

NAPHTH- UND PENTACENCHINON-DERIVATE AUS ÜBER-
GANGSMETALLKOMPLEXEN, VII. Mitteilung ¹⁾

Eugen Müller und Ernst Langer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

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

Naphth- und Pentacenchinonderivate lassen sich in einfacher Weise aus Komplexen von geeigneten o-Di-in-ketonen mit Übergangsmetallen erhalten.

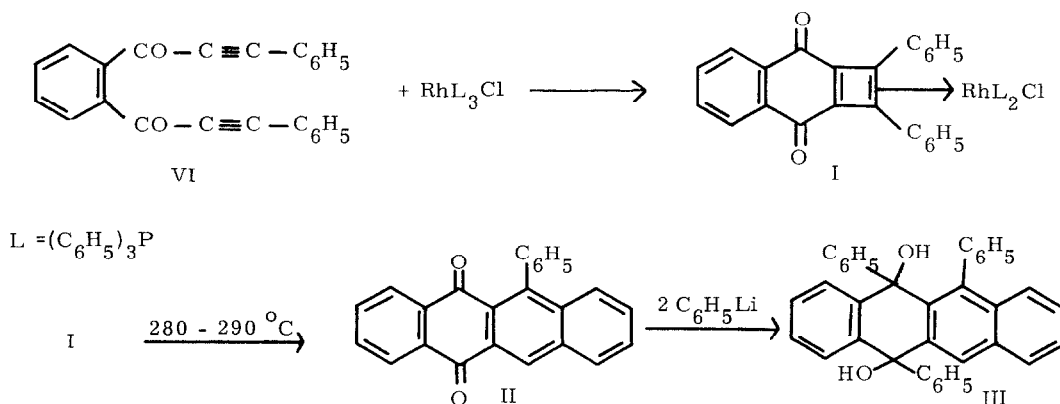
1. Thermische Zersetzung der Rhodiumkomplexe von o-Di-in-di-onen (I und IV)

a) Rh-Komplex des o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzols (I)

Erhitzt man den Rhodiumkomplex I in einer Schmelze von trans-Stilben auf 280 - 290 °C etwa 2,5 h, so erhält man nach üblicher chromatographischer Aufarbeitung einen gelben Stoff (II) vom Fp. 283 - 284 °C in 30%iger Ausbeute. Das Massenspektrum ergibt ein Molgewicht von 334. Im IR-Spektrum ist keine C≡C-Schwingungsbande mehr zu sehen, die intensive C=O-Bande liegt bei 1670 cm⁻¹. Das UV-Spektrum zeigt folgende Absorptionen: bei $\nu = 25,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 3,80$; $\nu = 33,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,51$; $\nu = 41,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,66$, Maxima. Diese spektroskopischen Daten sowie die analytischen Werte für C und H stehen mit der Konstitution von II als einem 6-Phenyl-naphthacenchinon-5,12 in Übereinstimmung. Letztere Verbindung ist in der Literatur beschrieben ²⁾. Die Autoren geben denselben Fp. 283 - 284 °C und ein UV-Spektrum an, das mit dem UV-Spektrum von II völlig identisch ist.

Ferner beschreiben die Autoren das Reaktionsprodukt von 6-Phenyl-naphthacenchinon-5,12 mit Phenyllithium, wobei ein Diol III vom Fp. 230 - 231 °C entsteht. Die von uns mit unserer Verbindung II analog durchgeführte Reaktion führt zu demselben Diol vom Fp. 229 - 233 °C.

Die thermische Zersetzung von I läßt sich daher wie folgt formulieren:

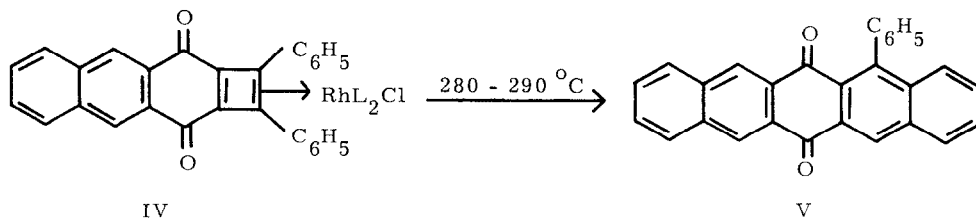


Erhitzt man den Komplex ohne Lösungsmittel auf $280 - 290^\circ\text{C}$, dann ist die Ausbeute an 6-Phenyl-naphthacenchinon-5, 12 sehr gering. Anthracen als "Lösungsmittel" liefert schlechtere Ergebnisse als trans-Stilben (16 % Ausbeute).

b) Rh-Komplex des 2, 3-Bis-(phenylpropinoyl)-naphthalins (IV)

Erwärmen des Rh-Komplexes IV in einer Schmelze von trans-Stilben auf $280 - 290^\circ\text{C}$, etwa 3 h , liefert analog wie unter a) beschrieben einen gelben Stoff V vom Fp. $303 - 305^\circ\text{C}$ in 30%iger Ausbeute.

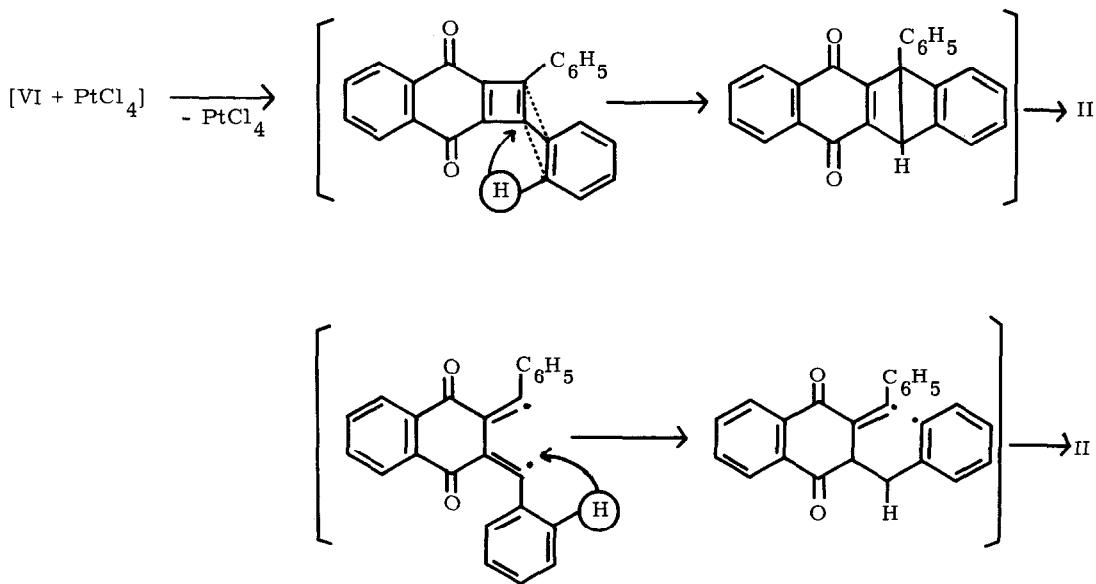
Spektrale Daten: $M^+ = 384$, IR: keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande, dagegen $\text{C}-\text{O}$ -Schwingung bei 1670 cm^{-1} ; UV: bei $\nu = 24,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,25$; $\nu = 33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 5,09$; $\nu = 40,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon = 4,87$, finden sich Maxima. Das NMR-Spektrum zeigt nur aromatische Protonen bei $\tau = 0,97 - 2,7$. Aufgrund der spektralen Ergebnisse wie der CH-Analytik sowie dem Vergleich mit dem unter a) beschriebenen II schlagen wir für V die Konstitution eines 5-Phenyl-pentacenchinon-6, 13 vor.



2. Reaktionen instabiler Platin-(IV)-Komplexe von o-Di-in-di-onen

a) Umsetzung mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol (VI)

Schüttelt man VI mit PtCl_4 5 Tage in Benzol bei Zimmertemperatur, so erhält man beim chromatischen Aufarbeiten einen gelben Stoff in 16 % Ausbeute. Fp., Misch-Fp., R_f -Wert, IR- und UV-Spektrum sind mit den Werten der Substanz II identisch. Wir nehmen in Analogie zu früheren Versuchen ³⁾ an, daß der instabile Platinkomplex von VI unter intermediärer Bildung eines "Cyclobutadien"-derivates zerfällt. Letzterer erleidet eine 1,3-Wasserstoffverschiebung und "Anthracenisierung" der übrig bleibenden "meso"-Bindung, wobei sich das 6-Phenyl-naphthacen-chinon-5,12 als stabiles Endprodukt bildet. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung muß man auch dann annehmen, wenn man für den "Übergang" die intermediäre Bildung eines Biradikals anstelle des Cyclobutadienderivates annimmt.



Eine Entscheidung über den Mechanismus soll späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

b) Umsetzung mit 2,3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin

Die gleiche Umsetzung, nunmehr mit dem 2,3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin und PtCl_4 liefert analog zu 2 a) einen gelben Stoff in 20 % Ausbeute. Fp., Misch-Fp., R_f -Wert, IR- und

UV-Spektrum sind mit der Substanz V identisch. Wir erhalten das 5-Phenyl-pentacen-chinon-6, 13.

Weitere Versuche in verschiedenen Richtungen sind in Bearbeitung.

Wir danken dem Fonds der Chemie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 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) VI. Mitteilung: 2, 3-Bis-(phenylpropinoyl)-naphthalin, Eugen Müller und Ernst Langer, *Tetrahedron Letters*, im Druck.
- 2) Ch. Dufraisse, A. Etienne und B. Rütimeyer, *Compt. rend.* 236, 241 (1953).
A. Etienne u. B. Rütimeyer, *Bull. Soc. Chim. France* 23, 1595 (1956).
- 3) Eugen Müller, Jürgen Heiß, Michael Sauerbier, Dieter Streichfuß und Rolf Thomas, *Tetrahedron Letters* 1968, 1195.