

- [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 $\pi$ -Systeme

Von Henning Hopf\* und Martin Kreutzer

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

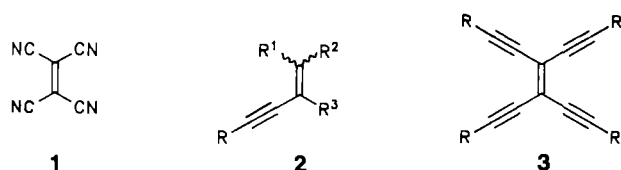


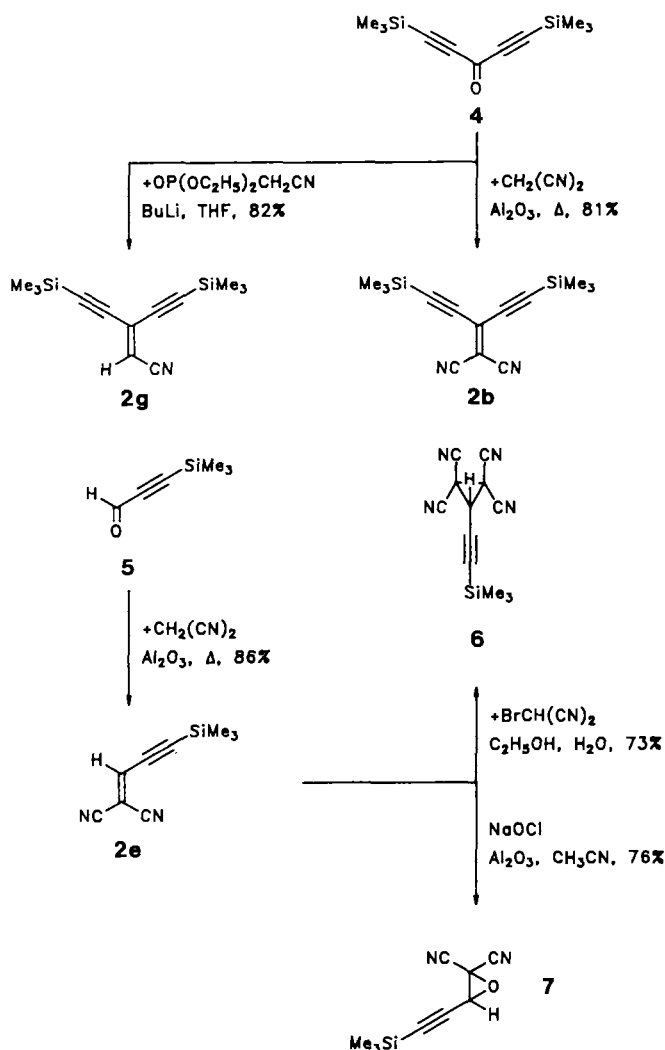
Tabelle 1. Zusammenstellung der in dieser Zeitschrift aufgeführten Cyan(ethynyl)ethene **2**. Erstmals synthetisiert wurden 2-[3-Trimethylsilyl-1-(trimethylsilyl)ethynyl]-2-propynyliden]malononitril **2b** und 5-Trimethylsilyl-3-(trimethylsilyl)ethynyl]pent-2-en-4-innitril **2g**; für **2e** [4] wurde ein modifizierter Weg entwickelt. R in **2** ist immer SiMe<sub>3</sub>.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>2a</b>	CN	CN	CN	<b>2f</b>	CN	H	CN
<b>2b</b>	CN	CN	C $\equiv$ CR	<b>2g</b>	CN	H	C $\equiv$ CR
<b>2c</b>	C $\equiv$ CR	CN	CN	<b>2h</b>	C $\equiv$ CR	CN	H
<b>2d</b>	CN	C $\equiv$ CR	C $\equiv$ CR	<b>2i</b>	CN	H	H
<b>2e</b>	CN	CN	H	<b>2j</b>	H	H	CN

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

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

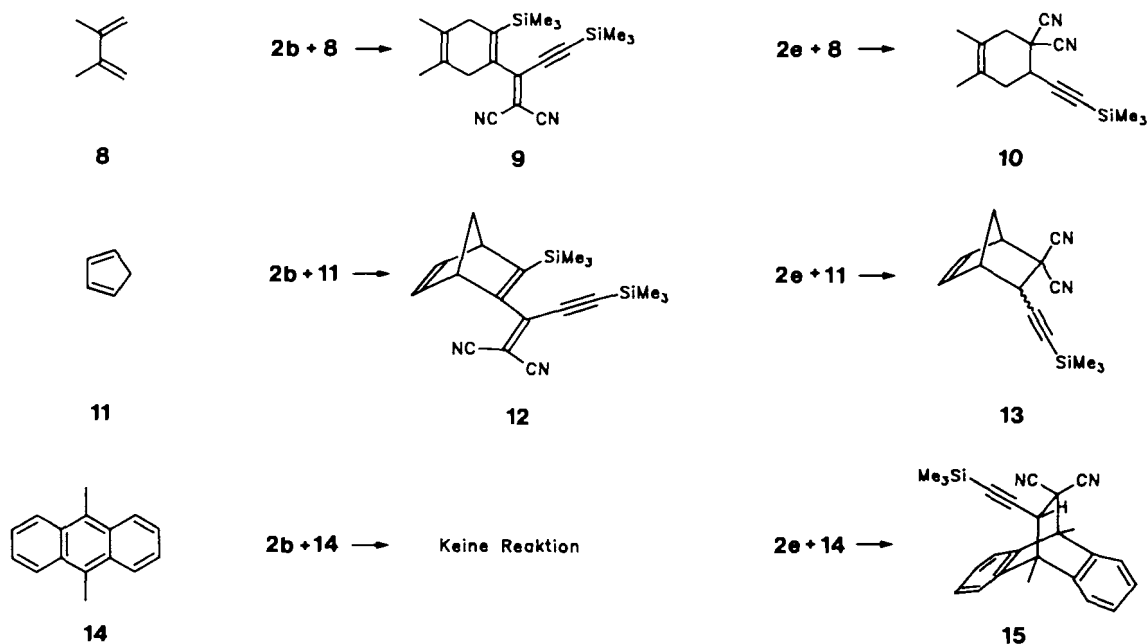
densieren läßt. Statt der in Schema 1 angegebenen Bedingungen läßt sich die Reaktion **4**  $\rightarrow$  **2b** auch unter typischen Knoevenagel-Bedingungen ( $\beta$ -Alanin; Ethanol/Essigsäure; 72%) durchführen; dieser Reaktionstyp wurde an konjugierten Acetylenketonen oder -aldehyden bisher kaum beschrieben<sup>[4]</sup>. Die Aluminiumoxid-katalysierte Reaktion<sup>[7]</sup> erwies sich auch im Falle der Verknüpfung von Trimethylsilylpropinal **5**<sup>[8]</sup> mit Malononitril zu **2e** als der Literaturvorschrift<sup>[4]</sup> 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<sup>[9]</sup>, 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-Dimethylantracen **14** glatt [2+4]-Cycloadditionen ein, die sich jedoch in ihrer Positionselektivität<sup>[10]</sup> stark unterscheiden. Während mit **2e** die erwarteten Addukte **10**, **13** und **15**<sup>[6]</sup> gebildet werden (der Elektronenzug der Cyansubstituenten wirkt sich unmittelbar auf die nachbarständige Doppelbindung aus), reagiert **2b** mit **8** und **11** im Sinne eines vinylogenen Dienophils, dessen Doppelbindung erhalten bleibt. Inwiefern 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<sup>[11, 12]</sup>. **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 Cyclopropanierungsreaktion<sup>[13]</sup> mit Brommalononitril und bei der Epoxidierung mit Natriumhypochlorit<sup>[14]</sup>, die in guten Ausbeuten zum Ethinylcyclopropan **6**<sup>[6]</sup> bzw. zum -oxiran **7**<sup>[6]</sup> 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<sup>[15]</sup> 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(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, 2537-48-6; CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, 109-77-3; BrCH(CN)<sub>2</sub>, 1885-22-9; Maleinsäureanhydrid, 108-31-6.

- [1] A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1986, 249, zit. Lit.
- [2] T. L. Cairns, R. A. Carboni, 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 = CMe<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> und SiMe<sub>3</sub> 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 Tetraphenylverbindung **3**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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-Boullet, 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. 635 ff; vgl. H. Neunhoeffer, W. K. Franke in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/1d, Thieme, Stuttgart 1972, S. 690 ff.
- [10] Definition siehe I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 193 ff.
- [11] Siehe [10], S. 181 ff., und G. H. Schmid, K. Yates, T. W. Regulski, D. G. Garrat, 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. 275 ff.
- [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<sup>⊖</sup> oder O<sup>2⊖</sup> anstelle von F<sup>⊖</sup>) weiß man jedoch noch immer wenig.

Durch Neutronenbeugung an Pulvern gelang es in einigen Fällen (z. B. bei PdF<sub>4</sub><sup>[1]</sup>), Strukturvorschläge abzuleiten; detaillierte Strukturbestimmungen an Einkristallen z. B. von ZrF<sub>4</sub><sup>[2]</sup> oder NbF<sub>4</sub><sup>[3]</sup> sind jedoch eher die Ausnahme. Während einige weitere Tetrafluoride MF<sub>4</sub> anhand von Pulverdaten bereits bekannten Strukturtypen zugeordnet werden konnten (für M = Pt, Rh, Ir isotyp zu PdF<sub>4</sub> oder für M = Hf, Ce, Th isotyp zu ZrF<sub>4</sub>), fehlen derartige, nähere Angaben für die entsprechenden Verbindungen der 3d-Metalle (mit Ausnahme von MnF<sub>4</sub><sup>[4]</sup>) bislang völlig. Es war zu erwarten, daß diese – ähnlich MnF<sub>4</sub> – eigene Strukturen bilden, deuteten ja bereits Literaturangaben zur Elementarzelle von VF<sub>4</sub> (nach<sup>[5]</sup> hexagonal mit *a* = 5.38, *c* = 5.16 Å, nach<sup>[6]</sup> 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.