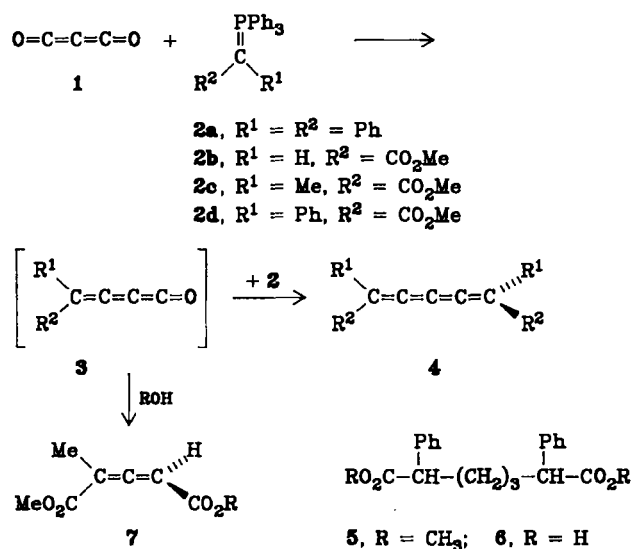


# Wittig-Reaktion mit Kohlensuboxid: Synthese von 1,5-Diphenyl-1,2,3,4-pentatetraendicarbonsäuredimethylester\*\*

Von Franz W. Nader\* und Angelika Brecht

Trotz interessanter stereochemischer Eigenschaften sind bisher nur wenige Derivate von 1,2,3,4-Pentatetraen bekannt<sup>[1]</sup>, darunter keines mit einer funktionellen Gruppe. Die bisher einzige Racematspaltung eines Pentatetraens gelang Jochims et al.<sup>[2]</sup>. Einen Zugang zu dieser Verbindungskategorie sollte die Wittig-Reaktion bieten, da Ketene mit Yliden zu Allenen<sup>[3]</sup> und Propadien-Ylide mit Ketonen<sup>[4]</sup> sowie Propadienon-Derivate mit einfachen Yliden<sup>[5]</sup> zu Butatrienen reagieren. Nach diesem Prinzip sollten symmetrisch substituierte Pentatetraene **4** durch doppelte Wittig-Reaktion des Heterocumulens Kohlensuboxid **1** mit einfachen Yliden **2** erhältlich sein, wobei als Zwischenstufe das Butatrienon-Derivat **3** auftreten müßte.



Obwohl die Reaktivität von Kohlensuboxid eingehend untersucht worden ist<sup>[6a]</sup>, blieben Wittig-Reaktionen dieser Verbindung bisher unbeachtet<sup>[6b]</sup>. Von den verschiedenen Darstellungsvarianten für C<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>[7]</sup> haben wir zunächst das auf Staudinger et al.<sup>[8]</sup> zurückgehende Verfahren von Hopff et al.<sup>[9]</sup> benutzt, das C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in etherischer Lösung liefert. Es stellte sich jedoch heraus, daß der Reaktionsverlauf stark vom Lösungsmittel abhängt. Wir haben dann der Thermolyse von Malonsäure-bis(trimethylsilylester), dem Verfahren von Birkofer und Sommer<sup>[10]</sup>, den Vorzug gegeben, wobei wir C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in Petrolether eindestillieren.

Die Wittig-Reaktionen werden am besten in Benzol unter großer Verdünnung (*c* < 0.01 M) durchgeführt. Bei der Umsetzung von Kohlensuboxid mit **2a** bildet sich zwar das zugehörige Tetraen **4a** (Nachweis durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie), ist jedoch immer von erheblichen Anteilen Benzophenon und Diphenylmethan begleitet, wobei letztgenanntes eine chromatographische Reinigung verhindert. Bei der Reaktion des Ylids **2b** mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> wird dieses schnell verbraucht, doch konnte weder das gewünschte Produkt noch Triphenylphosphanoxid nachge-

wiesen werden. Das Ylid **2c** reagiert bei Raumtemperatur schnell unter Bildung von Ph<sub>3</sub>P=O und sehr viel polymerem Material; daneben ist dünnschichtchromatographisch eine Substanz nachzuweisen, die durch Säulenchromatographie der dunkelbraunen Reaktionslösung als farbloses Öl isoliert werden kann, das sich aber sehr schnell – auch bei tiefen Temperaturen – zu einem roten Teer zersetzt. Das IR-Spektrum weist eine mittelstarke Bande bei 2050 cm<sup>-1</sup> auf, was als Indiz dafür gewertet wird, daß es sich um das Tetraen **4c** handelt.

Die besten Ergebnisse liefert das Ylid **2d**: Es setzt sich mit C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in bis zu 46% Ausbeute zum zitronengelben, kristallinen Pentatetraendicarbonsäure-diester **4d** um<sup>[11]</sup>. Die Struktur ist durch die IR-Cumulenbande bei 2040 cm<sup>-1</sup>, durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie durch seine Hydrierung (4 Äquivalente H<sub>2</sub>) zum α,α'-Diphenylpimelinsäuredimethylester **5**, der zur kristallinen Dicarbonsäure **6** hydrolysiert wurde<sup>[12]</sup>, eindeutig charakterisiert.

Das kristalline Tetraen **4d** ist unter Luftausschluß bei Raumtemperatur längere Zeit, bei –20°C unbegrenzt haltbar. Bei Luftzutritt werden die Kristalle allmählich rot. In verdünnter Lösung ist **4d** einige Zeit haltbar, bei höheren Konzentrationen (*c* > 0.01 M) sowie insbesondere in ölig Form tritt, vermutlich durch Dimerisierungsreaktionen eingeleitet, schnelle Zersetzung ein, die letztendlich zu Polymeren führt. Es war daher unmöglich, von **4d** ein einheitliches <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu erhalten. Die Instabilität in konzentrierten Lösungen ist auch der Grund, warum eine Isolierung des zu **4d** analogen, nur als Öl anfallenden Di-(–)-menthylesters, und damit ein Studium der asymmetrischen Induktion bei dieser Reaktion, scheiterte.

Der Tetraendiester **4d** reagiert erwartungsgemäß leicht mit Nucleophilen wie z. B. Alkohol/Alkoholat (katalytisch), Aminen und Triphenylphosphan, wobei definierte, aber ungewöhnliche Michael-Addukte entstehen<sup>[13]</sup>. Aus diesem Grunde scheiterten alle Versuche, die Dicarbonsäure durch basische Esterspaltung auch unter den schonenden Bedingungen, die im Fall der analogen Butatriendicarbonsäure-diester<sup>[14]</sup> erfolgreich waren ([18]Krone-6/Tetrahydrofuran//KOH/H<sub>2</sub>O), herzustellen.

Die Butatrienon-Zwischenstufe **3** konnte bei 1:1-Umsetzungen von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> mit **2c** durch Abfangreaktionen mit Alkoholen, wie z. B. Methanol und Benzylalkohol, nachgewiesen werden. In 10–15% Ausbeute entsteht jeweils als einziges definiertes Produkt der Allendicarbonsäurediester **7**; die farblosen Öle ergeben charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Kopplung zwischen Allen-H und CH<sub>3</sub>-Gruppe).

Um auch unsymmetrisch substituierte Pentatetraene zu synthetisieren, muß man von Butatrienonen wie **3** ausgehen, die z. B. aus 4-Chlorformyl-2,3-butadiensäure-alkylestern, die in 4-Position unsubstituiert sind, hergestellt werden können<sup>[15]</sup>. Erste Experimente lieferten Pentatetraendiester in bis zu 75% Ausbeute.

Eingegangen am 26. August,  
ergänzte Fassung am 9. Oktober 1985 [Z 1443]

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. W. Nader, A. Brecht  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Chemie der Cumulene, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: F. W. Nader, C.-D. Wacker, *Angew. Chem.* 97 (1985) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 852.

- [1] R. Kuhn, H. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1760; L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2175; G. Karich, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2680; M. von Herrath, D. Rewicki, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1977, 582; A. Oostveen, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 371.
- [2] K. Bertsch, M. A. Rahman, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* 112 (1979) 567.
- [3] G. Wittig, A. Haag, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1535; H. J. Bestmann, H. Hartung, *ibid.* 99 (1966) 1198; G. Kresze, G. Runge, E. Ruch, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 756 (1972) 112; R. W. Lang, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 438.
- [4] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4025.
- [5] S. Fernandez, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1985.

- [6] a) Neuere Übersicht: T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* 86 (1974) 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 491; b) es ist eine Arbeit über Reaktionen von Kohlensuboxid mit Phosphoniumyliden, darunter **2a**, erschienen. Obwohl die Autoren Triphenylphosphanoxid unter den Produkten identifizieren konnten, fehlt ein Hinweis auf die zugehörige Carbonylolefinierungsreaktion. In geringen Mengen konnten 1,3-Cyclobutandion-Derivate sowie bei der Umsetzung von **2a** Diphenylmethan und Benzophenon isoliert und charakterisiert werden: H. F. van Woerden, H. Clairfontain, C. F. van Valkenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969) 158. Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
- [7] D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 7/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 286.
- [8] H. Staudinger, S. Bereza, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41 (1908) 4461.
- [9] H. Hopff, G. Hegar, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2016.
- [10] L. Birkofer, P. Sommer, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1701.
- [11] In einem 1-L-Einhalsskolben werden unter  $N_2$ -Atmosphäre 23 g (56 mmol) Ylid **2d** in 800 mL wasserfreiem Benzol gelöst und unter Rühren 28 mmol  $C_3O_2$  (Petroletherlösung  $c = 0.2\text{--}0.6\text{ M}$ ) sowie drei Tropfen Triethylamin zugegeben. Nach 6 d wird die dunkelrotbraune Lösung auf drei mit Kieselgel gefüllte Säulen (Länge 35 cm, Innendurchmesser 2.5 cm) aufgeteilt und mit Benzol eluiert. Man erhält insgesamt 1.1 L tiefgelbes Eluat, das dünnsschichtchromatographisch einheitlich ist. Im Ölpumpenvakuum wird nun bei maximal 30°C Badtemperatur Benzol abgezogen und, über einen Tropftrichter, sukzessive durch Petrolether ( $K_p = 110\text{--}120^\circ\text{C}$ ) ersetzt. Dabei beginnen sich gelbe Kristalle des Tetraendiesters abzuscheiden. Man engt auf ca. 50 mL ein und saugt den gebildeten Kristallbrei ab. Zitronengelbe Kristalle (Umkristallisation: pro 100 mg **4d** 1 mL eiskaltes  $CH_2Cl_2$  und 10 mL Petrolether;  $-20^\circ\text{C}$ ),  $F_p = 120^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute: 4.3 g (46%). - IR (KBr)  $\nu = 2040\text{ cm}^{-1}$  (ms, Cumulenbande);  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.87$  (s, 6H,  $2OCH_3$ ), 7.30 (m, 6H, *m-p*-Aren-H), 7.70 (m, 4H, *o*-Aren-H); korrekte Elementaranalyse.
- [12] Zu einer vorhydrierten Suspension von Raney-Nickel in 50 mL Essigester werden 300 mg **4d** gegeben und hydriert. Nach 30 min ist die  $H_2$ -Aufnahme beendet (90 mL  $H_2 \approx 4$  Äquivalente  $H_2$ ). Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 250 mg **5** als farbloses Öl [ $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.27$  (m, 2H,  $-CH_2-$ ), 1.95 (quint., 4H,  $-CH_2-CH$ ), 3.53 (t, 2H,  $\alpha/\alpha'-CH-Ph$ ), 3.59 (s, 6H,  $2OCH_3$ ), 7.33 (m, 10H, Aren-H)]. Da der Ester **5** nicht kristallisiert, wird er mit 10proz. NaOH in Methanol/Wasser bei Raumtemperatur verseift. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man **6** als farbloses Öl, das beim Stehen partiell kristallisiert. Farblose Kristalle (Benzol/Petrolether),  $F_p = 100\text{--}103^\circ\text{C}$  (nicht diastereomerenrein). -  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.73\text{--}2.37$  (zwei m, 6H,  $(CH_2)_3$ ), 3.30–3.67 (m, 2H,  $\alpha/\alpha'-CH-Ph$ ), 7.22 (s, 10H, Aren-H), 9.77 (breites s, 2H,  $CO_2H$ ); korrekte Elementaranalyse.  $F_p$  (Lit.) =  $147\text{--}149^\circ\text{C}$  (diastereomerenrein, vermutlich *meso*): C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 713.
- [13] Michael-Additionen an Butatrien- und Pentatetraendicarbonsäure-diester: F. W. Nader, C.-D. Wacker, unveröffentlicht.
- [14] F. W. Nader, C.-D. Wacker, *Angew. Chem.* 97 (1985) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 851.
- [15] F. W. Nader, A. Brecht, S. Kreis, *Chem. Ber.*, im Druck.

## Synthese und Struktur von 1,3-Diphenyltriazenido-gold(I), einem tetrameren Molekül mit kurzen Gold-Gold-Abständen\*\*

Von Johannes Beck und Joachim Strähle\*

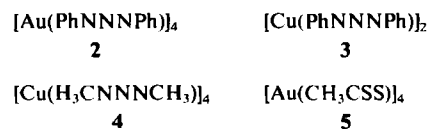
Mehrkernige Komplexe, deren Metallatome  $d^{10}$ -Konfiguration aufweisen, finden in jüngster Zeit wegen der Frage nach Metall-Metall-Bindungen zwischen den  $d^{10}$ -Zentren Interesse. Hückel-MO-Berechnungen<sup>[1–3]</sup> zeigen, daß durch Einbeziehung leerer s- und p-Orbitale eine bindende Wechselwirkung resultiert.  $Cu^I$  bildet eine Reihe solcher mehrkerniger Komplexe mit Cu-Cu-Abständen bis  $235\text{ pm}^{[1,4]}$ . Bei einwertigem Gold werden in Komplexen Au-Au-Abstände bis zu  $269\text{ pm}$  beobachtet<sup>[3,5,6]</sup>. In Clustern, in denen  $Au^I$  neben einem anderen Metall vorliegt, treten sogar noch kürzere Abstände auf<sup>[7]</sup>.

In den meisten Fällen werden kurze Metall-Metall-Abstände durch Brückenliganden begünstigt. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist der Cluster **1**<sup>[8]</sup>, bei dem eine  $Pt^0\text{--}Pt^0$ -Bindung von  $276\text{ pm}$  ohne verbrückende Liganden gefunden wurde.

$[Pt(rBu)_2P(CH_2)_3P(rBu)_2]_2$  **1**

Brückenliganden können  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen zusätzlich stabilisieren, indem sie antibindende Ladungsdichte von den Metallen über ihr  $\pi$ -System aufnehmen<sup>[9]</sup>. Wie auch das trimere 1,5-Ditoly-1,4-pentaazadien-3-ido-kupfer(I) mit äußerst kurzen Cu-Cu-Abständen zeigt<sup>[4]</sup>, sind Polyazenido-liganden dazu offenbar besonders befähigt. Wir haben daher den Komplex 1,3-Diphenyltriazenido-gold(I) **2** hergestellt. Das 1,3-Diphenyltriazenido-ligand in Metallkomplexen entweder als zweizähliger Chelatligand an einem Metallatom oder als Brückenligand für zwei Metallatome. Der kurze Abstand zwischen den beiden äußeren Stickstoffatomen ( $223\text{ pm}$ ) bewirkt dabei kurze Metall-Metall-Abstände.

Die Strukturen mehrerer Komplexe mit zweiwertigen Metallen sind bereits bekannt<sup>[10]</sup>. Der  $Cu^I$ -Komplex **3** ist dimer mit einem Cu-Cu-Abstand von  $245\text{ pm}^{[11]}$ , der entsprechende Komplex von Dimethyltriazenid **4** ist tetramer. Die vier Cu-Atome bilden eine Raute mit einem mittleren Cu-Cu-Abstand von  $266\text{ pm}^{[12]}$ .



$Au^I$  kann mit einfach negativ geladenen, zweizähligen Liganden beide Komplextypen bilden. Beispielsweise ist Dipropylthiocarbamato-gold(I) dimer mit einem Au-Au-Abstand von  $276\text{ pm}^{[13]}$ , während mit dem Dithioacetatoliganden das Tetramer **5** mit einem rautenförmigen  $Au_4$ -Ring gebildet wird<sup>[9]</sup>. Der mittlere Au-Au-Abstand in diesem Komplex ist jedoch mit  $301\text{ pm}$  deutlich länger als im Metall ( $288.4\text{ pm}^{[14]}$ ).

Tetrameres **2** erhielten wir aus  $AuI$  und  $Na(PhN_3Ph)$  in flüssigem Ammoniak<sup>[15]</sup>. Die gelbe, luftstabile Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran (THF)/Hexan in quaderförmigen Kristallen der Zusammensetzung **2**·thf, die sich oberhalb  $180^\circ\text{C}$  ohne zu schmelzen zersetzen. Die Molekulargewichtsbestimmung ergibt, daß **2** auch in  $CHCl_3$  tetramer vorliegt. Im IR-Spektrum wird die N–N-Valenzschwingung bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Die Strukturbestimmung<sup>[16]</sup> (Abb. 1) zeigt, daß vier Goldatome sich an den Ecken eines Rhombus befinden und die vier Liganden als Brücken abwechselnd ober- und unterhalb der Ebene des  $Au_4$ -Rings angeordnet sind. Der mittlere Gold-Gold-Abstand ist mit  $285\text{ pm}$  etwas kürzer als im Metall, eine bindende Wechselwirkung ist daher anzunehmen. Der  $Au_4$ -Ring ist an der Achse  $Au1\text{--}Au3$  um  $7^\circ$  gefaltet, so daß beispielsweise  $Au2$  aus der Ebene der anderen drei Goldatome um  $21\text{ pm}$  herausragt. Die Gold-Stickstoff-Abstände liegen mit  $204\text{ pm}$  im Bereich einer Gold-Stickstoff-Einfachbindung. Die Goldatome sind linear koordiniert, die Winkel N–Au–N betragen im Mittel  $176^\circ$ . Die verbrückende  $N_3$ -Einheit und die beiden zugehörigen Goldatome liegen stets in einer Ebene (größte Abweichung zeigt N23 von der Ebene  $Au2/Au3/N21/N22/N23$  mit  $9\text{ pm}$ ). Gegenüberliegende Ebenen bilden jeweils einen Diederwinkel von etwa  $22^\circ$ . Die N–N-Abstände sind nahezu ausgeglichen. Sie liegen zwischen  $127.7$  und  $130.6\text{ pm}$  und entsprechen etwas aufgeweiteten Doppelbindungen, wie sie auch in anderen Triazenidokomplexen<sup>[10–12]</sup>

[\*] Prof. Dr. J. Strähle, 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 gefördert.