

PHOTOCHEMIE VON ACETYLENEN IN GEGENWART VON METALLCARBONYLEN I

Die thermische und photochemische Reaktion von Cyclooctin mit Eisen-pentacarbonyl

H. Kolshorn, H. Meier und Eu. Müller

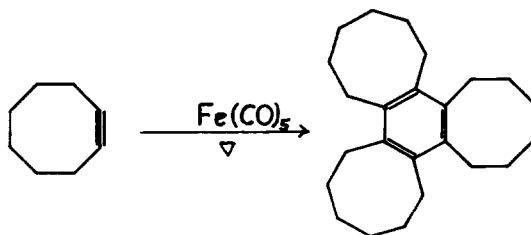
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 10 March 1971; received in UK for publication 30 March 1971)

Thermische und photochemische Umsetzungen von Acetylenen mit Metallcarbonylen wurden von verschiedenen Autoren beschrieben¹⁾. Dabei hat das bevorzugte Augenmerk den nicht-cyclischen Acetylenen gegolten. Es erschien uns interessant, das Verhalten von cyclischen Alkinen gegenüber Metallcarbonylen zu untersuchen. Als Cycloalkin wählten wir das infolge seiner Ringspannung besonders reaktive Cyclooctin²⁾ und als Metallcarbonyl das Eisenpentacarbonyl. Grundsätzlich erwarteten wir dabei die Oligomerisierung von zwei, drei oder vier Cyclooctinmolekülen unter Bildung von Cycloaddukten und ihren Eisencarbonylkomplexen und weiterhin Cycloadditionen unter gleichzeitiger Carbonylierung.

Thermische Reaktion

Sowohl die Dunkelreaktion bei 14-tägigem Stehen in überschüssigem Eisenpentacarbonyl, als auch die Umsetzung bei mehrstündigem Sieden in benzolischer Lösung unter Stickstoff ergab nahezu quantitativ das Triscycloctenobenzol:

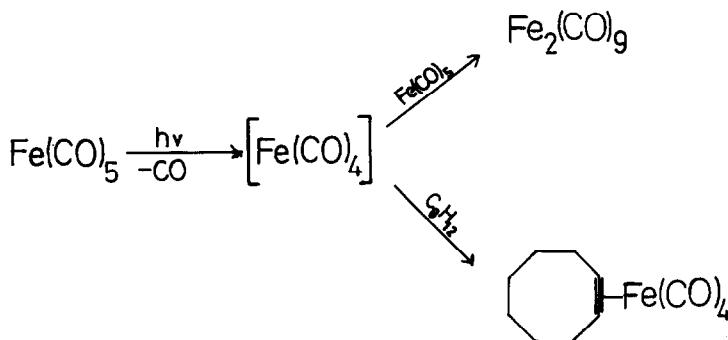


Im Gegensatz zu der spontanen und heftigen Trimerisierung des Cyclooctins mit Titan(IV)chlorid³⁾ verläuft die Reaktion in Eisenpentacarbonyl sehr langsam. Grundsätzlich wurde diese mehr katalytische Funktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ schon an verschiedenen Acetylenen beobachtet. So

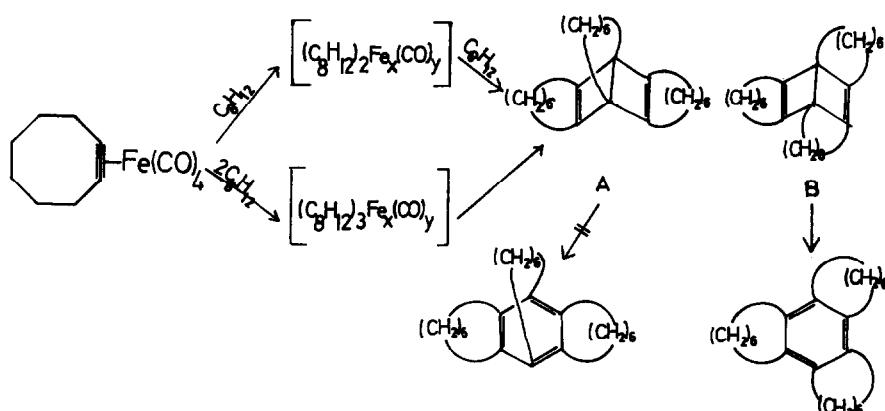
erhält man aus Tolan bei 250 - 300 °C Hexaphenylbenzol⁴⁾. Die bereits bei Zimmertemperatur ablaufende Trimerisierung des Cyclooctins ist zweifellos der erhöhten Reaktivität dieses Cycloalkins zuzuschreiben.

Photochemische Reaktion

Strahlt man in Gegenwart von Cyclooctin in den langwelligen Absorptionsbereich⁵⁾ des Eisenpentacarbonyls ein (Hanovia 450 Watt, Pyrex-Filter) oder setzt man das Metallcarbonyl tagelang dem Sonnenlicht aus, so bildet sich unter CO-Eliminierung der Elektronenacceptor Fe(CO)₄, in dessen Koordinationslücke sich das Cyclooctin einlagert:



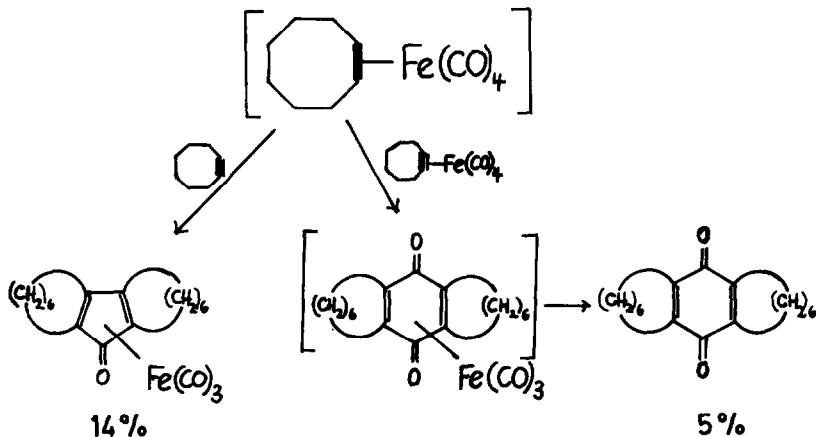
Für diese nucleophile Substitution des n-Donators CO gegen den im allgemeinen einzähnigen π -Donator Cyclooctin ist eine Kinetik erster Ordnung anzunehmen⁶⁾. Beim stufenweisen Fortschreiten sind Primärkomplexe mit zwei oder mehr Cyclooctin-Molekülen zu erwarten, die durch Wechselwirkung ihrer Liganden über Butadien-, Cyclobutadien- oder höhere Übergangskomplexe analog den SCHRAUZERschen Nickel-Komplexen⁷⁾ ebenfalls zur Trimerisierung des Cyclooctins führen können:



Diese Reaktion erschien uns besonders interessant, da sich ein mit einem 8-Ring über den "First" verbrücktes Tectadien A aus Gründen der Ringspannung nicht zu einem Benzolderivat öffnen und so ein sehr stabiles Dewarbenzol sein sollte.

In der Tat konnten geringe Mengen eines äußerst instabilen, grünen Eisenkomplexes mit ausschließlich terminalen CO-Gruppen erhalten werden. Als organischer Ligand liegt ihm ein farbloses Trimeres des Cyclooctins zugrunde, das sich in seiner IR-Absorption charakteristisch vom Triscyclooctenobenzol unterscheidet. Untersuchungen zur endgültigen Sicherung der Struktur sind im Gange.

Als hauptsächlicher Reaktionsweg bei der Belichtung des Cyclooctins in überschüssigem Eisenpentacarbonyl (Tageslicht) oder in benzolischer Lösung (Hanovia 450 Watt, Pyrex-Filter) tritt jedoch die Dimerisierung unter gleichzeitiger Carbonylierung auf:



Bei Einschiebung einer Carbonylgruppe entsteht der gelbe Biscycloocteno-cyclopentadienon-eisentricarbonyl-Komplex (Fp. 159 °C (Zs); gef.: C 62, 5 H 6, 6 O 16, 6 Fe 14, 2 ber.: C 62, 5 H 6, 25 O 16, 6 Fe 14, 6 %). Im IR-Spektrum findet man die Carbonylbande bei 1625 cm^{-1} und drei terminale CO-Banden bei 2060 , 1990 und 1960 cm^{-1} . Das UV-Spektrum (Cyclohexan) zeigt Absorbtionen bei $310 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 3, 2$) und $238 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 4, 1$), die sich dem $3d \rightarrow \pi^*$ - und $\pi^3 \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuordnen lassen.

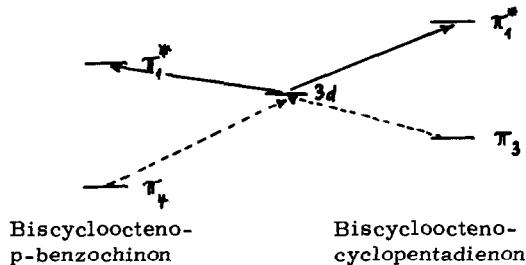
Der Komplex ist äußerst stabil und lässt sich im Hochvakuum nahezu unzerstört sublimieren.

Mit Triphenylphosphin wird ein CO ausgetauscht. Ein ähnlicher Cyclopentadienon-Komplex wurde von WITTIG und FRITZE bei der thermischen Reaktion von Cyclooctin mit Nickel-tetracarbonyl gefunden²⁾.

Die Dimerisierung des Cyclooctins mit zweifacher Carbonylierung führt zum gelben Biscyclo-octeno-p-Benzochinon [Fp. 148 °C; gef.: C 79,0 H 8,7 ber.: C 79,4 H 8,8%; ν_{CO} 1640 cm⁻¹; UV (Methanol): 445 m μ (log ϵ 1,34), 349 m μ (log ϵ 2,1), 276 m μ (log ϵ 4,3)].

Diese Synthese steht in Einklang zur photochemischen Durochinonbildung aus 2-Butin und Eisen-pentacarbonyl⁸⁾. Der Eisen-tricarbonyl-Komplex des hier erhaltenen Chinons lässt sich bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht isolieren.

Die vergleichsweise geringere Stabilität von Chinon-Komplexen gegenüber Cyclopentadienon-Komplexen haben bereits verschiedene Autoren festgestellt⁹⁾. Zur Ausbildung eines synergistischen Bindungsmechanismus erfolgt die "donation" vom höchsten besetzten Orbital π^3 des Biscycloocteno-cyclopentadienons leichter als vom höchsten π^4 des Biscycloocteno-p-benzochinons. Für die "backdonation" ist dagegen das leere π_1^* -Orbital des Chinons geeigneter als das des Cyclopentadienons (vgl. unteres Schema). Das Chinon ist also der schwächere Elektronendonator und der stärkere Elektronenacceptor. Für die Komplexstabilität ist primär der erste Effekt entscheidend.



Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

L i t e r a t u r

- 1) E. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels: "Photochemistry of Carbonyls, Metallocenes and Olefin Complexes" in *Fortschritte der chemischen Forschung* 13, 366 (1969).
C. W. Bird in "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis", Academic Press 1967.
 - 2) vgl. G. W. Wittig, P. Fritze, *Ann. Chem.* 712, 79 (1968).
 - 3) H. Meier, J. Heiss, H. Suhr und Eu. Müller, *Tetrahedron* 29, 2307 (1968).
 - 4) W. Hübel, C. Hoogzand, *Chem. Ber.* 93, 103 (1960).
 - 5) R. I. Lundquist, M. Cais, *J. Org. Chem.* 27, 1167 (1962).
 - 6) W. Strohmeier, *Fortschritte der chemischen Forschung* 10, 306 (1968).
 - 7) G. N. Schrauzer, P. Glockner und S. Eichler, *Angew. Chem.* 76, 28 (1964).
 - 8) H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1009 (1958).
 - 9) G. N. Schrauzer, G. Kratel, *J. Organometal. Chem.* 2, 336 (1964).
D. A. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10, 49 (1959).