

tonen-Prozesse“ bei gepulster Laserbestrahlung beobachtet werden konnten^[11], sind bisher keine Fälle einer simultanen doppelten N₂-Abspaltung aus Bisazoalkanen bekannt, die direkt zu einem Tetradikal führen. Sogar 2, das durch stereoelektronische Faktoren wie Ringspannung und Spirokonjugation begünstigt sein sollte, wird bei der Photolyse der Bisazoverbindung 1 nicht gebildet. Anstatt der erforderlichen, gleichzeitigen doppelten N₂-Abspaltung findet auch hier ein stufenweiser Prozeß statt^[10]. Erzeugung und Nachweis von Polyyradikalen bleiben weiterhin eine Herausforderung.

Eingegangen am 26. November 1984,
in veränderter Fassung am 1. Februar 1985 [Z 1092]

- [1] a) L. McElwee-White, W. A. Goddard III, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3461; b) L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *ibid.* 106 (1984) 3466.
- [2] W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 762.
- [3] R. J. Bushby, S. Mann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4743.
- [4] L. A. Paquette, R. F. Davis, D. R. James, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1615.
- [5] a) R. D. Little, G. W. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7219; b) R. D. Little, K. J. Stone, *ibid.* 105 (1983) 6976.
- [6] Fp = 190°C (Zers.), umkristallisiert aus Ethanol. – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.87 (br. d, J = 11 Hz; 1H, 7'-H), 0.90–1.03 (m; 4H, H_n), 1.19 (d, J = 11 Hz; 1H, 7-H), 1.47–1.63 (m; 4H, H_s), 4.82 (br. s; 2H, 1',4'-H), 5.03 (br. s; 2H, 1,4-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 17.96 (t), 20.89 (t), 46.87 (d), 51.19 (d), 77.95 (d), 79.53 (d). – Korrekte C, H, N-Analyse.
- [7] L. A. Paquette, M. J. Wyratt, H. C. Berk, R. E. Moerck, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5845.
- [8] Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 3 und 8c können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51219, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Bei direkter Photolyse (COHERENT-Supergraphite-Argonionen-Laser; Gesamtleistung ca. 3 W für die UV-Linien 334, 351 und 364 nm) [3] = 0.01 M in Benzol und bei tripletsensibilisierter Photolyse zusätzlich [Benzophenon] ≈ 0.1 M.
- [10] W. R. Roth, M. Martin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 1; *Tetrahedron Lett.* 1967, 4695.
- [11] a) V. S. Letokhov, *Nature (London)* 305 (1983) 103; b) T. R. Evans: *Applications of Lasers to Chemical Problems (Techniques of Chemistry, Vol. XVII)*, Wiley, New York 1982; c) J. S. Steinfield: *Laser-induced Chemical Processes*, Plenum, New York 1981; d) J. C. Scaiano, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4626.

Kettenverlängernde Difunktionalisierung von Grignard-Verbindungen durch Umsetzung mit Ketenyldentriphenylphosphoran

Von Hans Jürgen Bestmann*, Martin Schmidt und Rainer Schobert

Das leicht zugängliche Ketenyldentriphenylphosphoran 1^[1] reagiert mit Grignard-Reagentien 2 zu Additionsverbindungen noch unbekannter Struktur, die durch 3 symbolisiert seien und die durch Wasser zu Acylylidien 4 hydrolysiert werden. Diese Reaktionsfolge ermöglicht somit eine Kettenverlängerung von 2 um zwei C-Atome, bei der gleichzeitig eine Carbonyl- und eine Ylidfunktion unter CC-Verknüpfung eingeführt werden. Zusammen mit den Folgereaktionen (Carbonylolefinierung und Verseifung) eröffnet sich damit eine Möglichkeit, Grignard-Verbindungen zu acylieren, d. h. in Ketone vielfältiger Art umzuwandeln^[2]. Tabelle 1 zeigt, daß die neue Methodik zum Aufbau von 4^[3] in weiten Grenzen angewendet werden kann.

* Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. M. Schmidt,
Dipl.-Chem. R. Schobert
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

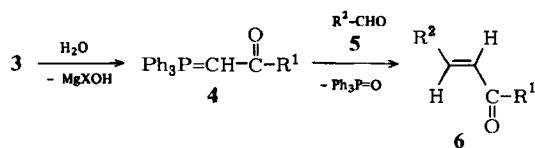
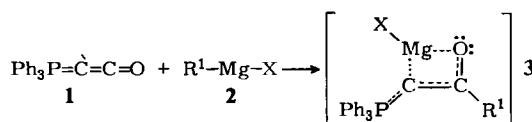


Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der durch Umsetzung von 1 und 2 und anschließende Hydrolyse erhaltenen Acylylide 4.

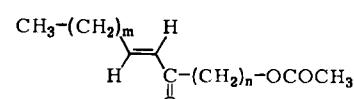
4	R ¹	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	C ₂ H ₅	94	222 (221–222 [4])
b	n-C ₄ H ₉	85	Öl
c	CH(CH ₃)—(CH ₂) ₂ —CH ₃	77	Öl
d	(CH ₂) ₁₀ —O—Tetrahydro-1-pyranyl	65	Öl
e	(CH ₂) ₉ —O—Tetrahydro-1-pyranyl	61	Öl
f	(CH ₂) ₅ -1,3-Dioxolan-2-yl	60	Öl
g	C(CH ₃)=CH ₂	86	148
h	C ₆ H ₅	65	178 (178 [5])

Tabelle 2. Ausbeuten und Siedepunkte der durch Umsetzung von 4 mit 5 erhaltenen Ketone 6. R¹ siehe Tabelle 1.

6	R ²	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr]
b	CH ₃	54	68–70/13 (65.5–66/10 [8])
c	C ₆ H ₅	52	99–101/0.13
d	C ₂ H ₅	42	136–140/0.01
e	n-C ₄ H ₉	38	122–126/0.05 [b]
g	n-C ₇ H ₁₅	36	69–71/0.01
h	(E)-CH=CH—(CH ₂) ₂ —CH ₃	48	124–126/0.3

[a] Bezogen auf 4, nicht optimiert. [b] Kugelrohrdestillation, Badtemperatur.

Die meist ölig anfallenden Verbindungen 4, die sich leicht chromatographisch reinigen lassen, zeigen im IR-Spektrum die für Acylylide typische, stark verschobene Carbonylbande zwischen 1510 und 1530 cm⁻¹^[6,7]. Zur weiteren Charakterisierung wurden 4b–e, g, h in einer Wittig-Reaktion mit Aldehyden 5 zu (E)-α,β-ungesättigten Ketonen 6^[6] umgesetzt. Tabelle 2 zeigt Beispiele^[7].

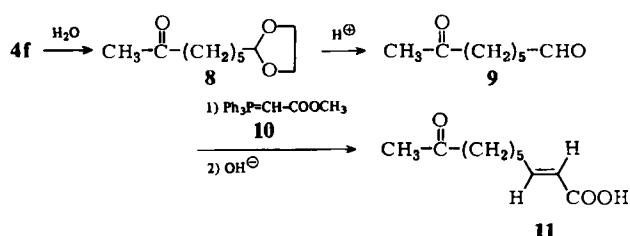


7d: m = 1, n = 10; 7e: m = 3, n = 9

Aus den Verbindungen 6d und 6e wurden mit Acetylchlorid in Eisessig^[9] in ca. 80% Ausbeute die Acetate 7 hergestellt. Sie sind Carbonylhomonologe von Lepidopteren-Pheromonen^[10], die für Struktur-Aktivitäts-Untersuchungen besonders interessieren (7d, 7e: Kp(Kugelrohr) = 105–108°C/0.01 Torr bzw. 120–123°C/0.01 Torr).

Durch Hydrolyse^[5] von 4f erhielten wir das Acetal 8 (62% Ausbeute, Kp(Kugelrohr) = 120–123°C/13 Torr), das nach saurer Spaltung zum freien 7-Oxoocanal 9^[11] mit dem Ylid 10 umgesetzt wurde. Bei der anschließenden Verseifung entsteht die Königinnen-Substanz 11 (57%

Ausbeute bezogen auf 8, Fp = 52 °C), die damit relativ einfach zugänglich wird^[12].



Allgemeine Arbeitsvorschrift

4: Aus 0.97 g (40 mmol) Magnesiumspänen und 40 mmol Alkylhalogenid (vorzugsweise -bromid) stellt man eine Grignard-Lösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) her (Endvolumen 150 mL). Unter N₂ tropft man zu der siedenden Lösung innerhalb von 8–10 h 9.06 g (30 mmol) 1, gelöst in 150 mL THF, und erhitzt anschließend noch 2 h unter Rückfluss (bei 4 g : Reaktions-temperatur 40°C, Zutropfdauer 4 h, 2 h bei 40°C röhren). – Nach dem Ab-kühlen wird das Reaktionsgemisch in 60 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen, die wäßrige Phase abgetrennt und das Solvens abgezogen. Den Rückstand verteilt man zwischen je 150 mL Dichlormethan und Wasser, extrahiert die wäßrige Phase mit Dichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Extrakte mit wenig Wasser. Nach Trocknen über Magnesium-sulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand entweder aus Essigester unter Etherzusatz umkristallisiert oder an Kieselgel 60 chromato-graphiert (Säulenhöhe 20 cm, Durchmesser 4 cm; Hexan/Ether (3 : 1) eluiert zunächst Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen, Ether/Dichlormethan (1 : 1) eluiert 4).

Eingegangen am 14. Dezember 1984,
ergänzt am 25. Januar 1985 [Z 1110]

- [1] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **113** (1980) 274; Übersicht: H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 349.
 - [2] Weitere Methoden zur Umwandlung von **2** in Ketone vgl. A. S. Kende, D. Scholz, J. Schneider, *Synth. Commun.* **8** (1978) 59; K. Utimoto, Y. Wakabayashi, Y. Shishiyama, M. Inoue, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4279.
 - [3] Weitere Methoden zur Synthese von Acyliden und deren Reaktion vgl. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77** (1965) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 645; H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **20** (1971) 1.
 - [4] A. Fujiwara, H. Takahashi, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35** (1962) 2042.
 - [5] H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1513.
 - [6] Zum sterischen Verlauf der Wittig-Reaktion vgl. H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 771.
 - [7] Von allen neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen sowie $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und Massenspektren vor.
 - [8] R. Luft, *Ann. Chim.* **4** (1959) 745.
 - [9] M. Schwarz, R. W. Waters, *Synthesis* **1972**, 567.
 - [10] Übersicht: H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Chem. Phys. Lipids* **24** (1979) 335.
 - [11] M. Barbier, M. F. Hügel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961** I, 951.
 - [12] Weitere Synthesen vgl. H. J. Bestmann, R. Kunstrmann, H. Schulz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 33; T. Fujisawa, T. Sato, T. Itoh, *Chem. Lett.* **1982**, 219.

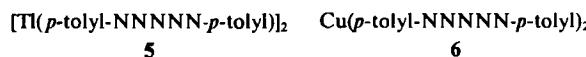
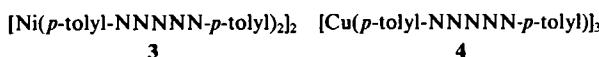
Komplexe von 1,5-Di(*p*-tolyl)-1,4-pentaazadien-3-id, Kristallstrukturen von [Cu(tolylNNNNNtolyl)]₃ und [Ni(tolylNNNNNtolyl)]₂.**

Von Johannes Beck und Joachim Strähle*

Geeignet substituierte 1,4-Pentaazadiene sind bei Raumtemperatur stabil^[1,2]. Wir studierten Reaktionen von 1,5-Diaryl-3-methylpentaazadienen mit Verbindungen von

Molybdän in verschiedenen Oxidationsstufen. Hierbei tritt stets eine Spaltung der N₅-Kette ein. Bei der Umsetzung mit MoCl₅ erhielten wir als Hauptprodukt Arendiazoni-umhexachloromolybdat(v).

In 3-Stellung unsubstituierte 1,5-Diarylpenetaazadiene 1 haben aziden Charakter. In wäßrigem Ammoniak wird daher leicht das Pentaazadienid-Ion 2 gebildet. Aus derartigen Lösungen können durch Zugabe von Amminmetallkomplexen die entsprechenden 1,5-Diarylpenetaazadienidokomplexe ausgefällt werden. Bisher konnten wir Komplexe mit einwertigen Ionen von Tl, Cu und Ag, zweiwertigen Ionen von Mn, Ni, Zn, Cd, Pd und Cu sowie von dreiwertigem Cobalt erhalten und die Kristallstrukturen von 3, 4 und 5⁽³⁾ aufklären.



Das dimere Bis(1,5-ditolyl-1,4-pentaazadien-3-ido)nickel(II), **3**, entsteht aus ammoniakalischer Lösung in Form eines braunen, kristallinen Pulvers^[4]. Es ist paramagnetisch, bei Raumtemperatur beträgt $\mu = 3.1$ B.M., entsprechend zwei ungepaarten Elektronen pro Metall-Ion. Der Komplex zersetzt sich bei 120°C.

Aus einer Tetrahydrofuran(THF)/*n*-Hexan-Mischung kristallisieren monokline Einkristalle der Zusammensetzung **3**·THF. Daneben wird noch eine trikline und eine tetragonale Modifikation beobachtet. Die Strukturbestimmung^[5] (Abb. 1) zeigt, daß in **3** vier N₅-Zickzackketten, deren Längsachsen parallel verlaufen, jeweils zwei Ni²⁺-Ionen verzerrt oktaedrisch koordinieren. An der Koordination sind die Atome N1, N3 und N5 jeder N₅-Kette beteiligt. Die Oktaederbasis wird von zwei chelatartig gebundenen N₃-Fragmenten gebildet. Der zugehörige mittlere Win-

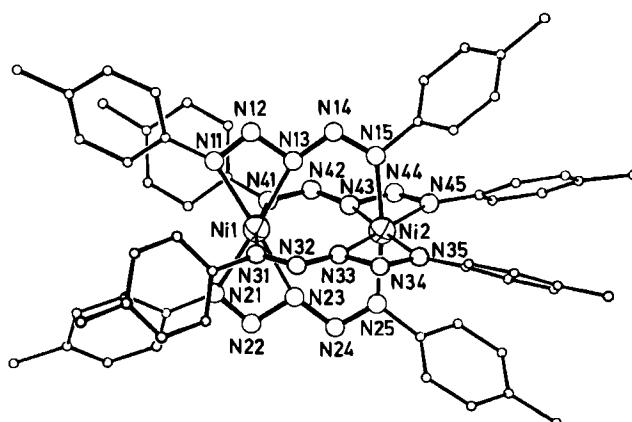


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Ni—N 205.2(3) bis 214.0(3), N1—N2 127.2(4) bis 128.2(4), N2—N3 133.8(4) bis 135.8(4), N3—N4 134.2(4) bis 138.7(4), N4—N5 126.9(4) bis 129.3(4), Ni1—Ni2 331.0(1); N—N—N 104.4(3) bis 113.5(3). Die erste der beiden Ziffern der N-Atome in der Abbildung bezieht sich auf die Kette, die zweite, im Text nur aufgeführte auf das jeweilige N-Atom in der Kette.

[*] Prof. Dr. J. Sträle, Dipl.-Chem. J. Beck

Prof. Dr. J. Stranie, Dipl.-Chem. J. Beck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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