

Journal of Organometallic Chemistry, 363 (1989) 223–230
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09321

1-Oxaspiro[4.4]nona-3,6,8-trien-2-one: Neuartige Produkte aus Acetylenen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Kobaltcarbonyl

Eckehard V. Dehmloew *, Andreas Winterfeldt

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstr. 25, D-4800 Bielefeld 1 (B.R.D.)

und Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Str. des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

(Eingegangen den 13. Juni 1988)

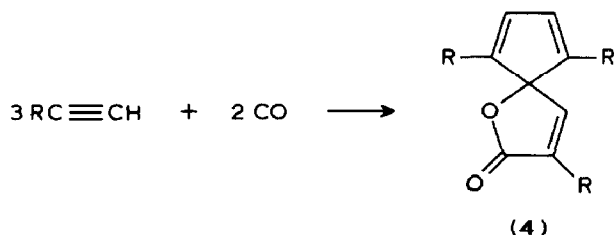
Abstract

Reaction of the bulky aliphatic terminal acetylenes adamantyl(1)-acetylene (**1a**) and t-butyl-acetylene (**1b**) with CO, catalyzed by $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, gives the 3:2 adducts 3,6,9-trisadamantyl- or 3,6,9-tri-t-butyl-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6,8-trien-2-one (**4a** or **4b**, respectively). In addition, reaction with **1a** gives the "normal" compounds 1,2,4-trisadamantyl-benzene (**2a**) and 2,5-diadamantylcyclopentadienone (**3a**). The aromatic alkyne, mesityl-acetylene (**1c**) yields only 1,2,4-trimesitylbenzene (**2c**), the related cyclopentadienone (**3c**), and the reduction product of **3c**, 2,5-dimesitylcyclopent-2-enone (**5c**). Compounds **4** are closely related to known cobalt- (and nickel-)containing complexes, which are probably intermediates in the formation of **4**.

Zusammenfassung

Umsetzung der sperrigen terminalen Acetylene Adamantyl(1)-acetylen (**1a**) und t-Butyl-acetylen (**1b**) mit CO unter Katalyse durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ergibt 3:2-Addukte: 3,6,9-Trisadamantyl- bzw. 3,6,9-Tri-t-butyl-1-oxaspiro[4.4]-nona-3,6,8-trien-2-on (**4a** bzw. **4b**). Zusätzlich werden bei **1a** die "normalen" Verbindungen 1,2,4-Trisadamantylbenzol (**2a**) und 2,5-Diadamantylcyclopentadienon (**3a**) erhalten. Das aromatische Alkin Mesitylacetylen (**1c**) liefert nur 1,2,4-Trimesitylbenzol (**2c**), das zugehörige Cyclopentadienon (**3c**) und das Reduktionsprodukt von **3c**, 2,5-Dimesitylcyclopenten-2-enon (**5c**). Die Verbindungen **4** sind eng verwandt mit bereits bekannten Kobalt- (und Nickel-)haltigen Komplexen, die wahrscheinlich Zwischenprodukte der 4-Bildung sind.

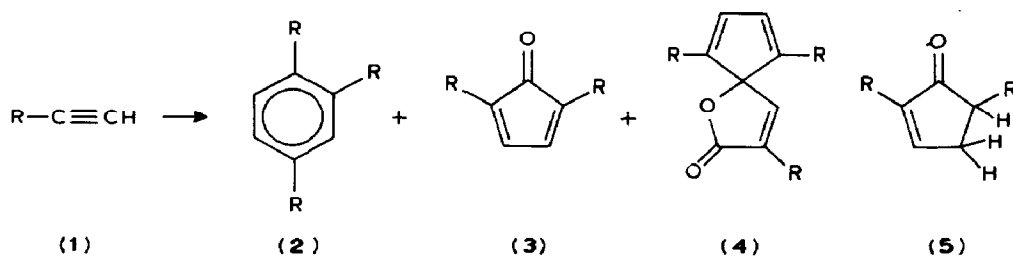
Die Umsetzung von Alkinen mit Kohlenmonoxid und Übergangsmetallkomplexen der Gruppe VIII ist gut untersucht [1]. Dennoch können wir hier über eine noch unbekannte 3:2-Alkin/CO-Addukt-Bildung berichten, die wir bei einer umfangreicheren Untersuchung der Reaktionsweisen sterisch anspruchsvoll substituierter Alkine auffanden.



Läßt man das terminale Alkin Adamantylacetylen (**1a**) in Petrolether zunächst mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur zum Dicobalthexacarbonyl-Acetylenkomplex reagieren und setzt dann bei 80°C unter CO (1 Bar) 18 h lang weiter um, so erhält man neben viel Polymerisation und den erwarteten Verbindungen **2a** und **3a** ein 3:2-Addukt (**4a**) ($\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}_2$) in niedriger Ausbeute. Da dessen Strukturzuordnung aus den üblichen spektralen Daten nicht sofort plausibel war, wurde *t*-Butylacetylen analog eingesetzt. Hier trat nur unter erhöhtem CO-Überdruck und 150°C Reaktion ein. Weder Benzolderivat **2b** noch Cyclopentadienon **3b** wurden beobachtet, jedoch konnte das (nach Aussage des ^{13}C -NMR-Spektrums) **4a**-analoge **4b** erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß es sich um 3,6,9-Tri-*t*-butyl-1-oxaspiro[4.4]-nona-3,6,8-trien-2-on (**4b**) handelt. Die gleichartige Umsetzung des aromatischen Mesitylacetylens (**1c**) führte nicht zu **4c**, vielmehr zu einem Gemisch nur von **2c**, **3c** und dessen Dihydroderivat **5c**. Auch mehrere sterisch anspruchsvolle disubstituierte aliphatische Acetylene lieferten unter ähnlichen Bedingungen keine Verbindungen **4**.

Röntgenstrukturanalyse von **4b**

Für die Strukturanalyse wurde ein Kristall der ungefähren Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.6$ mm verwendet. Die Ermittlung der Gitterkonstanten und die Messung der



	R
a	1-Adamantyl
b	<i>t</i> -Butyl
c	Mesityl

Tabelle 1

Kristalldaten von **4b**

Raumgruppe	$P2_1/c$
a (Å)	15.413(6)
b (Å)	9.873(3)
c (Å)	12.840(5)
β (°)	99.87(3)
V (Å ³)	1925
Z ($M_r = 302.44$)	4
D_x (Mg m ⁻³)	1.043
D_{exp} (Mg m ⁻³)	1.04
μ (mm ⁻¹)	3.5
λ (Mo- K_α , Graphitmonochromator)	0.71069
Unabhängige Reflexe	3123
Beobachtete Reflexe ($\geq 2.5\sigma(I)$)	1159
R -Wert	0.088

Intensitäten erfolgten mit einem Diffraktometer Syntex P2₁ unter Verwendung monochromatischer Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator); Gitterkonstantenbestimmung aus 15 Reflexen mit $2\theta \leq 25^\circ$ und Intensitätsmessung nach der ω -Scan-Methode, Meßgeschwindigkeit 0.49–29.5°/min, abhängig von der Intensität. Zwei Standardreflexe, die nach jeweils 50 Reflexen gemessen wurden, zeigten nur statistische Schwankungen $\leq 4\%$. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Daten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELX-86 [2]) gelöst, die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [3]. Methylen-Wasserstoffatome wurden berechnet und mit festen Temperaturfaktoren dem Strukturmodell hinzugefügt. Die *t*-Butylgruppen sind geringfügig fehlgeordnet, die Lage der Methylkohlenstoffatome konnte eindeutig aus der E-Map ermittelt werden, die Temperaturfaktoren weisen jedoch teilweise recht hohe Werte auf. Figur 1 zeigt die Struktur der Verbindung. In Tabelle 2 sind

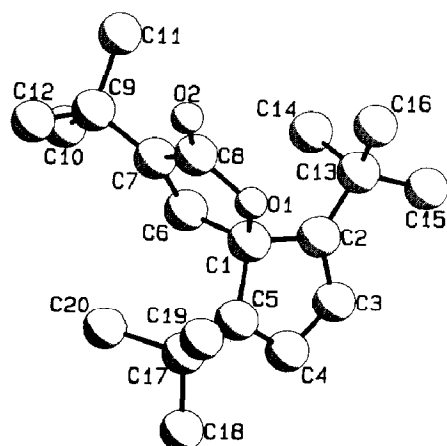
Fig. 1. Struktur von **4b** in Kristall.

Tabelle 2

Atomparameter von **4b**

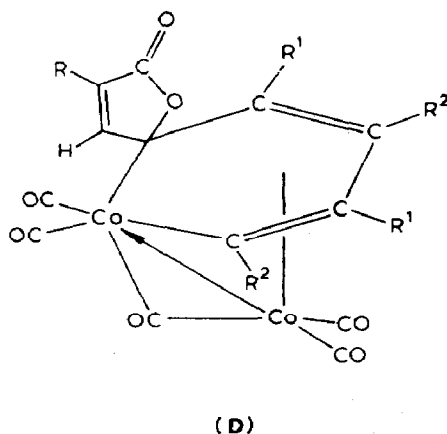
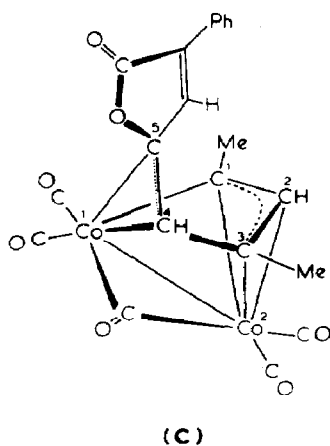
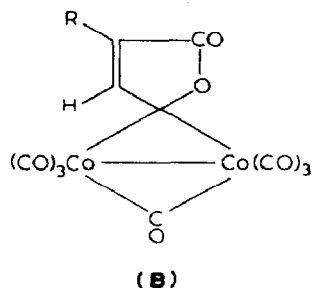
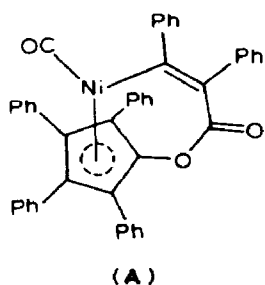
Atom	x	y	z	B_{eq}
O(1)	0.3015(4)	0.0801(6)	0.7494(4)	5.31
O(2)	0.2218(4)	0.1419(6)	0.8707(4)	7.17
C(1)	0.2997(6)	0.1050(8)	0.6371(6)	4.22
C(2)	0.3844(6)	0.1685(9)	0.6112(6)	4.42
C(3)	0.4048(7)	0.0946(11)	0.5307(7)	6.30
C(4)	0.3490(7)	−0.0219(11)	0.5085(7)	6.03
C(5)	0.2874(6)	−0.0293(9)	0.5717(6)	4.33
C(6)	0.2228(5)	0.1969(7)	0.6075(6)	4.09
C(7)	0.1842(6)	0.2265(8)	0.6907(6)	3.45
C(8)	0.2331(6)	0.1490(9)	0.7813(7)	4.56
C(9)	0.1082(6)	0.3179(10)	0.7002(7)	5.35
C(10)	0.0737(7)	0.3823(11)	0.5942(7)	8.37
C(11)	0.1378(8)	0.4255(11)	0.7842(8)	7.78
C(12)	0.0354(7)	0.2324(12)	0.7347(10)	9.78
C(13)	0.4301(7)	0.2938(9)	0.6565(7)	5.24
C(14)	0.3720(9)	0.4151(13)	0.6248(16)	18.34
C(15)	0.5128(9)	0.3213(13)	0.6129(11)	11.80
C(16)	0.4500(13)	0.2901(18)	0.7719(8)	15.28
C(17)	0.2238(8)	−0.1398(10)	0.5805(7)	5.74
C(18)	0.2239(8)	−0.2425(11)	0.4925(9)	9.13
C(19)	0.2454(9)	−0.2130(11)	0.6864(8)	11.70
C(20)	0.1279(8)	−0.0883(12)	0.5691(9)	8.98

die Atomkoordinaten, in Tabelle 3 Bindungslängen und -winkel im Molekül zusammengestellt. Die Kristallstrukturanalyse beweist eindeutig die Spirostruktur von **4b**. Die Lage der C–C-Doppelbindungen zwischen C(2) und C(3), C(4) und C(5) sowie C(6) und C(7) (Bindungsabstände 1.34–1.35 Å) ist klar zu erkennen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53199, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diskussion

Die Stellungszuordnung von **3a** und **3c** als 2,5-Derivate folgt aus dem Spektrenvergleich mit dem Literatur-bekannten **3b** [4].

Das Hexaphenyl-oxaspiro[4.4]nonatrienon ist früher bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropenon mit Tolan in Gegenwart von Nickeltetracarbonyl erhalten worden [5]. Unter bestimmten Bedingungen wurde ein Nickelkomplex isoliert, der um die Elemente NiCO reicher war und der mit Iod in die Spiroverbindung verwandelt werden konnte. Ihm wurde Struktur A zugeordnet. Dem vermutlichen Mechanismus der von uns beobachteten Reaktion noch näher kommt die Tatsache, daß die aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Kohlenmonoxid und Alkin unter Druck erhältlichen Butenolactonkomplexe **B** [6] beim Umsatz mit Alkinen zwei isomere Komplexe **C** und **D** geben sollen [7], von denen **C** durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, während **D** nur einen vorläufigen Vorschlag darstellt. C- und D-artige Komplexe



sind plausible Vorstufen unserer Verbindungen **4**, wenn auch die relative Substituentenstellung der benachbarten ehemaligen Acetyleneinheiten vertauscht ist. Die Komplexität der Reaktionswege macht verständlich, daß definierte Verbindungen (**2**, **3**, **4** und **5**) nur in geringen Ausbeuten neben sehr starker Polymerisation anfallen.

Experimenteller Teil

Umsetzung von Adamantylacetylen (**1a**) mit Kohlenmonoxid / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

1.1 g (3.2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 12 ml Petrolether (Sdp. 80–100 °C) gelöst mit 1.8 g (11 mmol) **1a** unter Stickstoff bei Raumtemperatur 1 h gerührt, wobei sich der Kobaltcarbonylacetylenkomplex bildet. Sodann wird in Kohlenmonoxid-Atmosphäre 18 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit Dichlormethan verdünnt, filtriert, eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether eluiert man:

1,2,4-Triadamantylbenzol (2a). Schmp. 275 °C, 60 mg (4%) Ausbeute. ^1H -NMR. δ 7.63 (d, 1H, J 2.2 Hz), 7.58 (d, 1H, J 8.5), 7.11 (dd, 1H, $J = 8.5 \pm 2.2$), 2.30–1.73 (m, 45H). ^{13}C -NMR: 149.7, 147.5, 147.2, 128.4, 125.5, 121.8, 44.7, 44.6, 43.2, 41.3, 40.5, 36.9, 36.0, 29.8, 29.0. MS: m/z 480 (M^+). Gef.: C, 89.83; H, 10.21. $\text{C}_{36}\text{H}_{48}$ (480.8) ber.: C, 89.44; H, 10.06%.

Bei der weiteren Chromatographie mit Petrolether/Ether (10/1) werden nacheinander eluiert:

Tabelle 3

Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **4b**

O(1)–C(1)	1.46(1)	C(1)–O(1)–C(8)	109.0(6)
O(1)–C(8)	1.38(1)	O(1)–C(1)–C(2)	114.3(7)
O(2)–C(8)	1.19(1)	O(1)–C(1)–C(5)	111.6(6)
C(1)–C(2)	1.54(1)	O(1)–C(1)–C(6)	103.5(6)
C(1)–C(5)	1.56(1)	C(2)–C(1)–C(5)	105.1(7)
C(1)–C(6)	1.49(1)	C(2)–C(1)–C(6)	111.5(6)
C(2)–C(3)	1.35(1)	C(5)–C(1)–C(6)	111.1(7)
C(2)–C(13)	1.49(1)	C(1)–C(2)–C(3)	105.3(8)
C(3)–C(4)	1.44(1)	C(1)–C(2)–C(13)	128.0(8)
C(4)–C(5)	1.35(1)	C(3)–C(2)–C(13)	126.4(9)
C(5)–C(17)	1.48(1)	C(2)–C(3)–C(4)	112.1(9)
C(6)–C(7)	1.34(1)	C(3)–C(4)–C(5)	112.5(8)
C(7)–C(8)	1.49(1)	C(1)–C(5)–C(4)	104.0(8)
C(7)–C(9)	1.50(1)	C(1)–C(5)–C(17)	127.2(8)
C(9)–C(10)	1.51(1)	C(4)–C(5)–C(17)	128.8(9)
C(9)–C(11)	1.53(1)	C(1)–C(6)–C(7)	111.9(7)
C(9)–C(12)	1.53(1)	C(6)–C(7)–C(8)	106.1(7)
C(13)–C(14)	1.51(1)	C(6)–C(7)–C(9)	131.0(8)
C(13)–C(15)	1.50(1)	C(8)–C(7)–C(9)	123.0(7)
C(13)–C(16)	1.46(1)	O(1)–C(8)–O(2)	120.2(8)
C(17)–C(18)	1.52(1)	O(1)–C(8)–C(7)	109.5(7)
C(17)–C(19)	1.53(1)	O(2)–C(8)–C(7)	130.3(9)
C(17)–C(20)	1.55(1)	C(7)–C(9)–C(10)	109.7(7)
		C(7)–C(9)–C(11)	109.5(8)
		C(10)–C(9)–C(11)	111.1(8)
		C(7)–C(9)–C(12)	108.2(8)
		C(10)–C(9)–C(12)	109(1)
		C(11)–C(9)–C(12)	108.9(8)
		C(2)–C(13)–C(14)	109.6(8)
		C(2)–C(13)–C(15)	112.2(8)
		C(2)–C(13)–C(16)	112.2(9)
		C(14)–C(13)–C(15)	105(1)
		C(14)–C(13)–C(16)	108(1)
		C(15)–C(13)–C(16)	110(1)
		C(5)–C(17)–C(18)	110.5(9)
		C(5)–C(17)–C(19)	111.7(9)
		C(5)–C(17)–C(20)	112.6(8)
		C(18)–C(17)–C(19)	108.6(9)
		C(18)–C(17)–C(20)	106(1)
		C(19)–C(17)–C(20)	107(1)

2,5-Diadamantylcyclopentadienon (3a). Schmp. 199 °C, 100 mg (9%) Ausbeute. ¹H-NMR: δ 6.34 (s, 2H), 1.97 (m, 6H), 1.78 (m, 12H), 1.71 (m, 12H). ¹³C-NMR: δ 203.2, 140.3, 135.9, 41.1, 36.9, 34.0, 28.4. IR: 1700 cm⁻¹. MS: *m/z* 348 (*M*⁺). UV (Ether): 422 nm (ε = 760) Gef.: C, 85.94; H, 9.33. C₂₅H₃₂O (348.5) ber.: C, 86.16; H, 9.25%.

3,6,9-Tris-(1-adamantyl)-1-oxaspiro[4.4]nona-3,6,8-trien-2-on (4a). Schmp. 313 °C, 80 mg (5%) Ausbeute. ¹H-NMR: δ 6.76 (s, 1H), 6.04 (s, 2H), 2.06–1.55 (m, 45H). ¹³C-NMR: δ 173.0, 153.4, 149.0, 140.4, 126.9, 97.9, 42.0, 39.4, 36.7, 34.1, 28.5, 28.1. IR: 1750 cm⁻¹. MS(CI): 537 (*M* + 1). UV (Ether): 290 nm (log ε 3.6), 229 (3.72). Gef.: C, 84.75; H, 8.75. C₃₈H₄₈O₂ (536.8) ber.: C, 85.03; H, 9.01%.

Umsetzung von t-Butylacetylen (1b) mit Kohlenmonoxid / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

1.25 g (4.3 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 10 ml Petrolether (Sdp. 80–100 °C) zuerst mit 1.1 g (13 mmol) **1b** unter Stickstoff bei Raumtemp. 1 h gerührt und sodann unter einem CO-Druck von 5 atm 60 h auf 150 °C in einem Autoklaven erhitzt. Nach Abkühlen wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert, eingengt und an Kieselgel mit Petrolether/Ether (3/1) chromatographiert. Als einzige definierte Verbindung wird eluiert:

3,6,9-Tri-*t*-butyl-1-oxaspiro[4.4]oxa-3,6,8-trien-2-on (4b). Schmp. 90 °C, 90 mg (8%) Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$: δ 6.78 (s, 1H), 6.07 (s, 2H), 1.29 (s, 9H), 1.07 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 172.9, 153.2, 149.9, 140.9, 126.9, 97.3, 34.0, 31.9, 30.5, 27.5. IR: 1745 cm^{-1} . MS: m/z 302 (M^+). Gef.: C, 78.99; H, 10.21. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (302.5) ber.: C, 79.42; H, 10.00%.

Umsetzung von Mesitylacetylen (1c) mit Kohlenmonoxid / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

3.35 g (9.7 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 35 ml Petrolether (Sdp. 80–100 °C) mit 5 g (34.7 mmol) **1c** wie zuvor zuerst 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann unter 20 atm CO-Druck 4 h auf 200 °C in einem Autoklaven erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei der **1a**-Umsetzung und Chromatographie mit Petrolether/Ether (bis 10/1 ansteigend) werden nacheinander eluiert:

1,2,4-Trimesitylbenzol (2c). Schmp. 157 °C, 300 mg (2%) Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.24 (d, 1H, J 7.8 Hz), 7.12 (dd, 1H, J 1.7 + 7.8), 6.97 (d, 1H, J 1.7), 6.94 (s, 2H), 6.75 (s, 2H), 6.71 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.09 (s, 6H), 1.98 (s, 6H), 1.95 (s, 6H). MS (CI): m/z 433 ($M + 1$). Gef: C, 91.73; H, 8.72. $\text{C}_{33}\text{H}_{36}$ (432.7) ber.: C, 91.61; H, 8.31%.

2,5-Dimesitylcyclopentadienon (3c). Schmp. 76 °C, 190 mg (6.2%) Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$: δ 6.98–6.86 (m, 6H), 2.28 (s, 6H), 2.18 (s, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 201.0, 142.3, 137.6, 137.1, 136.6, 128.2, 21.1, 20.7. IR: 1710 cm^{-1} . MS (CI): m/z 317 ($M + 1$). UV 359 nm (log ϵ 3.9). Gef.: C, 87.58; H, 7.86. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$ (316.4) ber.: C, 87.30; H, 7.64%.

2,5-Dimesitylcyclopent-2-enon (5c). Viskoses Öl, 91 mg (3%) Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.53 (ddd, 1H, $J = 2.3 + 2.1 + 0.7$ Hz), 6.90 (s, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 4.02 (ddd, 1H, $J = 7.0 + 3.7 + 0.7$), 3.27 (ddd, 1H, $J = 19.3 + 7.0 + 3.2$), 2.80 (ddd, 1H, $J = 19.3 + 3.5 + 2.4$), 2.38 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.06 (s, 3H). IR: 1695 cm^{-1} . MS (CI): m/z 319 ($M + 1$). Gef.: C, 86.82; H, 8.38. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}$ (318.5) ber.: C, 86.75; H, 8.23%.

Dank

Die Förderung durch den Fonds der Chemischen Industrie wird dankend anerkannt.

Literatur

- 1 vgl. Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto 1982, insbesondere Bd. 5, 6 und 8.
- 2 G.M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen, 1986.
- 3 G.M. Sheldrick, SHELX, Program for crystal structure determination, University of Cambridge, England, 1976.

- 4 G. Maier und F. Boßlett, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1025.
- 5 C.W. Bird und E.M. Briggs, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 311.
- 6 H.W. Sternberg, J.G. Shukys, C.D. Donne, R. Markby, R.A. Friedel und I. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2339.
- 7 P.A. Elder, D.J.S. Guthrie, J.A.D. Jeffreys, G.R. Knox, J. Kollmeier, P.L. Pauson, D.A. Symon und W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) C13.