

thyl)silan (1) und Kohlenmonoxid umgesetzt und dabei statt der in Analogie zur Hydroformylierung erwarteten Produkte vom Typ (2) die Enol-silyl-ether (3) erhalten. Die Ausbeuten betrugen: (3a) 48 %, (3b) 71 %, (3c) 74 %, (3d) 69 %. Isomere Produkte bildeten sich nicht.

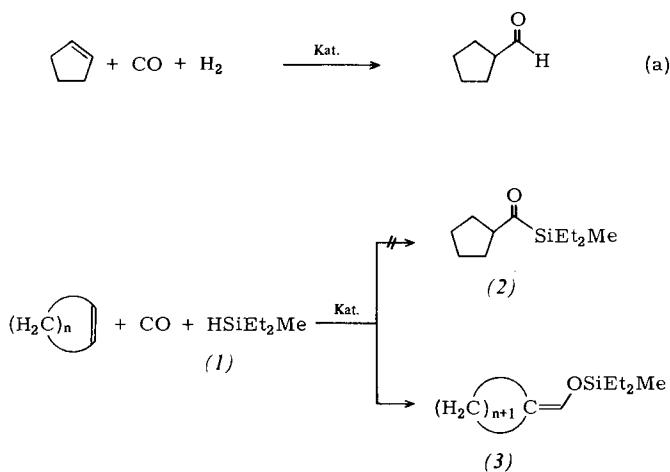


Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (3a) bis (3d).

n	K _p [°C/Torr]	IR [a] (C=C) ν [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] (s, HC=C) δ [ppm]
(3a)	3	98–100/15	1685 6.04
(3b)	4	130–138/28	1680 5.88
(3c)	5	155–165/50	1660 5.92
(3d)	6	126–135/25	1660 5.94

[a] Ohne Lösungsmittel.

[b] In CCl₄.

Man kennt zahlreiche synthetische Reaktionen, die von Enol-silyl-ethern ausgehen und bei denen diese Substanzen aus Carbonyl-Verbindungen hergestellt werden^[3]. Die hier beschriebene Umsetzung macht Enol-silyl-ether aus Olefinen zugänglich. Ihr Anwendungsbereich wird gegenwärtig untersucht.

Die Reaktion verläuft offenbar nicht über Aldehyde oder Acylsilane als Zwischenstufen, denn die Umsetzung dieser Verbindungen mit (1) führt nicht zu Enol-silyl-ethern.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3b): Man löst 2.52 g (30 mmol) Cyclohexen, 1.02 g (10 mmol) Diethyl(methyl)silan und 0.068 g (0.2 mmol) Co₂(CO)₈ in 20 ml Benzol, bringt die Lösung in einen 100-ml-Edelstahl-Autoklaven, spült mit N₂ (80 kp/cm²) und CO (50 kp/cm²), füllt den Autoklaven mit CO (80 kp/cm²) und erhitzt 20 h unter Rühren auf 140°C. Destillation des abgekühlten Reaktionsgemisches ergibt reines (3b).

Eingegangen am 28. Dezember 1976 [Z 639]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 760-32-7 / (3a): 61490-90-2 / (3b): 61490-91-3 /
(3c): 61490-92-4 / (3d): 61490-93-5 / Cyclopenten: 142-29-0 /
Cyclohexen: 110-83-8 / Cyclohepten: 628-92-2 / Cycloocten: 931-88-4 /
CO₂(CO)₈: 10210-68-1 / Kohlenmonoxid: 630-08-0.

[1] Katalisierte Reaktionen von Silanen in Gegenwart von Kohlenmonoxid, 1. Mitteilung. – Auszugsweise vorgetragen beim 24th Symposium on Organometallic Chemistry of The Chemical Society of Japan, Kyoto, 13. bis 15. Oktober 1976 (Abstr. 116B). – Wir danken der Shin-Etsu Industry Co., Ltd. für Organosilane.

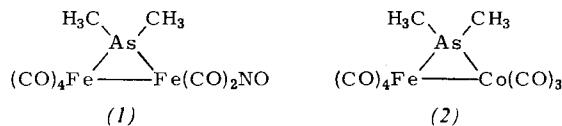
- [2] A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc. 89, 1640 (1967); Adv. Organomet. Chem. 6, 119 (1968), berichten über die Reaktion von Ethylen, 1-Penten und Cyclohexen mit Et₃Si—H und CO in Gegenwart von Co₂(CO)₈. Die Ergebnisse waren unübersichtlich, Produkte wurden kaum charakterisiert, und nur bei der Umsetzung mit Ethylen ließ sich zeigen, daß sich ungesättigte Alkoxy silane der Zusammensetzung C₃H₅OSiEt₃ gebildet hatten.

- [3] J. K. Rasmussen, Synthesis, im Druck.

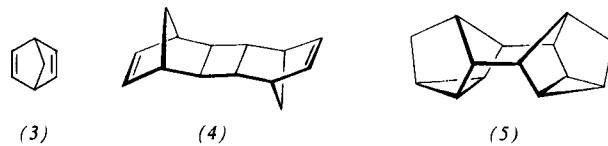
Katalytische Aktivität durch Öffnung von Metall-Metall-Bindungen^[**]

Von Hans-Joachim Langenbach, Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Die Metall-Metall-Bindungen der Komplexe (1) und (2) sind so reaktiv, daß sie durch Phosphane bei Raumtemperatur rasch geöffnet werden^[11]. Die Verbindungen (1) und (2) lassen sich daher als Komplexe mit latenten freien Koordinationsstellen auffassen, deren Nutzbarkeit für katalytische Reaktionen sich anbietet.



Mit der durch (1) und (2) katalysierten Dimerisierung des Norbornadiens (3) beschreiben wir hier eine solche Reaktion sowie die erstmalige Charakterisierung einer katalytisch aktiven Zwischenstufe, die durch Öffnung einer Metall-Metall-Bindung eines Mehrkernkomplexes entsteht. Norbornadien (3) wird in Benzol bei 60°C durch (1) ausschließlich zum *exo-trans-exo*-Dimer (4) umgesetzt, während mit (2) bei 80°C ein 1:1-Gemisch aus (4) und dem Dimer (5) entsteht. Unter milder Bedingungen (CH₂Cl₂, Raumtemperatur) und Verwendung äquimolarer Mengen von Katalysator und BF₃-Etherat bewirken (1) und (2) die sehr schnelle und ausschließliche Bildung von (5). Die Verbindungen (1) und (2) zeichnen sich vor anderen Katalysatoren^[2] zur Dimerisierung von Norbornadien durch die starke Beschleunigung der Reaktion aus. Außerdem liefern andere Katalysatoren im Gegensatz zu (1) das Dimer (4) stets im Gemisch mit anderen Dimeren^[3].



Aus der Umsetzung von Norbornadien mit (2) in Benzol bei 55°C ließ sich der Komplex (6) isolieren, der ohne Induktionsperiode die gleichen Reaktionen wie (2) katalysiert. Die Struktur von (6) wurde röntgenographisch bestimmt^[4]. Sie beweist die Öffnung der Metall-Metall-Bindung und den Verlust einer CO-Gruppe am Cobalt als Aktivierungsschritt (Abb. 1).

Als katalytisch wirksames Zentrum der Reaktionen kommt unseres Erachtens jeweils nur *eines* der Metallatome von (1) und (2) in Betracht. Das unveränderte Vorliegen der (CO)₄Fe—As(CH₃)₂-Gruppe in (6) und die Inertheit von

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H. J. Langenbach, Dipl.-Chem. E. Keller
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

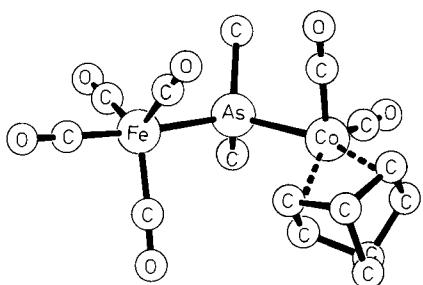
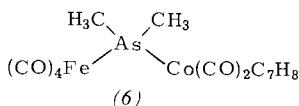


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (6). Wichtigste Parameter: Fe—As = 2.385(1) Å, Co—As = 2.379(1) Å, Co—C(Norbornadien) = 2.09, 2.10, 2.17 und 2.18(1) Å.

$(CO)_4Fe$ -L-Komplexen gegen CO-Substitution schließen diesen Molekülteil von einer Beteiligung am Dimerisierungsprozeß aus. Damit scheint trotz der Verwendung von Zweikernkomplexen der Einkern-Mechanismus über einen Metallacyclus^[5] gegenüber dem π -Komplex-Mehrzentren-Mechanismus^[6] favorisiert zu sein. Entsprechend dimerisiert $Fe(CO)_2(NO)_2$ wie (1) Norbornadien bevorzugt zu (4)^[3], und die Bildung von (5) wird meistens mit cobalthaltigen Katalysatoren erzielt^[6, 7]. Die wesentliche Eigenschaft der Komplexe (1) und (2) ist dann nicht ihre Mehrkernigkeit, sondern die Funktionalität ihrer Metall-Metall-Bindungen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (6): 930 mg (2.0 mmol) (2) und 2.00 g (22 mmol) Norbornadien werden unter Stickstoff in 15 ml Benzol 48 h bei 55°C gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird in 1 ml Benzol aufgenommen. Tropfenweise Zugabe von 10 ml Hexan fällt 270 mg (27%) braunviolettes, luftempfindliches (6), $F_p = 89$ bis 90°C, das mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Eingegangen am 22. Dezember 1976 [Z 640]

- [1] H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Druck.
 - [2] G. N. Schrauzer, Adv. Catal. 18, 373 (1968).
 - [3] P. W. Jolly, F. G. A. Stone, K. MacKenzie, J. Chem. Soc. 1965, 6416; D. R. Arnold, D. J. Trecker, E. B. Whipple, J. Am. Chem. Soc. 87, 2596 (1965).
 - [4] Monoklin, P_2_1/c ; $a = 7.289(2)$, $b = 12.134(1)$, $c = 21.040(3)$ Å, $\beta = 107.78(2)^\circ$. Nonius-CAD4-Diffraktometer, 2650 Reflexe, $R = 0.040$.
 - [5] A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, J. R. Shapley, R. White, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).
 - [6] G. N. Schrauzer, B. N. Bastian, G. A. Fosselius, J. Am. Chem. Soc. 88, 4890 (1966).
 - [7] M. Ennis, A. R. Manning, J. Organomet. Chem. 116, C 31 (1976).

Totalsynthese des Flexirubin-dimethylethers^[**]

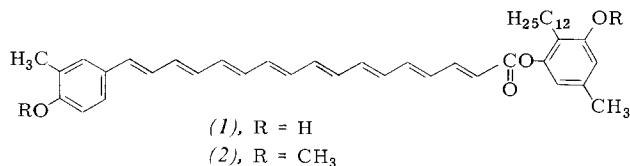
Von Hans Achenbach und Joachim Witzke^[*]

Flexirubin (1), der früher als Carotinoid angesehene Farbstoff des „Gleitenden Bakteriums“ *Flexibacter elegans*, ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Bakterienpigmenten^[1],

[*] Prof. Dr. H. Achenbach, Dipl.-Chem. J. Witzke
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

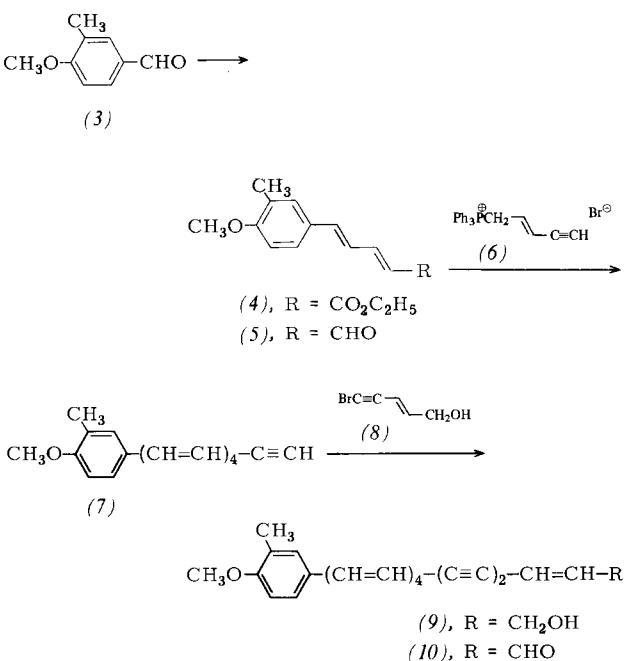
[**] Untersuchungen an Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: [3c].

die inzwischen auch in der verwandten Gattung *Cytophaga* nachgewiesen wurden^[2]. Die Struktur der Flexirubine ist ausgezeichnet durch nicht-isoprenoide ω -Phenyl-polyencarbonsäuren in Esterbindung mit dialkylierten Resorcinen^[3].



Besonders die Tatsache, daß strukturell ähnliche ω -phenyl-analoge Polyensäuren der Vitamin-A-Reihe Antitumorwirkungen zeigen^[4], hat uns zur Totalsynthese des Flexirubin-dimethylethers (2) veranlaßt.

Ausgehend von 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd^[5] (3) wurde durch Wittig-Reaktion mit dem aus γ -Bromcrotonsäureethylester^[6] hergestellten Phosphoniumsalz zunächst der Pentadiensäureester (4) [Fp = 92–94°C; Lit. ^[5] Fp = 91–93 °C] synthetisiert und durch Reduktion (LiAlH₄) sowie Oxidation (MnO₂) in den Aldehyd (5) [Fp = 69–70°C; λ_{max} 354 nm (EtOH)] umgewandelt. Eine zweite Wittig-Reaktion mit dem Phosphoniumsalz (6) von 1-Brom-2-penten-4-in (aus 2-Penten-4-in-1-ol^[7] mit Ph₃PBr₂) macht das Decatetraen-in (7) [Fp = 76–79°C; M⁺ 250.1365; λ_{max} 370 nm (Hexan)] zugänglich, das wir in einer Chodkiewicz-Kopplung mit (8) (aus 2-Penten-4-in-1-ol und NaOBr) zum Diin (9) [Fp = 158–163°C; M⁺ 330.1617; λ_{max} 397 nm (Hexan); ¹H-NMR (180 MHz): δ = 2.22 ppm (3H, s), 3.83 (3H, s), 4.2 (2H, br), 5.5–7.5 (13H, m)] umgesetzt haben.



Durch Wittig-Reaktion des Aldehyds (10) [M^+ 328.1451; λ_{max} 419 nm (Hexan)] (aus (9) mit MnO_2) mit dem Phosphoniumsalz (11) wurde (12) [Isomerengemisch: M^+ 658.4032; λ_{max} 411 nm (Hexan)] erhalten und damit das im Flexirubin vorliegende Kohlenstoffgerüst komplettiert. (11) ist durch Veresterung von Bromessigsäure mit dem Natriumsalz des bereits früher beschriebenen 2-Dodecyl-3-methoxy-5-methylphenols^[3b] und anschließende Umsetzung mit Triphenylphosphan zugänglich. Katalytische Hydrierung von (12) am Lindlar-Katalysator und Isomerisierung mit Iod führte zu (2)^[3b]