

ERZEUGUNG VON SIEBEN- UND SECHSRING-ALKINEN
DURCH PHOTOLYSE UND THERMOLYSE VON CYCLOPROPENONEN

Adolf Krebs ^a, Walter Cholcha ^a, Michael Müller ^a, Theophil Eicher ^b,
Harald Pielartzik ^b und Hansgeorg Schnöckel ^c

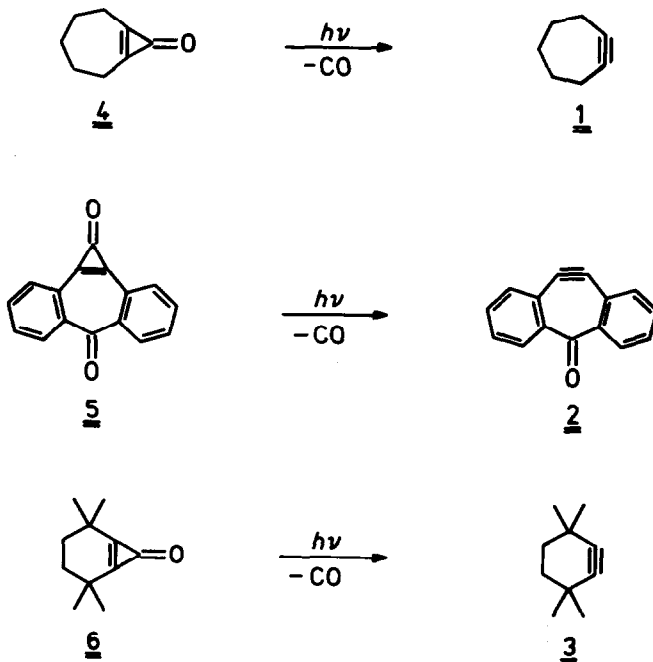
^a Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg

^b Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken 11

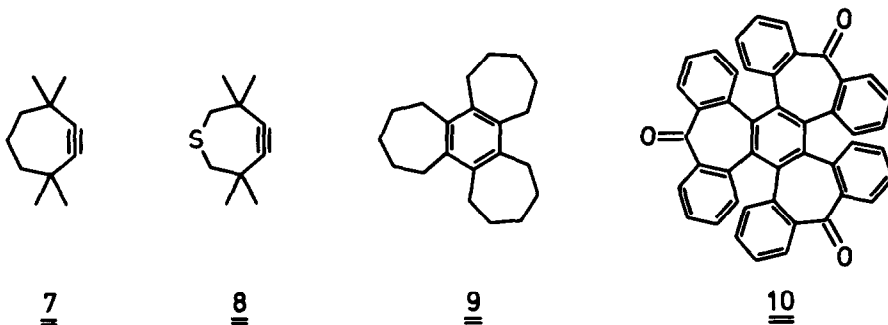
^c Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-4400 Münster

Summary: A six-membered and two seven-membered cycloalkynes, namely 1 - 3,
are generated by matrix photolyses of the corresponding cyclopropenones
4 - 6 at about 15 K and characterized by spectroscopic means and in two
cases by identification of the trimerization products 9 and 10.

Die Photolyse und Thermolyse von Cyclopropenonen stellt einen einfachen und
ergiebigen Zugang zu unbeständigen winkelgespannten Cycloalkinen dar ^{1,2,3}),
deren intermediäres Auftreten im allgemeinen durch Abfangreaktionen nachge-
wiesen wurde ³). Die direkte spektroskopische Beobachtung von Cycloheptin
(1), 4,5-Didehydro[2,3:6,7]dibenzocycloheptatrien-1-on (2) und 3,3,6,6-
Tetramethylcyclohexin (3) ⁴) war aber bisher nicht gelungen.



Nach 5-stündiger Bestrahlung einer Argon-Matrix (17 K) von 4 mit zwei Hg-Niederdrucklampen (254 nm, 35 W) waren die typischen IR-Banden des Cyclopropenons 4 bei 1861 und 1671 cm^{-1} ⁵⁾ fast verschwunden; gleichzeitig traten die intensive Bande des Kohlenmonoxids bei 2139 cm^{-1} und eine intensitätsarme Bande bei 2121 cm^{-1} auf, die wir der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in 1 zuordnen (s. Abb. 1). Für die Lage dieser Bande wird ein Wert zwischen 2100 und 2200 cm^{-1} erwartet, da die entsprechenden Banden im 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin (7) bei 2170 und 2190 cm^{-1} gefunden werden ³⁾ und im allgemeinen die Substitution durch Methylgruppen zu höheren Wellenzahlen führt. Die Intensität dieser Bande ist im IR-Spektrum gering; dies wurde durch Vergleich mit den Matrix-IR-Spektren der isolierbaren Verbindungen Cyclooctin und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (8) gezeigt. Die Bande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in 1 war auch nach Abdampfen des Argons bis etwa 190 K zu erkennen, während die Bande für Kohlenmonoxid nur bis etwa 80 K zu beobachten war. Auf dem Kühlfinger blieb eine weiße Substanz zurück, deren Massenspektrum die Anwesenheit von 9, dem Trimeren von 1, bestätigte ¹⁾.



Das Gasphasenpyrolysat von 4 (450 °C / 10^{-4} Pa) zeigte einen Molpeak bei 94 mit einem Auftrittspotential von 8.5 ± 0.5 eV ⁶⁾; dieser Wert ist im Einklang mit den an 7 mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie ermittelten Ionisierungspotentialen ³⁾. Das Ausfrieren dieses Pyrolyсата in einer N_2 -Matrix lieferte ein IR-Spektrum, das dem durch Photolyse erhaltenen sehr ähnlich war. Versuche, nach der Matrix-Photolyse von 4 ein Raman-Spektrum von 1 aufzunehmen, scheiterten an der starken Fluoreszenz des Photolysats. Auch das Cyclopropenon 5 ließ sich photochemisch decarboxylieren. Nach 16-stündiger Bestrahlung einer Argon-Matrix (13 K) von 5 mit einer Hg-Höchst-drucklampe (200 W, Kantenfilter WG 305) waren die charakteristischen starken IR-Banden bei 1883, 1875, 1671 und 1647 cm^{-1} fast vollständig verschwunden. Gleichzeitig trat die Kohlenmonoxid-Bande bei 2139 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 2109 cm^{-1} auf, die der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsbande in 2 zugeordnet werden kann (s. Abb. 2). Diese Bande verschwindet beim Erwärmen auf etwa 80 K; nach dem Entfernen des Argons wurde das Trimere von 2, 10, isoliert ⁷⁾.

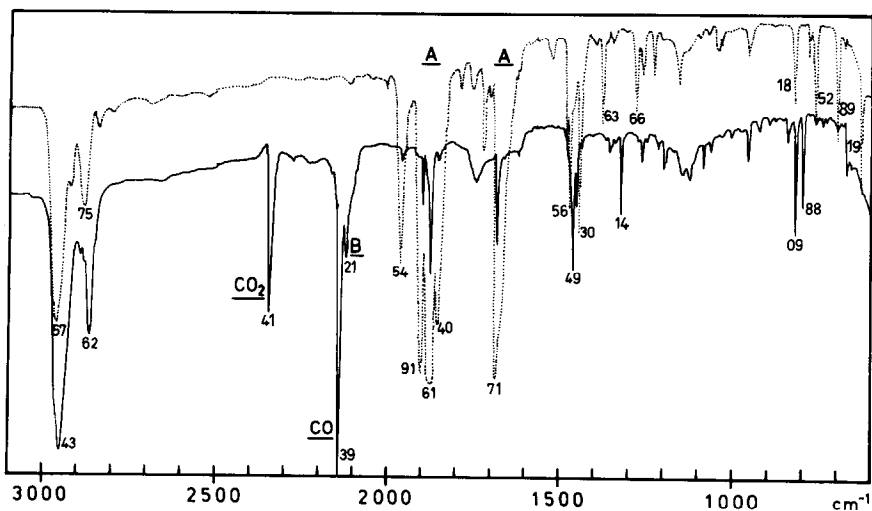


Abb. 1: IR-Spektren von Cycloheptenocyclopropanon (4) (····) und seinem Photolyse-Produkt (—) in einer Argon-Matrix bei 17 K. A = charakteristische Cyclopropanon-Banden bei 1861 und 1671 cm^{-1} , B = Bande bei 2121 cm^{-1} , die der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in 1 zugeordnet wird.

Die kleinen Zahlen an den Banden in Abb. 1, 2 und 3 geben die Einer und Zehner der Wellenzahlen (cm^{-1}) an.

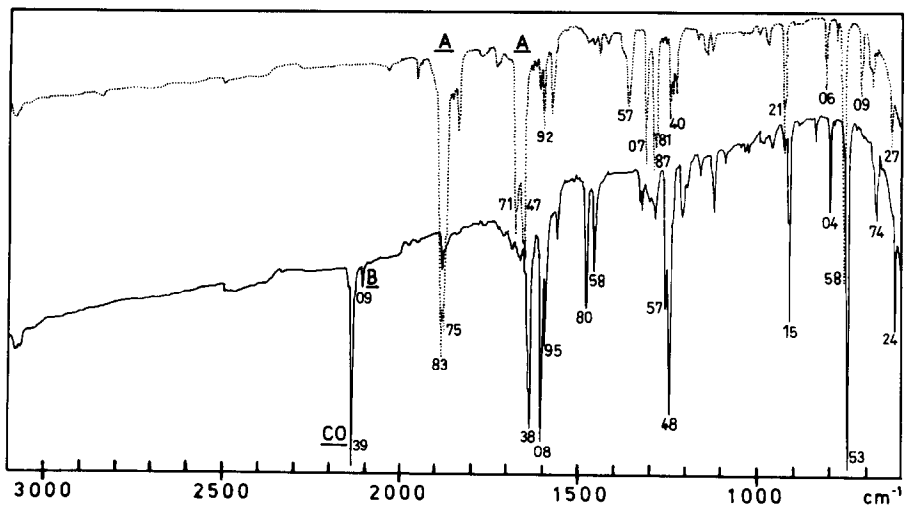


Abb. 2: IR-Spektren von Cyclopropanon (5) (····) und seinem Photolyse-Produkt (—) in einer Argon-Matrix bei 13 K. A = charakteristische Banden von 5 bei 1883, 1875, 1671 und 1647 cm^{-1} , B = Bande bei 2109 cm^{-1} , die der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in 2 zugeordnet wird.

Nach 17-stündiger Bestrahlung von 6 in einer Argon-Matrix (15 K) mit zwei Hg-Niederdrucklampen (254 nm, 35 W) waren die charakteristischen Cyclopropenon-Banden bei 1864 und 1636 cm^{-1} fast völlig verschwunden; gleichzeitig traten die Kohlenmonoxid-Bande bei 2139 cm^{-1} und zwei Banden mittlerer Intensität bei 2107 und 2116 cm^{-1} auf (s. Abb. 3). Da bisher keine Folgeprodukte dieser Photolyse isoliert werden konnten und auch die Aufnahme eines Raman-Spektrums ⁸⁾ wegen der starken Fluoreszenz mißlang, kann noch keine eindeutige Zuordnung dieser Banden zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in 3 getroffen werden.

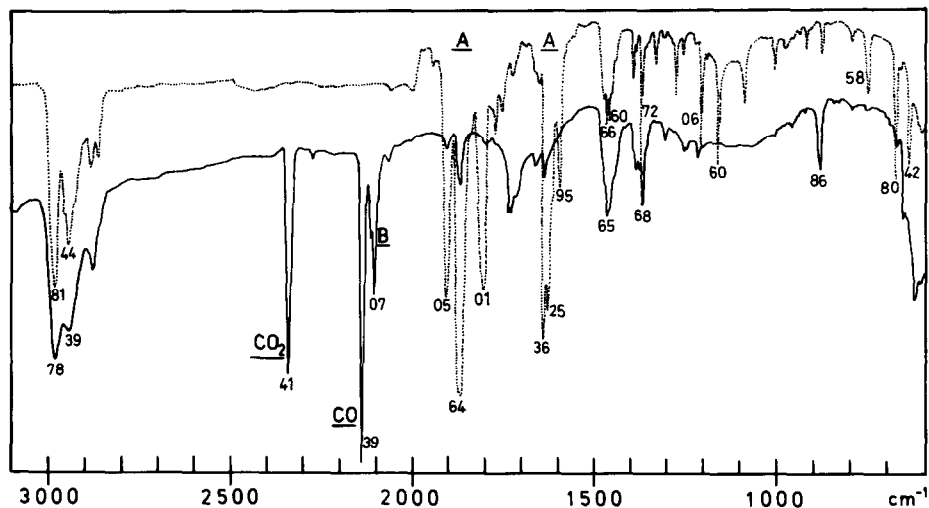


Abb. 3: IR-Spektren von Cyclopropenon 6 (····) und seinem Photolyse-Produkt (—) in einer Argon-Matrix bei 15 K.

A = charakteristische Cyclopropenon-Banden bei 1864 und 1636 cm^{-1} ,

B = Banden bei 2107 und 2116 cm^{-1} , die möglicherweise der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in 3 zugeordnet werden können.

Literatur und Fußnoten

- 1) R. Breslow, L.J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R.A. Peterson und J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1326 (1965).
 - 2) O.L. Chapman, J. Gano, P.R. West, M. Regitz und G. Maas, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7033 (1981).
 - 3) A. Krebs und J. Wilke, "Angle Strained Cycloalkynes", *Topics in Current Chemistry* **109**, 191 (1983).
 - 4) Während der Abfassung dieses Manuskripts erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit über den Nachweis von 3 in einer Argon-Matrix; wir danken Herrn Prof. Dr. O.L. Chapman, Los Angeles, für die Übersendung eines Vorabdrucks.
 - 5) A. Krebs und B. Schrader, *Liebigs Ann. Chem.* **709**, 46 (1967).
 - 6) Wir danken Herrn Dr. M. Binnewies, Universität Münster, für die Aufnahme des Massenspektrums und die Bestimmung des Auftrittspotentials.
 - 7) 5 und 10 sind in der Diplomarbeit H. Pielartzik, Dortmund 1980, beschrieben.
 - 8) Wir danken Herrn Prof. Dr. H.J. Jodl, Universität Kaiserslautern, für die Gastfreundschaft und die Unterstützung bei der Aufnahme der Raman-Spektren.
- (Received in Germany 30 July 1984)