

Diin-Reaktion, XVIII¹⁾

4,4-Dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiin-3,5-dion als neue Diinkomponente

Eugen Müller* und Adolph Segnitz

Chemisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Eingegangen am 11. August 1972

Erstmals wurde die Diin-Reaktion mit einem aliphatischen Bis-acetylen (**1**) untersucht. Die Synthese von 4,4-Dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiin-3,5-dion (**1**) über 4,4-Dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiin-3,5-diol (**3**) wird beschrieben. **1** bildet mit Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid quantitativ einen Rhodiumkomplex **2**. Das Rhodacyclopentadien **2** ergibt bei Umsetzung mit Diphenylacetylen ein Indandion-Derivat **4** und mit Chalkogenen das entsprechende Cyclopenta[c]furan (**5**), -thiophen (**6**) bzw. -selenophen (**7**).

Diyne Reaction, XVIII¹⁾

4,4-Dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiyne-3,5-dione, a New Diyne Component

The first example of the use of an aliphatic bis-acetylene **1** in the diyne reaction is reported. The synthesis of 4,4-dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiyne-3,5-dione (**1**) via 4,4-dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiyne-3,5-diol (**3**) is described. The reaction of compound **1** with chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I) affords a rhodium complex **2** in quantitative yield. Rhodiacyclopentadiene **2** reacts with diphenylacetylene and with chalkogenes to give derivatives of indandione (**4**), cyclopenta[c]furan (**5**), cyclopenta[c]thiophene (**6**), and cyclopenta[c]selenophene (**7**), respectively.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Diin-Reaktion synthetisierten wir als eine weitere Variante zu unseren bisherigen Modellsubstanzen^{1–4)}, bei denen die Dreifachbindungen direkt oder über Carbonylgruppen bzw. Methylengruppen mit dem aromatischen Kern verknüpft sind, erstmals ein aliphatisches, offenkettiges Diketo-diin **1**.

¹⁾ XVII. Mitteil.: E. Müller und Hui-Hsin Schnabel, Chemiker-Ztg., im Druck.

Bemerkung zu der Arbeit von H. A. Staab und B. Draeger, Chem. Ber. **105**, 2324 (1972), Anmerkung 11: Durch Arbeiten am Cyclobutadien-Problem (Diplomarbeit H. Fettel, Univ. Tübingen, 23. 4. 1960, Dissertation 10. 5. 1962, Diplomarbeit M. Sauerbier, 27. 1. 1964) kamen wir zur Untersuchung von Substanzen mit zwei benachbarten Dreifachbindungen (Vortrag E. Müller und M. Sauerbier in Lyon, 23. 4. 1965, Chemiker-Ztg. **89**, 689 (1965)).

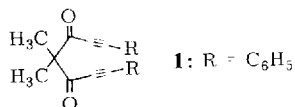
Photochemisches Verhalten (Verdenbildung): E. Müller, Vortrag GDCh Frankfurt/Main, 9. 12. 1965 und Heidelberg, 14. 12. 1965, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2473.

Komplexchemisches Verhalten: E. Müller, K. Munk, P. Ziemek und M. Sauerbier, Naturwissenschaften **54**, 563 (1967). — Darstellung von 1,2-Bis[phenylpropinoyl]-benzol, E. Müller und E. Langer, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 731.

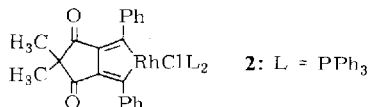
²⁾ E. Müller und W. Winter, Chem. Ber. **105**, 2523 (1972).

³⁾ E. Müller und G. Zountsas, Chem. Ber. **105**, 2529 (1972).

⁴⁾ E. Müller und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **754**, 64 (1971), dort weitere Literatur.

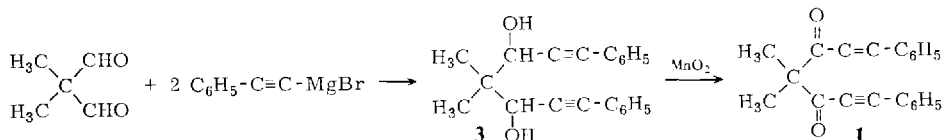


Wie Modellbetrachtungen zeigen, können die beiden Dreifachbindungen in **1** eine sterisch günstige Stellung zueinander einnehmen. Dadurch sind diese Bindungen zur Metallocyclopentadien-Bildung besonders befähigt. Erstmals wird damit eine Knüpfung zum Fünfring-System mittels der Diin-Reaktion erreicht.



Diinkomponente 1

Das Diketo-diin **1** wird auf üblichem Wege durch Umsetzung von 2,2-Dimethylmalondialdehyd mit Phenyläthynylmagnesiumbromid (Molverhältnis 1 : 2) und anschließende Oxidation des 4,4-Dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiin-3,5-diols (**3**) mit aktivem Mangan(IV)-oxid in Aceton/Petroläther erhalten.



Das farblose Diol-diin **3** entsteht in 71proz. Ausbeute. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\tau = 8.75$ (6H) für die Methylgruppen, ein Singulett bei $\tau = 5.13$ (2H) für die Methin-Protonen, sowie ein Multipllett zwischen $\tau = 2.3$ und 2.8 (10H) für die Phenylgruppen. Die OH-Resonanz (Austausch mit CF₃CO₂H) erscheint bei $\tau = 7.05$ (2H). Die charakteristischen Schwingungen im IR-Spektrum sind die sehr intensive Absorption bei 3360 cm⁻¹ für die OH-Valenzschwingung und eine schwache Absorption bei 2240 cm⁻¹ für die C≡C-Valenzschwingung. Die massenspektrometrisch bestimmte Mol.-Masse 304 sowie die Analysen-Werte entsprechen der Formel **3**.

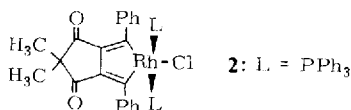
Das ebenfalls farblose, gut kristallisierende Diketo-diin **1** wird in 79proz. Ausbeute erhalten. Für die Struktur **1** sprechen die Ergebnisse der ¹H-NMR- und IR-Spektren sowie die massenspektrometrische Untersuchung. Das Methylgruppen-Singulett im ¹H-NMR-Spektrum liegt bei $\tau = 8.39$ (6H), das aromatische Multipllett zwischen $\tau = 2.3$ und 2.8 (10H). Das Diketo-diin **1** zeigt im IR-Spektrum eine sehr starke Absorptionsbande bei 2210 cm⁻¹ (C≡C-Valenzschwingung) und eine sehr intensive C=O-Schwingungsfrequenz bei 1665 cm⁻¹. Erwartungsgemäß tritt im Massenspektrum (M⁺ 300, rel. Int. 11) die CH₃-Abspaltung bei *m/e* 285 (rel. Int. 13) auf. Besonders strukturspezifisch ist die α -Spaltung zum Acylkation Ph-C≡C-C≡O⁺ (*m/e* 129, rel. Int. 100). Vom Molekül-Ion aus findet die an anderen Acetylen-ketonen untersuchte Decarbonylierung (*m/e* 272) statt⁵⁾. Das nach dem Acylkation intensivste

⁵⁾ R. T. Aplin und P. Mestres, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1067 (1970); E. Müller, A. Segnitz und K. P. Zeller, *Z. Naturforsch.* **26b**, 1003 (1971).

Ion $C_{16}H_{10}^{*+}$ bei m/e 202 (rel. Int. 27) muß durch Bindungsknüpfung der beiden Acetylengruppierungen entstehen. Sämtliche erwähnten Übergänge sind durch metastabile Peaks belegt. Auch die Analysen stimmen mit den berechneten Daten für 1 überein.

Rhodiumkomplex von 1

Die Umsetzung von Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid mit dem Diketo-diin 1 in siedendem Benzol liefert in nahezu quantitativer Ausbeute (96%) einen roten Komplex 2, das *Rh*-Chloro-*Rh*,*Rh*-bis(triphenylphosphin)-5,5-dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]rhodol-4,6-dion.



Es hat sich als günstig erwiesen, einen geringen Überschuß an Diketo-diin einzusetzen (0.011 mol auf 0.010 mol), um eine vollständige Umsetzung des $RhCl(PPh_3)_3$ zu gewährleisten. Die osmometrische Bestimmung der Mol.-Masse, die Analyse sowie das 1H -NMR- und IR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution 2 in Einklang. So zeigt das 1H -NMR-Spektrum für die Methylprotonen ein Singulett bei $\tau = 9.32$ (6H) und ein aromatisches Multipllett zwischen $\tau = 2.3$ und 3.2. Das IR-Spektrum zeigt analog zu den früher hergestellten Rhodiumkomplexen¹⁻⁴⁾ eine dem Rhodacyclopentadien-System zuzuordnende Bande bei 1530 cm^{-1} (breit, mittelstark) sowie eine Absorption bei 1000 cm^{-1} , die der Phosphor-Phenyl-Schwingung entspricht. Im Bereich der $C=O$ -Absorption findet man 2 starke Absorptionen bei 1690 und 1720 cm^{-1} (Differenz 30 cm^{-1}), wie sie für die Schwingungskopplung in nahezu koplanaren, cyclischen 1,3-Diketo-Systemen typisch sind⁶⁾. Die $C\equiv C$ -Valenzschwingung ist nicht mehr vorhanden.

Umsetzung von 2 mit Diphenylacetylen und Chalkogenen

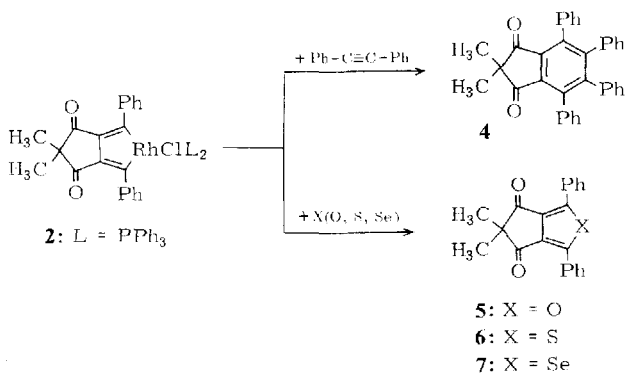
Erhitzt man den Rh-Komplex 2 mit überschüssigem Diphenylacetylen in Benzol 4 h unter Stickstoff zum Sieden, so bildet sich in 68proz. Ausbeute 2,2-Dimethyl-4,5,6,7-tetraphenylindan-1,3-dion (4). Zum Strukturbeweis läßt sich das 1H -NMR-Spektrum heranziehen, das ein Singulett für die Methylgruppen bei $\tau = 8.77$ (6H) und ein Multipllett im aromatischen Bereich zwischen $\tau = 2.6$ und 3.5 (20H) aufweist. Das IR-Spektrum zeigt zwei starke $C=O$ -Absorptionsbanden bei 1715 und 1750 cm^{-1} , wie sie für substituierte Indandion-Derivate kennzeichnend sind⁷⁾. Die massenspektrometrisch ermittelte Mol.-Masse sowie die Analyse stehen in Übereinstimmung mit Struktur 4.

Setzt man den Rh-Komplex 2 mit 30proz. Wasserstoffperoxid in siedendem Benzol um, so bildet sich innerhalb von 5 min 5,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]furan-4,6-dion (5). Die Umsetzungen von 2 mit Schwefel und rotem

⁶⁾ L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, S. 131, Methuen & Co., London 1968.

⁷⁾ z. B. A. K. Aren und G. J. Wanag, *J. Gen. Chem. USSR* **31**, 117 (1961), engl. 109 (1961), C. 1963, 16160.

Selen gelingen nach 4stdg. Erhitzen in siedendem Benzol unter N_2 und führen zu 5,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]thiophen-4,6-dion (**6**) bzw. 5,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4*H*-cyclopenta[*c*]selenophen-4,6-dion (**7**).



Im 1H -NMR-Spektrum liegen die Singulets für die Methylgruppen bei allen Cyclopentano-Fünfringheterocyclen bei $\tau = 8.67$ und ein aromatisches Multiplett zwischen $\tau = 1.6$ und 2.8 . Im IR-Spektrum findet man bei den Cyclopenta[*c*]furan-, -thiophen-, -selenophen-Derivaten **5** bis **7** auf Grund der Kopplungseffekte wieder analog zu Verbindung **2** und **4** zwei intensive C=O-Banden bei 1700 bzw. 1730 cm^{-1} für das Furan-Derivat sowie bei 1690 bzw. 1720 cm^{-1} für das Thiophen- und bei 1695 bzw. 1725 cm^{-1} für das Selenophen-Derivat. Charakteristisch ist wiederum der Abstand der beiden Banden von 30 cm^{-1} . Darüber hinaus werden die Strukturen von **5** bis **7** durch die Massenspektren sowie die chemische Analytik gestützt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß für die Bildung eines reaktiven Rhodiumkomplexes nur die räumliche Anordnung der beiden Acetylengruppen zueinander verantwortlich ist. Die Isomerisierung des Diketo-diins **1** wird von uns bearbeitet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeiten. Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG sei an dieser Stelle für die Überlassung einer Probe 2,2-Dimethylmalondialdehyd gedankt.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi-Schmelzpunktapparat bestimmt, sie sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden bei der Firma Bernhardt, Elbach, sowie am hiesigen Institut ausgeführt.

Die Bestimmung der Molekülmassen erfolgte massenspektrometrisch mit dem Gerät AEI MS-9. Die IR-Spektren (in KBr) sind mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 221, die NMR-Spektren (in $CDCl_3$) mit dem Varian-Gerät A 60 aufgenommen worden.

Zur Säulenchromatographie diente Al_2O_3 (Woelm; Aktivität III, neutral), als Eluierungsmittel Benzol oder Benzol/Petroläther ($50\text{--}80^\circ$)-Gemische.

Der 2,2-Dimethylmalondialdehyd wurde uns von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG überlassen, das aktive Mangan(IV)-oxid ist ein Produkt der Firma Merck.

4,4-Dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiin-3,5-diol (3): 12.16 g (0.5 mol) Magnesium werden mit 50 ml absol. Äther überschichtet, mit 54.5 g (0.5 mol) Äthylbromid in 200 ml absol. Äther tropfenweise versetzt (evtl. kühlen) und dann $\frac{1}{2}$ h unter Stickstoff am Rückflußkühler erhitzt. Dann werden 51 g (0.5 mol) Phenylacetylen in 50 ml Äther langsam zugetropft. Nach 2 h Kochen werden 20 g (0.2 mol) frisch destillierter 2,2-Dimethylmalondialdehyd (Sdp. 45–47°/1 Torr, Sdp. 63–65°/7 Torr) in 50 ml Äther zugetropft und 2.5 h unter Stickstoff erhitzt. Anschließend wird mit Eiswasser/verd. Salzsäure hydrolysiert, die ätherische Phase mit NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und der Äther bzw. überschüssiges Phenylacetylen i. Vak. abdestilliert (Rotationsverdampfer). Der Rückstand wird aus Benzol/Petroläther (50–80°) umkristallisiert. Man erhält 42.5 g (71 %, bezogen auf Dimethylmalondialdehyd) einer farblosen Substanz; Schmp. 129–131°; MS: $m/e = 304$ (M^{+}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.72 H 6.53

4,4-Dimethyl-1,7-diphenyl-1,6-heptadiin-3,5-dion (1): Die Lösung von 6.08 g (0.02 mol) des Diol-diins **3** in 50 ml Aceton (über KMnO_4 destilliert) wird mit 200 ml Petroläther (50–80°) versetzt. Dann werden 180 g aktives Mangan(IV)-oxid (Firma Merck) zugefügt. Es wird 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Oxidation wird das Mangandioxid abgenutscht, mit Aceton gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert (Rotationsverdampfer). Das zurückbleibende hellgelbe Öl wird beim Abkühlen fest. Ausb. an Rohprodukt: 5.80 g (97 %). Nach Umkristallisieren aus Petroläther (50–80°) erhält man farblose Kristalle. Ausb. 4.75 g (79 %); Schmp. 56°; MS: $m/e = 300$ (M^{+}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (300.4) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 83.87 H 5.17

Rh-Chloro-Rh, Rh-bis(triphenylphosphin)-5,5-dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[c]rhodol-4,6-dion (2): 9.25 g (0.010 mol) Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid werden in 100 ml absol. Benzol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt, bis eine dunkelrote Lösung entstanden ist. Dann werden auf einmal 3.30 g (0.011 mol) der Diketo-diin-Verbindung **1** in 50 ml Benzol hinzugegeben und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der noch heißen Lösung wird unter Stickstoff Petroläther (50–80°) gegeben, dabei fällt der rote Rhodiumkomplex **2** aus. Man saugt ab, wäscht mit Petroläther (30–50°) und trocknet i. Vak.; Ausb. 9.20 g (96 %).

Der Komplex wird ohne Umkristallisation (Schmp. ca. 160°) für die weiteren Umsetzungen verwendet. Eine analysenreine Probe wird bei vorsichtigem Ausfällen mit wenig Petroläther erhalten, Schmp. 165° (Zers.).

$\text{RhC}_{57}\text{H}_{46}\text{ClO}_2\text{P}_2$ (963.3) Ber. C 71.07 H 4.81 Cl 3.68

Gef. C 70.95 H 4.89 Cl 3.65

Mol.-Masse (osmometr. in CHCl_3) 945.6

Beim Umkristallisieren aus Chloroform oder Äthanol werden wechselnde Mengen Lösungsmittelmoleküle im Kristall gebunden, die Analysenwerte sind nicht reproduzierbar.

2,2-Dimethyl-4,5,6,7-tetraphenylindan-1,3-dion (4): 963 mg (1 mmol) des Rhodiumkomplexes **2** werden mit 891 mg (5 mmol) Diphenylacetylen in 50 ml Benzol unter Stickstoff am Rückflußkühler bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt (4 h). Das Lösungsmittel wird entfernt und das Reaktionsgemisch über eine Al_2O_3 -Säule (neutral, Aktivität III) chromatographiert (Eluierungsmittel Benzol); aus Benzol/Petroläther (50–80°) gelbe Nadeln, Ausb. 325 mg (68 %); Schmp. 279–280°; MS: $m/e = 478$ (M^{+}).

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (478.6) Ber. C 87.84 H 5.48 Gef. C 87.76 H 5.43

5,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[c]furan-4,6-dion (5): Zu einer siedenden Lösung von 963 mg (1 mmol) Rhodiumkomplex **2** in 50 ml Benzol werden 5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zutropft und anschließend noch 5 min unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene, braune Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und über eine Al_2O_3 -Säule (neutral, Aktivität III) chromatographiert. Eluierungsmittel ist Benzol. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man 70 mg (22%) farbloses Furan; Schmp. $185-186^\circ$; MS: $m/e = 316$ (M^{*+}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (316.4) Ber. C 79.73 H 5.10 Gef. C 79.54 H 5.02

5,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[c]thiophen-4,6-dion (6): 963 mg (1 mmol) des Rhodiumkomplexes **2** werden mit 320 mg (10 mmol) Schwefel 4 h in 25 ml siedendem Benzol unter Stickstoff erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Al_2O_3 -Säule (neutral, Aktivität III) mit Benzol chromatographiert, wobei nacheinander Schwefel, Triphenylphosphinsulfid und das Thiophen **6** eluiert werden. Aus Petroläther ($50-80^\circ$) gelbe Nadeln, Ausb. 216 mg (65%); Schmp. 145° ; MS: $m/e = 332$ (M^{*+}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (332.4) Ber. C 75.88 H 4.85 S 9.65 Gef. C 75.85 H 4.70 S 9.86

5,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[c]selenophen-4,6-dion (7): 963 mg (1 mmol) des Rhodiumkomplexes **2** werden mit 0.79 g (10 mmol) frisch hergestelltem rotem Selen 4 h in 25 ml Benzol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktivität III) wird mit Benzol zunächst Triphenylphosphinselenid, anschließend das Selenophen **7** eluiert. Aus Petroläther ($50-80^\circ$) gelbe Nadeln, Ausb. 130 mg (34%); Schmp. 164° ; MS: $m/e = 380$ (auf ^{80}Se : M^{*+}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}$ (379.3) Ber. C 66.50 H 4.25 Se 20.82 Gef. C 66.39 H 4.14 Se 20.95

[311/72]