl-5,5'-diisopropylbenzophenon (20): Ausb. 1.45 g (94%), Schmp. 78–79°C; $R_f = 0.62$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.26$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 12H, CH_3), 2.96 (sept, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, CH), 3.09 (s, 2H, Alkin-H), 7.57 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.64 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.68 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.7$ (4 CH_3), 33.9 (2 CH), 77.9 (2 CH), 82.9 (2 C), 122.3 (2 C), 128.4 (2 CH), 131.2 (2 CH), 134.2 (2 CH), 137.6 (2 C), 149.5 (2 C), 195.4 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 780$ cm^{-1} (w), 1220 (s), 1600 (m), 1670 (vs), 2990 (s), 3360 (m). — MS (70 eV): $m/z = 314.1701$ [M^+] (72.03%, ber. 314.1670).

1,1-Bis(3-ethinyl-5-isopropylphenyl)-2-methyl-1-propen (21): Ausb. 1.65 g (97%), Schmp. 85–86°C; $R_f = 0.61$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.22$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 12H, CH_3), 1.78

(s, 6H, CH_3), 2.84 (sept, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, CH), 3.01 (s, 2H, Alkin-H), 6.97 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.08 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.22 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.6$ (2 CH_3), 23.9 (4 CH_3), 33.9 (2 CH), 76.5 (2 CH), 84.3 (2 C), 121.5 (2 C), 128.1 (2 CH), 129.1 (2 CH), 131.0 (2 CH), 132.3 (C=C), 135.9 (C=C), 143.0 (2 C), 148.7 (2 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 730$ cm^{-1} (w), 1470 (m), 1490 (m), 1600 (m), 2980 (vs), 3360 (s). — MS (70 eV): $m/z = 340.2188$ [M^+] (100.0%, ber. 340.2191).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 1,4-Diphenylbutadiinophane 1–4: In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Schutzgas so weit möglich 26.14 g (264.0 mmol) CuCl und 4.3 g (32.0 mmol) CuCl₂ in 1200 ml entgastem absol. Pyridin gelöst. Hierzu tropft man bei Raumtemp. während 4 d eine Lösung von 4.0 mmol **18** (bzw. **19**, **20** oder **21**) in 500 ml entgastem absol. Pyridin. Nachdem 1 d weitergerührt wurde, wird die Reaktionslösung in einer Lösung aus 600 ml konz. H_2SO_4 , 3000 ml Eiswasser und 600 ml Diethylether hydrolysiert. Anschließend filtriert man den sich zwischen organischer und wäßriger Phase befindenden Feststoff ab, trennt die organische von der wäßrigen Phase, schüttelt letztere mit Diethylether aus, trocknet die Etherphasen mit Na_2SO_4 und destilliert i. Vak. das Lösungsmittel ab. Der Feststoff wird zur Abtrennung von Kupfersalzen mit 500 ml verd. NH_3 -Wasser extrahiert, erneut abfiltriert, mit dem Rückstand der Ether-Extraktionen vereinigt und auf Kieselgel (0.063–0.100 mm) aufgezogen. Die säulenchromatische Trennung mit CH_2Cl_2 als Laufmittel (für **2** und **4** Petrolether 40–60°C/ CHCl_3 5:1, v/v; für **3** Petrolether 40–60°C/ CHCl_3 1:1, v/v) ergibt in allen Fällen einen farblosen Feststoff.

1,18-Dioxo[1.1](3,3')-1,4-diphenylbutadiinophan (1): Ausb. 0.50 g (55%), Schmp. >300°C (Zers.); $R_f = 0.69$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 /[D_6]DMSO, TMS_{int}): $\delta = 7.62$ (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, Aryl-H), 7.77 (dt, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.4$ Hz, 4H, Aryl-H), 8.01 (dt, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.6$ Hz, 4H, Aryl-H), 8.08 (s, 4H, Aryl-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 760$ cm^{-1} (m), 810 (m), 830 (m), 1240 (s), 1580 (s), 1670 (vs). — MS (70 eV): $m/z = 456.1098$ [M^+] (100.0%, ber. 456.1105). — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 245$ nm ($\epsilon = 65100$), 266 (s) (38000), 295 (19000), 314 (17500), 335 (s) (5000).

$\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (456.5) Ber. C 89.46 H 3.53 Gef. C 88.14 H 3.38

1,18-Diisopropyliden[1.1](3,3')-1,4-diphenylbutadiinophan (2): Ausb. 0.43 g (43%), Schmp. >300°C (Zers.); $R_f = 0.43$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 /[D_6]DMSO, TMS_{int}): $\delta = 1.64$ (s, 12H, CH_3), 7.07–7.21 (m, 12H, Aryl-H), 7.54 (s, 4H, Aryl-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 710$ cm^{-1} (s), 795 (s), 1100 (m), 1490 (m), 1600 (m), 2980 (w). — MS (70 eV): $m/z = 508.2181$ [M^+] (100.0%, ber. 508.2190). — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 295$ nm ($\epsilon = 40000$), 313 (52400), 334 (38800).

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}$ (508.7) Ber. C 94.55 H 5.55 Gef. C 94.58 H 4.87

4,14,21,31-Tetraisopropyl-1,18-dioxo[1.1](3,3')-1,4-diphenylbutadiinophan (3): Ausb. 0.55 g (44%), Schmp. >300°C (Zers.); $R_f = 0.59$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.30$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 24H, CH_3), 3.01 (sept, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, CH), 7.55 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 4H, Aryl-H), 7.86 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 4H, Aryl-H), 7.92 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 4H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.8$ (8 CH_3), 34.1 (4 CH), 75.1 (4 C), 82.9 (4 C), 121.5 (4 C), 129.0 (4 CH), 133.2 (4 CH), 134.6 (4 CH), 136.6 (4 C), 150.7 (4 C), 193.1 (2 CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 900$ cm^{-1} (w), 1210 (s), 1600 (m), 1680 (vs), 2980 (s). — MS (70 eV): $m/z = 624.3040$ [M^+] (100.0%, ber. 624.3028). — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 247$ nm ($\epsilon = 62800$), 267 (s) (40200), 295 (s) (9300), 315 (8500), 335 (s) (5500).

$\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (624.8) Ber. C 88.43 H 6.45 Gef. C 87.71 H 7.13

4,14,21,31-Tetraisopropyl-1,18-diisopropyliden[1.1](3,3')-1,4-diphenylbutadiinophan (4): Ausb. 0.75 g (44%), Schmp. >300°C

(Zers.); $R_f = 0.67$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): $\delta = 1.22$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 24H, CH_3), 1.78 (s, 12H, CH_3), 2.86 (sept, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, CH), 6.98 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 4H, Aryl-H), 7.03 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 4H, Aryl-H), 7.20 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 4H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.6$ (4 CH_3), 23.9 (8 CH_3), 33.9 (4 CH), 73.5 (4 C), 82.1 (4 C), 121.3 (4 C), 128.4 (4 CH), 129.6 (4 CH), 131.4 (4 CH), 132.7 (2 C=C), 135.6 (2 C=C), 143.0 (4 C), 148.8 (4 C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 880$ cm^{-1} (m), 1470 (m), 1590 (s), 2980 (vs). — MS (70 eV): $m/z = 676.4052$ [M^+] (100.0%, ber. 676.4069). — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 298$ nm ($\epsilon = 45000$), 316 (52700), 338 (42000).

UV-Messungen und Charge-Transfer-Komplexierungsversuche: Die Messungen wurden bei 20°C in einer 1-cm-Quarzzelle im Bereich 220–500 nm mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel durchgeführt. Die Konzentration der verwendeten Lösungen betrug jeweils $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Das als Referenzverbindung dienende 1,4-Diphenylbutadiin wurde nach Eglinton¹¹⁾ dargestellt. Charge-Transfer-Komplexierung: es wurde versucht, durch Sättigung der Acceptor-Lösung [bei Raumtemp. eine 10^{-2} M Lösung von TCNE (CH_2Cl_2)] Komplexe darzustellen. Die Messungen wurden im Bereich von 350–700 nm durchgeführt. Das käufliche TCNE wurde vor dem Gebrauch umkristallisiert.

CAS-Registry-Nummern

1: 130248-98-5 / 2: 130248-99-6 / 3: 130249-00-2 / 4: 130249-01-3 / 5: 108-36-1 / 6: 62655-20-3 / 7: 130249-02-4 / 8: 130249-03-5 / 9:

130249-04-6 / 10: 25032-74-0 / 11: 130249-05-7 / 12: 130249-06-8 / 13: 130249-07-9 / 14: 130249-08-0 / 15: 130249-09-1 / 16: 130249-10-4 / 17: 130249-11-5 / 18: 130249-12-6 / 19: 130249-13-7 / 20: 130249-14-8 / 21: 130249-15-9 / TCNE: 670-54-2 / Isobuttersäure-ethylester: 97-62-1 / Ameisensäure-ethylester: 109-94-4 / (Trimethylsilyl)acetylen: 1066-54-2

- ¹⁾ F. Vögtle, K. Kadei, *Chem. Ber.* **124** (1991) 903, voranstehend.
- ²⁾ J. E. Frey, A. M. Andrews, D. G. Ankoviak, D. N. Beaman, L. E. DuPont, T. E. Elsner, S. R. Lang, M. A. Oosterbaan Zwart, R. E. Seagle, L. A. Torrealano, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 606.
- ³⁾ J. B. Armitage, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1954**, 147.
- ⁴⁾ ^{4a)} G. Eglinton, W. McCrea, *Adv. Org. Chem.* **4** (1963) 225. — ^{4b)} Vgl. S. Akiyama, S. Misumi, N. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **33** (1960) 1293. — ^{4c)} Vgl. G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 350.
- ⁵⁾ C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.* **154** (1870) 137.
- ⁶⁾ D. E. Pearson, H. W. Pope, W. W. Hargrove, W. E. Stamper, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1413.
- ⁷⁾ R. A. Benkeser, R. A. Hickner, D. I. Hoke, O. H. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 5293.
- ⁸⁾ J. Chatt, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1622.
- ⁹⁾ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- ¹⁰⁾ D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5544.
- ¹¹⁾ I. D. Campbell, G. Eglinton, *Org. Synth., Coll. Vol.* **45** (1965) 39. [300/90]