

KOMPLEXBILDUNG UND DECARBONYLIERUNG  
VON MONO- UND DIACETYLEN-KETONEN MIT  
TRIS-(TRIPHENYLPHOSPHIN)-RHODIUM(I)-CHLORID

Eugen Müller, Adolph Segnitz und Ernst Langer  
Chemisches Institut der Universität Tübingen

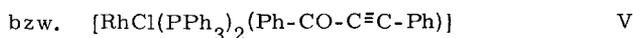
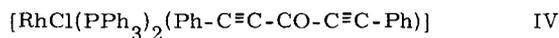
(Received in Germany 3 February 1969; received in UK for publication 19 February 1969)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten<sup>1</sup> über das komplexbildende und photochemische Verhalten von Di- und Polyacetylenen untersuchten wir offenkettige Di-ene. Am Beispiel einiger Di- und Mono-acetylen-ketone gelang uns nicht nur die Herstellung stabiler Rhodium-komplexe, sondern auch deren Decarbonylierung zu den entsprechenden Di- bzw. Mono-acetylenen.

1. Komplexbildung

Durch rasches Lösen von 1 mmol Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid (I) in siedendem Benzol unter Inertgas und Zugabe von 2 mmol 1,5-Diphenyl-pentadien-on-(3) (II) bzw.

1,3-Diphenyl-propin-(1)-on (III) erhält man nach einigen Minuten einen roten (IV) bzw. gelben (V) Komplex. Ihre analytische Zusammensetzung entspricht den Formeln



Die Ausbeute an IV beträgt 99%, an V 92%. Von dem ebenfalls noch untersuchten 2,2,8,8-Tetramethyl-nonadien-(3,6)-on-(5) (VI) konnte bisher kein stabiler Komplex isoliert werden.

## 2. IR-Spektren

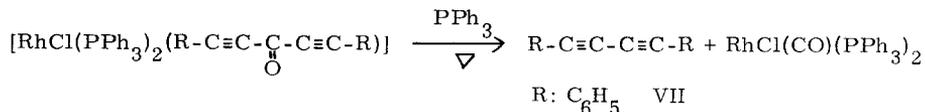
In den Ausgangsketonen treten CO-Banden bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  (II),  $1627\text{ cm}^{-1}$  (III),  $1610\text{ cm}^{-1}$  (VI) und C=C-Banden bei  $2208\text{ cm}^{-1}$ ,  $2170\text{ cm}^{-1}$  (II),  $2190\text{ cm}^{-1}$  (III) und  $2200\text{ cm}^{-1}$ ,  $2225\text{ cm}^{-1}$  (VI) auf. Die IR-Spektren der Komplexe zeigen bei IV noch eine Bande der Acetylenvalenzschwingung bei  $2200\text{ cm}^{-1}$ , während diese bei V verschwunden ist. In beiden Komplexen treten dagegen neue Banden bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  (IV) bzw.  $1850\text{ cm}^{-1}$  (V) und bei  $1960\text{ cm}^{-1}$  (IV und V) auf. Durch die Komplexbildung des Übergangsmetalls an die Dreifachbindung tritt eine Erhöhung der CO-Bindungsordnung ein, die mit einer Vergrößerung der Kraftkonstanten der CO-Valenzschwingung einhergeht. Unter diesem Gesichtspunkt kann man die Banden bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1850\text{ cm}^{-1}$  der CO-Valenzschwingung in den Komplexen zuordnen. Ordnet man die Bande bei  $1960\text{ cm}^{-1}$  in IV und V der Dreifachbindung zu, so bedeutet die Frequenzerniedrigung um etwa  $240\text{ cm}^{-1}$  unter Heranziehung früherer Erfahrungen<sup>2</sup>, dass es sich bei IV und V um Acetylen- $\pi$ -Komplexe handelt.

## 3. Decarboxylierung

### a) Decarboxylierung der Komplexe IV und V

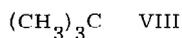
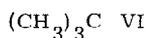
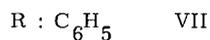
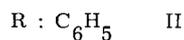
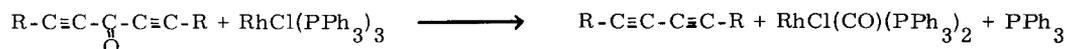
Erhitzt man eine Lösung des Komplexes IV in Xylol<sup>2h</sup> unter Rückfluss (Stickstoff-Atmosphäre), so erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Abkühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  gelbe Kristallnadeln des bekannten Komplexes  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ . Säulenchromatographische Aufarbeitung der Lösung ergibt 6% Diphenylbutadiin (VII). Zusatz von katalytischen Mengen an Triphenylphosphin, ebenso Arbeiten mit molaren Mengen erhöht die Ausbeute an VII auf 50 bzw. 75%. Die bei der Aufarbeitung störenden überschüssigen Mengen an Triphenylphosphin lassen sich durch Quaternisierung mit Benzylchlorid als Triphenyl-benzyl-phosphonium-chlorid durch Säulenchromatographie leicht entfernen. Nur bei Zusatz molarer Mengen Triphenylphosphin und analoger Aufarbeitung wie oben gelingt die Decarboxylierung von V.

Diese Decarboxylierung lässt sich für IV wie folgt formulieren:



b) Direkte Decarbonylierung der Acetylen-ketone

Zur Gewinnung der Acetylenverbindungen durch Decarbonylierung der Ausgangsketone <sup>3</sup> ist der Umweg über die Rhodium-Komplexe unnötig. Es genügt mehrstündiges Erhitzen der Ausgangskomponenten I mit II, III und VI in einem geeigneten Lösungsmittel und analoge Aufarbeitung wie bei der Zersetzung der Komplexe IV und V beschrieben. So erhält man aus I und II 78% Diphenylbutadiin (VII), aus I und VI 48% 2.2.7.7-Tetramethyl-octadiin-(3.5) (VIII) und aus I und III 8% Tolan (IX). Die erhaltenen Acetylenverbindungen sind mit authentischen Proben identisch. Die Decarbonylierung verläuft nach der summarischen Reaktionsgleichung

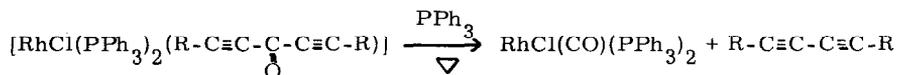
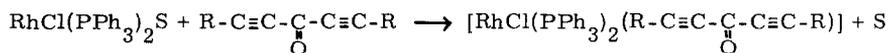
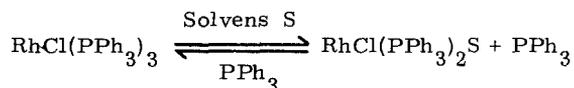


Im Vergleich zu der bekannten Decarbonylierung von Aldehyden <sup>4</sup> ist es günstiger bei diesen Ketondecarbonylierungen stöchiometrische Mengen der Rhodiumverbindung I einzusetzen. Die Anwendbarkeit dieser Decarbonylierungsmethode scheint nach bisherigen Erfahrungen auf Ketone mit einer oder zwei Acetylengruppen in "konjugierter" Stellung zur CO-Gruppe beschränkt zu sein. Die Decarbonylierung wird offensichtlich durch die Anwesenheit zweier Acetylengruppen stark begünstigt.

4. Zum Reaktionsmechanismus

Die Isolierung der Acetylene aus den neuen Rhodium-Komplexen gestattet bisher folgende Aussage über den Mechanismus:

Zunächst dissoziiert das Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid in Lösung <sup>3</sup> unter Beteiligung des Solvens (S). Anschliessend wird das Solvensmolekül durch das Acetylenketon verdrängt unter Bildung von isolierbaren Zwischenkomplexen IV und V, deren weitere Umsetzung zum Teil schon mit katalytischen Mengen Triphenylphosphin zu dem In- oder Di-in-derivat unter gleichzeitiger Bildung des Carbonyl-bis-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorids verläuft.



Über Einzelheiten, weitere Ergebnisse sowie Umsetzungen mit anderen Übergangsmetall-halogeniden berichten wir demnächst an anderer Stelle.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk sowie der Direktion der BASF, Ludwigshafen/Rh.. Ferner danken wir Herrn Dozent Dr. W. Rundel für seine Hilfe bei der Aufklärung der IR-Spektren und Herrn Dr. J. Heiss für die Aufnahme der Massenspektren der Acetylene.

#### Literatur:

1. Eugen Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuss und R. Thomas, Tetrahedron Letters Nr. 10, pp 1195-1200 (1968). Dort weitere Literatur.  
Eu. Müller, K. Munk, P. Ziemek und M. Sauerbier, Liebigs Ann. Chem., 713, 40 (1968).
2. J. P. Collman und J. W. Kang, J. Amer. Chem. Soc., 89, 844 (1967),  
H. Singer und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 849 (1968),  
J. W. Kang und P. M. Maitlis, Canadian Journal of Chem., 46, 897 (1968).
3. Vergebliche Versuche zur Decarbonylierung verschiedener Ketone siehe  
J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1711 (1966),  
A. Rusina und A. A. Vlcek, Nature, 206, 295 (1965).
4. J. Tsuji und K. Ohno, Tetrahedron Letters, Nr. 44, pp 3969-3971 (1965),  
M. C. Baird, C. J. Nyman und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 348 (1968), dort weitere Literatur.  
J. Blum, E. Oppenheimer und E. D. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2338 (1967)  
K. Ohno und J. Tsuji, Amer. Chem. Soc., 90, 99 (1968)