

BIS-ACETYLENVERBINDUNGEN, VI. MITTEILUNG ¹⁾

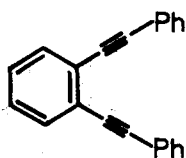
Reaktives Verhalten von Rhodiumkomplexen ⁺

Eugen Müller, Rolf Thomas, Michael Sauerbier, Ernst Langer und Dieter Streichfuß

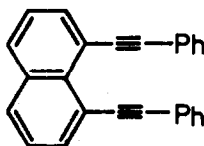
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 28 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

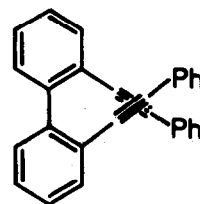
Im Rahmen unserer Untersuchungen über das reaktive Verhalten von Bis-acetylenen in Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage der Dreifachbindungen zueinander ²⁾ berichten wir über die Umsetzungen von o-Bis-[phenyläthynyl]-benzol (I), 1,8-Bis-[phenyläthynyl]-naphthalin (II) und o, o'-Bis-[phenyläthynyl]-biphenyl (III) mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodium(I)-chlorid (IV).



I



II



III

Komplexbildung

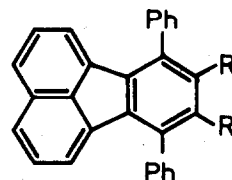
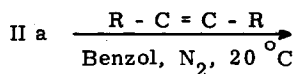
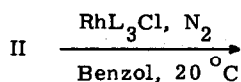
Die genannten Bis-acetylene werden in benzolischer Lösung unter Sauerstoffausschluß im Molverhältnis 1 : 1 mit IV bei 20 °C umgesetzt. Nach 60 h ist die Lösung von II grünschwarz und dünnschichtchromatographisch läßt sich kein Ausgangsstoff mehr nachweisen. Bei III ist dieser Zeitpunkt nach etwa 80 h erreicht, die Lösungsfarbe ist schwarzbraun. Beide Komplex-Lösungen sind wenig stabil und erleiden beim längeren Stehen Veränderungen.

Die Lösung von I wird zunehmend dunkler. Nach 5 Tagen erhält man nach Zugabe von Petroläther zur Komplexlösung ein gelbes Pulver, das im IR-Spektrum eine Bande bei 1910 cm⁻¹ zeigt. Möglicherweise liegt hier ein Rh-Acetylen- π -Komplex vor, über dessen Struktur sowie weitere Reaktionen später berichtet wird. Ein ganz anderes Verhalten hatten wir bei der Umsetzung von I mit PtCl₄ und PdCl₂ gefunden ³⁾!

⁺) Vgl. auch Eugen Müller, Ernst Langer, Harald Jäkle und Helmut Muhm, Tetrahedron Letters, im Druck.

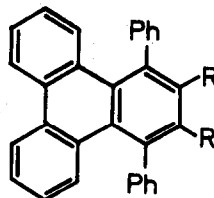
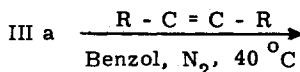
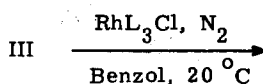
Reaktionen der Rhodiumkomplexe ⁴⁾

Die Rhodiumkomplex-Lösungen von II und III (II a, III a) reagieren schon unter milden Bedingungen (20 - 40 °C) mit verschiedenen Acetylenen. Unter Abspaltung des Übergangsmetalls, nach dessen Verbleib noch nicht gesucht wurde, wird unter Hereinnahme der Acetylenkomponente ein neuer aromatischer Sechsering aufgebaut. Aus II entsteht ein Fluoranthenderivat (II b, II c) und aus III ein substituiertes Triphenylensystem (III b, III c).



II b R = Ph

II c R = COOC₂H₅



III b R = Ph

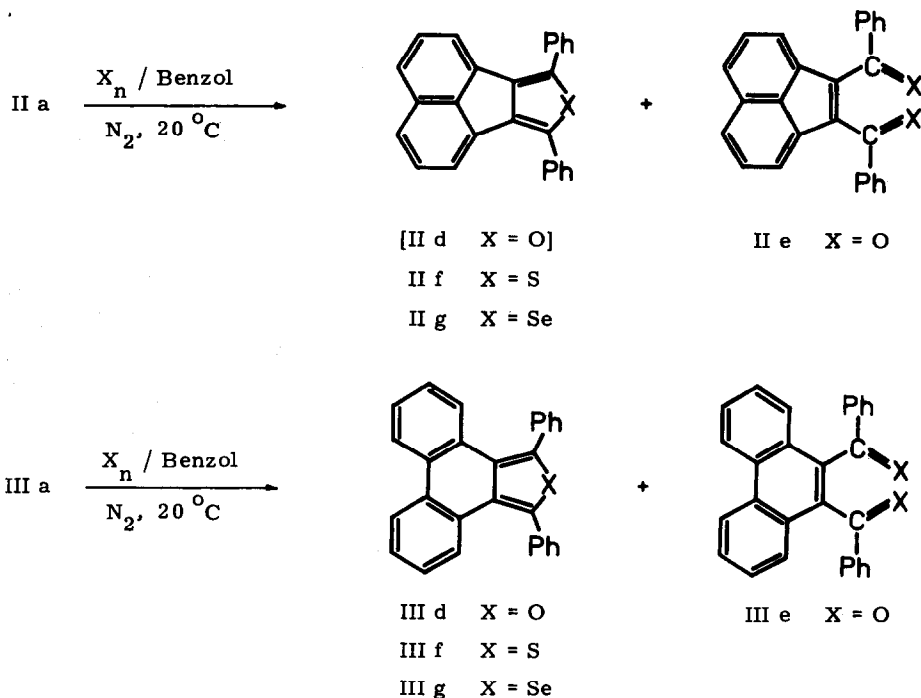
III c R = COOC₂H₅

Die Molgewichte, massenspektrometrisch ermittelt, Schmelzpunkte und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Verbindung	MG ⁺	Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%] bezogen auf II bzw. III
II b	506	327, 5 - 328, 5	37
II c	498	263 - 264	80
III b ⁵⁾	532	302 - 304	51
III c	524	248 - 250	81

Führt man die Zersetzung der Rhodiumkomplexe in Gegenwart von Sauerstoff, Schwefel oder Selen durch, so werden Phenanthrofurane, -thiophene und -selenophene und Acenaphtho-thiophene und -selenophene erhalten.



Während Schwefel sowohl mit den Rhodiumkomplex-Lösungen von II bzw. III in guten Ausbeuten die entsprechenden Thiophenderivate liefert, werden bei den Umsetzungen mit Selen die gewünschten Produkte nur in verhältnismäßig geringen Mengen erhalten. Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die Rhodiumkomplex-Lösung von II wird kein Acenaphthylenofuran (II d), sondern nur das 1,2-Dibenzoylacenaphthylen (II e) erhalten. Aus der Komplexlösung von III lässt sich das Phenanthrofuran (III d) in geringen Ausbeuten isolieren. Als Hauptprodukt entsteht jedoch auch hier das II e entsprechende 9,10-Dibenzoyl-phenanthren (III e).

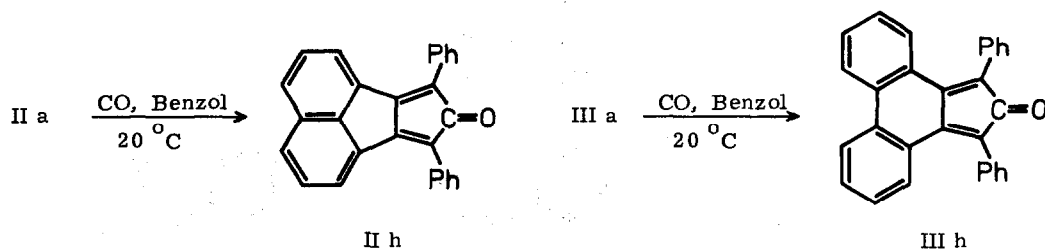
In der nachstehenden Tabelle 2 werden die massenspektrometrisch ermittelten Molgewichte, Schmelzpunkte und Ausbeuten der verschiedenen Verbindungen wiedergegeben.

Tabelle 2

Verbindung	MG ⁺	Schmelzpunkt [° C]	Ausbeute [%] bezogen auf II bzw. III
II e ⁶⁾	360	138 - 139	44
II f	360	204 - 205	53
II g	408 ⁺⁾	169 - 169,5	5
III d ⁶⁾	370	183 - 184	10
III e ⁶⁾	386	206,5 - 207,5	51
III f ⁶⁾	386	205 - 206	60
III g	434 ⁺⁾	217 - 218	11

⁺⁾ berechnet und gemessen für ⁸⁰Se.

Die Lösungen der Rhodiumkomplexe von II und III nehmen bei 20 °C überraschend schnell Kohlenmonoxid auf. Die Farbe der Komplexlösung schlägt in kurzer Zeit um. Bei der Aufarbeitung der entstehenden tieffarbigten Lösungen erhält man aus der Komplexlösung von II das Acecyclon (II h) in 50%iger Ausbeute und aus der Komplexlösung von III das Phencyclon (III h) in 63%iger Ausbeute. Die Verbindungen sind mit den in der Literatur beschriebenen identisch ⁷⁾.



Auch die mit Kohlenmonoxid isoelektronischen Isonitrile werden offenbar in gleicher Weise von den Komplexlösungen aufgenommen. Wir vermuten, daß zunächst die entsprechenden Ketimide entstehen, die bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse in die entsprechenden Cyclone übergehen. Die CH-Analytik der isolierten Verbindungen entspricht den Erwartungen.

Über die Struktur der Rhodiumkomplexe sind noch keine Aussagen möglich. Wir vermuten, daß Rhodiumkomplexe der Art vorliegen, wie das von W. HOPPE und Mitarbeitern ⁸⁾ röntgenographisch untersuchte Beispiel des Komplexes aus o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol und Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid aufgezeigt hat.

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

L i t e r a t u r

- 1) V. Mitt.: E. Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas und J. Heiss, Liebigs Ann. Chem. 735, 99 (1970).
- 2) E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuß und R. Thomas, Tetrahedron Letters 1968, 1195.
- 3) E. Müller, K. Munk, P. Ziemek und M. Sauerbier, Naturwissenschaften 21, 563 (1967).
- 4) E. Müller, Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft in Konstanz am 22.10.1970.
- 5) W. Dilthey, S. Henkels und A. Schaefer, B. 71, 974 (1938).
- 6) W. Dilthey, S. Henkels und M. Leonhard, J. pr. Chem. 151, 97 (1938).
- 7) W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer, J. pr. Chem. 143, 189 (1935).
- 8) E. Müller, E. Langer, H. Jäkle, H. Muhm, W. Hoppe, R. Graziani, A. Gieren und F. Brandl, Z. für Naturforsch., im Druck.