

THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE UMSETZUNGEN VON ACETYLENEN MIT METALLCARBONYLEN—IV¹

CYCLOADDITIONEN VON BIS[α -OXO-ALKINEN] IN GEGENWART VON NICKELTETRACARBONYL

F. WAGNER und H. MEIER*

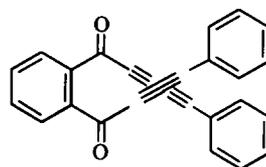
Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen, Germany

(Received in Germany 10 August 1973; Received in the UK for publication 30 October 1973)

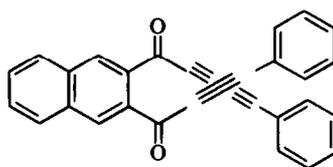
Zusammenfassung—Arylsubstituierte Bis[α -oxo-alkine] mit Dreifachbindungen, die sich weitgehend annähern können, wie 1, 2 - Bis [1 - oxo - phenylpropargyl] benzol (1) oder 2, 3 - Bis [1 - oxo - phenylpropargyl] naphthalin (2) geben unter der katalytischen Wirkung von Ni(CO)₄ über mehrere Zwischenstufen, die Chinone 5 und 6 bzw. 7 und 8. Mit im Überschuss zugesetzten Acetylenen wie Diphenylacetylen oder Benzoyl-phenylacetylen entstehen die Diels-Alder-Addukte 9 bzw. 10. Die Strukturaufklärung der Endprodukte und die Untersuchung des Reaktionsablaufs über lose Nickel-Komplexe werden mit Analysen, Dipolmoment-Messungen, IR-, UV-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR und Massenspektren diskutiert.

Abstract—Aryl substituted bis[α -oxo-alkynes] e.g. 1 and 2 with triple bonds, which are able to come in close proximity, yield by the catalytic action of Ni(CO)₄, the quinones 5 and 6 or 7 and 8, respectively. With an excess of added diphenylacetylene or benzoylphenylacetylene, the Diels-Alder adducts 9 and 10 can be obtained. The structural determination of the final products and the reaction mechanism were examined by analysis and measurement of dipole moments, IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and mass spectra.

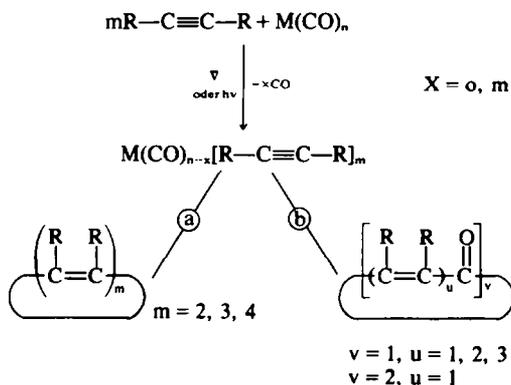
Im Rahmen unserer Arbeiten über die thermischen und photochemischen Cyclooligomerisierungen (Weg a) bzw. Cyclocarbonylierungen (Weg b) von Acetylenen in Gegenwart von Metallcarbonylen ha-



1



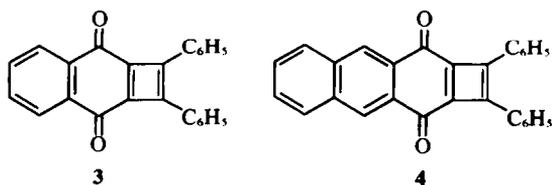
2



ben wir das Verhalten von 1, 2 - Bis [1 - oxo - phenylpropargyl] benzol (1) und 2, 3 - Bis [1 - oxo - phenylpropargyl] naphthalin (2) gegenüber Nickel-tetracarbonyl untersucht.

Die Bildung von Primärkomplexen sollte bei den α -Oxo-alkinen 1 und 2 mit elektronenarmen sp-

Zentren besonders leicht erfolgen.¹ Darüberhinaus ist die mögliche räumliche Annäherung der beiden Dreifachbindungen² eine ideale Voraussetzung für intramolekulare Cycloadditionen vom Typ [$\pi_1^2 + \pi_2^2$], wobei intermediär die komplexierten oder freien Cyclobutadiensysteme 1,2 - Diphenyl-cyclobuta[b]naphthalin-3,8-dion (3) bzw. 1,2-Diphenyl-cyclobuta [b] anthracen-3,10-dion (4) entstehen sollten:



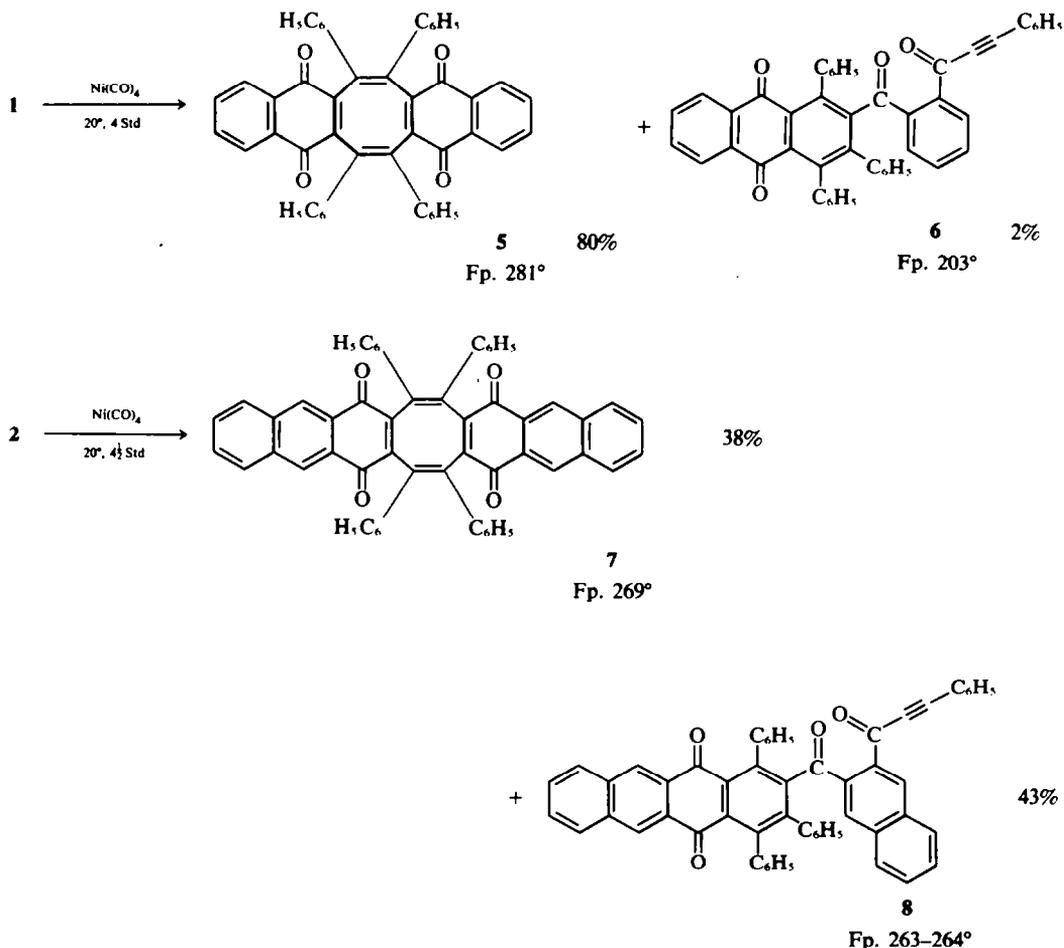
Bei Raumtemperatur können aus 1 und 2 mit Nickel-tetracarbonyl, Dimere von 3 und 4 mit Cyclooctatetraenstruktur erhalten werden.³ Als Konkurrenz zur Dimerisierung tritt eine Cycloaddition vom Typ $[\pi_4 + \pi_2]$ auf, wobei die unverbrauchte Ausgangsverbindung als En-Komponente dieser Diels-Alder-Reaktion fungiert. Aus 1 entstehen dabei also 6, 7, 14, 15 - Tetraphenyl - 5, 8, 13, 16 - tetraoxo-dianthro [2, 3 - a; 2', 3' - e] cycloocten (5) und 2[2 - (1 - Oxo - phenylpropargyl) benzoyl] - 1, 3, 4 - triphenyl - 9, 10 - anthrachinon (6), aus 2 analog 7, 8, 17, 18 - Tetraphenyl - 6, 9, 16, 19 - tetraoxo-dianthraceno 2, 3 - a; 2', 3' - e] cycloocten (7) und 2[3 - (1 - Oxo - phenyl - propargyl) - naphthoyl - (2)] 1, 3, 4 - triphenyl - 5, 12 - tetraenchinon (8):

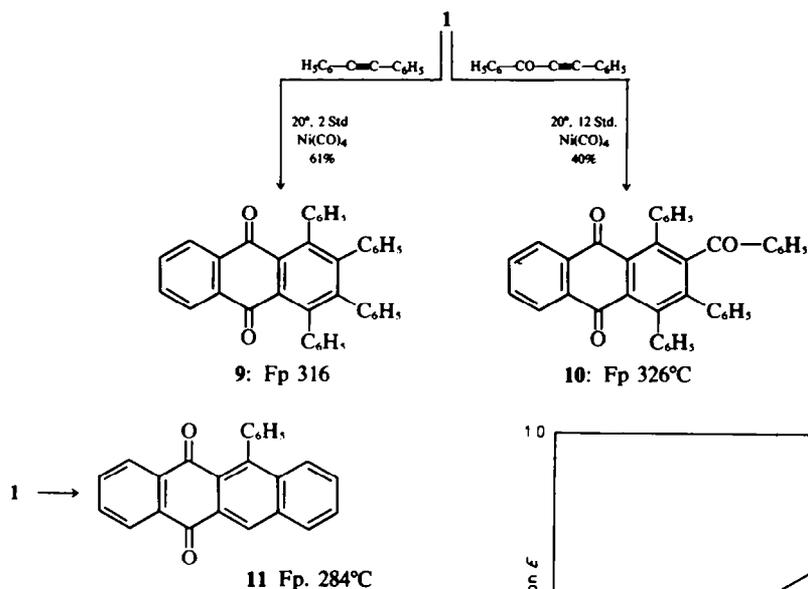
Durch im Überschuss zugesetzte Acetylene lässt sich die Dimerisierung 3→5 zugunsten der Dien-synthese zurückdrängen. So erhält man aus 1 mit Diphenylacetylen 1, 2, 3, 4 - Tetraphenyl - 9, 10 - anthrachinon (9) und mit Phenyl - benzoyl - acetylen 2 - Benzoyl - 1, 3, 4 - triphenyl - 9, 10 - anthrachinon (10):

Die Überführung 1→9 bzw. 1→10 über Rhodiumkomplexe wurde ausführlich von Eu. Müller und Mitarbeitern⁴ untersucht. Erwähnt sei noch, dass die Acetylenketone 1 und 2 sich in geringem Umfang schon beim Stehen in benzolischer Lösung isomerisieren.³ Aus 1 entsteht dabei das 6 - Phenyl - 5, 12 - tetraenchinon (11):

Untersuchung des Reaktionsablaufs

Nickeltetracarbonyl ist als Katalysator für die Cyclooligomerisierung von Acetylenen meist unwirksam.^{5,6} Eine Ausnahme stellt die oberhalb 60° ablaufende Cyclotri- und Cyclotetramerisierung von Propargylalkohol bzw. 2 - Methyl - 2 - hydroxy - 3 - butin dar.⁷ Bei dem reaktiven Alkin Cyclooctin wird bei Raumtemperatur mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eine Cyclo-





carbonylierungsreaktion beobachtet.⁸ Unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen reagieren Monoacetylene wie Diphenylacetylen oder Phenyl - benzoyl - acetylen nicht mit Ni(CO)_4 . Für die Cycloadditionen von 1 und 2 ist also entscheidend, dass ein Bisacetylen mit räumlich benachbarten Dreifachbindungen vorhanden ist. Bei der Einwirkung von Ni(CO)_4 auf die schwach gelbe, benzolische Lösung von 1 oder 2 tritt sofort eine Rotfärbung auf. Die absorptions-spektroskopische Untersuchung des Primärkomplexes aus 1 zeigt im sichtbaren Wellenlängenbereich (Messungen bei 480, 500, 550, 600 nm) ein lineares Anwachsen der Extinktion mit der Ni(CO)_4 -Konzentration. Das Molverhältnis wurde dabei zwischen der äquimolaren Mischung und dem 140-fachen Ni(CO)_4 -Überschuss variiert (Abb 1).

Aus der Abb 2 entnimmt man die Extinktion einer benzolischen Lösung von 1 bei 80-fachem Überschuss von Ni(CO)_4 als Funktion der Reaktionszeit.

Der spontan gebildete Primärkomplex geht in eine längerwellig absorbierende Species über (Abnahme der Extinktion bei 400, 420 und 450 nm und Anwachsen der Extinktion bei 500 und 550 nm). Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist bei allen aufgetragenen Wellenlängen ein Maximum der opt. Dichte nach ca 35 Min und ein Minimum nach ca 115 Min zu beobachten. Danach münden die Kurven in ein jeweils konstantes Niveau, das dem stationären Zustand am Ende der Reaktion entspricht. Aus dem Verlauf der Extinktionskurven ersieht man, dass auf dem Reaktionsweg 1 \rightarrow 5, 6 mehrere Zwischenstufen durchschritten werden.

Über die Natur des Primärkomplexes geben das ^{13}C -NMR - Spektrum und das IR-Spektrum Auskunft. Die beiden ^{13}C -Signale der acetylenischen Kohlenstoffe bei 88.8 bzw. 93.6 ppm verschwinden

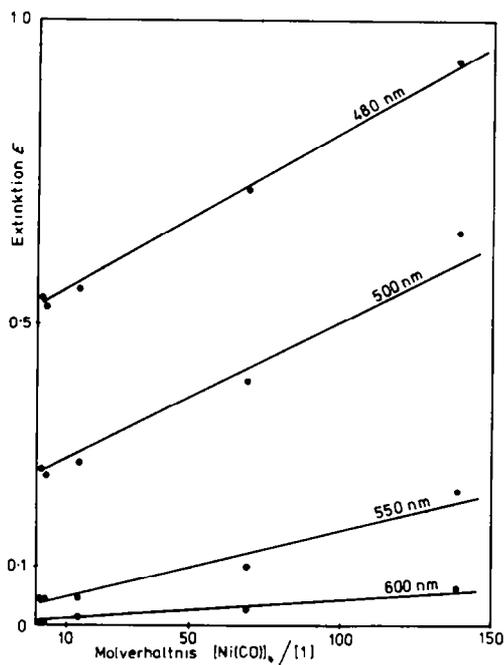


Abb. 1. Extinktion einer $2.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ benzolischen Lösung von 1,2-Bis[1-oxo-phenylpropargyl]benzol 1 in Abhängigkeit der Nickel-tetracarbonyl-Konzentration.

bei der Komplexbildung fast vollständig. Die Absorptionen des Carbonylkohlenstoffs und der aromatischen C-Atome bleiben in ihrer Lage erhalten, ändern jedoch ihr Intensitätsverhältnis. Auch das terminale CO des Nickel-tetracarbonyls tritt praktisch unverschoben auf. Diese Effekte erhält man sowohl bei Ni(CO)_4 -Überschuss wie bei dreifachem Unterschuss. Daraus folgt, dass die an den beiden Dreifachbindungen einsetzende Komplexbildung auf einer sehr schwachen Wechselwirkung beruht, die zwar keinen messbaren Einfluss auf die chemische Verschiebung hat, die sich aber durch eine Veränderung der Relaxationsprozesse drastisch auf die Intensität der sp-Kohlenstoff - Signale auswirkt. Die Messungen mit Ni(CO)_4 im Un-

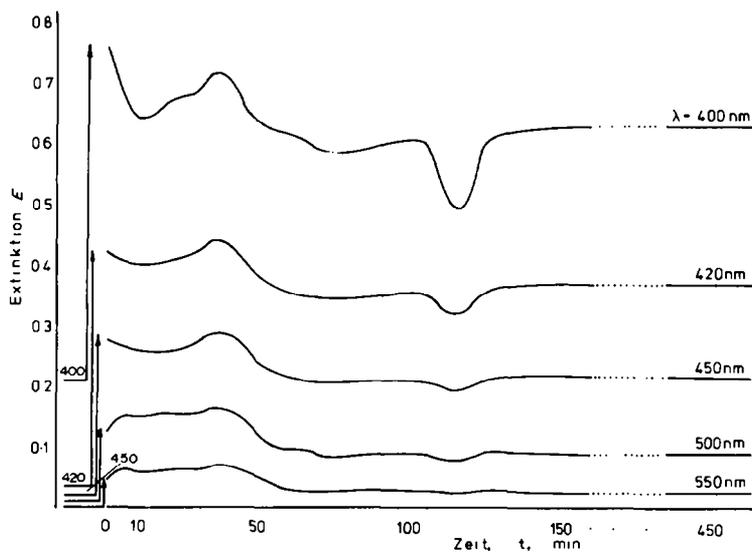


Abb. 2. Extinktion einer benzolischen Lösung von **1** ($5.2 \times 10^{-3} \text{ m}$) und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($4.1 \times 10^{-1} \text{ m}$) als Funktion der Reaktionszeit.

terschuss zeigen darüberhinaus, dass zwischen den komplexierten und den freien Acetylengruppen ein schneller Austausch des Komplexpartners stattfindet. Die IR-Messungen haben dieses Ergebnis einer schwachen, schnell austauschenden Komplexbildung insofern bestätigt, als die Wellenzahlen der Valenzschwingungen der Dreifachbindung bei 2185 cm^{-1} und der terminalen Carbonylgruppen bei 2030 cm^{-1} selbst bei 10-fachem Überschuss des Komplexpartners innerhalb der Messgenauigkeit unverändert bleiben.

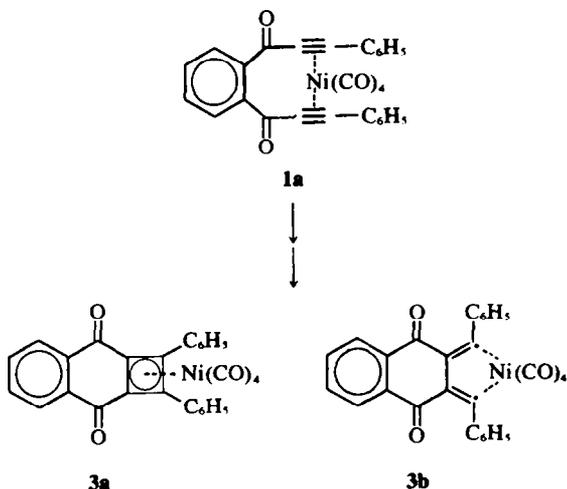
Bei der spontanen Komplexbildung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ müsste die 18er-Konfiguration der Kryptonschale überschritten werden. Während der ganzen Reaktion ist keine Kohlenmonoxid-Entwicklung zu messen. Am Ende der unter sorgfältigem Luft- und Wasserausschluss durchgeführten Umsetzung können weder elementares Nickel noch Ni^{2+} -Ionen nachgewiesen werden. Damit scheidet eine Repesché⁹ Cyclooctatetraen-Synthese mit dem von Schrauzer¹⁰ gefundenen Mechanismus über oktaedrische $\text{Ni}(\text{II})$ -komplexe aus. Die Funktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist rein katalytisch. Die Konzentration an Nickeltetracarbonyl wirkt sich entscheidend auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus:



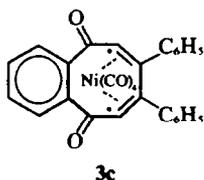
Molverhältnis:	1:10	4 Std.	80%
Molverhältnis:	10:1	14 Tage	73%

Die thermisch verbotene Cyclodimerisierung von Acetylenen nach dem $[\pi_2^+ + \pi_2^-]$ -Typ kann—wie an verschiedenen Beispielen gefunden wurde¹¹—

durch Metallkomplex-Katalyse induziert werden. Aus theoretischen Gründen¹² kommt dafür jedoch kein synchroner Prozess im Komplex-Grundzustand in Frage, sondern eine Mehrstufenreaktion oder ein Mehrkernübergangskomplex. Als Alternative zur möglichen Cyclobutadienstruktur **3a** kommen π - oder σ -Komplexe mit Dien-Liganden **3b** in Betracht:

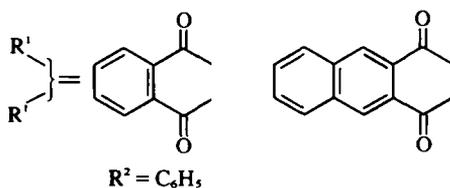
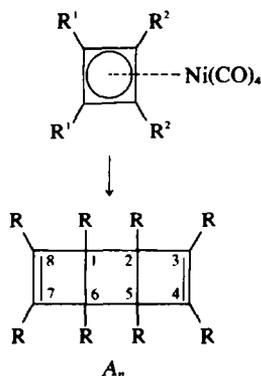


Aus **3a** oder **3b** könnten unter Abspaltung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, die beobachteten Dimerisierungen oder Abfangreaktionen mit Acetylenen erfolgen. Aufgrund der erhaltenen Produkte ist ein Intermediat **3c** auszuschließen:



Strukturaufklärung der erhaltenen Produkte

In Abwesenheit von Abfangreagentien stabilisieren sich die freien oder komplexierten Zwischenstufen 3 und 4 durch Dimerisierung. Ohne sich auf die Lage der Doppelbindungen im Cyclobutadienring und auf den Cycloadditionstyp $[\pi_4^4 + \pi_2^2]$ bzw. $[\pi_2^2 + \pi_2^2]$ festzulegen, können bei dem vorliegenden Substitutionsgrad die sieben Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}] - octadien - (3, 7) - Strukturen $A_1 \dots A_7$ auftreten:

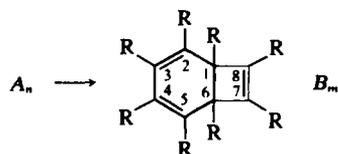


Positionen der Reste R^1 und R^2 in A_n ($n = 1, \dots, 7$):

	R^1	R^1	R^2
A_1	3-4,	7-8	1, 2, 5, 6
A_2	1-6,	2-5	3, 4, 7, 8
A_3	2-5,	7-8	1, 3, 4, 6
A_4	1-8,	2-3	4, 5, 6, 7
A_5	1-8,	4-5	2, 3, 6, 7
A_6	2-3,	7-8	1, 4, 5, 6
A_7	1-6,	4-5	2, 3, 7, 8

Die grundsätzlich *cis*-verknüpften endo- oder exo-Formen der Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}] octadiene - (3, 7) A_n gehen in Gegenwart von Übergangsmetallen¹³ leicht in einer thermisch verbotenen disrotato-

rischen Cycloreversion $[\pi_2^2 + \sigma_2^2]$ in die entsprechenden Bicyclo[4.2.0] - octatriene - (2, 4, 7) B_m über. Die Chinonringbrücken können dabei allerdings zu gespannten Polycyclen führen und bei transannularer Anordnung die Vierringöffnung ganz verhindern. So kann die diskutierte Valenzisomerisierung in A_1, A_4, A_5 und A_6 bei beiden Cyclobutenringen, in A_3 und A_7 bei einem und in A_2 bei keinem Cyclobutenring erfolgen. Insgesamt ergeben sich folgende Valenzisomerisierungen:

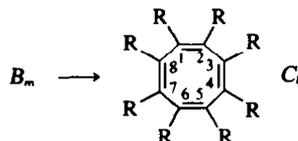


($A_1 \rightarrow B_1, A_3 \rightarrow B_2, A_4 \rightarrow B_3, A_5 \rightarrow B_5 + B_6, A_7 \rightarrow B_7$)

Positionen der Reste R^1 und R^2 in B_m ($m = 1, \dots, 7$):

	R^1	R^1	R^2
B_1	3-4,	7-8	1, 2, 5, 6
B_2	1-6,	3-4	2, 5, 7, 8
B_3	1-8,	2-3	4, 5, 6, 7
B_4	2-3,	6-7	1, 4, 5, 8
B_5	1-8,	3-4	2, 5, 6, 7
B_6	2-3,	7-8	1, 4, 5, 6
B_7	1-6,	4-5	2, 3, 7, 8

In einer thermisch erlaubten disrotatorischen Cycloreversion $[\pi_4^4 + \sigma_2^2]$ des 6-Rings gehen die Systeme B_m ($m = 1, \dots, 7$) in die entsprechenden Cyclooctatetraene C_l ($l = 1, \dots, 5$) über:



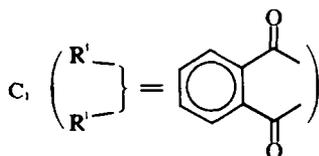
($B_1 \rightarrow C_1, B_2 \rightarrow C_2, B_3 \rightarrow C_3,$
 $B_4 \rightarrow C_1, B_5 \rightarrow C_4, B_6 \rightarrow C_4, B_7 \rightarrow C_5$)

Position der Reste R^1 und R^2 in C_l ($l = 1, \dots, 5$):

	R^1	R^1	R^2
C_1	3-4,	7-8	1, 2, 5, 6
C_2	2-5,	7-8	1, 3, 4, 6
C_3	1-8,	2-3	4, 5, 6, 7
C_4	2-3,	7-8	1, 4, 5, 6
C_5	2-5,	6-7	1, 3, 4, 8

Die aus 1 bzw. 2 erhaltenen Dimere 5 und 7 zeigen im IR-Spektrum keine Acetylenbande mehr.

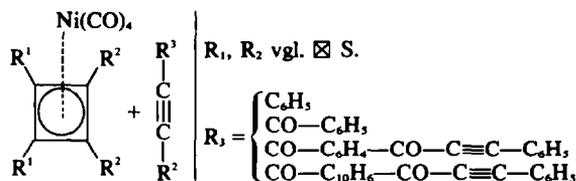
Die beiden ketonischen CO-Valenzschwingungen von 1 und 2 bei ~ 1650 bzw. ~ 1625 cm^{-1} fallen bei 5 und 7 zu einer scharfen Bande bei 1667 cm^{-1} zusammen. Das Dublett im Bereich der konjugierten olefinischen bzw. aromatischen CC-Streckschwingung um 1600 cm^{-1} verstärkt sich intensiv. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5 ist neben dem Signal bei $\tau = 2.85$ (20 H, breit) ein A_2B_2 -System mit dem Schwerpunkt bei $\tau = 2.2$ (8 H) zu erkennen, das mit seinen Kopplungskonstanten dem 1,4-Naphthochinon entspricht. Eine vollständige Klärung der Struktur von 5 und 7 ist mit Hilfe der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren möglich. Die bei Breitbandentkopplung sichtbaren Signale im Spektrum von 5 liegen ausserhalb des Bereichs gesättigter C-Atome. Damit scheidet alle Strukturen A und B aus.¹⁴ Im off-Resonanz-Spektrum heben sich aus der 10er-Gruppe fünf Signale heraus, die C-Atomen ohne Wasserstoff-Substituenten entsprechen. Für den Cyclooctatetraenring bleiben davon 2 Absorptionen. Damit ist von den Strukturen C_i ($i = 1, \dots, 5$) lediglich C_1 , das 2 Symmetrie-ebenen besitzt, vereinbar. Da sich die Struktur



formal aus je 2 Molekülen *cis*-Stilben und 1,4-Naphthochinon zusammensetzt, ist das ^{13}C -Spektrum direkt zu diesen Vergleichssubstanzen in Beziehung zu setzen. Die Abb 3 veranschaulicht das graphisch. Die Tieffeldverschiebung der C-Atome C_5 und C_6 ist durch die erweiterte Konjugation zu erklären. Als Dipolmoment von 5 wurde in benzolischer Lösung 0.56 D gemessen.

Die Strukturbestimmung von 7 basiert auf den analogen Befunden, nur sind dabei sowohl die $^1\text{H-NMR}$ - wie die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten etwas komplizier-

ter. Die Abfangreaktionen von 3 (3a, b) mit Diphenylacetylen oder Phenyl-benzoyl-acetylen führen zu den Anthrachinon-Systemen 9 und 10. In Abwesenheit zugesetzter Monoacetylene kann eine der beiden Acetylengruppierungen in den Ausgangsverbindungen 1 und 2 selbst als Abfanggruppe dienen. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte 6 und 8 zeigen im IR-Spektrum noch jeweils eine Valenzschwingung der Dreifachbindung. Prinzipiell sind für die Abfangreaktionen mit Acetylenen folgende Möglichkeiten zu diskutieren:



Position der Reste R^1, R^2 und R^3 in D_k ($k = 1, \dots, 4$):

	R^1	R^2	R^3
D_1	5-6	1, 3, 4	2
D_2	1-4	3, 5, 6	2
D_3	1-6	3, 4, 5	2
D_4	4-5	1, 3, 6	2

Die Dewarbenzoiderivative D_k können in Gegenwart von Metall-Katalysatoren leicht in die entspre-

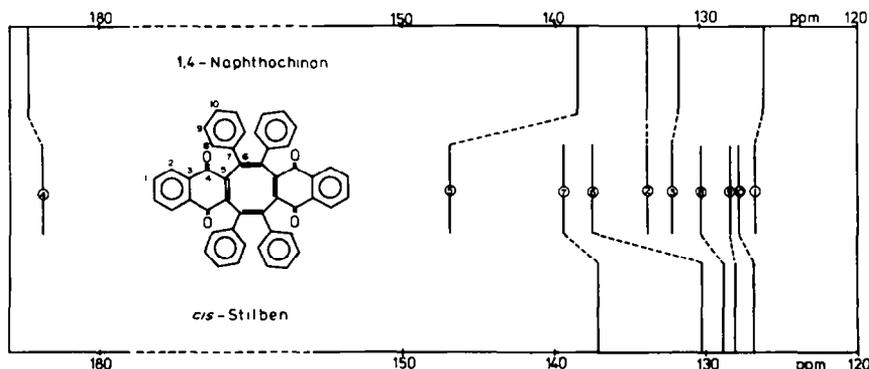
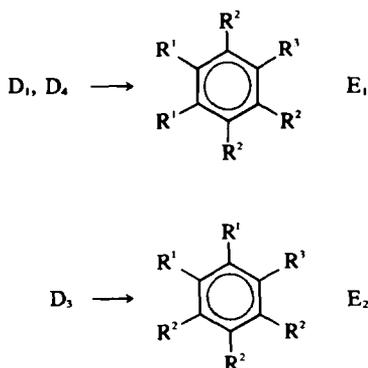
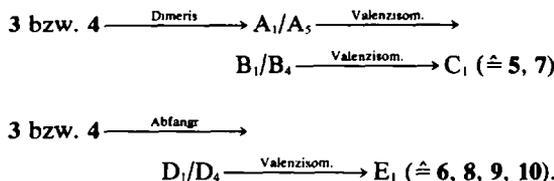


Abb. 3. Korrelation der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von 5 mit den Daten von 1,4-Naphthochinon und *cis*-Stilben (gemessen in CDCl_3 , bez. auf TMS).



chenden Benzolderivate übergehen. Eine Ausnahme ist das über den "First" verbrückte Tectadien D_2 . Durch Vergleich der IR-Spektren von **9** und **10** mit authentischen Präparaten konnte die Struktur E_1 gesichert werden.¹⁵ Für die Strukturen **6** und **8** wird ein Analogieschluss gezogen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das reaktive Verhalten von **3** und **4** (bzw. **3a,b** und **4a,b**) mit hoher Regiospezifität¹⁶ zu den Dimeren **5** und **7** bzw. zu den Abfangprodukten **6**, **8**, **9** und **10** führt.



Die bevorzugte Bildung von Dimeren mit der größtmöglichen Symmetrie tritt ganz analog beim Naphtho[b]cyclobutadien auf.¹⁷ Aus Benzocyclobutadien entsteht normalerweise durch angulare Dimerisierung das 6a,10b-Dihydrobenzo[a]biphenylen.¹⁸ In Gegenwart von $Ni(CO)_4$ ist allerdings auch hierbei ausschliesslich eine lineare Dimerisierung zu beobachten, die zu 1,2:5,6-Dibenzo-cyclooctatetraenen als Endprodukt führt.¹⁹

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines. Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen 221 und die 1H -NMR-Spektren in $CDCl_3$ (TMS als interner Standard) mit dem Varian-A-60-Gerät gemessen. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ mit dem Bruker-Apparat HFX 90 (Puls-Fourier-Transform-Technik) und die Massenspektren mit dem AEI-Spektrometer MS 9 bei 70 eV aufgenommen. Die Messung der UV-Spektren erfolgte auf dem Spektralphotometer Carry 15. Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit dem Dipolmeter 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten in einer Mikrozelle gemessen, und die Dipolmomente nach dem Verfahren von G. Hedestrand²⁰ ermittelt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1** und **2** erfolgte nach bekannten Methoden.^{1,21}

Umsetzung von 1, 2 - Bis [1 - oxo - phenylpropargyl] benzol 1 mit $Ni(CO)_4$.

Zu einer mit gereinigtem Stickstoff gespülten Lösung von **1** (~ 3 mMol) in 40 ml abs. Benzol tropft man unter Rühren 5.1 g (~ 30 mMol) techn. Nickeltettracarbonyl. Nach 4 Std. entfernt man das leicht flüchtige $Ni(CO)_4$, und engt die Lösung ein. Die anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel der Firma Merck, 0.05–0.2 mm; Länge 1 m, Durchmesser 3 cm) liefert drei Fraktionen:

(a) Petroläther - Benzol - Eluat (1:1): 10 mg (1%) **6** - Phenyl - 5, 12 - tetraacenonin (**11**), Fp. 284°C. Die Identifizierung erfolgte durch IR - Spektrenvergleich mit einem authentischen Präparat.*

(b) Benzol - Eluat: 805 mg (80.5%) **5**, Fp. (Petroläther/Benzol) 281°C. MG 668 (massenspektrometrisch), $\mu = 0.56 (\pm 0.2)$ D; Analyse: Ber: C, 86.22; H, 4.19; O, 9.59; Gef: C, 86.20; H, 4.29; O, 9.51.

(c) Benzol-Äther-Eluat (15:1): 23 mg (2%) **6**, Fp. (Petroläther/Benzol) 203°C. MG 668 (massenspektrometrisch). Analyse: Ber: C, 86.22; H, 4.19; O, 9.59; Gef: C, 86.20; H, 4.51; O, 9.29.

Beim Ansatz mit $Ni(CO)_4$ im Unterschuss wurden zu 1.110 g (3.3 mMol) **1** in 20 ml abs. Benzol 0.056 g (0.33 mMol) $Ni(CO)_4$ gegeben und 14 Tage unter Stickstoff gerührt. Bei der oben beschriebenen Aufarbeitung wurden neben 6% nicht umgesetzten Ausgangsprodukt **1** 73% (810 mg) **5** erhalten.

Umsetzung von 2, 3 - Bis [1 - oxo - phenylpropargyl] naphthalin 2 mit $Ni(CO)_4$.

Zu einer mit gereinigtem Stickstoff gespülten Lösung von 485 mg (1.26 mMol) **2** in 40 ml abs. Benzol tropft man unter Rühren 4.25 g (25 mMol) techn. $Ni(CO)_4$. Nach 4 1/2 Stdn. entfernt man das Nickeltettracarbonyl, engt die Lösung am Wasserstrahlvakuum ein und chromatographiert wie oben beschrieben.

(a) Benzol-Fraktion: 185 mg (38%) **7**, Fp. (Petroläther/Benzol) 269°C. MG 768 (massenspektrometrisch). Analyse: Ber: C, 87.54; H, 4.16; O, 8.30; Gef: C, 87.66; H, 4.26; O, 8.12.

(b) Benzol-Äther-Fraktion (30:1): 210 mg (43%) **8**, Fp. (Petroläther/Benzol) 263–264°C. MG 768 (massenspektrometrisch). Analyse: Ber: C, 87.54; H, 4.16; O, 8.30; Gef: C, 87.37; H, 4.16; O, 8.47.

Abfangreaktion mit Diphenylacetylen

Zu einer mit N_2 gespülten Lösung von 0.1 g (~ 0.3 mMol) und 2 g (~ 11 mMol) Diphenylacetylen in 50 ml abs. Benzol tropft man unter Rühren 5.1 g (30 mMol) techn. $Ni(CO)_4$. Nach 2 Std. arbeitet man in der oben beschriebenen Weise auf. Das überschüssige Diphenylacetylen lässt sich mit Petroläther eluieren. Die Benzol-Äther-Fraktion (10:1) enthält 92 mg (61%) **9**. Fp. (Chloroform/Petroläther) 316°C.

Abfangreaktion mit Phenyl-benzoyl-acetylen

Zu einer mit N_2 gespülten Lösung von 167 mg (~ 0.5 mMol) und 3.09 g (15 mMol) Phenyl-benzoyl-acetylen in 75 ml abs. Benzol tropft man innerhalb 30 min 3.4 g (20 mMol) techn. $Ni(CO)_4$. Nach 12 Std. arbeitet man in üblicher Weise auf. Das überschüssige Phenyl-benzoyl-acetylen wird mit Petroläther/Benzol 1:1 eluiert. Mit Petroläther/Äther 6:1 erhält man 100 mg (40%) **10**. Fp. (Chloroform/Petroläther) 326°C.

Danksagung—Für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. Eu. Müller, dem Fonds der Chemischen Industrie und der deutschen Forschungsgemeinschaft.

LITERATUR

- ¹III Mitteilung: H. Meier, F. Wagner und E. Müller, *Chem. Ztg.* **97**, 157 (1973)
- ²Zum Problem der intramolekularen Wechselwirkung zweier paralleler oder gekreuzter Doppelbindungen siehe: Eu. Müller, M. Sauerbier und J. Heiß, *Tetrahedron Letters* 2473 (1966); Eu. Müller und E. Langer, *Ibid.* 731 (1970); H. A. Staab und J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **104**, 1170 (1971); A. Nissen und H. A. Staab, *Ibid.* **104**, 1191 (1971); H. A. Staab und B. Draeger, *Ibid.* **105**, 2320 (1972) und dort zitierte Arbeiten; Eu. Müller, Ch. Beißner, H. Jäckle, E. Langer, H. Muhm, G. Odenigbo, M. Sauerbier, A. Segnitz, D. Streichfuß und R. Thomas, *Liebigs Ann. Chem.* **754**, 64 (1971) und dort zitierte Arbeiten; Eu. Müller und W. Winter, *Chem. Ber.* **105**, 2523 (1972); Eu. Müller und G. Zountsas, *Ibid.* **105**, 2529 (1972)
- ³Bei dem Versuch, 3 durch elektrochemische Oxidation des entsprechenden Hydrochinons zu erhalten, wurde ein Dimeres unbekannter Struktur isoliert. Siehe dazu: R. Breslow, R. Gubbs und S. J. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4139 (1970); vgl. auch B. A. Hess und L. J. Schaad, *Tetrahedron Letters* 5113 (1972); H. A. Staab und B. Draeger, *Chem. Ber.* **105**, 2320 (1972)
- ⁴Eu. Müller, Ch. Beißner, H. Jäckle, E. Langer, H. Muhm, G. Odenigbo, M. Sauerbier, A. Segnitz, D. Streichfuß und R. Thomas, *Liebigs Ann. Chem.* **754**, 64 (1971) und dort zitierte Arbeiten
- ⁵L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup und G. W. Kennerly, *J. Org. Chem.* **27**, 3930 (1962)
- ⁶G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* **94**, 1403 (1961)
- ⁷P. Chini, N. Palladino und A. Santambrogio, *J. Chem. Soc. (C)*, 836 (1967)
- ⁸G. Wittig und P. Fritze, *Liebigs Ann. Chem.* **712**, 79 (1968)
- ⁹W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948)
- ¹⁰G. N. Schrauzer und S. Eichler, *Chem. Ber.* **95**, 550 (1962); G. N. Schrauzer, P. Glockner und S. Eichler, *Angew. Chemie* **76**, 28 (1964); *Int. Ed.* **3**, 185 (1964)
- ¹¹P. M. Maitlis, *Adv. in Organo-metallic Chemistry* **4**, 95 (1966); M. P. Cava und M. J. Mitchell in A. T. Blomquist, *Cyclobutadiene and Related Compounds, Organic Chemistry*, Vol. 10, Academic Press, New York, London 1967
- ¹²F. D. Mango und J. H. Schachtschneider, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1030 (1969)
- ¹³Vgl. W. Merk und R. Pettit, *Ibid.* **89**, 4788 (1967)
- ¹⁴Auch ein Semibullvalensystem, das gelegentlich auf thermischem Weg durch eine intramolekulare [$\pi_4 + \pi_2$] Cycloaddition aus Cyclooctatetraenen entsteht, kommt daher nicht in Frage.
- ¹⁵Bei $R^3 = C_6H_5$, ist $E_1 \approx E_2$
- ¹⁶Vgl. E. K. G. Schmidt, L. Breuer und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3240 (1970)
- ¹⁷M. P. Cava und An-Fei C. Hsu, *Ibid.* **94**, 6441 (1972)
- ¹⁸M. P. Cava und D. R. Napier, *Ibid.* **78**, 500 (1956); **79**, 1701 (1957)
- ¹⁹M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu und G. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **93**, 1789 (1960); M. Avram, D. Dinu und C. D. Nenitzescu, *Chem. Ind. (London)* 257 (1959); M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu, G. Mateescu und C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron* **19**, 309 (1963)
- ²⁰G. Hedestrand, *Z. Phys. Chem. (B)* **2**, 428 (1929)
- ²¹M. P. Cava, B. Hwang und J. P. van Meter, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 4031 (1963); Eu. Müller und E. Langer, *Tetrahedron Letters* 731 (1970)