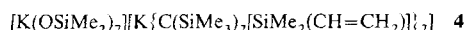
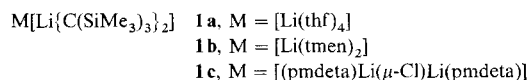


Zwei Diorganopotassate und die Struktur von $[K(C_6H_6)][K\{C(SiMe_3)_2(SiMe_2Ph)\}_2]$ im Kristall**

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

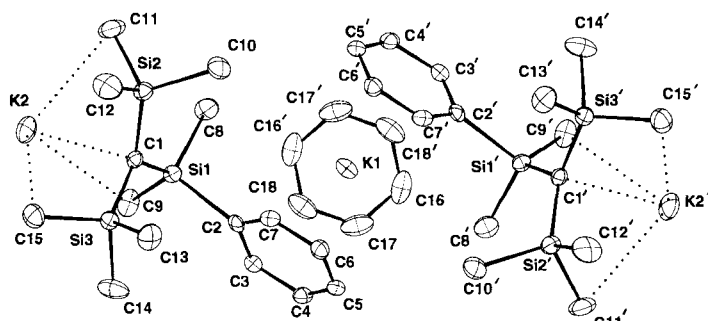
Salze wie **1a–1c**, die das Diorganolithat-Ion $[LiR_2]^-$ mit $R = C(SiMe_3)_3$ enthalten (Schema 1), wurden 1983–1986 isoliert^[1], und das erste Dialkylnatrat, **2**, wurde kürzlich beschrieben^[2].



Schema 1. tmen = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, pmdeta = *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 abwechselnden 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)



sich größere Kristalle gebildet, welche röntgenstrukturanalytisch als **4** identifiziert wurden. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{TTHF}$, 25°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]

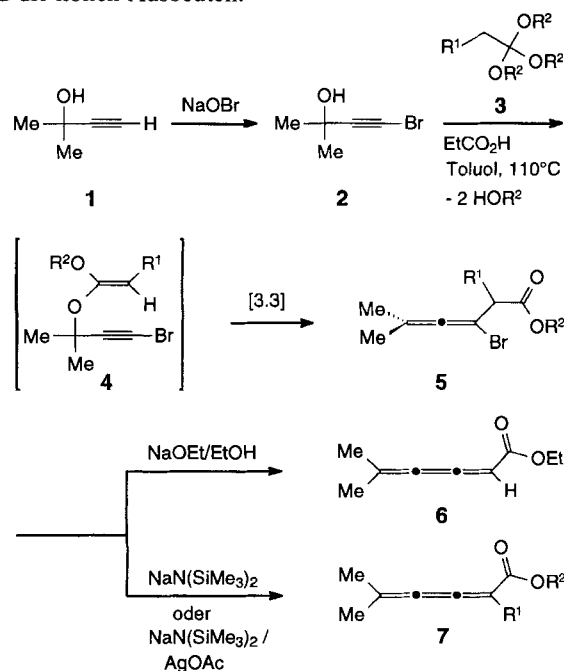
Stichworte: Kaliumverbindungen · Siliciumverbindungen · Strukturaufklärung

- [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, $\beta = 102.53(3)^\circ$, $V = 4362(2)$ Å³, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $Z = 8$, $\rho = 1.13$ Mg m⁻³, $F(000) = 1608$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.41$ mm⁻¹, $T = 173(2)$ K. 3028 unabhängige Reflexe wurden gemessen und genutzt; keine Absorptions- oder Zerfallskorrektur; Strukturanalyse durch Direkte Methoden mit SHELXLS-86; volle Matrixverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-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) Å² 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, GB-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. Hrnčič, R. D. Priester, R. D. Rogers, *Organometallics* **1983**, *2*, 985; e) J. L. Atwood, D. C. Hrnčič, 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, $\beta = 100.60(3)^\circ$, $V = 6888(4)$ Å³, MoK_α -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.

acyloxysubstituierte 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-diethoxyallenen mit disubstituierten Malonylchloriden erhielten wir durch Umlagerung Allen-1,1-dicarboxamide^[6–8]. Neue *N*-Phenylallencarboxanilide synthetisierten wir ferner durch Umsetzung von 1,1-disubstituierten Propargylethern mit Diphenylcarbamylochlorid und anschließende Reaktion mit Sulfinylchloriden, Sulfonylchloriden, Diethoxy- oder Diphenylchlorphosphan oder Orthoestern sowie nachfolgende [2,3]- bzw. [3,3]-sigmatrope Umlagerung^[7]. Unsere Versuche, die Umlagerungsreaktion zur Cumuhomologisierungreaktion zu erweitern, schlugen jedoch bisher fehl. Bei der Umsetzung von 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallenen mit Alkylidenmalonylchloriden 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 intermediär 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 Natriumethanolat 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.



3-5	a	b	c	7	a	b
R ¹	H	Me	Et	R ¹	Me	Et
R ²	Et	Et	Me	R ²	Et	Me

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

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].