

- [5] F. Effenberger, T. Ziegler, S. Förster, *Angew. Chem.* 99 (1987) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 458.
[6] J. Brussee, E. C. Roos, A. van der Gen, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4485.
[7] a) C. Bové, E. E. Conn, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 207; b) M. K. Seely, R. S. Criddle, E. E. Conn, *ibid.* 241 (1966) 4457.
[8] U. Niedermeyer, M.-R. Kula, Patentanmeldung P 3823866 (14. Juli 1988).
[9] J. W. Baker, W. L. Bright, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 1089.
[10] Röhm Pharma: Produktinformation und Datenblätter zu Eupergit C und Eupergit C 250 L, Darmstadt 1987.
[11] U. Kragl, U. Niedermeyer, C. Wandrey, M.-R. Kula, *Enzyme Eng.* 10, im Druck.
[12] M.-L. Anhoury, P. Crooy, R. De Neys, J. Eliars, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1015.
[13] W. König, I. Benecke, S. Sievers, *J. Chromatogr.* 238 (1982) 427.

Neue planare π -Systeme

Von Henning Hopf* und Martin Kreutzer

Von allen Cyankohlenstoff-Verbindungen^[1] wird keine so vielfältig in der organischen Synthese genutzt wie das 1957 entdeckte Tetracyanethylen 1^[2]. Mit den Augen des Kohlenwasserstoffchemikers betrachtet ist 1 ein Tetraazaderivat des bis heute unbekannten Tetraethinylethens 3, R = H, eines vermutlich ebenfalls sehr reaktiven und präparativ wertvollen kreuzkonjugierten π -Systems. Wir haben uns das Ziel gesetzt, sowohl 3^[3] als auch die Cyan(ethinyl)ethene 2a-d herzustellen, die formal aus 1 durch sukzessiven Ersatz seiner Cyan- durch Me₃Si-C≡C-Gruppen entstehen. Außerdem interessieren uns zu Vergleichszwecken die niedriger substituierten Cyan(ethinyl)ethene 2e-j. Was einigen der Zwischenglieder 2, die in Tabelle 1 ohne Berücksichtigung diastereomerer Formen zusammengefaßt sind, an Symmetrie

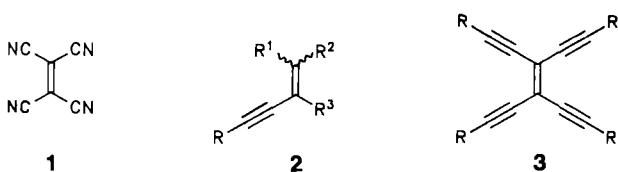


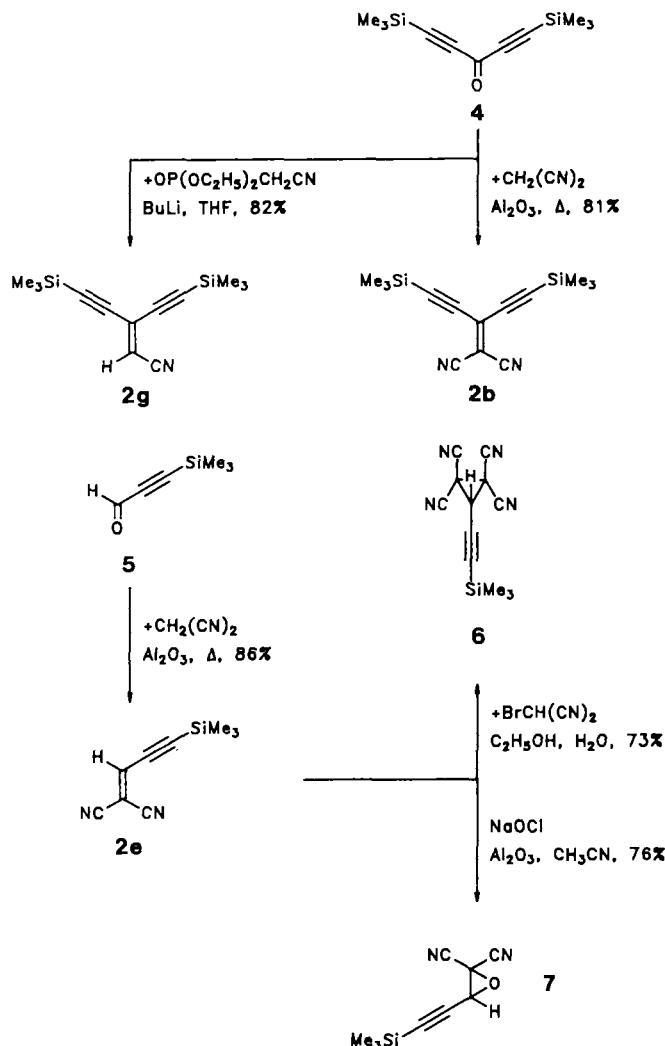
Tabelle 1. Zusammenstellung der in dieser Zuschrift aufgeföhrten Cyan(ethinyl)ethene 2. Erstmals synthetisiert wurden 2-[3-Trimethylsilyl-1-(trimethylsilyl-ethinyl)-2-propinyliden]malononitril 2b und 5-Trimethylsilyl-3-(trimethylsilyl-ethinyl)pent-2-en-4-innitril 2g; für 2e [4] wurde ein modifizierter Weg entwickelt. R in 2 ist immer SiMe₃.

	R ¹	R ²	R ³	R ¹	R ²	R ³	
2a	CN	CN	CN	2f	CN	H	CN
2b	CN	CN	C≡CR	2g	CN	H	C≡CR
2c	C≡CR	CN	CN	2h	C≡CR	CN	H
2d	CN	C≡CR	C≡CR	2i	CN	H	H
2e	CN	CN	H	2j	H	H	CN

mangelt, dürfte ihnen – wegen der Polarisierung ihrer π -Elektronen – an reaktiver Vielfalt zukommen. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese von 2b und 2g sowie einen modifizierten Weg zu 2e^[4] und berichten über erste Reaktionen dieser neuen elektronenreichen π -Systeme.

Als Ausgangsmaterial für die beiden neuen Dialkine dienten 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiin-3-on 4^[5], das sich in guten Ausbeuten durch Wittig-Reaktion mit Diethylphosphonoacetonitril zu 2g^[6] und mit Malononitril zu 2b^[6] kon-

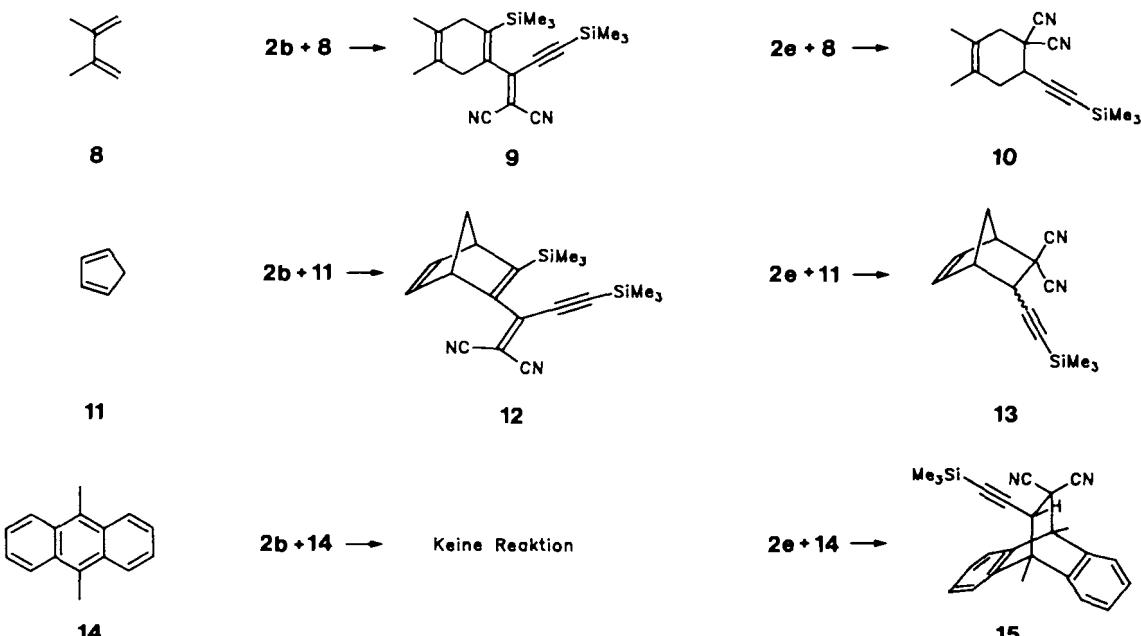
densieren läßt. Statt der in Schema 1 angegebenen Bedingungen läßt sich die Reaktion 4 → 2b auch unter typischen Knoevenagel-Bedingungen (β -Alanin; Ethanol/Essigsäure; 72%) durchführen; dieser Reaktionstyp wurde an konjugierten Acetylenketonen oder -aldehyden bisher kaum beschrieben^[4]. Die Aluminiumoxid-katalysierte Reaktion^[7] erwies sich auch im Falle der Verknüpfung von Trimethylsilylpropinal 5^[8] mit Malononitril zu 2e als der Literaturvorschrift^[4] überlegen.



Schema 1.

Da es sich bei den Derivaten 2 formal um Enine handelt und diese in Diels-Alder-Additionen als Dienkomponenten eingesetzt worden sind^[9], wurde versucht, 2b und 2e zunächst mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanethylen 1 umzusetzen; auch nach längeren Reaktionszeiten (2 Wochen, Raumtemperatur) war aber keine Reaktion eingetreten. Erwartungsgemäß gingen die drei Modelldiene 2,3-Dimethyl-1,3-butadien 8, Cyclopentadien 11 und 9,10-Dimethylanthracen 14 glatt [2+4]-Cycloadditionen ein, die sich jedoch in ihrer Positionsselektivität^[10] stark unterscheiden. Während mit 2e die erwarteten Addukte 10, 13 und 15^[6] gebildet werden (der Elektronenzug der Cyansubstituenten wirkt sich unmittelbar auf die nachbarständige Doppelbindung aus), reagiert 2b mit 8 und 11 im Sinne eines vinylogen Dienophils, dessen Doppelbindung erhalten bleibt. Inwieweit dieser drastische Reaktivitätsunterschied auch bei anderen Dienen auftritt oder ob hier ein Wechsel im Reaktionsmechanismus vorliegt, müssen weitere Untersuchungen

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. M. Kreutzer
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig



zeigen. Die relative Reaktivität von Doppel- und Dreifachbindungen in Additionsreaktionen lässt sich häufig nur schwer vorhersagen; sie hängt stark vom Reaktionstyp ab und kann auch durch vergleichsweise einfache Strukturänderungen beeinflusst werden^[11, 12]. **2b**, das weniger reaktiv als **2e** ist, setzt sich mit **14** nicht um; weder **2b** noch **2e** beteiligen sich an Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronenbedarf (keine Addition an Tetracyclon und 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien). Die größere Reaktivität von **2e** zeigt sich auch in einer Cyclopropanierungs-Reaktion^[13] mit Brommalononitril und bei der Epoxidierung mit Natriumhypochlorit^[14], die in guten Ausbeuten zum Ethinylcyclopropan **6**^[6] bzw. zum -oxiran **7**^[6] führen. Unter den in Schema 1 angegebenen Bedingungen geht **2b** diese Reaktionen nicht ein. Die obigen Kondensationsreaktionen lassen sich auch auf Aryl-substituierte acetylenische Ketone und Aldehyde übertragen^[15] und eröffnen somit einen allgemeinen Weg zu substituierten Cyan(ethinyl)ethenen **2**.

Eingegangen am 15. November 1989 [Z 3636]

CAS-Registry-Nummern:

1, 670-54-2; **2b**, 125781-52-4; **2e**, 69656-67-3; **2g**, 125781-51-3; **4**, 60836-10-4; **5**, 2975-46-4; **6**, 125781-58-0; **7**, 125781-59-1; **8**, 513-81-5; **9**, 125781-53-5; **10**, 125781-56-8; **11**, 542-92-7; **12**, 125781-54-6; **13**, 125781-55-7; **14**, 781-43-1; **15**, 125781-57-9; **OP(OC₂H₅)₂CH₂CN**, 2537-48-6; **CH₂(CN)₂**, 109-77-3; **BrCH(CN)₂**, 1885-22-9; **Maleinsäureanhydrid**, 108-31-6.

- [1] A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1986, 249, zit. Lit.
- [2] T. L. Cairns, R. A. Carbone, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2340.
- [3] Derivate von **3** mit R = CMe₃, CH₃ und SiMe₃ sind von Hauptmann hergestellt worden: H. Hauptmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 498. Als erstes Tetraethinylethen-Derivat überhaupt wurde die Tetraphenylmethan-Derivat **3**, R = C₆H₅, beschrieben: Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3563.
- [4] A. I. Borisova, N. S. Vyazankin, A. S. Medvedeva, I. D. Kalikhman, *Zh. Obshch. Khim.* 48 (1978) 2800; *J. Gen. Chem. USSR* 48 (1978) 1307. Kompliziertere Inamine, die **2e** als Subsystem enthalten, beschreiben G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2206. Die Reaktion von **5** mit Diethylphosphonoacetonitril führt zu **2i**: N. I. Nesterov, E. V. Komissarova, N. N. Belyaev, M. D. Stadnichuk, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 1425; *J. Gen. Chem. USSR* 47 (1977) 1307.
- [5] H. Hauptmann, *Tetrahedron* 32 (1976) 1293.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch die üblichen analytischen und spektroskopischen Daten charakterisiert.
- [7] F. Texier-Boulet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4927.

- [8] L. Brandsma: *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1988, S. 102.
- [9] Übersicht: A. S. Onishchenko: *Diene Synthesis*, Israel Program Sci. Transl., Jerusalem 1964, S. 635ff; vgl. H. Neunhoeffer, W. K. Franke in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/1d, Thieme, Stuttgart 1972, S. 690ff.
- [10] Definition siehe I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 193ff.
- [11] Siehe [10], S. 181ff, und G. H. Schmid, K. Yates, T. W. Regulski, D. G. Garret, H.-W. Leung, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 160.
- [12] G. H. Schmid in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Vol. I, Wiley, New York 1978, S. 275ff.
- [13] H. Hart, Y. C. Kim, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2784.
- [14] A. Foucaud, M. Bakouetila, *Synthesis* 1987, 854.
- [15] M. Kreutzer, unveröffentlicht.

Vanadiumtetrafluorid **

Von Stephan Becker und Bernd G. Müller *

Von zahlreichen Übergangsmetallen sind Tetrafluoride zum Teil schon seit langem beschrieben; über deren Struktur und tatsächliche Zusammensetzung (z. B. OH⁻ oder O²⁻ anstelle von F⁻) weiß man jedoch noch immer wenig.

Durch Neutronenbeugung an Pulvern gelang es in einigen Fällen (z. B. bei PdF₄^[11]), Strukturvorstellungen abzuleiten; detaillierte Strukturbestimmungen an Einkristallen z. B. von ZrF₄^[12] oder NbF₄^[13] sind jedoch eher die Ausnahme. Während einige weitere Tetrafluoride MF₄ anhand von Pulverdaten bereits bekannten Strukturtypen zugeordnet werden konnten (für M = Pt, Rh, Ir isotyp zu PdF₄ oder für M = Hf, Ce, Th isotyp zu ZrF₄), fehlen derartige, nähere Angaben für die entsprechenden Verbindungen der 3d-Metalle (mit Ausnahme von MnF₄^[14]) bislang völlig. Es war zu erwarten, daß diese – ähnlich MnF₄ – eigene Strukturen bilden, deuten ja bereits Literaturangaben zur Elementarzelle von VF₄ (nach^[15] hexagonal mit *a* = 5.38, *c* = 5.16 Å, nach^[16] orthorhombisch mit *a* = 5.33, *b* = 5.16, *c* = 9.35 Å, keine weiteren Strukturangaben) darauf hin.

[*] Dr. B. G. Müller, Dipl.-Chem. S. Becker
Institut für Anorganische und Analytische Chemie I
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. Rudolf Hoppe danken wir für Personal- und Sachmittel.