

o-BIS-[ARYLPROPINOYL]-BENZOL, IV. Mitteilung <sup>+</sup>)

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE UND DEREN REAKTIVES VERHALTEN

Eugen Müller und Ernst Langer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 6 September 1969; received in UK for publication 26 January 1970)

Im folgenden berichten wir über Rhodiumkomplexe der neu dargestellten 1,2-Bis-(1-oxo-3-aryl-propinyl)-benzole I und II und deren Reaktionen mit geeigneten Partnern, die zu neuen Anthrachinonderivaten in guten Ausbeuten führen.

Die Synthesen von I und II gelingen in relativ guten Ausbeuten durch Oxidation der entsprechenden Dicarbinole <sup>1)</sup> mit Braunstein in einem Gemisch von Petroläther und Aceton ( $\sim 10 : 1$ ). Man erhält I als schwach gelbe Substanz vom Fp 94 - 95 °C. Die analytischen und massenspektroskopischen Daten von I ( $M^+$ : 334) stimmen mit der angenommenen Struktur als o-Di-keto-diin-Verbindung überein. Auch IR- und NMR-Spektren entsprechen der Konstitution I (IR:  $C\equiv C$ : 2200  $cm^{-1}$ ,  $C=O$ : 1640 und 1615  $cm^{-1}$ , keine aliph. C-H- und keine OH-Bande; NMR: läßt nur aromat. Protonen bei  $\tau = 1,9 - 2,7$  erkennen).

Durch analoge Oxidation des II entsprechenden Di-carbinols erhält man II als hellgelbe Substanz vom Fp 95 - 97 °C. Das IR-Spektrum zeigt die  $C\equiv C$ -Bande sehr deutlich bei 2200  $cm^{-1}$ , die CO-Bande bei 1650  $cm^{-1}$  mit angedeuteter Aufspaltung sowie einer CH-Schwingung (aliphatisch) bei 2900  $cm^{-1}$ . Das NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal für beide Methylgruppen bei  $\tau = 7,68$ .

1. Komplexbildung von I und II mit Tris-[triphenyl-phosphin]-rhodiumchlorid (III)

Durch 72-stündiges Schütteln von I mit III in benzolischer Lösung bei 20 °C bildet sich ein orangeroter Rh-Komplex IV vom Zers. P. 244 - 248 °C, der aus Äthylacetat in schönen Rhomben kristallisiert. Die osmometrische Mol-Gewichtsbestimmung ergibt den Wert 1024 (ber. für IV 996,5). Das IR-Spektrum zeigt die  $C=O$ -Bande bei 1650  $cm^{-1}$ , aber keine  $C\equiv C$ -Schwin-

---

<sup>+</sup>) 1,2-Bis-(1-oxo-3-phenylpropinyl)-benzol. Als III. Mitteilung über "Komplexchemisches Verhalten von Acetylenen" soll THL 14, 1129 (1969), E. Müller, A. Segnitz u. E. Langer, gelten.

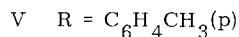
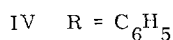
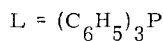
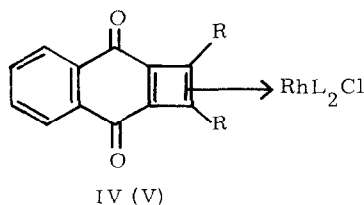
gung oder eine auf  $\sigma$  oder  $\pi$ -Komplexe mit der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung hindeutende Bande <sup>2)</sup>. Dagegen findet sich eine solche bei  $1515\text{ cm}^{-1}$ .

Im NMR-Spektrum sind nur aromatische Protonen bei  $\nu = 1,9 - 3,4$  zu sehen. Im UV-Spektrum findet man bei  $\nu = 21,5 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\log \epsilon = 3,72$  und bei  $\nu = 36,3 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\log \epsilon = 4,62$  zwei Maxima. Der Verlauf des wenig charakteristischen Spektrums ähnelt sehr der UV-Absorption des Komplexes der Mono-keto-mono-in-Verbindung ( $\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ) <sup>3)</sup>

V läßt sich analog zu IV als hellroter Rh-Komplex vom Zers. P.  $224^\circ\text{C}$  gewinnen. Das IR-Spektrum ist sehr ähnlich dem von IV ( $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}$ -Schwingung bei  $2900\text{ cm}^{-1}$  und eine Schwingung bei  $1515\text{ cm}^{-1}$ . Im NMR-Spektrum erscheint bei  $\tau = 7,82$  für beide Methylgruppen nur ein Signal. Die beiden Methylgruppen sind daher gleichwertig und symmetrisch angeordnet.

Die CH-Analytik ist sowohl für IV wie auch für V ungenau, was bei Komplexen dieser Art nicht ungewöhnlich ist. Die osmometrische Mol-Gewichtsbestimmung in  $\text{CHCl}_3$  ergibt den Wert 1085 (ber. für IV 1024,5)

Das röntgenographisch bestimmte Molekulargewicht <sup>4)</sup> spricht ebenfalls für die Zusammensetzung des Komplexes IV.



Für einen solchen "Cyclobutadien"-Komplex spricht auch das Auftreten der Bande bei  $1515\text{ cm}^{-1}$  im IR <sup>5) x)</sup>. Auch die nachstehend beschriebenen Reaktionen lassen sich bestens mit einer solchen Struktur wie IV (V) vereinbaren.

## 2. Reaktionen der Rhodiumkomplexe IV und V

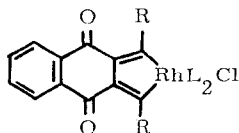
Trotz der relativ großen Stabilität der Rh-Komplexe gelingen unter geeigneten Bedingungen verschiedene Reaktionen, die in einfacher Weise in die Reihe der Anthrachinone hineinführen.

### Umsetzung von IV und V mit Acetylenverbindungen

#### a) mit Diphenylacetylen

Erhitzt man den Rhodiumkomplex IV mit Tolan 1,5 <sup>h</sup> auf  $130^\circ\text{C}$ , so erhält man nach dem Er-

x)



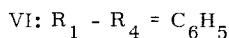
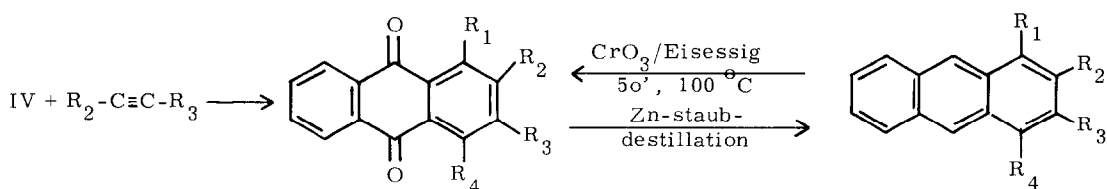
IV a (V a)

Die Struktur IV a halten wir für weniger wahrscheinlich.

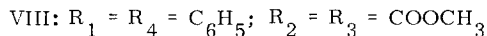
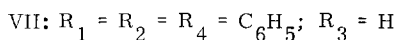
kalten der Schmelze und Aufnehmen in  $\text{CHCl}_3$  durch Chromatographie einen gelben Stoff VI vom Fp  $315^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 67 % d. Theorie. Im IR-Spektrum von VI ist keine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande mehr zu sehen, die intensive CO-Schwingung liegt bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Das Massenspektrum ergibt ein Mol-Gew. von 512.

Im NMR-Spektrum ist bei  $\tau = 1,8 - 2,0$  ein  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System zu erkennen, das den am Anthrachinonkern  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen aromatischen Protonen zugeordnet werden kann. Das UV-Spektrum zeigt folgende Absorptionen: bei  $\nu = 23 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$  und bei  $\nu = 29 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$  Schultern und bei  $\nu = 39 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\log \epsilon = 4,41$  ein Maximum.

Die analytischen Werte für C und H sowie die spektroskopischen Daten stehen mit der Konstitution von VI als eines 1,2,3,4-Tetraphenyl-anthrachinons in Übereinstimmung.



IX



Der Strukturbeweis von VI gelang durch eine unabhängige Synthese, nämlich durch Oxidation des 1,2,3,4-Tetra-phenylanthracens (IX) <sup>6)</sup> mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessig. Die  $\text{R}_f$ -Werte, die IR-Spektren, Fp und M. Fp beider Verbindungen sind identisch. Die Zinkstaubdestillation von VI liefert einen mit IX identischen, stark fluoreszierenden Stoff.

#### b) mit Phenylacetylen

Das analog zu VI in 60 % Ausbeute gewonnene Reaktionsprodukt VII (Fp  $219 - 222^\circ\text{C}$ , Masse: 436; IR: keine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung, CO-Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ ) formulieren wir daher als 1,2,4-Triphenylanthrachinon. Im UV-Spektrum findet man bei  $\nu = 23 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$  und bei  $\nu = 29 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$  Schultern, bei  $\nu = 39 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\log \epsilon = 4,48$  ein Maximum. Im NMR-Spektrum findet man nur aromatische Protonen bei  $\tau = 1,8 - 3,1$ .

#### c) mit Acetylendicarbonester

Analog a) und b) entsteht aus dem Rhodiumkomplex IV und Acetylendicarbonester in 40 % Ausbeute eine gelbe Verbindung VIII vom Fp  $217 - 220^\circ\text{C}$ . Das UV-Spektrum zeigt bei  $\nu = 24 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$  eine Schulter und bei  $\nu = 30 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\log \epsilon = 3,40$  und bei  $\nu = 38,5 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\log \epsilon = 4,40$  Maxima. Das Mol-Gewicht von 476 wurde massenspektrometrisch ermit-

telt. Im IR-Spektrum erscheinen die CO-Gruppe des Chinonsystems und die CO-Gruppe der Ester sowie die CH-Schwingung der Methylgruppen. Im NMR-Spektrum erhält man für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Ester nur ein Signal. Ferner läßt sich ein  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System für die am Anthrachinonkern  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen aromatischen Protonen feststellen.

Wir formulieren daher die Verbindung VIII als 1,4-Diphenyl-anthrachinon-2,3-dicarbonsäuremethylester. Offensichtlich läßt sich in dem Komplex IV das Rhodium-bis-(triphenylphosphin)-chlorid bei höherer Temperatur glatt durch die Acetylenreste verdrängen. Die mit guten Ausbeuten verlaufende Reaktion stellt eine neue Synthese von Anthrachinonderivaten dar. Weitere Reaktionen dieser Art sind in Bearbeitung.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der BASF, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung.

#### L i t e r a t u r

- 1) Das Dicarbinol von I ist von M.P. Cava, B. Hwang u. H.P. van Meter, J. Amer. Chem. Soc., 85, 4031 (1963) beschrieben.
- 2) J.P. Collman u. J.W. Kang, J. Amer. Chem. Soc., 89, 844 (1967).
- 3) vgl. Eugen Müller, A. Segnitz und E. Langer, THL 14, 1129 (1969).
- 4) Wir danken Herrn Prof. Hoppe, München, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, herzlich für die röntgenographische Molekulargewichtsbestimmung von IV. Einzelheiten werden später veröffentlicht.
- 5) M.P. Cava und M.J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, 1967, Academic Press.
- 6) L.F. Fieser und M.J. Haddadin, Canad. Journal Chem., 43, 1605 (1965).