

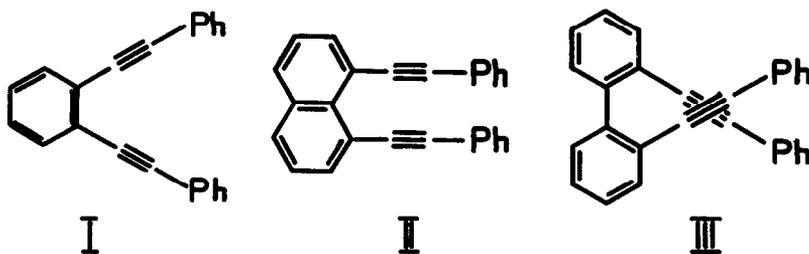
BIS-ACETYLENVERBINDUNGEN,
REAKTIVES VERHALTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER GEGENSEITIGEN LAGE DER
DREIFACHBINDUNGEN

Eugen Müller, Jürgen Heiss, Michael Sauerbier, Dieter Streichfuss und Rolf Thomas

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 27 November 1967)

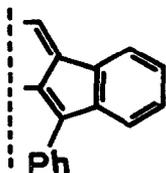
Einander räumlich nahe stehende Dreifachbindungen sollten unter geeigneten Reaktionsbedingungen miteinander in Wechselwirkung treten können. Man könnte unter anderem das intermediäre Auftreten von Cyclobutadiensystemen erwarten¹. Unter diesem Gesichtspunkt untersuchen wir seit längerem²⁻⁷ das komplexchemische, photochemische und thermische Verhalten von Bis-acetylenverbindungen. Als Modellsubstanzen wählten wir *o*-Bis-(phenyl-äthynyl)-benzol (I), bei dem der Winkel zwischen den Acetylengruppierungen 60° beträgt, 1,8-Bis-(phenyl-äthynyl)-naphthalin (II)⁸, dessen Dreifachbindungen parallel zueinander angeordnet sind sowie *o,o'*-Bis-(phenyl-äthynyl)-biphenyl (III)⁹, dessen Dreifachbindungen gekreuzt übereinander liegen könnten.



1. Komplexchemisches Verhalten

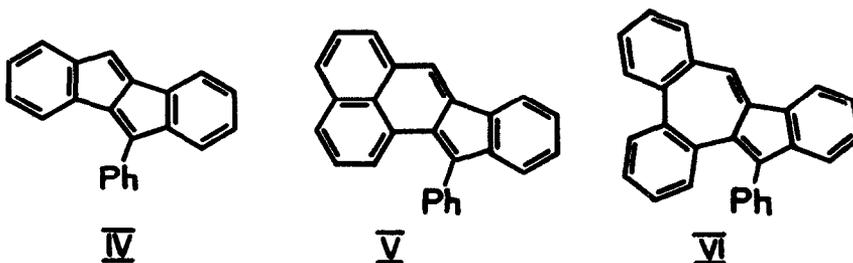
Der Komplex von I mit PtCl_4 zerfällt sofort und ergibt fast ausschließlich Monophenyldibenzopentalen (IV)^{6,7}. Die Zersetzung des PtCl_4 -Komplexes von II liefert unter anderem eine rote Verbindung V, der die Struktur eines Monophenyl-indeno-perinaphthens zukommen

dürfte⁸. Die Verbindungen IV und V enthalten folgendes gemeinsame Strukturelement:



Die Größe des an den Fünfring ankondensierten Ringes hängt von der Zahl der in der Ausgangssubstanz zwischen den Acetylengruppen liegenden C-Atome ab. Zwei C-Atome bei I ergeben einen Fünfring (IV), drei C-Atome bei II einen Sechsring (V). Vier C-Atome bei III sollten, gleiches Reaktionsverhalten vorausgesetzt, einen Siebenring, d.h. ein Azulenderivat, liefern.

Die thermische Zersetzung des PtCl_4 -Komplexes von III ergibt nach ersten Versuchen tatsächlich eine blaue isomere Verbindung (MG massenspektroskopisch: 354, Fp. $\sim 185^\circ\text{C}$, blauschwarze Schmelze!), bei der es sich nach Ausweis des UV-Spektrums um ein Azulensystem handelt. Für dieses schlagen wir in Analogie zu IV und V die Struktur eines 1-Phenyl-2,3,5,6,7,8-tribenzazulens (VI) vor:



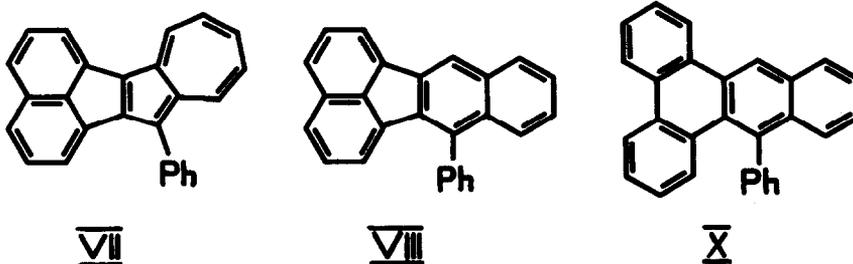
Auch mit anderen Schwermetallsalzen entstehen aus I, II, III in benzolischen Lösungen Komplexe⁷.

2. Photochemisches Verhalten

Bei der Belichtung von I in Cyclohexan entsteht in intermolekularer Reaktion neben Polymeren ein blaues Dimeres (ca. 5%), das als charakteristischen Baustein ein Azulensystem enthält. Die von uns als Verden bezeichnete Substanz enthält in Abänderung unseres ersten Formelvorschlages^{4,5} außerdem noch einen nicht azulenartigen Anteil. Wir berichten darüber in Kürze.

Im Gegensatz dazu konkurrieren bei der Belichtung von II inter- und intramolekulare Reak-

tionen in Abhängigkeit von der Konzentration. In 10^{-2} molarer Lösung entstehen neben einem grünen Isomeren (VII) im wesentlichen farbige Dimere, deren Konstitutionsermittlung im Gange ist. In 10^{-3} molarer Lösung findet man als Hauptprodukt das grüne Isomere (VII) neben geringen Mengen eines gelben Isomeren (VIII) und einer roten Verbindung (IX). VII zeigt im UV-Spektrum die charakteristische langwellige Azulenbande, so daß wir VII in Übereinstimmung mit den analytischen Befunden und dem NMR-Spektrum der aus 1,8-Bis-(perdeutero-phenyl-äthynyl)-naphthalin erhaltenen deuterierten grünen Verbindung vorläufig die Struktur eines 6-Phenyl- \langle acenaphthyleno-[1,2-a]-azulens \rangle zuordnen möchten.



Die Verbindung VIII ist identisch mit dem vor kurzem von H. A. Staab⁸ beschriebenen 10-Phenyl-benzofluoranthen. IX ist sehr unbeständig, vermutlich ebenfalls ein Isomeres von II.

Die Belichtung von III führt nach bisherigen eigenen Untersuchungen nur zu monomeren Verbindungen, von denen das Hauptprodukt das 9-Phenyl-1,2,3,4-dibenzanthracen (X) darstellt⁹.

3. Thermisches Verhalten

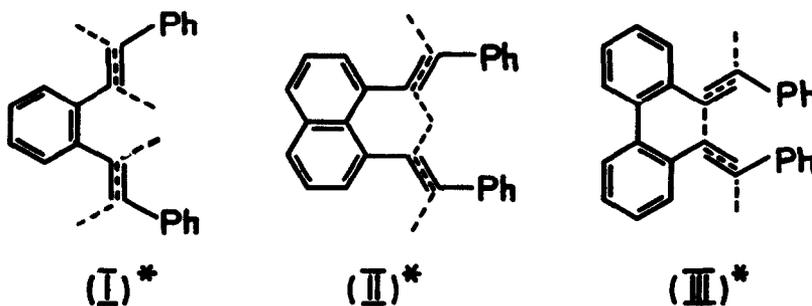
I bleibt auch bei längerem Erhitzen in siedendem Benzol oder DMF unverändert. Dagegen entstehen schon bei der Darstellung von II aus der Tetrachlorverbindung des 1,8-Distyrylnaphthalins mittels Kaliumtertiärbutylat in siedendem THF die auch photochemisch zu erhaltenden Isomeren VIII und IX. Ebenso geht III durch thermische Behandlung in X über⁹.

4. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die thermischen wie die photochemischen Reaktionen von I - III stark von der gegenseitigen Lage der Dreifachbindungen abhängen. Für keine der drei Modellsubstanzen werden thermisch gebildete Dimere nachgewiesen, während bei II und III intramolekulare Wechselwirkungen eintreten können.

Einen noch größeren Einfluß hat die Geometrie der Bis-acetylene auf ihr photochemisches Verhalten. Abgesehen von den Polymeren liefert I im wesentlichen nur ein Dimeres, II je nach Konzentration Dimere und/oder Monomere und III schließlich nur Monomere.

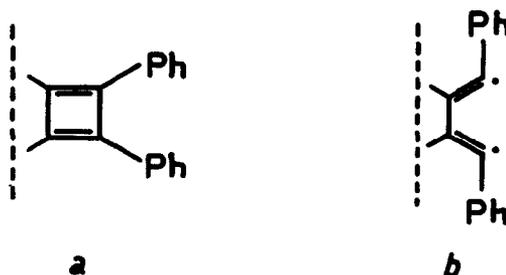
Nimmt man mit C.K. Ingold¹⁰ für das angeregte Acetylen eine äthylenartige Konfiguration an, so lassen sich folgende angeregte Zustände von I - III formulieren:



Dabei ist zu beachten, daß in III und (III)* die Ebenen der beiden Benzolringe wegen der sterischen Hinderung gegeneinander verdrillt sein werden.

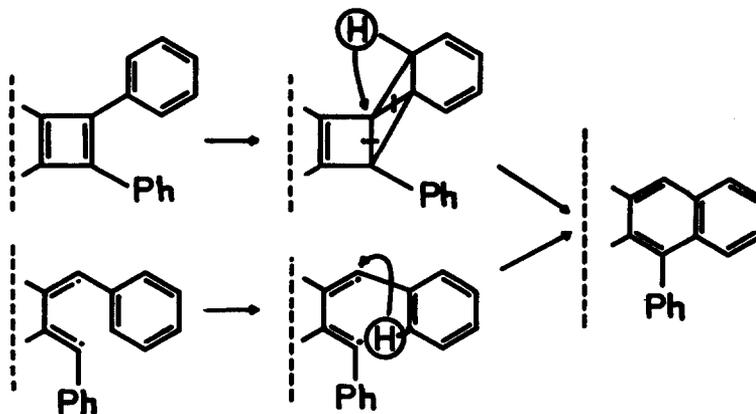
Aus den skizzierten Strukturen ist ersichtlich, daß die Tendenz zu intramolekularen Reaktionen von III über II zu I hin abnehmen sollte; das wird durch unsere Befunde bestätigt.

Sowohl für die thermische wie für die photochemische Reaktion sind jeweils zwei Übergangszustände (a bzw. b) denkbar:

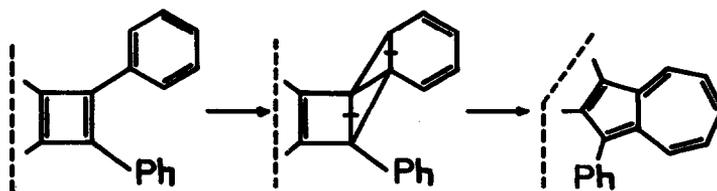


Bei I müßte ein Vierring am Benzol gebildet werden, was wegen der relativ großen Entfernung der Dreifachbindungen und der auftretenden Ringspannung unwahrscheinlich sein dürfte. Dementsprechend wurde bisher das für I zu erwartende Benzobiphenylenderivat nicht gefunden.

Die Bildung von VIII aus II kann ebenso wie die Bildung von X aus III unter Zuhilfenahme beider Übergangszustände erklärt werden:

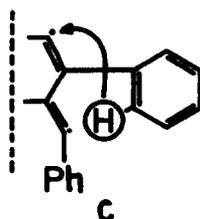


Dagegen läßt sich die photochemische Bildung der Azulensysteme VII über IIa, nicht aber über IIb erklären, so daß man zumindest hierfür wie für die Bildung des dimeren Azulensystems aus I das intermediäre Auftreten eines Cyclobutadiensystems postulieren könnte ¹¹.



Wegen der sterischen Hinderung in III* und (III) dürfte III_b gegenüber III_a begünstigt sein, so daß es hier nicht zur Azulenbildung kommt. Das Auftreten der nichtazulenischen Strukturen VIII und X kann also vorzugsweise über den Übergangszustand b erklärt werden, der sich durch eine 1,3-Wasserstoffwanderung stabilisiert.

Bei der Umsetzung von I, II und III mit PtCl₄ scheint dagegen die Geometrie der Diacetylene in bezug auf den Reaktionsablauf keine so wesentliche Rolle zu spielen wie bei der Photochemie. Offenbar ist der Einfluß des Schwermetallatoms überwiegend. I, II und III verhalten sich in diesem Fall analog, und die Bildung der Verbindungen IV, V und VI läßt sich über folgenden Zwischenzustand c erklären. Hier erfolgt die Stabilisierung durch eine 1,4-Wasserstoffverschiebung.



Ein vergleichbares systematisches Verhalten kann man auch bei der Umsetzung von I, II und III mit HBr oder Br₂ feststellen, die unter Absättigung der freien Valenzen in c zu den entsprechenden Fulven-¹² bzw. neuen Perinaphthenderivaten führt.

Die analytischen Daten stimmen mit den hier wiedergegebenen neuen Substanzen überein. Ausführliche Angaben bleiben einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

Literatur:

- 1 D. J. Cram und N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 78, 2518 (1956)
- 2 Eugen Müller und M. Sauerbier, Vortrag in Lyon, 14. April 1965
- 3 Eugen Müller, Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft in Heidelberg am 14. Dezember 1965
- 4 E. Müller, M. Sauerbier und J. Heiss, Tetrahedron Letters 1966, 2473
- 5 E. Müller, M. Sauerbier und J. Heiss, Approaches to Cyclobutadiene, Transactions of the New York Academy of Sciences 1966, 845
- 6 E. Müller, K. Munk, P. Ziemek und M. Sauerbier, Naturwiss. 54, 563 (1967)
- 7 E. Müller, K. Munk, P. Ziemek und M. Sauerbier, Liebigs Ann. Chem., im Druck
- 8 Die gleiche Verbindung erhalten J. Ipaktschi und H. A. Staab auch aus II, Tetrahedron Letters 1967, 4403
- 9 Während unserer Arbeiten an III erschien eine Mitteilung von E. H. White und A. A. F. Sieber, Tetrahedron Letters 1967, 2713, in der die Strukturaufklärung für X gegeben ist; vgl. ferner S. A. Kandil und D. R. Dessy, J. Am. Chem. Soc. 88, 3027 (1966)
- 10 C. K. Ingold, J. chem. Soc. 1954, 2991
- 11 G. Büchi, C. W. Perry und E. W. Roeb, J. org. Chemistry 27, 4106 (1962)
- 12 H. W. Whitlock und P. E. Sandvick, J. Am. Chem. Soc. 88, 4525 (1966)