

$\beta$ -Alkohol bildet mit der ebenfalls  $\beta$ -ständigen Essigsäureseitenkette ein Lacton, das sich leicht chromatographisch abtrennen lässt.

Die Hydroxyfunktion in *rac*-8 ermöglicht die phasentransferkatalysierte Veretherung mit unterschiedlichen Alkylresten. Im Hinblick auf Photosynthesemodelle wurde das aus 15 in fünf Reaktionsschritten zugängliche Hydrochinonbromid 16 (Schema 2) mit *rac*-8 zum Chlorinhydrochinon-ether *rac*-9 umgesetzt. Zur Optimierung der biologischen Eigenschaften von photodynamisch aktiven Sensibilisatoren und um Chlorine als Fluoreszenzmarker<sup>[6a]</sup> an den Östrogenrezeptor zu binden, wurde das Chlorin *rac*-8 mit dem in wenigen Syntheseschritten erhältlichen Östradiolderivat 19 (Schema 3) verknüpft. Da für die Rezeptorbindung von Östrogenen die Strukturregion mit der phenolischen Hydroxygruppe maßgeblich ist<sup>[6b]</sup>, wurde die Anknüpfung des Chlorins an der 17-Hydroxyfunktion des Östradiols mit gebührendem Abstand über eine Dietherbrücke vorgenommen.

Die durch die Einführung der enantiomerenreinen Östrogeneinheit erhaltenen enantiomerenreinen diastereomeren Östrogenchlorinether 10a und 10b konnten durch analytische HPL-Chromatographie getrennt werden, womit auch eine Racematspaltung des Chlorins *rac*-8 im präparativen Maßstab möglich werden sollte.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von *rac*-8, *rac*-9, *rac*-10a, b, *rac*-11 und *rac*-14.

<i>rac</i> -8:	Fp = 207–208 °C; UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 391 (144 800), 489 (8700), 495 (8800), 523 (200), 591 (1600), 616 (1400), 643 (37400); <sup>1</sup> H-NMR (360 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = -2.65 (m, br, 2 H, NH), 1.80 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> an C-2), 3.65, 4.04 (AB-System, $J_{AB}$ = 17.9 Hz, 2 H, CH <sub>2</sub> an C-2), 4.60 (m, br, 1 H, OH), 6.81 (d, $J_{HCOH}$ = 3 Hz, 1 H, 3-H), 8.73, 8.95, 9.30, 9.75, 9.78 (s, 5 H, 5-, 8-, 10-, 15-, 20-H); MS (70 eV): $m/z$ 628 ( $M^+$ , 100%), 555 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , 50).
<i>rac</i> -9:	Fp = 80–85 °C; UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 390 (154 600), 639 (39 300); MS (70 eV): $m/z$ 778 ( $M^+$ , 1.4%), 626 ( $M^+ - \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ , 19), 612 ( $M^+ - \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ , 71), 539 (612 – CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 57), 538 (612 – CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 43), 150 [ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ] <sup>+</sup> , 35); Hochauflösungs-MS: $m/z$ für C <sub>44</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ber. 778.3578, gef. 778.3568.
<i>rac</i> -10a,b:	Binäres Diastereomerengemisch; Fp = 82–86 °C; UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 391 (162 300), 640 (40 900); MS (70 eV): $m/z$ 940 ( $M^+$ , 3%), 684 ( $M^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , -2 H, 3), 626 ( $M^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , -2 H, 19), 612 ( $M^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$ , 48), 538 (612 – CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 89), 330 [ $(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3)$ <sup>+</sup> , 48]; Hochauflösungs-MS: $m/z$ für C <sub>56</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ber. 940.4986, gef. 940.4949.
<i>rac</i> -11:	Fp = 178 °C; UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 289 (18 400), 372 (34 100), 409 (98 500), 544 (5400), 570 (7900), 614 (47 400); <sup>1</sup> H-NMR (360 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 1.77 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> an C-2), 3.79, 3.82 (AB-System, $J_{AB}$ = 16.9 Hz, 2 H, CH <sub>2</sub> an C-2), 8.56, 8.68, 9.39, 9.40, 9.42 (5 s, 5 H, 5-, 8-, 10-, 15-, 20-H); MS (70 eV): $m/z$ 682 ( $M^+$ mit <sup>58</sup> Ni, 100%), 609 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , 72).
<i>rac</i> -14:	Fp = 195 °C; UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 404 (154 800), 484 sh (5800), 504 (10 100), 540 (8900), 585 (5100), 642 (35 800); <sup>1</sup> H-NMR (360 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = -3.02, -2.84 (2 s, 2 H, NH), 1.95 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> an C-2), 3.93, 4.01 (AB-System, $J_{AB}$ = 17 Hz, 2 H, CH <sub>2</sub> an C-2), 9.05, 9.10, 9.88, 9.90, 9.93 (5 s, 5 H, 5-, 8-, 10-, 15-, 20-H); MS (70 eV): $m/z$ 626 ( $M^+$ , 100%), 553 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , 29).

Ausgewählte spektroskopische Daten zu einigen der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Eingegangen am 14. Juli 1992 [Z 5464]

CAS-Registry-Nummern:

*rac*-3, 101544-04-1; *rac*-4 (Z-Isomer), 144320-56-9; *rac*-4 (E-Isomer), 144407-37-4; *rac*-5 (Z-Isomer), 138749-68-5; *rac*-5 (E-Isomer), 138608-12-5; *rac*-6, 144320-57-0; *rac*-7, 144320-47-8; *rac*-8, 144320-49-0; *rac*-9, 144320-51-4; *rac*-10a, 144320-53-6; *rac*-10b, 144407-36-3; *rac*-11, 144320-58-1; *rac*-12, 144320-59-2; *rac*-13 (Z-Isomer), 144320-60-5; *rac*-13 (E-Isomer), 144407-38-5; *rac*-14, 144320-48-9; *rac*-15, 1194-98-5; *rac*-16, 144320-50-3; *rac*-17, 53-16-7; *rac*-18, 144320-54-7; *rac*-19, 144320-52-5; *rac*-20, 144320-55-8; (H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 62327-21-3; [(H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br, 86608-70-0; (H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 5927-18-4.

[1] H. Brockmann Jr. in *The Porphyrins*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 287–326.

[2] a) E. Lederer, *C. R. Acad. Sci.* **1939**, 209, 528–529; b) J. A. Ballantine, A. F. Psaila, A. Pelter, D. Murray-Rust, V. Ferrito, P. Schembri, V. Jaccarini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1980**, 1080–1089; c) F.-P. Montforts, C. M. Müller, A. Lincke, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 415–418; d) R. Deeg, H.-P. Kriemler, K.-H. Bergmann, G. Müller, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1977**, 358, 339–352; e) K.-H. Bergmann, R. Deeg, K. D. Gneuss, H.-P. Kriemler, G. Müller, *ibid.* **1977**, 358, 1315–1332; f) M. Imfeld, D. Arigoni, R. Deeg, G. Müller in *Vitamin B<sub>12</sub>* (Hrsg.: B. Zagalak, W. Friedrich), de Gruyter, Berlin, 1979, S. 315–316; g) C. Sotiriou, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2264–2270; h) R. Tinkovich, M. S. Cork, R. B. Gennis, P. Y. Johnson, *ibid.* **1985**, 107, 6069–6075; i) P. Karuso, P. R. Bergquist, J. S. Buckleton, R. C. Cambie, G. R. Clark, C. F. Rickard, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2177–2178; j) K. Sakata, K. Yamamoto, H. Ishikawa, A. Yagi, H. Etoh, K. Ina, *ibid.* **1990**, 31, 1165–1168; k) K. C. Bible, M. Buitendorp, P. D. Zierath, K. L. Rinehart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, 85, 4582–4586.

[3] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, 180, 385–398; b) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848–869; c) J. Deisenhofer, H. Michel, *ibid.* **1989**, 101, 872–892 bzw. **1989**, 28, 829–847.

[4] a) H. van den Bergh, P. Cornaz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, 33, 582–589; b) T. J. Dougherty, J. H. Kaufmann, A. Goldfarb, K. R. Weishaup, D. Boyle, A. Mittleman, *Cancer Res.* **1976**, 36, 3628; c) T. J. Dougherty in *Methods in Porphyrin Photosensitization* (Hrsg.: D. Kessel), Plenum, New York, 1985, S. 313–328; d) S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höhne, H. Borrmann, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1395; e) F.-P. Montforts, A. Meier, G. Haake, F. Höper, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3481–3482.

[5] a) F.-P. Montforts, G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 451–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 458–459; b) G. Haake, A. Meier, F.-P. Montforts, G. Scheurich, G. Zimmermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 325–336.

[6] a) G. M. Anstead, J. L. Ensign, C. S. Peterson, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1485–1491; b) R. Hahnel, E. Twaddle, T. Ratajczak, *J. Steroid Biochem.* **1973**, 4, 21; c) A. Vessières, S. Top, C. Vaillant, D. Osella, J.-P. Mornon, G. Jaouen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 790–792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 753–755.

[7] a) F.-P. Montforts, F. Romanowski, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 471–473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 480–483; b) F.-P. Montforts, G. Mai, F. Romanowski, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 765–768.

[8] *rac*-11: triklin, Raumgruppe  $P_1$ ,  $a = 13.250(2)$ ,  $b = 16.315(2)$ ,  $c = 17.757(6)$  Å,  $\alpha = 100.28(2)$ ,  $\beta = 108.96(2)$ ,  $\gamma = 107.44(1)$ °,  $V = 3298(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (zwei unabhängige Moleküle),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.377$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 12.7$  cm<sup>-1</sup>. Die Struktur wurde durch direkte Methoden bestimmt (Multi-80-Programm).  $R(F) = 0.120$  für 3864 verwendete Reflexe. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer; SDP-Programmsystem. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55235, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

[9] Für die beiden unabhängigen Molekülestrukturen ergeben sich für die Absättelung (ruffling)  $d_m$ -Parameter von 0.21 und 0.17 Å. Zur Definition von  $d_m$  vgl. a) C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1312–1337; b) A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 5–40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 5.

[10] R. Hunter, B. Bartels, J. P. Michael, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1095–1098.

## Butatriene durch Desulfurierung cyclischer Trithiocarbonate\*\*

Von Rainer Herges\* und Christoph Hoock

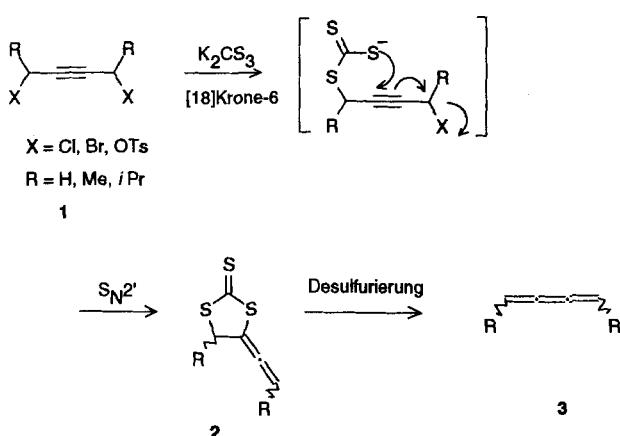
Die meisten Darstellungsmethoden für Butatriene<sup>[1, 2]</sup> beruhen auf der Enthalogenierung von 1,4-Dichlor-2-butinen<sup>[3, 4]</sup>. Wir berichteten kürzlich über eine neue Methode zur Synthese der Stammverbindung Butatrien 3 (R = H) aus

[\*] Dr. R. Herges, C. Hoock

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

1,4-Dihalogen- oder 1,4-Bistosyl-2-butin 1 über 4-Vinyliden-1,3-dithiolan-2-thion 2<sup>[5]</sup>. Die nachfolgende Desulfurierung zu Butatrien 3 (R = H) gelang mit der Phosphorbase 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaphospholidin bereits bei 0 °C in Ausbeuten von über 90% nach Corey-Winter.



Die Gesamtreaktion ist homolog zu einer von uns durch computergestützte Reaktionsplanung gefundenen Fragmentierungsreaktion, nämlich der Umsetzung von 1,4-Dichlor-2-butin mit Kaliumtrithiocarbonat und nachfolgende Desulfurierung zu 1,3-Butadien<sup>[6]</sup>. Gegenüber der herkömmlichen Methode zur Darstellung von Butatrien von Schubert et al.<sup>[3]</sup> und Brandsma et al.<sup>[4]</sup> hat unsere Methode den Vorteil, daß sie höhere Ausbeuten und ein sehr reines Produkt liefert. Für alkylsubstituierte Butatriene könnte man zudem statt der schwer zugänglichen substituierten 1,4-Dihalogen-2-butinen 1 (X = Br, Cl, R = Alkyl) die sehr einfach darstellbaren Bistosylate 1 (X = OTs) verwenden. Leider ist die Reaktion unter Verwendung der für die Corey-Winter-Reaktion üblichen Phosphorbasen auf die Stammverbindung Butatrien beschränkt. Alle unsere Versuche, alkylsubstituierte Dithiolane 2 mit den Phosphorbasen Trimethylphosphit, Triphenylphosphit, Tris(dimethylamino)phosphan und Diazaphospholidin zu den entsprechenden Cumulen zu desulfurieren, schlugen fehl. Erst nach Testen einer Reihe von Übergangsmetallen und Übergangsmetallkomplexen<sup>[7]</sup> haben wir in dem mit Ketonen desaktivierten Raney-Nickel<sup>[8]</sup> ein ausgezeichnetes Desulfurierungsmittel gefunden.

Alkylierte 1,4-Butindiole 1 (X = OH) sind aus Acetylenen und Aldehyden oder Ketonen sehr einfach und in großer Vielfalt zugänglich<sup>[9]</sup>. Daraus lassen sich die Bistosylate 1 (X = OTs) nach einer leicht modifizierten Methode nach Brandsma<sup>[10]</sup> mit Tosylchlorid in nahezu quantitativen Ausbeuten herstellen. Die Umsetzung mit wasserfreiem Kaliumtrithiocarbonat zu den Dithiolanen 2 gelingt in Dichlormethan unter Zusatz von 10 Mol-% Kronenether im Ultraschallbad ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1)<sup>[5]</sup>. Die Dithiolane 2 fallen als gelbe licht- und luftempfindliche Öle an, die in Lösung unter Schutzgas bei -30 °C einige Wochen haltbar sind. Charakteristisch für die Dithiolane 2 ist die Tieffeldverschiebung des Trithiocarbonat-Kohlenstoffatoms ( $\delta$  = 223–224)<sup>[11]</sup>, die große C-H-Kopplungskonstante des terminalen Allen-Kohlenstoffatoms (165–171 Hz), die intensive IR-Streckschwingung der C=S-Bindung bei 1070–1060 cm<sup>-1</sup><sup>[12]</sup> und die starke UV-Absorption bei 330–338 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 4000–15000 \text{ L mol cm}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>. Aus den <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geht hervor, daß die beiden Stereoisomere *syn* und *anti* (2, R = Me, iPr) etwa im Verhältnis 1:1 entstehen (Abb. 1).

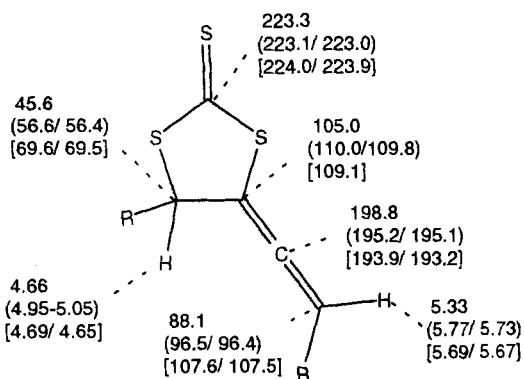


Abb. 1. Die wichtigsten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, CDCl<sub>3</sub>) der Dithiolane 2 (R = H ohne Klammern, R = Me mit runden und R = iPr mit eckigen Klammern). Im Fall der substituierten Dithiolane sind die in etwa im Verhältnis 1:1 entstehenden *syn*- und *anti*-Isomere spektroskopisch unterscheidbar und die chemischen Verschiebungen getrennt angegeben.

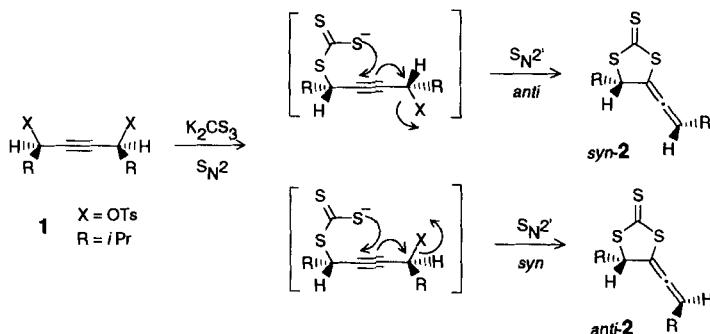
Zur nachfolgenden Desulfurierung kann das Rohprodukt ohne Isolierung verwendet werden. Kritisch ist dabei die Wahl des Lösungsmittels: Dimethylformamid und andere höher siedende Formamide haben sich als optimal erwiesen. Die empfindlichen Butatriene werden während der Reaktion kontinuierlich durch Anlegen von Vakuum aus dem Reaktionsmedium entfernt und in Kühlfallen kondensiert. Die unter nicht absolut aprotischen Bedingungen mit reinem Raney-Nickel entstehenden Reduktionsprodukte (Alkane) können vermieden werden, wenn man das Metall mit Ketonen (Aceton, Acetophenon oder Benzophenon) desaktiviert. Die Ausbeuten der Butatriene 3 liegen zwischen 20 (R = H) und 95% (R = iPr) (Tabelle 1). Neben den bekannten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- sowie IR-Spektren (Lit. siehe Tabelle 1) identifizieren vor allem die außergewöhnlich großen C-H-Kopplungskonstanten der terminalen Cumulen-Kohlenstoffatome von 166.6–171.1 Hz die Produkte eindeutig als Butatriene<sup>[14]</sup>.

Tabelle 1. Ausbeuten [%] bei der Synthese von Dithiolanen 2 aus Bistosylaten 1 und bei der Desulfurierung von 2 zu Butatrienen 3.

R	2 [a]	3 [b]	Lit. [c]
H	71	20	[3, 4, 14]
Me	72	70	[17]
iPr	82	95	[18]

[a] Ausbeuten nach chromatographischer Reinigung. [b] Ausbeuten nach einmaligem Umkondensieren und Zusatz eines Standards durch Integration <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in CDCl<sub>3</sub> bei -40 °C bestimmt. [c] Literatur, in der spektroskopische Daten der Butatriene angegeben sind.

Um die Stereochemie der S<sub>N</sub>2'-Addition des Trithiocarbonats zu den Dithiolanen 2 und der Desulfurierung zu den Butatrienen 3 zu untersuchen, haben wir die *meso*-Form des 2,7-Dimethyl-3,6-ditosyl-4-octins 1 (X = OTs, R = iPr) in reiner Form synthetisiert<sup>[15]</sup> und mit Kaliumtrithiocarbonat umgesetzt. Es entstehen zwei stereoisomere Dithiolane im Verhältnis 2:1 (Schema 1). NOE-Messungen machen wahrscheinlich, daß es sich bei dem Hauptprodukt um die *syn*-Verbindung handelt, die durch eine innere *anti*-S<sub>N</sub>2'-Eliminierung entstanden sein muß<sup>[16]</sup>. Da sich beide Isomere nicht im präparativen Maßstab trennen ließen, haben wir das Gemisch zur Desulfurierung mit Raney-Nickel eingesetzt und ein 1:1-Gemisch von (E)- und (Z)-substituiertem Butatrien



Schema 1. Stereochemie der S<sub>N</sub>2'-Reaktion.

**3 (R = iPr)** erhalten. Offensichtlich verläuft hier die Fragmentierung im Gegensatz zur Corey-Winter-Reaktion nicht stereospezifisch, oder das gebildete Cumulen isomerisiert durch Koordination an Nickel.

#### Arbeitsvorschriften

**1 (X = OTs, R = H, Me, iPr):** Zu einer 10proz. Lösung von 19.1 g (0.1 mol) Tosylchlorid in Diethylether gibt man 0.04 mol Diol **1** (X = OH), gelöst in möglichst wenig Ether oder THF und kühl das Reaktionsgemisch auf -15°C ab. Anschließend gibt man 20 g (0.36 mol) fein gepulvertes Kaliumhydroxid in kleinen Portionen (1 g pro min) unter kräftigem Rühren hinzu, wobei die Temperatur -5°C nicht übersteigen darf. Zur vollständigen Umsetzung führt man die Lösung noch 1-2 h bei 0-5°C. Danach gießt man auf Eiswasser und extrahiert die wäßrige Phase mehrere Male mit Diethylether oder Dichlormethan. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand umkristallisiert. Ausbeuten nach Kristallisation 80-90%. Die weißen kristallinen Bistosylate lassen sich bei -30°C mehrere Monate unzersetzt lagern.

**2 (R = H, Me, iPr):** Zu einer Suspension von 2.0 g (11 mmol) wasserfreiem Kaliumtrithiocarbonat in 100 mL absolutem Dichlormethan gibt man unter Schutzgasatmosphäre 10 mmol des Bistosylats **1** (X = OTs und 10 mg (0.04 mmol) [18]Krone-6. Nach 12 h Behandeln bei 20°C im Ultraschallbad ist der größte Teil des suspendierten roten Kaliumtrithiocarbonats umgesetzt. Vom hellgelben Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat auf 20 mL im Vakuum eingeengt und die gelbe Lösung über Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff chromatographiert (zum Abtrennen kleiner Mengen polymeren Materials und des Kronenethers). Die erhaltenen gelben Öle sind laut Dünnschichtchromatographie (DC) sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie rein, polymerisieren aber sehr schnell, vor allem unter Luft-, Licht- und Sauerstoffeinfluß. 10proz. Lösungen in Dichlormethan sind dagegen bei -30°C einige Wochen haltbar. Für die Desulfurierung kann das Rohprodukt vor der chromatographischen Reinigung verwendet werden.

**3 (R = H, Me, iPr):** 10 g Raney-Nickel (Fluka, suspendiert in Wasser) werden im Hochvakuum getrocknet und durch 20 min Röhren mit 30 mL Acetophenon desaktiviert (im Fall von R = iPr verwendet man wegen des höheren Siedepunktes zum Desaktivieren eine Lösung von Benzophenon in Ether). Nach Abfiltrieren vom Acetophenon unter Schutzgas suspendiert man das behandelte Raney-Nickel in 40 mL trockenem Dimethylformamid (*N*-Formylmorpholin im Fall von R = iPr). Man erwärmt auf 60-70°C und lässt langsam eine Lösung von 5 mmol Dithiolan **2** in 10 mL Dimethylformamid (bzw. *N*-Formylmorpholin) zutropfen. Das kontinuierlich entstehende Produkt wird bei 20 Torr (10<sup>-2</sup> Torr im Fall von R = iPr) aus dem Reaktionsgemisch entfernt und in zwei hintereinandergeschalteten Kühlfallen bei -198°C ausgefroren. Durch Umkondensieren im Vakuum wird von gleichzeitig entstandenen gerinchen Mengen Schwefelkohlenstoff abgetrennt. Die Stabilität der Butatriene gegenüber Reaktion mit Luftsauerstoff und Polymerisation nimmt von R = iPr über Me nach R = H ab. Während Butatrien schon bei 0°C in heftiger Reaktion polymerisiert, kann man das diisopropylsubstituierte Trien bei 10 Torr unter Schutzgas destillieren.

Eingegangen am 5. August 1992 [Z 5503]

- [1] H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1980, S. 863-901.
- [2] M. Murray, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed. 1952-, Bd. 5/2a (Alkine, Di- und Polyine, Allene, Kumulene), Thieme, Stuttgart, 1977, S. 913-1076.

- [3] W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Laska, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1929.
- [4] P. P. Montijn, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, 86, 129.
- [5] R. Herges, C. Hoock, *Synthesis* **1991**, 1151.
- [6] R. Herges, C. Hoock, *Science* **1992**, 255, 711.
- [7] Siehe z.B. a) J. Daub, V. Trautz, U. Ehrhardt, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4435; b) J. Daub, G. Endress, U. Erhardt, K. H. Jorgun, J. Kappler, A. Laumer, R. Pfiz, J. J. Stezowski, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1787; c) M. F. Semmelhack, R. D. Stauffer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2667; d) S. Sakai, N. Wada, Y. Todo, T. Shibata, T. Fujinami, *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 282.
- [8] W. V. Ruyle, T. Y. Shen, A. A. Patchett, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 4353.
- [9] W. Ziegenebein in *The Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, 1969, S. 169.
- [10] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 256.
- [11] C. Copeland, R. J. Conway, J. J. Patroni, R. V. Stick, *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 555.
- [12] A. Lüttringhaus, J. Grohmann, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 365.
- [13] D. Braun, M. Kiessl, *Monatsh. d. Chemie* **1965**, 96, 631.
- [14] N. J. Koole, M. J. A. de Bie, P. E. Hansen, *Org. Magn. Reson.* **1984**, 22, 146.
- [15] a) W. Krestinski, W. Marjin, *Chem. Ber.* **1927**, 60, 867; b) J. Huang, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4128.
- [16] Das stimmt auch mit den Ergebnissen theoretischer Untersuchungen von Epotis et al. und experimentellen Beobachtungen von Stork et al. überein, wonach bei negativ geladenem Nucleophil und Austrittsgruppe vermutlich wegen der Coulombschen Abstoßung der Ladungen die *anti*-Eliminierung bevorzugt wird: a) R. L. Yates, N. D. Epotis, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6615; b) G. Stork, A. F. Kreft, *ibid.* **1977**, 99, 3850; *ibid.* 3852.
- [17] W. R. Roth, H.-D. Exner, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1158.
- [18] H. Kleijn, M. Tigchelaar, R. J. Bullee, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 329.

#### Gasphasenreaktionen von M<sup>+</sup> und [CpM]<sup>+</sup> (M = Fe, Co, Ni) mit 1,3,5-Trisilacyclohexan: erste Hinweise auf die Bildung von 1,3,5-Trisilabenzol\*\*

Von Asgeir Bjarnason\* und Ingvar Arnason

Vor einigen Jahren erschien ein umfassender Überblick über die Carbosilan-Chemie<sup>[1]</sup>, und eine Reihe von Silacyclohexanen sind schon länger bekannt, darunter C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>Si **1**<sup>[2]</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>Si<sub>3</sub> **2a**<sup>[3]</sup> und Si<sub>6</sub>H<sub>12</sub> **3**<sup>[4]</sup>. Die metallkatalysierte dreifache Dehydrierung des Kohlenstoff-Analogs Cyclohexan unter Bildung von Cyclohexatrien (Benzol) ist ebenfalls wohlbekannt. Dessen Monosila-Analogon, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Si **4**, wurde bei tiefer Temperatur in einer Argonmatrix isoliert und charakterisiert, das gleiche gilt für 1,4-Disilabenzol **5**<sup>[5]</sup>, während unseres Wissens aber bisher weder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> **6** noch Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub> nachgewiesen werden konnten. Wir berichten nun über C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>Si<sub>3</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>Si<sub>3</sub>, die als Liganden bei Reaktionen von Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, [CpFe]<sup>+</sup>, [CpCo]<sup>+</sup> und [CpNi]<sup>+</sup> mit **2a** entstanden sind. Die Summensformeln der Liganden wurden zweifelsfrei bestimmt, über die Strukturen aber, besonders über die von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>, kann nur spekuliert werden, doch handelt es sich dabei möglicherweise um Trisilabenzol **6**.

[\*] Dr. A. Bjarnason<sup>1+1</sup>, Prof. Dr. I. Arnason  
Science Institute, University of Iceland  
Dunhaga 3, IS-107 Reykjavik (Island)

[+] A. Bjarnason ist auch Adjunct Associate Professor am Department of Chemistry der University of Delaware, Newark, DE (USA).

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom University of Iceland Research Fund und von der Icelandic Science Foundation gefördert. Wir danken Prof. D. P. Ridge dafür, daß er uns Geräte zur Benutzung überlassen hat, und für hilfreiche Diskussionen.