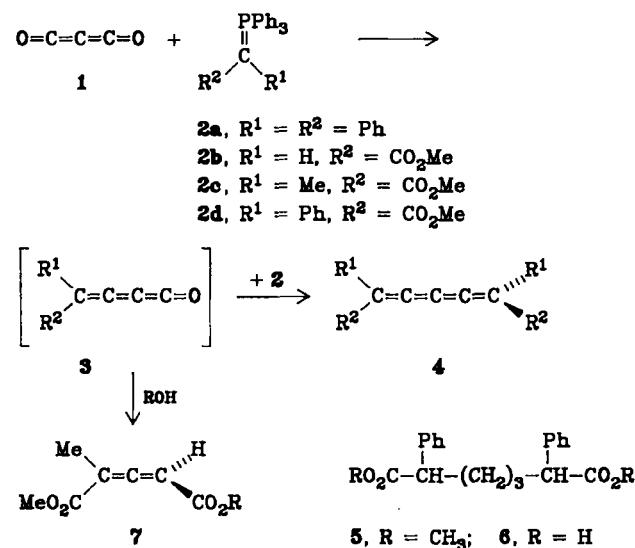


Wittig-Reaktion mit Kohlensuboxid: Synthese von 1,5-Diphenyl-1,2,3,4-pentatetraenedicarbonsäure-dimethylester**

Von Franz W. Nader* und Angelika Brecht

Trotz interessanter stereochemischer Eigenschaften sind bisher nur wenige Derivate von 1,2,3,4-Pentatetraen bekannt^[1], darunter keines mit einer funktionellen Gruppe. Die bisher einzige Racematspaltung eines Pentatetraens gelang Jochims et al.^[2]. Einen Zugang zu dieser Verbindungsklasse sollte die Wittig-Reaktion bieten, da Ketene mit Yliden zu Allenen^[3] und Propadien-Ylide mit Ketonen^[4] sowie Propadienon-Derivate mit einfachen Yliden^[5] 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^[6a], blieben Wittig-Reaktionen dieser Verbindung bisher unbeachtet^[6b]. Von den verschiedenen Darstellungsvarianten für C_3O_2 ^[7] haben wir zunächst das auf Staudinger et al.^[8] zurückgehende Verfahren von Hopff et al.^[9] benutzt, das C_3O_2 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 Birköfer und Sommer^[10], den Vorzug gegeben, wobei wir C_3O_2 in Petrolether eindestillieren.

Die Wittig-Reaktionen werden am besten in Benzol unter großer Verdünnung ($c < 0.01 \text{ M}$) durchgeführt. Bei der Umsetzung von Kohlensuboxid mit 2a bildet sich zwar das zugehörige Tetraen 4a (Nachweis durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie), ist jedoch immer von erheblichen Anteilen Benzophenon und Diphenylmethan begleitet, wobei letzteres eine chromatographische Reinigung verhindert. Bei der Reaktion des Ylids 2b mit C_3O_2 wird dieses schnell verbraucht, doch konnte weder das gewünschte Produkt noch Triphenylphosphinoxid nachge-

wiesen werden. Das Ylid 2c reagiert bei Raumtemperatur schnell unter Bildung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ und sehr viel polymerem Material; daneben ist dünnenschichtchromatographisch 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^{-1} 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_3O_2 in bis zu 46% Ausbeute zum zitronengelben, kristallinen Pentatetraenedicarbonsäure-diester 4d um^[11]. Die Struktur ist durch die IR-Cumulenbande bei 2040 cm^{-1} , durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie durch seine Hydrierung (4 Äquivalente H_2) zum α,α' -Diphenylpimelinsäure-dimethylester 5, der zur kristallinen Dicarbonsäure 6 hydrolysiert wurde^[12], 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 ($c > 0.01 \text{ M}$) sowie insbesondere in öliger Form tritt, vermutlich durch Dimerisierungsreaktionen eingeleitet, schnelle Zersetzung ein, die letztendlich zu Polymeren führt. Es war daher unmöglich, von 4d ein einheitliches $^{13}\text{C-NMR}$ -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 Tetraen-diester 4d reagiert erwartungsgemäß leicht mit Nucleophilen wie z. B. Alkohol/Alkoholat (katalytisch), Aminen und Triphenylphosphoran, wobei definierte, aber ungewöhnliche Michael-Addukte entstehen^[13]. Aus diesem Grunde scheiterten alle Versuche, die Dicarbonsäure durch basische Esterspaltung auch unter den schonenden Bedingungen, die im Fall der analogen Butatrien-dicarbonsäure-diester^[14] erfolgreich waren ([18]Krone-6/Tetrahydrofuran//KOH/ H_2O), herzustellen.

Die Butatrienon-Zwischenstufe 3 konnte bei 1:1-Umsetzungen von C_3O_2 mit 2c durch Afsangreaktionen mit Alkoholen, wie z. B. Methanol und Benzylalkohol, nachgewiesen werden. In 10–15% Ausbeute entsteht jeweils als einziges definiertes Produkt der Allendicarbonsäure-ester 7; die farblosen Öle ergeben charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Kopplung zwischen Allen-H und CH_3 -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^[15]. Erste Experimente lieferten Pentatetraen-diester in bis zu 75% Ausbeute.

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

- [1] R. Kuhn, H. Fischer, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1760; L. Skatteböhl, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2175; G. Karich, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2680; M. von Herrath, D. Rewicki, *Justus Liebigs 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 Liebigs 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.

[*] 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.

- [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 Triphenylphosphoranoxid unter den Produkten identifizieren konnten, fehlt ein Hinweis auf die zugehörige Carbonyleliminierungsreaktion. 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. Bormann in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 7/4. Thieme, Stuttgart 1968, S. 286.
- [8] H. Staudinger, S. Bereza, *Ber. Disch. Chem. Ges.* 41 (1908) 4461.
- [9] H. Hopft, G. Hegar, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2016.
- [10] L. Birkofe, P. Sommer, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1701.
- [11] In einem 1 L-Einhalskolben werden unter N_2 -Atmosphäre 23 g (56 mmol) Ylid **2d** in 800 mL wasserfreiem Benzol gelöst und unter Röhren 28 mmol C_6O_2 (Petroetherlösung $c=0.2-0.6\text{ M}$) 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 tiefgelber Eluat, das dünnenschichtchromatographisch einheitlich ist. Im Ölumpenvakuum wird nun bei maximal 30°C Badtemperatur Benzol abgezogen und, über einen Tropfrichter, sukzessive durch Petroether ($K_p=110-120^\circ\text{C}$) ersetzt. Dabei sammeln sich gelbe Kristalle des Tetraenesters 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 Petroether; -20°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, 6 H, $2OCH_3$), 7.30 (m, 6 H, $m-/p$ -Aren-H), 7.70 (m, 4 H, σ -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, 2 H, $-CH_2-$), 1.95 (quint, 4 H, $-CH_2-CH$), 3.53 (t, 2 H, $\alpha/\alpha'-CH-Ph$), 3.59 (s, 6 H, $2OCH_3$), 7.33 (m, 10 H, Aren-H)]. Da der Ester **5** nicht kristallisiert, wird er mit 10 proz. NaOH in Methanol/Wasser bei Raumtemperatur verseift. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man **6** als farbloses Öl, das beim Stehen partiell kristallisiert. Farblose Kristalle (Benzol/Petroether), $F_p=100-103^\circ\text{C}$ (nicht diastereomerenrein). - $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta=0.73-2.37$ (zwei m, 6 H, $(CH_2)_3$), 3.30-3.67 (m, 2 H, $\alpha/\alpha'-CH-Ph$), 7.22 (s, 10 H, Aren-H), 9.77 (breites s, 2 H, CO_2H); korrekte Elementaranalyse. F_p (Lit.) = 147-149°C (diastereomerenrein, vermutlich *meso*): C. G. Soretas, M. Micha-Soretas, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 713.
- [13] Michael-Additionen an Butatrien- und Pentatetraenedicarbonsäure-ester: 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. Kreisz, *Chem. Ber.*, im Druck.

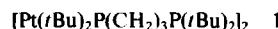
Synthese und Struktur von 1,3-Diphenyltriazenido-gold(**1**), einem tetrameren Molekül mit kurzen Gold-Gold-Abständen**

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^[1-3] zeigen, daß durch Einbeziehung leerer s- und p-Orbitale eine bindende Wechselwirkung resultiert. Cu^1 bildet eine Reihe solcher mehrkerniger Komplexe mit Cu-Cu-Abständen bis 235 pm^[1,4]. Bei einwertigem Gold werden in Komplexen Au-Au-Abstände bis zu 269 pm beobachtet^[3,5,6]. In Clustern, in denen Au^1 neben einem anderen Metall vorliegt, treten sogar noch kürzere Abstände auf^[7].

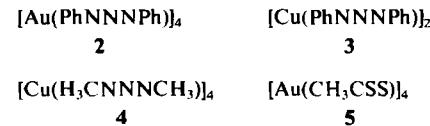
In den meisten Fällen werden kurze Metall-Metall-Abstände durch Brückenliganden begünstigt. Eine bemer-

kenswerte Ausnahme ist der Cluster **1**^[8], bei dem eine Pt^0-Pt^0 -Bindung von 276 pm ohne verbrückende Liganden gefunden wurde.



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

Die Strukturen mehrerer Komplexe mit zweiwertigen Metallen sind bereits bekannt^[10]. Der Cu^1 -Komplex **3** ist dimer mit einem Cu-Cu-Abstand von 245 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 pm^[12].



Au^1 kann mit einfach negativ geladenen, zweizähnigen Liganden beide Komplextypen bilden. Beispielsweise ist Dipropylidithiocarbamato-gold(**i**) dimer mit einem Au-Au-Abstand von 276 pm^[13], während mit dem Dithioacetatliganden das Tetramer **5** mit einem rautenförmigen Au_4 -Ring gebildet wird^[9]. Der mittlere Au-Au-Abstand in diesem Komplex ist jedoch mit 301 pm deutlich länger als im Metall (288.4 pm^[14]).

Tetrameres **2** erhielten wir aus AuI und $Na(Ph_3N)_2$ in flüssigem Ammoniak^[15]. Die gelbe, luftstabile Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran (THF)/Hexan in quaderförmigen Kristallen der Zusammensetzung **2**·thf, die sich oberhalb 180°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 cm⁻¹ gefunden.

Die Strukturbestimmung^[16] (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 pm etwas kürzer als im Metall, eine bindende Wechselwirkung ist daher anzunehmen. Der Au_4 -Ring ist an der Achse $Au1-Au3$ um 7° gefaltet, so daß beispielsweise $Au2$ aus der Ebene der anderen drei Goldatome um 21 pm herausragt. Die Gold-Stickstoff-Abstände liegen mit 204 pm im Bereich einer Gold-Stickstoff-Einfachbindung. Die Goldatome sind linear koordiniert, die Winkel N-Au-N betragen im Mittel 176°. 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 pm). Gegenüberliegende Ebenen bilden jeweils einen Diederwinkel von etwa 22°. Die N-N-Abstände sind nahezu ausgeglichen. Sie liegen zwischen 127.7 und 130.6 pm und entsprechen etwas aufgeweiteten Doppelbindungen, wie sie auch in anderen Triazidenkomplexen^[10-12]

[*] 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.