

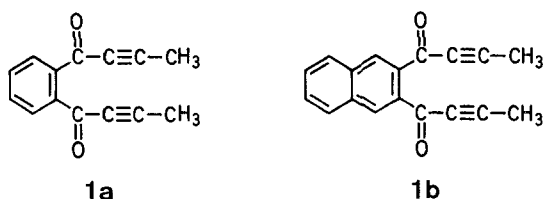
Thermische und photochemische Umsetzung von Acetylen mit Metallcarbonylen; VI¹.

Cycloadditionen von *o*-Bis[1-oxo-2-butylnyl]-arenen in Gegenwart von Tetracarbonylnickel

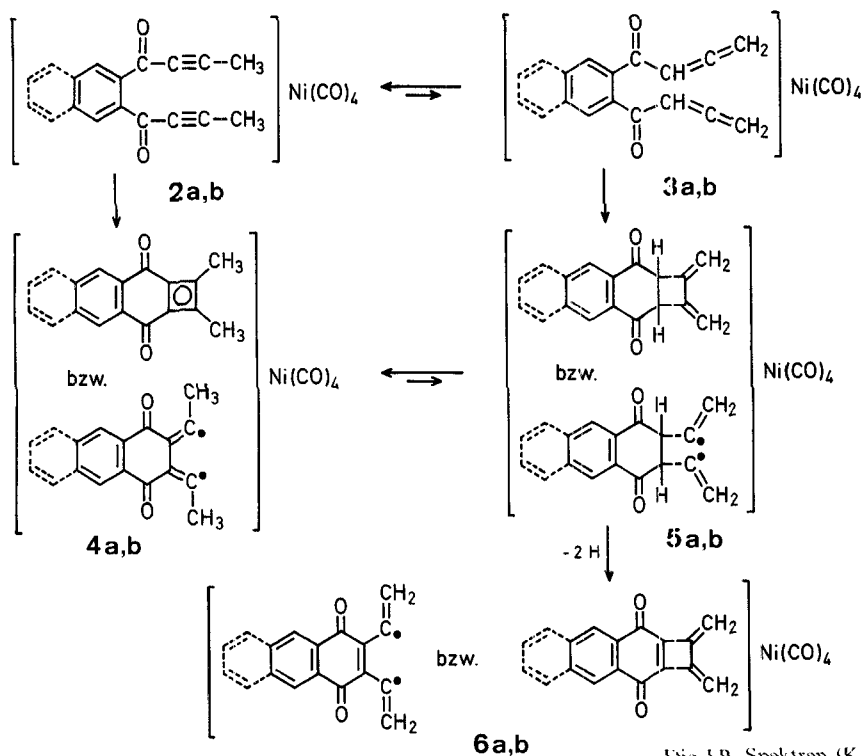
Fritz WAGNER, Herbert MEIER*

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen

In Fortführung unserer Arbeiten über die durch Metallcarbonyle eingeleitete thermische oder photochemische Alkyn-Cyclooligomerisierung mit oder ohne CO-Einschiebung untersuchten wir das Verhalten von 1,2-Bis[1-oxo-2-butylnyl]-benzol (**1a**) und 2,3-Bis[1-oxo-2-butylnyl]-naphthalin (**1b**) in Gegenwart von Tetracarbonylnickel.

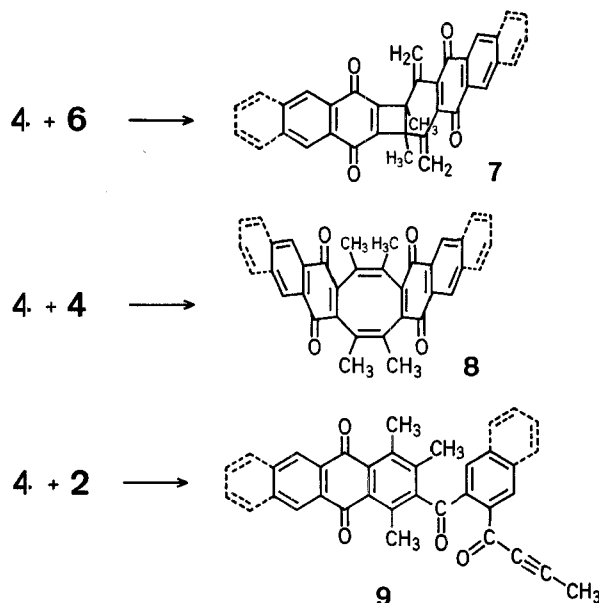


Die primäre Komplexierung von **1** kann sowohl in der Bis-alkyn-Form **2** als auch in der isomeren Bis-allen-Form **3** erfolgen, wobei die Bis-allene die besseren Komplex-Partner sein sollten². Die mögliche räumliche Annäherung der beiden Dreifachbindungen bzw. Allen-Gruppierungen schafft günstige Voraussetzungen für die in loser Komplexierung mit dem Nickel-Zentralatom stattfindende $[\pi^2s + \pi^2s]$ -Cycloaddition^{3,4}. Da die bei Zimmertemperatur durchgeführte Reaktion ohne Eliminierung von Kohlenmonoxid abläuft, muß die 18-er Konfiguration der Krypton-Schale überschritten werden.



Die 1,3-H-Verschiebung kann auch in den offen oder geschlossen³ vorliegenden Intermediärkomplexen **4** bzw. **5** ablaufen. Während bei **4** bereits eine energetisch günstige Chinon-Struktur vorliegt, kann **5** durch Dehydrierung in das Chinon-System **6** übergehen. Die Zwischenstufen **4** und **6**

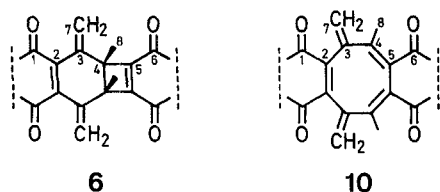
stabilisieren sich anschließend durch intermolekulare Cycloaddition mit einander (**4**+**6**), mit sich selbst (**4**+**4**) oder mit unverbrauchter Ausgangsverbindung (**4**+**2**):



Die Produkte **7a**, **7b**, **8a**, **9a**, **9b** konnten in Ausbeuten von 7–70% isoliert werden. **8a** nur in Spuren. Die Strukturauflösung erfolgt mit Hilfe der Elementaranalyse und der I.R., ¹H-N.M.R., ¹³C-N.M.R.- und massenspektrometrischen Daten. Zusätzlich existieren Anhaltspunkte dafür, daß **9** mit seiner Alkyngruppierung ebenfalls als Fänger für die Zwischenstufe **4** in Frage kommt. Der in geringem Umfang ablaufende Prozeß **9**+**2**+**4** führt allerdings zu sehr schwer löslichen Verbindungen.

Die I.R.-Spektren (KBr) von **7** und **8** zeigen im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** keine C≡C-Valenzschwingung mehr, und die in **1** aufgespaltene C=O-Valenzschwingung (**1a**: 1630/1645 cm⁻¹, **1b**: 1620/1655 cm⁻¹) geht in eine scharfe, kurzweilig verschobene Bande über (**7**: 1665 cm⁻¹, **8**: 1670 cm⁻¹). In **9** bleibt die C≡C-Valenzschwingung erhalten, wenn auch mit verminderter Intensität (**1a**, **b**: 2200 cm⁻¹, **9a**: 2190 cm⁻¹, **9b**: 2240 cm⁻¹).

die etwas verbreiterte C=O-Bande liegt jeweils bei 1600 cm^{-1} . Die $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektren von **7**, **8** und **9** zeigen wie die Ausgangsverbindungen **1** im aromatischen Bereich die erwarteten Multiplikette. Für die Methyl-Gruppen erhält man in **7** und **8** je ein Singulett. In **9** treten im Bereich $2.0 < \delta < 2.8\text{ ppm}$ vier intensitäts-gleiche Methyl-Singulett auf, von denen das bei höchstem Feld ($\delta = 2.05\text{ ppm}$) der acetylenischen Methyl-Funktion entspricht. Die zwei jeweils nicht äquivalenten Protonen der exo-Methylen-Gruppen in **7a**, **b** absorbieren⁵ bei $\delta = 6.25$ und $\delta = 6.85\text{ ppm}$. Aufgrund dieser Ergebnisse und der Analogie zu den phenyl-substituierten Verbindungen³ wird bei **8** und **9** die Strukturzuordnung getroffen. Für **7a**, **b** müssen zusätzlich die $^{13}\text{C-P.F.T.}$ -N.M.R.-Spektren herangezogen werden. Mit ihrer Hilfe läßt sich entscheiden, daß bei der Cycloaddition **4** + **6** ein Dimethylenbicyclo[4.2.0]octadien-System (**7**) und nicht das valenzisomere Dimethylen-cyclooctatrien **10** entsteht:



	C-1/C-6	C-2	C-5	C-3	C-7	C-4	C-8
7a	183.7/183.7	150.7	148.4	140.8	123.2	60.5	19.4
7b	183.2/183.0	152.6	148.8	142.5	123.8	60.8	19.6
				oder			
				138.8			

Die Lage von C-4 bei 60 ppm spricht eindeutig für einen sp^3 -Kohlenstoff.

Die Valenzisomerisierung **7** → **10** durch disrotatorische Öffnung des Vierrings kann auch photochemisch nicht erreicht werden.

Umsetzung von 1,2-Bis[1-oxo-2-butynyl]-benzol (**1a**) mit Tetracarbonylnickel:

Zu einer mit Reinstickstoff gespülten Lösung von **1a**⁶ (0.5 g, ~2.4 mmol) in absolutem Benzol (50 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren technisches Tetracarbonylnickel (3.4 g, 20 mmol) tropfen. Nach 24 h entfernt man das leicht flüchtige Tetracarbonylnickel und engt die Lösung ein. Die anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel Merck 0.05–0.2 mm, Länge 50 cm, Ø 3 cm) ergibt neben Spuren an Verbindung **8a** zwei Hauptfraktionen:

Benzol/Petroläther-Eluat (4:1): **5b**, 13a-Dimethyl-6,13-dimethylen-5,7,12,14-tetraoxo-5,5b,6,7,12,13a,14-octahydrobenzo[*b*]naphtho[2,3-*h*]biphenylen (**7a**); Ausbeute: 110 mg (22%); Zers. 205° (aus Benzol, Chloroform, Petroläther).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ber. C 80.38 H 4.30 O 15.32
(418.3) gef. 80.09 4.28 15.63

M.S.: $m/e = 418\text{ (M}^+)$.

Benzol/Chloroform-Eluat (10:1): 2-[2-(1-Oxo-2-butynyl)-benzoyl]-1,3,4-trimethyl-9,10-anthracinon (**9a**); Ausbeute: 315 mg (63%); F: 236° (aus Chloroform, Dichloromethan, Benzol, Petroläther).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ber. C 80.00 H 4.76 O 15.24
(420.3) gef. 79.98 4.75 15.27

M.S.: $m/e = 420\text{ (M}^+)$.

Umsetzung von 2,3-Bis[1-oxo-2-butynyl]-naphthalin (**1b**) mit Tetracarbonylnickel:

Zu einer mit Reinstickstoff gespülten Lösung von **1b**⁶ (1.62 g, 6 mmol) in absolutem Benzol (70 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren technisches Tetracarbonylnickel (5.1 g, 30 mmol) tropfen. Nach 24 h entfernt man das leicht flüchtige Tetracarbonylnickel, engt die Lösung ein und chromatographiert an Aluminiumoxid (Woelm, Aktivität III). Man erhält 3 Fraktionen:

Erstes Benzol-Eluat: **6b**, 16a-Dimethyl-7,16-dimethylen-6,8,15,17-tetraoxo-6,6b,7,8,15,16,16a,17-octahydronaphtho[2,3-*b*]anthra[2,3-*h*]biphenylen (**7b**); Ausbeute: 114 mg (7%); Zers. 240° (aus Benzol, Chloroform, Petroläther).

$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ber. C 83.39 H 4.24 O 12.37
(518.5) gef. 83.04 4.30 12.66

M.S.: $m/e = 518\text{ (M}^+)$.

Zweites Benzol-Eluat: 7,8,17,18-Tetramethyl-6,9,16,19-tetraoxo-6,9,16,19-tetrahydroadianthra[2,3-*a*:2',3'-*c*]cycloocten (**8b**); Ausbeute: 130 mg (8%); Zers. 285° (aus Benzol, Chloroform, Dichloromethan, Petroläther).

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ber. C 83.08 H 4.61 O 12.31
(520.5) gef. 82.83 4.63 12.54

M.S.: $m/e = 520\text{ (M}^+)$.

Benzol/Chloroform-Eluat (10:1): 2-[2-(1-Oxo-2-butynyl)-3-naphthylcarbonyl]-1,3,4-trimethyltetraacen-5,12-chinon (**9b**); Ausbeute: 1.135 g (70%); F: 242° (aus Chloroform, Dichloromethan, Benzol, Petroläther).

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ber. C 83.03 H 4.61 O 12.31
(520.5) gef. 83.16 4.62 12.22

M.S.: $m/e = 520\text{ (M}^+)$.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Eingang: 10. Januar 1975

¹ V. Mitteilung: E. Müller, A. Scheller, W. Winter, F. Wagner, H. Meier, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.

² S. Otsuka, K. Tani, T. Yamagata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2491.

³ F. Wagner, H. Meier, *Tetrahedron* **30**, 773 (1973), und dort zitierte Arbeiten.

⁴ P. M. Maitlis, *Advan. Organometallic Chem.* **4**, 95 (1966).

⁵ Vgl. die $^1\text{H-N.M.R.}$ -Daten der Chinodimethane: D. J. Williams, J. M. Pearson, M. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1436 (1970).

⁶ E. Müller, et al., *Liebigs Ann. Chem.* **754**, 64 (1971).