

KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN VON ACETYLENEN, V. MITTEILUNG ¹⁾

Doppelte Indeno-indene über einen instabilen Platin-(IV)-chlorid-Komplex mit 1.2.4.5-Tetra-phenyläthynyl-benzol

Eugen Müller, Hans-Günter Fritz, Kurt Munk und Henner Straub
unter Mitarbeit von Herwig Geisel ⁺)

Chemisches Institut der Universität Tübingen

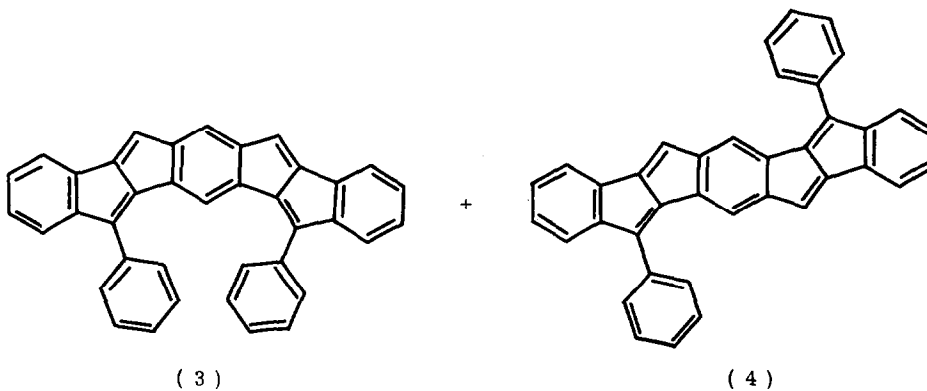
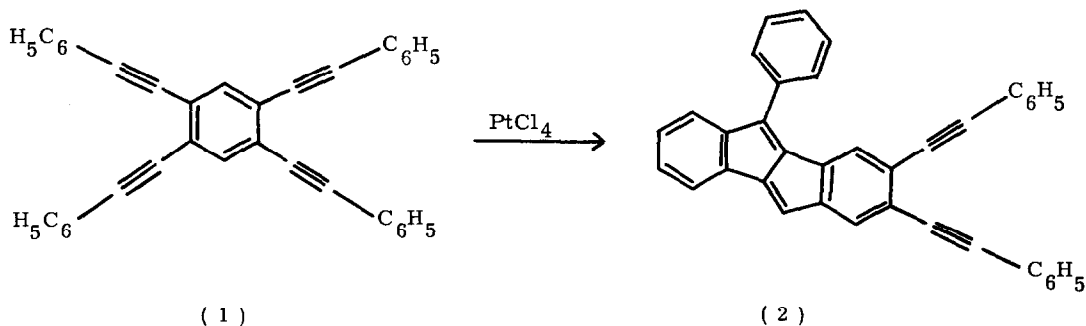
(Received in Germany 1 November 1969; received in UK for publication 18 November 1969)

In unseren früheren Mitteilungen ²⁾ berichteten wir über die Bildung von Indeno-indenen über Schwermetallkomplexe mit 1.2-Bis-phenyläthynyl-benzol. Wir versuchten, die Komplexreaktion auf das von uns neu hergestellte 1.2.4.5-Tetra-phenyläthynyl-benzol (1) zu übertragen.

Zur Herstellung des Tetraacetylens (1) wurde 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol (Duro) durch eine Wohl-Ziegler-Bromierung mit NBS in 1.2.4.5-Tetra-brommethyl-benzol (Schmp. 154 - 155 °C; 43 % Ausbeute) übergeführt. Über eine Michael-Arbusov-Reaktion mit Triäthylphosphit erhielten wir aus dem Tetrabromid den entsprechenden vierfachen Phosphonsäureester, der sich mit Benzaldehyd und Natriummethylat zu 1.2.4.5-Tetrastryryl-benzol (Schmp. 273 - 275 °C; 69 % Ausbeute) umsetzte, das dann in Chloroform zu 1.2.4.5-Tetra[(1.2-dibrom-2-phenyl)-äthyl]-benzol bromiert wurde (Schmp. 136 - 139 °C; 51 % Ausbeute). Die anschließende Dehydrohalogenierung des Oktabromids mit Kalium-t.-butylat lieferte 1.2.4.5-Tetra-phenyläthynyl-benzol (1), das säulenchromatographisch an Al₂O₃ mit Benzol / Petroläther gereinigt wurde (gelbe Nadeln, Schmp. 204 - 205 °C; 87 % Ausbeute).

Beim mehrtägigen Schütteln äquimolarer Mengen von 1.2.4.5-Tetra-phenyläthynyl-benzol (1) mit PtCl₄ in absol. Benzol bildete sich zunächst ein dunkelroter Komplex, der sich jedoch rasch zersetzte. Aus dem roten Reaktionsgemisch konnten wir durch präparative Dünnschichtchromatographie an Al₂O₃ mit Benzol/Petroläther/Essigester (6 : 3 : 1) neben unverändertem Ausgangsprodukt eine braune Substanz (2) (Schmp. 156 - 157 °C; 6 % Ausbeute), sowie zwei

rote Substanzen (3) und (4) (Schmp. 249 - 250 °C; 12 % Ausbeute bzw. Schmp. 173 - 175 °C; 3 % Ausbeute) isolieren, denen wir folgende Strukturen ³⁾ zuordnen:



Alle drei Indeno-indene sind mit dem Ausgangsacetylen (1) isomer. Die Massenspektren der neuen Verbindungen weisen jeweils bei $m/e = 478$ sehr intensive Molekülionenpeaks auf; weiterhin findet man die zu erwartenden Fragmente.

Die IR-Spektren der Verbindungen 2 bis 4 sind in ihren charakteristischen Frequenzen einander ähnlich, was auf gemeinsame Strukturelemente hindeutet. Im Spektrum von 2 ist außerdem noch die ursprüngliche Acetylenbande von 1 bei 2205 cm^{-1} zu erkennen.

Die UV-Spektren der neu dargestellten Indeno-indene 2 bis 4 sind denen der schon bekannten Indeno-indensysteme sehr ähnlich. Als längstwellige Absorption weisen alle Spektren die für Indeno-indensysteme charakteristische Doppelbande auf, die im Vergleich zum 5-Phenyl-indeno-

inden²⁾ nach längeren Wellen verschoben ist.

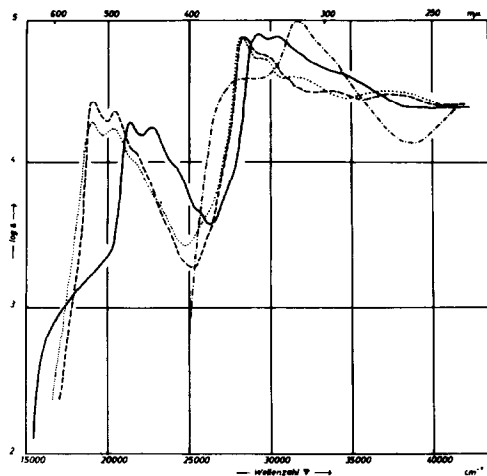


Abb.: UV-Spektren in Chloroform

- . - . - . - 1. 2-4. 5-Tetra-phenyläthynyl-benzol (1)
- 5-Phenyl-2. 3-diphenyläthynyl-indeno-[2. 1-a]-inden (2)
- 5. 7-Diphenyl-(diindeno-[2. 1-a; 1. 2-h]-s-indacen) (3)
- 5. 12-Diphenyl-(diindeno-[2. 1-a; 2. 1-g]-s-indacen) (4)

Bei den Spektren von 2, 3 und 4 treten schon bei Zimmertemperatur recht ausgeprägte Schwingungsstrukturen auf, die auf einen weitgehend ebenen Bau der Moleküle schließen lassen. Infolge der sterischen Abstoßungswechselwirkungen der ortho-ständigen Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten mit den benachbarten Wasserstoffatomen der Phenylringe des Indeno-indensystems muß jedoch die Ebene der Phenylsubstituenten gegenüber der des Indeno-indensystems verdrillt sein. Bei der Verbindung 3 mit cis-ständigen Phenylsubstituenten kommt es darüber hinaus noch zu einer zusätzlichen Überschneidung der Wirkungsradien der meta-ständigen Wasserstoffatome der beiden Phenylsubstituenten. Versuchsweise könnte man daher dem Isomeren mit der kürzerwelligen Absorption die cis-Konfiguration 3 zuschreiben. Eine definitive Zuordnung kann aber auf Grund der bisherigen Befunde nicht gegeben werden.

Verbindung 2 kann mit PtCl_4 nicht zu Verbindung 3 oder 4 isomerisiert werden. Die Substanz stellt offenbar kein Zwischenprodukt bei der Bildung von 3 und 4 dar.

Bei der Hydrierung von 2 mit Lindlar-Katalysator werden 4 Mol Wasserstoff aufgenommen (entsprechend zwei Dien-Doppelbindungen und zwei Acetylenbindungen). Das hydrierte Produkt zeigt im Massenspektrum einen um 8 Einheiten erhöhten Massenpeak, sein IR-Spektrum die gesättigte C-H-Bande bei 2900 cm^{-1} .

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der VW-Stiftung sowie der Direktion der BASF, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung.

L i t e r a t u r

- +) Chem.-Ing.-Staatsexamens-Arbeit, 1969, Techn. Akademie Prof. Grübler, Isny
- 1) III. Mitteilung: E. Müller, A. Segnitz u. E. Langer, THL 1969, 1129
IV. Mitteilung: E. Müller und E. Langer, THL, im Druck
- 2) vgl. I. Mitteilung: E. Müller, K. Munk, G. Ziemek u. M. Sauerbier
Liebigs Ann. Chem. 713, 40 (1968)
- 3) Für alle genannten Verbindungen liegen richtige Analysendaten vor.