

2, 3-BIS-(PHENYLPROPINOYL)-NAPHTHALIN, VI. Mitteilung ¹⁾

Übergangsmetallkomplexe und deren reaktives Verhalten

Eugen Müller und Ernst Langer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 23 January 1970; received in UK for publication 9 February 1970)

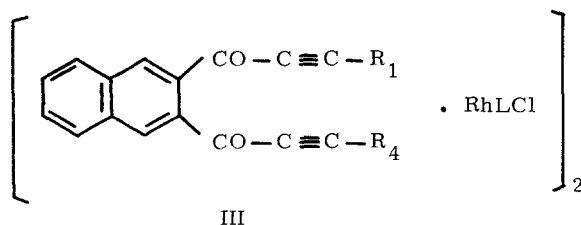
In Fortsetzung unserer Arbeiten über das komplexchemische Verhalten von o-Bis-acetylenverbindungen ¹⁾ berichten wir im folgenden über die Herstellung des 2, 3-Bis-(phenylpropinoyl)-naphthalins (I), seine Komplexbildung mit Tris-[triphenyl-phosphin]-rhodiumchlorid (II) und über Reaktionen dieses Komplexes mit Acetylenverbindungen. Die entstehenden Verbindungen sind neue Derivate des Naphthacen-chinons.

Die Synthese von I gelingt in guten Ausbeuten durch Oxidation des neu dargestellten Dicarbinols mit Braunstein in einem Gemisch von Petroläther / Aceton (2 : 1). Man erhält I als schwach gelbe Substanz vom Fp. 120 °C. Die analytischen und massenspektroskopischen Daten (M^+ : 384) stimmen mit der angenommenen Struktur als o-Diketo-di-in-Verbindung überein. Auch die IR- und NMR-Spektren entsprechen der Konstitution I (IR: C≡C: 2200 cm^{-1} , C=O: 1650 und 1615 cm^{-1} , keine aliphatischen und keine OH-Bande. NMR: man kann nur aromatische Protonen bei $\tau = 1,5 - 2,7$ feststellen.

1. Komplexbildung von I mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid (II)

Durch 48stündiges Schütteln von I mit II in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur bildet sich ein gelber Rhodiumkomplex III vom Fp. 153 - 157 °C. Die osmometrische Mol-Gewichtsbestimmung in CHCl_3 liefert einen Wert, der auf einen zweikernigen Rhodiumkomplex schließen läßt (MG: ber. : 1568, gef. : 1590). Damit steht auch die C, H und Cl-Analytik im Einklang,

so daß wir diesen Komplex III summarisch wie folgt formulieren:



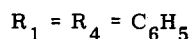
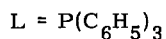
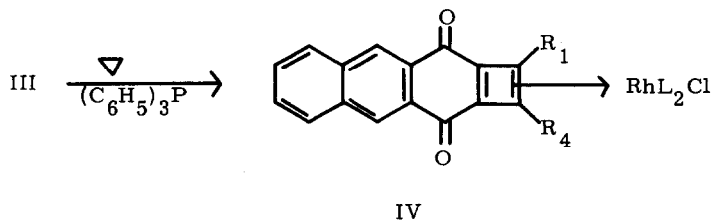
Dementsprechend finden sich im IR-Spektrum sowohl die Acetylenbande bei 2200 cm^{-1} wie auch Banden bei 1960 und 1855 sowie C=O-Banden bei 1700 und 1610 cm^{-1} . Die Banden bei 1960 cm^{-1} wie auch bei 1855 cm^{-1} finden wir mit derselben Intensität auch bei den Rhodiumkomplexen von 1,5-Diphenyl-pentadiin-on-3, 1,3-Diphenyl-propin-1-on²⁾ und o, o' -Bis-(phenylpropinoyl)-diphenyl³⁾. Die Zuordnung dieser Banden zu einem Acetylen- π -Komplex wird zur Zeit untersucht²⁾. Im UV-Spektrum findet man bei $\nu = 29,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,12$ und bei $\nu = 34,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 5,00$, Maxima. Während das o-Bis-(phenylpropinoyl)-benzol mit II nur einen einkernigen Komplex bildet⁴⁾, in dem die Acetylen-Gruppe nicht mehr im IR nachweisbar ist, die Bande bei 1850 cm^{-1} fehlt und bei 1960 cm^{-1} sehr schwach vorhanden ist, erhalten wir mit I bei Zimmertemperatur einen Acetylen- π -Komplex III mit nur einer der beiden Acetylen-Gruppen, aber 2 Rhodiumatomen⁵⁾.

Erhitzt man den Komplex III in Xylol in Gegenwart von Triphenylphosphin 8 Minuten auf 140°C , dann ändert die Lösung ihre Farbe von gelb nach rot. Man erhält bei der Aufarbeitung einen neuen Komplex IV vom Fp. 139°C . Die osmometrische Mol-Gewichtsbestimmung in CHCl_3 zeigt, daß nunmehr ein einkerniger Rhodiumkomplex vorliegt (MG: ber.: $1046,5$, gef.: 893).

Das IR-Spektrum von IV ist sehr ähnlich dem des früher beschriebenen Rh-Komplexes von o-Bis-(phenylpropinoyl)-benzol (C=O-Bande bei 1655 cm^{-1} , keine C=C-Bande und keine Banden bei 1855 , 1700 und 1610 cm^{-1} . Eine schwache Bande ist bei 1960 cm^{-1} vorhanden.

Im UV-Spektrum findet man bei $\nu = 23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,00$ und $\nu = 34,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,90$, Maxima. Offenbar lagert sich das Diketo-diin, das bei dem dimeren Komplex III über je eine Dreifachbindung an je ein Rhodiumatom gebunden ist, beim Erwärmen in einen dem

früher beschriebenen Rhodiumkomplex ⁴⁾ ähnlichen mit "Cyclobutadien"-struktur um. Für einen solchen "Cyclobutadien"-komplex spricht auch das Auftreten einer Bande bei 1510 cm^{-1} im IR ⁴⁾.



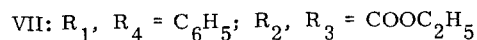
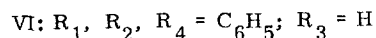
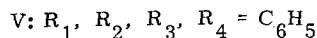
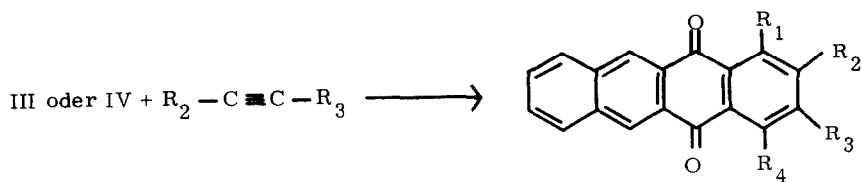
2. Reaktives Verhalten der Rhodiumkomplexe III bzw. IV

Da III sich beim Erwärmen auf 140°C in IV umwandelt, wurden die nachfolgenden Reaktionen sowohl mit III wie auch mit IV ausgeführt. Beide Rh-Komplexe ergeben die gleichen Substanzen.

Umsetzung mit Acetylenverbindungen

a) mit Diphenylacetylen

Erhitzt man den Rhodiumkomplex III mit Tolan in Xylol 2, 5^h auf 140°C , so erhält man durch Chromatographie an Al_2O_3 einen gelben Stoff V vom Fp. 295°C in einer Ausbeute von 57%. Im IR-Spektrum ist keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande mehr zu sehen, die intensive $\text{C}=\text{O}$ -Bande liegt bei 1680 cm^{-1} . Das Massenspektrum ergibt ein Molgewicht von 562. Im NMR-Spektrum sind nur aromatische Protonen bei $\tau = 1,47 - 3,2$ zu finden. Das UV-Spektrum zeigt bei $\nu = 25,7 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,03$; $\nu = 33,5 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,84$ und $\nu = 41 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,90$, Maxima. Diese spektroskopischen Daten wie auch die analytischen Werte für C und H stehen mit der Konstitution von V als eines 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-naphthacen-chinon-5, 12 in Übereinstimmung.



Arbeitet man mit dem Komplex IV, so erhält man V in einer Ausbeute von $\sim 70\%$.

b) mit Phenylacetylen

Analog zu V erhält man in 54 % Ausbeute eine gelbe Substanz VI vom Fp. 268°C , die wir nach ihren spektroskopischen und analytischen Daten als 1, 2, 4-Triphenylnaphthacenchinon-5, 12 formulieren

c) mit Acetylendicarbonsäureäthylester

Entsprechend a) entsteht aus III und dem Acetylendicarbonsäureester eine Verbindung VII, der wir auf Grund ihrer Eigenschaften die Konstitution als 1, 4-Diphenyl-naphthacenchinon(5, 12)-2, 3-dicarbonsäurediäthylester zuerteilen.

Das 2, 3-Bis-(phenylpropinoyl)-naphthalin zeigt somit das gleiche Verhalten wie das entsprechende Benzolderivat, nur daß hier Derivate des Naphthacenchinons entstehen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Wir danken dem Fonds der Chemie, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung.

L i t e r a t u r

- 1) V. Mitteilung: 4, 9-Dioxo-1, 3-diaryl-4, 9-dihydro-(naphtho-[2, 3-c]-furan), -thiophen und -selenophen, Eugen Müller und Ernst Langer, THL, im Druck
- 2) Eugen Müller, A. Segnitz und E. Langer, THL, 14, 1129 (1969)
- 3) Eugen Müller und A. Segnitz, unveröffentlicht.
- 4) vgl. IV. Mitteilung; Eugen Müller und Ernst Langer, THL, im Druck
- 5) E. O. Greaves, C. J. L. Lock u. P. M. Maitlis, *Canad. Journal of Chem.*, 46, 3879 (1968)