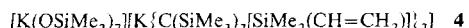
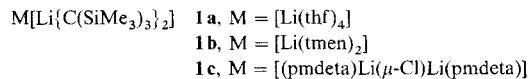


Zwei Diorganopotassate und die Struktur von $[K(C_6H_6)][K\{C(SiMe_3)_2(SiMe_2Ph)\}_2]$ im Kristall**

Colin Eaborn, Peter B. Hitchcock, Keith Izod und J. David Smith*

Salze wie **1a–1c**, die das Diorganolithium-Ion $[LiR_2]^-$ mit $R = C(SiMe_3)_3$ enthalten (Schema 1), wurden 1983–1986 isoliert^[1], und das erste Dialkylnatrat, **2**, wurde kürzlich beschrie-



Schema 1. tmen = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, pmdata = *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin.

ben^[2]. Reaktionen zwischen den Methylderivaten der schweren Alkalimetalle^[3] und $HC(SiMe_3)_3$ ergaben lösungsmittelfreie Verbindungen der Formel $M[C(SiMe_3)_3]$, welche im Festkörper entweder Ketten aus sich abwechselnd Kationen M^+ und planaren Anionen $[C(SiMe_3)_3]^-$ ($M = K^{[4]}$, $Rb^{[5]}$) oder Ionenpaare bilden, die durch koordiniertes Benzol getrennt sind ($M = Cs^{[5]}$). Die analogen Verbindungen $MC(SiMe_2Ph)_3$, $M = Na^{[2]}$, $K^{[4]}$, $Cs^{[6]}$, kristallisierten alle als gelbe Feststoffe, die in organischen Lösungsmitteln kaum löslich sind. In den Kristallen liegen abwechselnd Anionen und Kationen vor, wobei Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetall-Ionen und den Phenylgruppen am Rand der Anionen für den Zusammenhalt sorgen.

Die unterschiedlichen Strukturen der Alkalimetallverbindungen $M[C(SiMe_3)_3]$ und $M[C(SiMe_2Ph)_3]$ legten es nahe, die Verbindung $K[C(SiMe_3)_2(SiMe_2Ph)]$ herzustellen. Man erhielt sie leicht durch Metallierung von $HC(SiMe_3)_2(SiMe_2Ph)$ mit Methylkalium, und für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Benzol gewonnen. Die Struktur^[7] (Abb. 1)

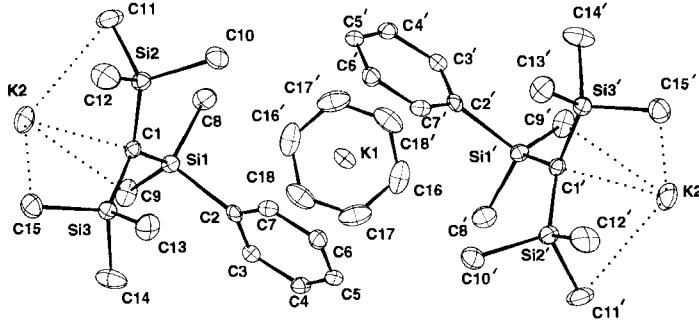


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: K1-Ph* 287, K1-C₆H₅* 297, K2-C₁ 291.4(5), K2-C₉ 344.8(5), K2-C₁₁ 329.4(6), K2-C₁₅ 333.5(6), Si-C₁ 180.7(5)*, Si-Me 188.6(6)*, Si-C₂ 191.9(5); Ph-K-C₆H₅* 118.8, Si₁-C₁-Si₃ 117.2, Si₁-C₁-Si₂ 119.6, Si₃-C₁-Si₂ 120.0, Me-Si-Me 103.6*. *: Ringmitte von Ph oder C₆H₅; gemittelte Werte sind mit + gekennzeichnet.

ist gekennzeichnet durch Ketten aus alternierenden K^+ - und $[C(SiMe_3)_2(SiMe_2Ph)]^-$ -Ionen, aber, da es zwei deutlich verschiedene Umgebungen für Kalium gibt, wird die Verbindung am besten als Kaliumdialkylpotassat **3** (Schema 1) beschrieben. Das Kation K1 liegt auf einer zweizähligen Achse und ist durch die Phenylgruppen zweier benachbarter Anionen und ein Benzolmolekül koordiniert. Alkalimetall-Benzol- und Alkalimetall-Phenyl-Wechselwirkungen sind bei sehr vielen Organometallverbindungen nachgewiesen worden^[8, 9]. Im Gegensatz zu den Benzolmolekülen in $Cs[C(SiMe_2Ph)_3] \cdot C_6H_6$ ^[15] werden die in **3** stark gebunden; sie können durch mehrstündiges Trocknen bei 10^{-3} Torr nicht entfernt werden. Die starke Bindung spiegelt sich in den $K-C_{C_6H_6}$ -Bindungslängen (Mittelwert 3.28(1) Å) wider, wenn man sie mit den Werten von 3.33 bis 3.43 Å in vielen flüssigen Clathraten vergleicht^[9c–f]. Die $K-C_{Ph}$ -Abstände sind mit 3.155(4)–3.190(5) Å jenen in $[KCPH_3 \cdot thf \cdot pmdata]$ ^[9a] und $K_2[Ph_2CCH=CHCPh_2] \cdot 2Et_2O$ ^[9b] ähnlich. Das zweite Kalium-Ion in **3**, K2, liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist durch die zwei zentralen Kohlenstoffatome der benachbarten $C(SiMe_3)_2(SiMe_2Ph)$ -Gruppen und schwächer durch sechs ihrer Methylgruppen koordiniert. Die Tatsache, daß alle K2-C-Abstände deutlich kürzer als jene in $K[C(SiMe_3)_3]$ sind, ist konsistent mit der Beschreibung der Verbindung als Kaliumpotassat. Eine polymere Verbindung $[K(thf)_n][K\{C_3N_3Ph,nBuBu\}_2]_n$, welche substituierte Dihydrotriazinreste enthält, ist kürzlich beschrieben worden^[10], aber unseres Wissens ist **3** das erste isolierte Dialkylpotassat.

Die Metallierung von $HC(SiMe_3)_2(SiMe_2(CH=CH_2))$ mit Methylkalium ergab ebenfalls ein Organokaliumderivat, bei dem es sich nach den NMR-Daten um $K[C(SiMe_3)_2(SiMe_2(CH=CH_2))]$ handelt. Die aus Methylcyclohexan/Et₂O erhaltenen feinen Kristalle, welche zu zerbrechlich für eine Röntgenstrukturanalyse waren, wurden in der Mutterlauge vier Wochen stehengelassen. Dabei wuchsen größere Kristalle. Bei diesen handelt es sich um das Potassat **4**, aber wegen Fehlordnung im Anion sind die Daten nicht ausreichend genau für eine ausführliche Diskussion^[11]. Das Kation in **4** war bereits bekannt^[12] und war auch damals in einer zufälligen Reaktion zwischen einer Organometallverbindung und einer Kohlenwasserstofflösung, die Spuren Siliconfett enthielt, entstanden. Da in unseren Experimenten das Schlenk-Rohr immer aufrecht stand, muß sich das Fett dadurch gelöst haben, daß das Lösungsmittel langsam zum Stöpsel hindestillierte und zurück in die Lösung lief.

Experimentelles

3: $HC(SiMe_3)_2(SiMe_2Ph)$ (5.0 g, 17 mmol) wurde zu einer kalten ($-10^\circ C$) Suspension von MeK (27 mmol) in Et₂O (50 mL) gegeben. Die Mischung wurde 1 h bei $-10^\circ C$ gerührt und weitere 16 h, während sie auf Raumtemperatur kam. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der klebrige Rest mit warmem Benzol/THF (1/1, 70 mL) extrahiert, der Auszug filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der erhaltene Feststoff wurde mit Leichtbenzin (Sdp. 40–60 °C) gewaschen und aus heißem Benzol umkristallisiert; dabei wurden orangefarbene Kristalle von **3** erhalten. Die Verbindung war für eine befriedigende C,H-Analyse zu luft- und feuchtigkeitsempfindlich; ¹H-NMR ($[D_6]_2THF$, δ relativ zu SiMe₄, 25 °C): $\delta = -0.11$ (s, 18 H, Me₂Si), 0.12 (s, 6 H, Me₂Si), 6.96 (m, 1 H, *p*-H), 7.05 (m, 2 H, *m*-H), 7.30 (s, 3 H, C₆H₅), 7.68 (m, 2 H, *o*-H); ¹³C-NMR: $\delta = 0.2$ (CSi₃), 7.3 (SiMe₂), 8.4 (SiMe₃), 125.9, 126.5, 135.1, 154.4 (Ph), 128.9 (C₆H₅); ²⁹Si-NMR: $\delta = -9.6$ (SiMe₂), -7.5 (SiMe₃).

4: $HC(SiMe_3)_2(SiMe_2(CH=CH_2))$ (1.3 g, 5.35 mmol) wurde zu einer Suspension von KMe (6.21 mmol) in Et₂O bei $-10^\circ C$ gegeben. Die Mischung wurde langsam unter Röhren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand mit Benzol extrahiert, der Auszug filtriert und eingeengt. Die sich abscheidenden Kristalle wurden mit Leichtbenzin gewaschen. ¹H-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = 0.34$ (s, 18 H, Me₂Si), 0.47 (s, 6 H, Me₂Si), 5.46 (dd, 1 H), 5.62 (dd, 1 H) und 6.64 (dd, 1 H) (H₂C=CH); ¹³C-NMR: $\delta = 5.3$ (CSi₃), 5.4 (Me₂Si), 8.5 (Me₂Si), 124.2, 154.5 (C=CH); ²⁹Si-NMR: $\delta = -14.5$ (Me₂Si), -10.4 (Me₃Si). Feine Kristalle wurden aus Methylcyclohexan/Et₂O erhalten. Nach vier Wochen hatten

[*] Dr. J. D. Smith, Prof. C. Eaborn, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. K. Izod
School of Chemistry and Molecular Sciences

University of Sussex, GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +1273/677196

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council unterstützt.

sich größere Kristalle gebildet, welche röntgenstrukturanalytisch als **4** identifiziert wurden. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{THF}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = -0.06$ (s, 18 H, Me_3Si), -0.01 (s, 6 H, Me_2Si), 0.08 (s, 21 H, Me_2SiO), 5.42 (dd, 1 H), 5.54 (dd, 1 H) und 6.42 (dd, 1 H) ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$).

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8251]

Stichworte: Kaliumverbindungen · Siliciumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] Für einen Übersichtsartikel siehe: C. Eaborn, K. Izod, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 89.
- [2] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, M. Mallien, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1268.
- [3] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [4] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Organometallics* **1994**, *13*, 753.
- [5] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 687.
- [6] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] **3:** $M_r = 371.8$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 15.535(5)$, $b = 9.448(2)$, $c = 30.444(9)$ Å, $\beta = 102.53(3)^\circ$, $V = 4362(2)$ Å 3 . $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $Z = 8$, $\rho = 1.13 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1608$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.41 \text{ mm}^{-1}$, $T = 173(2)$ K. 3028 unabhängige Reflexe wurden gemessen und genutzt; keine Absorptions- oder Zerfallskorrektur; Strukturanalyse durch Direkte Methoden mit SHELLXL-86; volle Matrixverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELLXL-93, Nichtwasserstoffatome anisotrop und Wasserstoffatome an den berechneten Positionen mit gemeinsamem U_{iso} für Phenyl- und Methyl-H, welche sich zu $0.050(6)$ bzw. $0.087(4)$ Å 2 verfeinern ließen. $R1 = 0.058$ für 1928 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR2 = 0.109$ für alle Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [9] a) D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193; b) H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 765; c) J. L. Atwood, K. D. Crissinger, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 1; d) J. L. Atwood, D. C. Hrnčíř, R. D. Priester, R. D. Rogers, *Organometallics* **1983**, *2*, 985; e) J. L. Atwood, D. C. Hrnčíř, R. D. Rogers, *J. Incl. Phenom.* **1983**, *1*, 199; f) J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. A. Weeks, *ibid.* **1985**, *3*, 113.
- [10] W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2393.
- [11] **4:** $M_r = 1084.5$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 15.149(7)$, $b = 19.194(5)$, $c = 24.100(8)$ Å, $\beta = 100.60(3)^\circ$, $V = 6888(4)$ Å 3 , $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $(\lambda = 0.71073$ Å), $Z = 4$.
- [12] M. R. Churchill, C. H. Lake, S.-H. L. Chao, O. T. Beachley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1577.

Butatriene durch Cumuhomologisierung von Propadienen **

Rolf W. Saalfrank *, Andreas Welch und Martin Haubner

In der Reihe der Butatriene gibt es nur wenige Derivate mit funktionellen Gruppen^[1–4]. Besonders über formyl-, acyl-^[2] oder acyloxysubstituierte Butatriene^[3, 4] sind bisher nicht mehr als ein halbes Dutzend Veröffentlichungen erschienen. Etablierte Methoden der Butatrien-Synthese^[5] versagen beim Versuch,

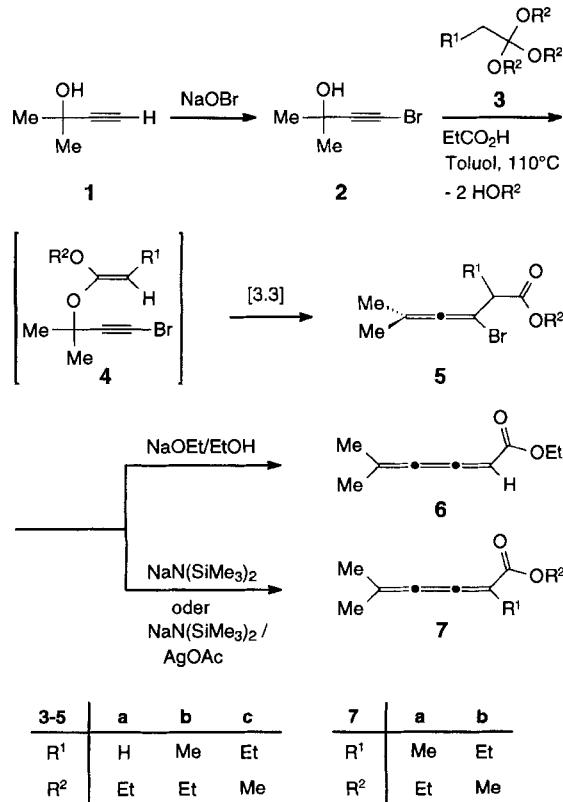
[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. A. Welch, Dipl.-Chem. M. Haubner
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/85-6864

[**] Cumulene, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – A. W. dankt dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.
– 7. Mitteilung: Lit. [8].

acyloxy-substituierte Butatriene herzustellen. Der Ansatz, Butatriencarbonsäureester mit Hilfe einer Eliminierungsreaktion aus geeignet substituierten Allen-Vorstufen aufzubauen, erwies sich dagegen als überaus erfolgreich^[4].

Bei der Umsetzung von 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallen mit disubstituierten Malonylchloriden erhielten wir durch Umladdierung Allen-1,1-dicarboxamide^[6–8]. Neue *N*-Phenylallencarboxanilide synthetisierten wir ferner durch Umsetzung von 1,1-disubstituierten Propargylethern mit Diphenylcarbamoylchlorid und anschließende Reaktion mit Sulfinylchloriden, Sulfonylchloriden, Diethoxy- oder Diphenylchlorophosphor oder Orthoestern sowie nachfolgende [2,3]- bzw. [3,3]-sigmatrope Umlagerung^[7]. Unsere Versuche, die Umladdierungsreaktion zur Cumuhomologisierungsreaktion zu erweitern, schlugen jedoch fehl. Bei der Umsetzung von 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallen mit Alkylidemalonylchloriden isolierten wir lediglich Vinylacetylene, Isomere der erwarteten Butatriene^[8, 9].

Wir haben nun ausgehend vom Alkinol **1** mit Natriumhypobromit das Bromalkinol **2** synthetisiert^[10]. Umsetzung von **2** mit den Orthoestern **3** liefert intermedient die Bromalkinyl-vinylether **4**, die unter den Reaktionsbedingungen spontan in einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung die Bromallene **5**^[11] liefern. Bei der Eliminierung von Bromwasserstoff aus dem Allen **5a** mit Natriummethanolat in Ethanol erhält man das Butatrien **6**. Dagegen haben sich für die Eliminierung von Bromwasserstoff aus den Allenen **5b,c** zur Synthese von Butatrien **7a** Natriumbis(trimethylsilyl)amid und zur Synthese von **7b** Natriumbis(trimethylsilyl)amid in Kombination mit Silberacetat bestens bewährt. Die Cumuhomologisierung^[12] der Propadiene **5** zu den Butatrienen **6** und **7** besticht durch die Einfachheit in der Durchführung und die hohen Ausbeuten.



Experimentelles

5: Allgemeine Arbeitsweise: Man versetzt eine Lösung des Bromalkinols **2** (7.8 g, 48 mmol) in Toluol (20 mL, wasserfrei) mit dem Orthoester **3** (144 mmol) und 5 Tropfen Propionsäure und erhitzt ca. 3 h auf 105–110 °C, währenddessen der