

BIS-[ACETYLENKETONE], IX. MITTEILUNG ¹⁾

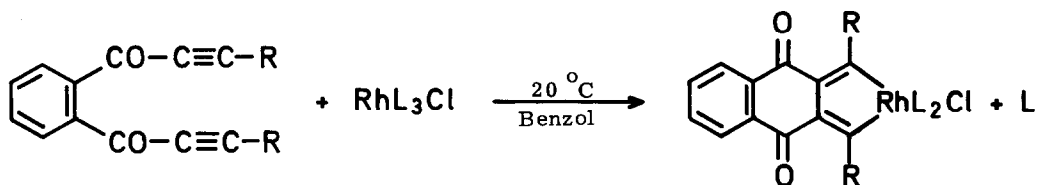
Übergangsmetallkomplexe und deren reaktives Verhalten

Eugen Müller, Ernst Langer, Harald Jäkle und Helmut Muhm

Chemisches Institut der Universität Tübingen

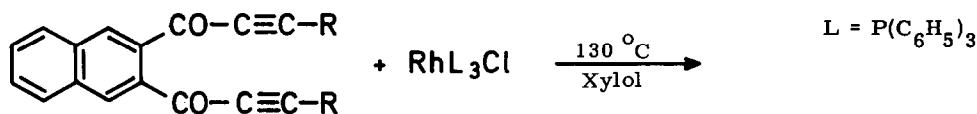
(Received in Germany 13 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

In Weiterführung unserer Arbeiten über die komplexchemische Synthese von Chinonderivaten ²⁻⁵⁾ berichten wir über die Herstellung neuer Bis-[acetylenketone], ihre Komplexbildung mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodium(I)-chlorid und über die Umsetzung dieser Komplexe mit verschiedenen Acetylderivaten. Es entstehen dabei neue Anthrachinon- und Naphthacenchinonderivate. Diese Synthese ermöglicht es, durch entsprechende Variation der Substituenten eine Vielfalt der genannten Verbindungen herzustellen.

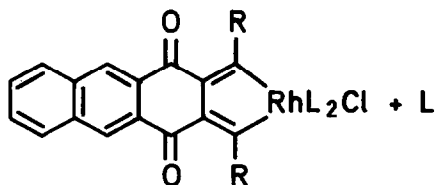


- I a: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
 b: $\text{R} = \text{p-Tolyl}$
 c: $\text{R} = \text{CH}_3$

- II a: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
 b: $\text{R} = \text{p-Tolyl}$
 c: $\text{R} = \text{CH}_3$



- III a: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
 b: p-Tolyl

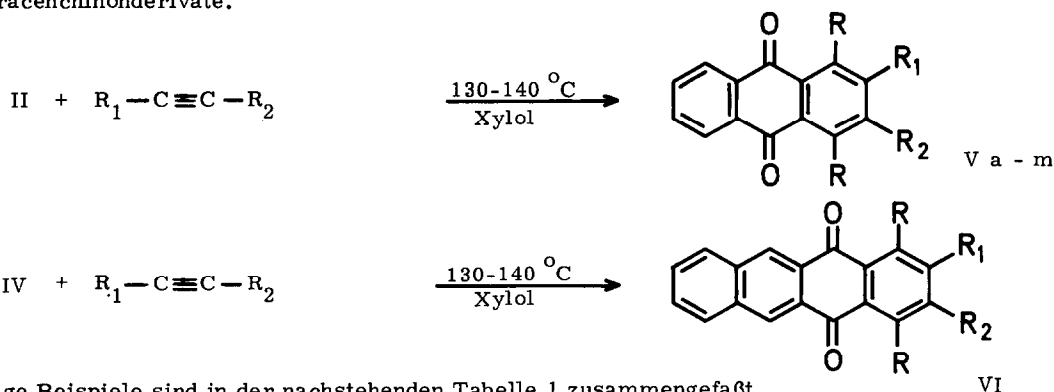


- IV a: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ b: p-Tolyl

Die Stoffe I a - c und III a - b werden in guten Ausbeuten durch Oxidation der Dicarbinole mit Braunstein in einer Mischung von Petroläther/Aceton (2 : 1) dargestellt ²⁾.

Die Rhodiumkomplexe ⁶⁾ entstehen im Falle der Benzolderivate bereits bei Zimmertemperatur, während sich bei den Naphthalinverbindungen diese Komplexe erst durch Erwärmen bilden ⁴⁾.

Die Komplexe II bzw. IV reagieren glatt mit Acetylenverbindungen verschiedenster Art (vgl. Tab. 1) in xylolischer Lösung bei 130 - 140 °C unter Bildung substituierter Anthrachinon- bzw. Tetracenchinonderivate.



Einige Beispiele sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bis-[acetylen- keton]	Fp. [° C]	Chinon	R	R ₁	R ₂	Fp. [° C]	Ausbeute %
I a	95-96	V a	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	197-199	55
I a		V b	C ₆ H ₅	H	C ₅ H ₁₁	116-118	40
I a		V c	C ₆ H ₅	CH ₂ OAc	CH ₂ OAc	175-180	50
I a		V d	C ₆ H ₅	H	CH ₂ N(CH ₃) ₂	187	33
I a		V e	C ₆ H ₅	H	C(CH ₃)=CH ₂	180	45
III a	155-158	VI	C ₆ H ₅	H	CH=CH(OCH ₃)	254	30
I a		V f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	325-328	91
I b	95-97	V g	p-Tolyl	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	320	82
I c	120-121	V h	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	295	57
I a		V i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C≡C-C ₆ H ₅	243-245	60
I a		V j	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO-C≡C-C ₆ H ₅	294-296	30
I a		V k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	239-241	50
I a		V l	C ₆ H ₅	H	OC ₂ H ₅	166-168	60
I a		V m	C ₆ H ₅	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	133-135	40

Die Elementaranalysen sowie die UV-Spektren der neuen Verbindungen stimmen mit der angegebenen Konstitution überein ⁷⁾.

Tabelle 2: IR-, NMR-Absorptionen sowie Masse der Anthra- und Naphthacenquinone

Chinon	IR-Absorption (cm ⁻¹)					NMR-Absorption (τ)			Masse m/e
	C - H gesätt.	N-CH ₂ R'R''	C ≡ C	C = O	C = C	H aromat.	H olefin.	H aliph.	
V a	2850-3000(w)	-	-	1680(s)	-	1,9-2,8	-	7,3-7,7, 7,9(S), 9,1-9,4(T)	416
V b	2850-2950(w)	-	-	1680(s)	-	2,1-3,0	-	7,5-7,7(T), 8,3-9,1, 9,2-9,4(T)	430
V c	2940(w)	-	-	1680(s) 1750(s)	-	2,0-2,9	-	5,15(S), 8,1(S)	504
V d	-	2790-2960(m)	-	1675(s)	-	1,8-3,0	-	6,8(S), 7,8(S)	417
V e	2900-2980(w)	-	-	1680(s)	1640(m)	1,8-2,9	4,9(S), 5,1(S)	8,4(S)	400
VI	2820-2900(w)	-	-	1670(s)	1630(s)	1,3-2,7	3,95(D), 5,1(D)	6,2(S)	466
V f	-	-	-	1680(s)	-	1,8-3,5	-	-	540
V g	2920(w)	-	-	1680(s)	-	1,8-3,5	-	7,7(S)	568
V h	2920(w)	-	-	1670(s)	-	1,8-3,3	-	7,6(S)	388
V i	-	-	2200(m)	1680(s)	-	2,1-3,0	-	-	536
V j	-	-	2200(s)	1680(s)	-	2,2-3,0	-	-	564
V k	-	-	-	1680(s)	-	2,2-2,9	-	-	515
V l	2850-2980(w)	-	-	1680(s)	-	2,1-2,9	-	5,9(Q), 8,8(T)	404
V m	-	2860-2980(w)	-	1640(s)	-	1,9-3,3	-	7,0-7,4, 9,1(T)	445

IR: (s) = stark, (m) = mittelstark, (w) = wenig intensiv, (v) = variierend.

NMR: (S) = Singulett, (D) = Dublett, (T) = Triplett, (Q) = Quadruplett.

In der vorstehenden Tabelle 2 werden die IR- und NMR-Absorptionen sowie die massenspektrometrischen Ergebnisse unserer neuen Acenchinonderivate wiedergegeben.

Mit Olefinen wie trans-Stilben, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinsäureimid und Tetracyanäthylen erfolgt selbst bei höherer Temperatur keine Dienreaktion zu einem Dihydroanthrachinonderivat⁵⁾.

Erste Versuche mit anderen Elementen der 8. Nebengruppe wie Pd, Pt, Fe sowie Ni zeigen, daß auch diese Elemente an Stelle von Rhodium verwendet werden können. Über weitere Versuche berichten wir in Kürze.

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

L i t e r a t u r

- 1) VIII. Mitteilung: Eugen Müller und Adolph Segnitz, Synthesis 1970, 147.
- 2) Eugen Müller und Ernst Langer, THL 1970, 731.
- 3) Eugen Müller und Ernst Langer, THL 1970, 735.
- 4) Eugen Müller und Ernst Langer, THL 1970, 989.
- 5) Eugen Müller und Ernst Langer, THL 1970, 993.
- 6) Die Struktur des Komplexes II a wurde von Herrn Prof. W. Hoppe, München, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse werden a. a. O. mitgeteilt.
- 7) Wir danken Herrn Prof. H. Auterhoff, Tübingen, Direktor des Pharmazeutisch-chemischen Instituts, für die Möglichkeiten der Ausführung osmometrischer Molekulargewichtsbestimmungen in seinem Institut.