

sich größere Kristalle gebildet, welche röntgenstrukturanalytisch als **4** identifiziert wurden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{TTHF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.06$  (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $-0.01$  (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ),  $0.08$  (s, 21 H,  $\text{Me}_2\text{SiO}$ ),  $5.42$  (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]

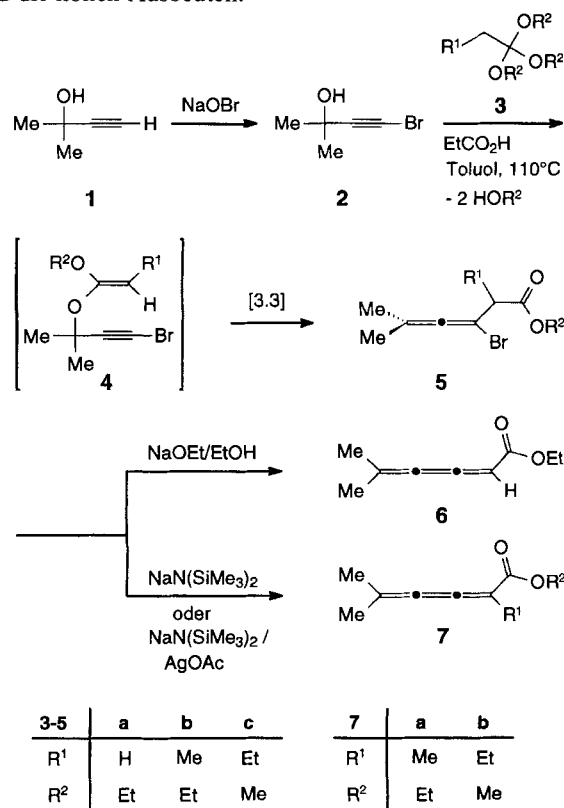
**Stichworte:** Kaliumverbindungen · Siliciumverbindungen · Strukturaufklärung

- [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<sup>3</sup>,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.13$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1608$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.41$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 173(2)$  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  $U_{\text{iso}}$  für Phenyl- und Methyl-H, welche sich zu 0.050(6) bzw. 0.087(4) Å<sup>2</sup> 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,  $\beta = 100.60(3)^\circ$ ,  $V = 6888(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\text{MoK}_\alpha$ -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.

acyloxysubstituierte Butatriene herzustellen. Der Ansatz, Butatriencarbonsäureester mit Hilfe einer Eliminierungsreaktion aus geeignet substituierten Allen-Vorstufen aufzubauen, erwies sich dagegen als überaus erfolgreich<sup>[4]</sup>.

Bei der Umsetzung von 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallenen mit disubstituierten Malonylchloriden erhielten wir durch Umlagerung Allen-1,1-dicarboxamide<sup>[6–8]</sup>. 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<sup>[7]</sup>. 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<sup>[8, 9]</sup>.

Wir haben nun ausgehend vom Alkinol **1** mit Natriumhypobromit das Bromalkinol **2** synthetisiert<sup>[10]</sup>. 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**<sup>[11]</sup> 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<sup>[12]</sup> 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

## 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<sup>[1–4]</sup>. Besonders über formyl-, acyl-<sup>[2]</sup> oder acyloxysubstituierte Butatriene<sup>[3, 4]</sup> sind bisher nicht mehr als ein halbes Dutzend Veröffentlichungen erschienen. Etablierte Methoden der Butatrien-Synthese<sup>[5]</sup> 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].

entstehende Alkohol kontinuierlich im leichten Stickstoffstrom aus der Reaktionslösung vertrieben wird. Man entfernt zunächst das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und anschließend den überschüssigen Orthoester über eine Vigreux-Kolonne bei 65–70 °C/0.5 Torr, nimmt das Rohprodukt in Diethylether (20 mL) auf, wäscht die organische Phase je dreimal mit 5proz. Salzsäure (50 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL), trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und reinigt durch Destillation. Ausbeuten: 60–85%, **5a**: Ausbeute: 61%, farblose Flüssigkeit, Sdp. 83 °C (2.5 Torr); IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 1970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1740 ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.41 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.19 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.16, 20.51 (3  $\text{CH}_3$ ), 44.51 ( $\text{CH}_2$ ), 61.09 ( $\text{OCH}_2$ ), 81.32, 105.76 (2 = C), 169.25 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 198.74 ( $\text{C}=\text{C}$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$ : 232 (41) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].

**6**: Man versetzt eine Lösung von **5a** [1.0 g, 4.3 mmol] in Ethanol (50 mL, wasserfrei) bei –50 °C unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss mit Natriumethanolat (0.3 g, 4.5 mmol), gelöst in Ethanol (10 mL, wasserfrei). Die farblose Lösung verfärbt sich tiefgelb. Man läßt die Lösung innerhalb von 2 h auf 20 °C erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, nimmt den Rückstand in Hexan (40 mL) auf, läßt 5 min rühren, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. – Ausbeute: 95–98% [13], gelbe Flüssigkeit; IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2040  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07, 2.13 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.20 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.58 (s, 1 H, =CH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.29, 25.23, 25.85 (3  $\text{CH}_3$ ), 60.66 ( $\text{CH}_2$ ), 93.03 (=CH), 132.20, 154.33, 165.62, 171.52 (3 = C,  $\text{C}=\text{O}$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$ : 152 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**7**: Zu einer Lösung von **5b** [11] (1.0 g, 4 mmol) oder **5c** [11] (1.0 g, 4 mmol) in Acetonitril (80 mL, wasserfrei) gibt man bei –40 °C unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss Natriumbis(trimethylsilyl)amid (0.75 g, 4.1 mmol) [und für **7b** zusätzlich Silberacetat (1.34 g, 8 mmol)], läßt innerhalb von 2 h auf 20 °C erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, versetzt den Rückstand mit Hexan (40 mL), rührt 5 min, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. – **7a**: Ausbeute: 95–98% [13], gelbe Flüssigkeit; IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.19 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.20, 18.01, 24.80, 25.19 (4  $\text{CH}_3$ ), 60.74 ( $\text{CH}_2$ ), 101.79, 125.69, 153.18, 166.24, 166.71 (4 = C,  $\text{C}=\text{O}$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$ : 166 (100) [ $\text{M}^+$ ]. – **7b**: Ausbeute: 95–98% [13], gelbe Flüssigkeit; IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2060  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1700 ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.10 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.05, 2.07 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.74 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.61, 25.08, 25.23 (3  $\text{CH}_3$ ), 24.61 ( $\text{CH}_2$ ), 52.00 ( $\text{OCH}_3$ ), 108.25, 125.84, 154.91, 165.59, 166.80 (4 = C,  $\text{C}=\text{O}$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$ : 166 (100) [ $\text{M}^+$ ].

Eingegangen am 16. August 1995 [Z 8312]

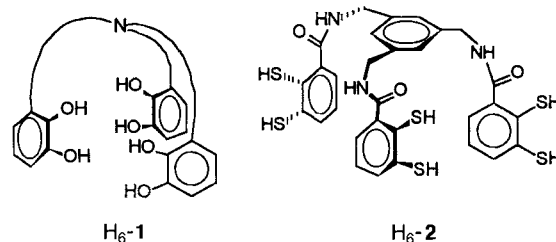
**Stichworte:** Butatriene · Cumulene · Propadiene

- [1] A. Roedig, G. Zaby, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1771–1772; R. G. Visser, H. J. T. Bos, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, 100, 34–36; R. W. Saalfrank, *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E15/Teil 3, **1993**, S. 3108.
- [2] E. M. Kosower, T. S. Sorensen, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 687–692; M. Bertrand, C. Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2537–2541; H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1980**, S. 872; P. Battioni, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4803–4806.
- [3] R. Gompper, U. Wolff, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4263–4264.
- [4] F. W. Nader, C.-D. Wacker, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 876–877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 851–852.
- [5] M. Murray, *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Bd. V/2a, **1977**, S. 967; P. Cadiot, W. Chodkiewicz, J. Rauss-Godineau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2176–2193; H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1980**, S. 779.
- [6] R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis* **1985**, 1062–1067; R. W. Saalfrank, W. Rost, F. Schütz, U. Röb, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 597–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 637–638.
- [7] R. W. Saalfrank, U. Bauer, K. Hilbig, A. Welch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 823–835.
- [8] R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1291–1297.
- [9] R. W. Saalfrank, F. Schütz, H.-U. Hummel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 97–100.
- [10] F. Strauss, L. Kollek, W. Heyn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, 63, 1868–1885.
- [11] R. W. Saalfrank, A. Welch, U. Bauer, M. Haubner, *Liebigs Ann.* **1996**, im Druck.
- [12] Vgl. hierzu: M. Parmantier, J. Galloy, M. Van Meerssche, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 33–24; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 53.
- [13] Den Spektren zufolge war die Verbindung rein. Chromatographie und Destillation führten zur Zersetzung.

## Synthese und Koordinationschemie von *ortho*-funktionalisiertem Dimercaptobenzol: Bausteine für tripodale Hexathiol-Liganden\*\*

F. Ekkehardt Hahn\* und Wolfram W. Seidel

Tripodale Tricatchol-Liganden mit sechs Sauerstoff-Donoratomen wie in **H<sub>6</sub>-1**<sup>[1]</sup> sind wegen ihrer hohen Affinität für eine Reihe von Metallionen und als Modellverbindungen für das Siderophor Enterobactin<sup>[2]</sup> gründlich untersucht worden. Während tripodale Liganden mit drei *o*-Phenylendiamin-Gruppen<sup>[3]</sup> ebenfalls beschrieben worden sind, waren Hexathiol-Liganden des Typs **H<sub>6</sub>-2** auf der Basis von Dimercaptobenzol bisher unbekannt. Zwar sind Polythiol-Liganden synthetisiert worden, die



über aliphatische<sup>[4]</sup> oder aromatische Thiol-<sup>[5]</sup> sowie über Thioether- und Thiol-Gruppen<sup>[6]</sup> als Donorfunktionen verfügen, die Verbrückung von Dimercaptobenzol-Einheiten zu Polydithiolen gelang aber bisher noch nicht. Angesichts der interessanten Koordinationschemie von Dithiolen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metallatoms<sup>[7]</sup> erwarten wir bei Komplexen mit Liganden des Typs **H<sub>6</sub>-2** nicht nur die Stabilisierung von Metallionen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, sondern, durch das tripodale Gerüst bedingt, auch die Bildung von Koordinationspolyedern, die sich mit unverbrückten Dimercaptobenzol-Liganden nicht bilden. Wir berichten nun über einen Weg, der zu *o*-funktionalisiertem Dimercaptobenzol führt und damit erstmals den Aufbau von tripodalen Tris(dithiol)-Liganden wie **H<sub>6</sub>-2** ermöglicht, sowie über erste koordinationschemische Untersuchungen mit **H<sub>6</sub>-2**.

**H<sub>6</sub>-2** entsteht bei der Umsetzung von 2,3-Dimercaptobenzoesäurechlorid mit 1,3,5-Tris(aminomethyl)benzol unter Bildung von drei Amidbindungen. Diese Strategie hat sich zur Synthese von tripodalen Tri(catecholyamid)-Liganden bewährt<sup>[8]</sup>. Ausgangspunkt für unsere Arbeiten war die 1989 beschriebene Synthese der *o*-Mercaptobenzoesäure aus Benzolthiol<sup>[9]</sup>.

Die Reaktion von *o*-Dimercaptobenzol **3**<sup>[10]</sup> mit drei Äquivalenten *n*BuLi und trockenem CO<sub>2</sub> ergibt nach Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O/HCl eine Mischung aus dem Benzoesäure-**4a** und dem Terephthalsäure-Derivat **4b**<sup>[11]</sup> (Schema 1). Die Trennung dieses Gemisches gelang uns nicht. Um einerseits die Trennung zu ermöglichen und andererseits die nachfolgende Reaktion zum Amid ohne Störung durch acide Gruppen durchführen zu können, wurden die Thiol-Funktionen durch Reaktion mit Isopropylbromid/Natriumethanolat geschützt. Die so erhaltenen Derivate **5a** und **5b** ließen sich durch Säulenchromatographie voneinander trennen, wobei es gelang, **5a** in analysenreiner,

[\*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. W. W. Seidel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert.