

$\Delta G_c^\ddagger = 73 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ ($\Delta v = 409 \text{ Hz}$) abschätzen [unter der Voraussetzung, daß (7a) vollständig als Dikation vorliegt]. Die Aktivierungsbarriere ist damit deutlich größer als die des 3,4-Homotropilidens^[8], aber sehr ähnlich der von disubstituierten 3,4-Homotropilidenen^[9].

Eingegangen am 14. Juni 1977 [Z 759]

CAS-Registry-Nummern:

(5a): 63466-72-8 / (5b): 63466-73-9 / (6a): 63466-74-0 / [D₃]-**(6a)**: 63466-77-3 / (6b): 63466-78-4 / [D₃]-**(6b)**: 63466-80-8 / (7a): 63466-82-0 / [D₆]-**(7a)**: 63466-84-2 / (7b): 63466-88-6 / [D₆]-**(7b)**: 63466-88-6 / *cis*-1,2-Cyclopropandiamin-2HCl: 63466-89-7 / 2,4-Pentandion: 123-54-6 / Na-Salz des Malondialdehyds: 24382-04-5.

- [1] R. Hoffmann, W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).
- [2] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 93, 7201 (1971); M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovský, Chem. Commun. 1971, 1377.
- [3] H. Quast, J. Stawitz, Tetrahedron Lett. 1977, 2709.
- [4] D. Lloyd, H. P. Cleghorn, D. R. Marshall, Adv. Heterocycl. Chem. 17, 1 (1974).
- [5] Vgl. H. Quast, J. Stawitz, Tetrahedron Lett. 1976, 3803.
- [6] H. Quast, J. Stawitz, K. Peters, H. G. von Schnerring, noch unveröffentlicht.
- [7] M. C. Flowers, H. M. Frey, Proc. Roy. Soc. (London) A 257, 122 (1960); W. D. Good, J. Chem. Thermodyn. 3, 539 (1971).
- [8] H. Günther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen, W. Grimmel, Chem. Ber. 108, 3141 (1975); R. Bicker, H. Kessler, W. Ott, ibid. 108, 3151 (1975).
- [9] H. Kessler, W. Ott, J. Am. Chem. Soc. 98, 5014 (1976).

1-Aryl-4-methoxy-arsacyclohexadien → 2-Aryl-arsabenzol-Umlagerung – Ein elementorganisches Analogon zur Cyclohexadienol → Benzol-Umlagerung

Von Gotfried Märkl und Rainer Liebl^[*]

Die Cyclohexadienol → Benzol-Umlagerung^[1] ist an zahlreichen Beispielen belegt worden^[2]. Wir fanden jetzt das erste elementorganische Analogon.

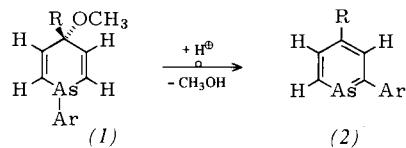


Tabelle 1. Durch Umlagerung aus (1) dargestellte 2-Aryl-arsabenzole (2).

	R	Ar	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	MS (rel. Int. [%])	¹ H-NMR (CDCl ₃) [c]	UV [nm] (ε) (Ethanol)
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	94	75–77	[M–·CH ₃] ⁺ (21); [M–·As] ⁺ (32)	H ⁶ : 9.63 (d); H ⁵ : 8.00 (d); H ³ : 8.18 (s)	315 (19900); 271 (33400); 233 (17800)
b	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	62	47–48	[M–·CH ₃] ⁺ (25); [M–·As] ⁺ (29)	H ⁶ : 9.71 (d); H ⁵ : 7.99 (d); H ³ : 8.17 (s); CH ₃ : 2.32 (s)	315 (13600); 279 (24200); 235 (12500)
c	CH ₃	C ₆ H ₅	86	Öl	[M–·CH ₃] ⁺ (44); [M–·As] ⁺ (28)	H ⁶ : 9.60 (d); H ⁵ : 7.66 (d); H ³ : 7.88 (s); CH ₃ : 2.33 (s)	298 (7000); 257 (21700)
d	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	74	Öl	[M–·CH ₃] ⁺ (12); [M–·C ₂ H ₅] ⁺ (31); [M–·As] ⁺ (16)	H ⁶ : 9.63 (d); H ⁵ : Phenyl-H: 7.23–7.80 (m); H ³ : 7.83 (s); CH ₂ : 2.66 (q); CH ₃ : 1.20 (t), J _{HH} = 7 Hz	298 (10900); 257 (25600)
e	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	80	Öl	[M–·C ₆ H ₁₀] ⁺ (17)	H ⁶ : 9.52 (d), H ⁵ : Phenyl-H: 7.00–7.70 (m); Cyclohexyl-H: 1.60–2.80 (m)	297 (9800); 256 (17900)
f	(CH ₃) ₃ C	p-CH ₃ C ₆ H ₄	92	51–53	[M–·CH ₃] ⁺ (56); [M–·C ₄ H ₈] ⁺ (25)	H ⁶ : 9.65 (d), H ⁵ : 8.00 (d); H ³ : 8.12 (s); CH ₃ : 2.33 (s); (CH ₃) ₃ C: 1.35 (s)	298 (7100); 259 (21900)
g	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	93	Öl	[M–·CH ₃] ⁺ (76)	H ⁶ : 9.46 (d), H ⁵ : 7.74 (d); H ³ : 7.90 (s); (CH ₃) ₃ C: 1.13 (s)	296 (8100); 257 (26000)

[a] Destillation unter Reinststickstoff im rotierenden Kugelrohr (Büchi GKR-50) bei 10^{-3} Torr. Für alle beschriebenen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

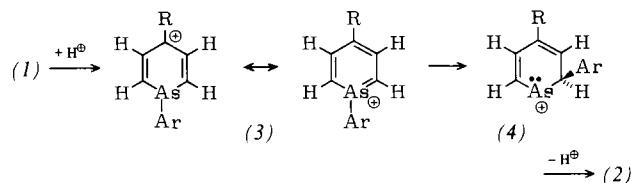
[b] Messung mit Varian MAT CH5; M⁺ trat jeweils mit 100 % rel. Intensität auf.

[c] H⁵, H⁶: AB-Spektrum; J_{AB} = 12 Hz [Verbindungen (2a), (2b), (2e)] oder 11 Hz.

[*] Prof. Dr. G. Märkl, cand. chem. R. Liebl
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Die ausgeprägte Tendenz von Phospha- und Arsacyclohexadienen zur Umlagerung in Phospha- und Arsabenzole ist bekannt^[3]. Wir konnten nun zeigen, daß sich die durch Cycloaddition von Arylarsanen an 3-substituierte 3-Methoxy-1,4-pentadiine leicht zugänglichen 4-substituierten 1-Aryl-4-methoxy-arsacyclohexadiene (1)^[4] bei der Umsetzung mit katalytischen Mengen starker Säure, z. B. p-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol, oder mit Bor trifluorid-Ether in Benzol bei Raumtemperatur glatt und in guten Ausbeuten zu den 4-substituierten 2-Aryl-arsabenzolen (2) umlagern. Die Umwandlung (1) → (2) ist zugleich eine neue, präparativ äußerst einfache Arsabenzolsynthese.

Der einleitende Schritt ist die Allyletherspaltung von (1). Diese Etherspaltung wird durch das Heteroatom zusätzlich erleichtert. Wahrscheinlich entstehen dabei die den Pyridinium-Ionen analogen, bislang nicht bekannten 1-Aryl-arsabenzenium-Ionen (3) (1-Aryl-arseninium-Ionen) des vierbindigen Arsens mit der Koordinationszahl 3^[5], die dann der 1,2-Arylverschiebung zu (4) und anschließend der Deprotonierung zu den Arsabenzolen (2) unterliegen.



Die Zwischenstufe (4) besitzt die Struktur eines σ-Komplexes der elektrophilen aromatischen Substitution des Arsabenzolrings (in 2-Stellung) und gibt somit einen starken Hinweis auf die Existenzfähigkeit von nichtaromatischen σ-Komplexen, die sich von den Arsabenzolen ableiten. Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen sind bislang weder von den Arsa- noch von den Phosphabenzolen bekannt.

Daß auch die allerdings schwer zugänglichen 4-substituierten 1-Aryl-arsacyclohexadien-4-ole erwartungsgemäß der säurekatalysierten Umlagerung zu den 2-Aryl-arsabenzolen unterliegen, wurde am 1,4-Diphenyl-arsa-2,5-cyclohexadien-4-ol bewiesen, das sich unter analogen Reaktionsbedingungen in 85proz. Ausbeute zu 2,4-Diphenyl-arsabenzol umlagert.

werden können^[7] – ist diese Umlagerung die erste präparativ brauchbare Methode zur Synthese von 2-Aryl-arsabenzolen^[8]. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Arbeitsvorschrift

2,4-Diphenyl-arsabenzol (*2a*): 1.60 g (5.0 mmol) (*1a*) (als *cis/trans*-Isomerengemisch, in dem eine Komponente zu etwa 90–95 % vorliegt^[4]), werden in 50 ml wasserfreiem Benzol in Gegenwart von 20 mg *p*-Toluolsulfinsäure 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mehrmals mit Wasser gewaschen; nach dem Trocknen über MgSO₄ wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum abgezogen. (*2a*) wird bei 10⁻³ Torr im rotierenden Kugelrohr (Luftbadtemperatur 180 °C) destilliert. Man erhält 1.36 g (94 %) schwach gelbes Öl, das beim Anreiben mit Petrolether, dem etwas Ethylacetat zugesetzt wurde, kristallisiert. Farblose Kristalle (aus Ethylacetat/Petrolether), Fp = 75–77 °C. Alle Operationen müssen unter Reinststickstoff durchgeführt werden.

Eingegangen am 10. Juni 1977 [Z 760]

CAS-Registry-Nummern:

(*1a*): 63428-62-6 / (*1b*): 63428-61-5 / (*1c*): 63428-60-4 / (*1d*): 63428-59-1 / (*1e*): 63428-58-0 / (*1f*): 63428-57-9 / (*1g*): 63428-56-8 / (*2a*): 63466-40-0 / (*2b*): 63428-55-7 / (*2c*): 63428-54-6 / (*2d*): 63428-53-5 / (*2e*): 63428-52-4 / (*2f*): 63428-51-3 / (*2g*): 63428-50-2.

- [1] H. Plieninger, G. Keilich, Angew. Chem. 68, 618 (1956); Chem. Ber. 91, 1891 (1958).
- [2] P. de Mayo: Molecular Rearrangements, Vol. 2. Wiley-Interscience, New York 1964, S. 1028–1035.
- [3] G. Märkl, D. E. Fischer, Tetrahedron Lett. 1972, 4925; 1973, 223; G. Märkl, J. B. Rampal, ibid., im Druck.
- [4] G. Märkl, R. Liebl, Synthesis, im Druck.
- [5] Die (*3*) analogen 1-Aryl-phosphabenzonium-Ionen konnten als reaktive Zwischenstufen wahrscheinlich gemacht werden: G. Märkl, A. Merz, H. Rausch, Tetrahedron Lett. 1971, 2989; K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973); G. Märkl, Phosphorus Sulfur 3, 77 (1977).
- [6] K. Ziegler, H. Zeiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 1847 (1930); Justus Liebigs Ann. Chem. 485, 174 (1931).
- [7] J. Advena, Dissertation, Universität Regensburg 1973; siehe auch A. J. Ashe III, T. W. Smith, Tetrahedron Lett. 1977, 407.
- [8] Die von A. J. Ashe III, W. T. Chan, E. Perozzi (Tetrahedron Lett. 1975, 1083) beschriebene Synthese von 2-Phenyl-arsabenzol wird durch die schlechte Zugänglichkeit des 2-Phenyl-stanna-2,5-cyclohexadiens als Vorstufe beeinträchtigt.

Reaktivität von η^5 -Indenylrhodium(I)-Komplexen; Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Alkenen^[**]

Von Peter Caddy, Michael Green, Edmund O'Brien, Lesley E. Smart und Peter Woodward^{[*}]

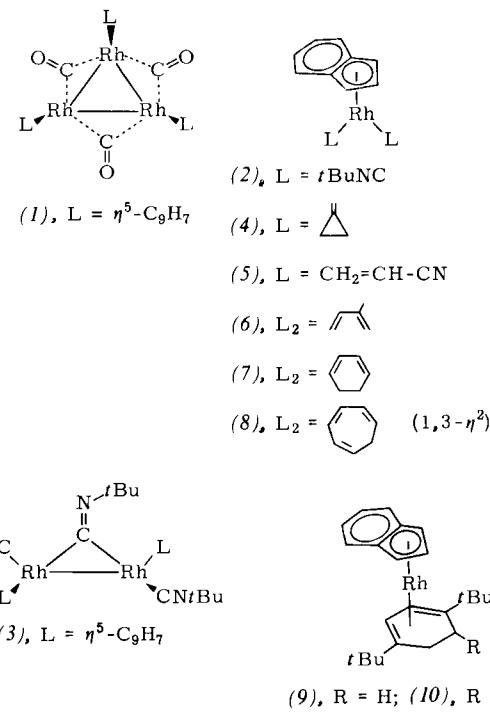
[MoX(CO)₃(η^5 -C₉H₇)] (X=Halogen, C₉H₇=Indenyl) neigt stärker zum Ligandenaustausch als das entsprechende η^5 -C₅H₅-System^[1]. Dieser Unterschied lässt sich durch das „Gleiten“ („slippage“) des Indenylliganden erklären (η^5 -C₉H₇ → η^3 -C₉H₇). Wir untersuchten, welche allgemeinen Konsequenzen für die Synthese von Organoübergangsmetall-Verbindungen sich aus dieser kinetischen Beobachtung^[1] ergeben.

Während [Rh(C₂H₄)₂(η^5 -C₅H₅)] bekanntlich nicht mit Kohlenmonoxid reagiert, setzt sich das η^5 -Indenyl-Analogon bei Raumtemperatur sofort und quantitativ zu [Rh(CO)₂(η^5 -C₉H₇)]^[2] [v_{CO} =2048 s, 1990 s cm⁻¹] um. [Rh(CO)₂(η^5 -C₉H₇)] ergibt erst nach langer Photolyse zwei Isomere von [Rh₃(CO)₃(η^5 -C₉H₇)₃] in niedriger Ausbeute^[3]; dagegen

[*] Dr. M. Green, Dr. L. E. Smart, Dr. P. Woodward, P. Caddy, E. O'Brien
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.

wandelt sich Dicarbonyl(η^5 -indenyl)rhodium in siedendem Heptan selektiv in hoher Ausbeute in das dunkelgrüne Trimer (*1*)^[4] um [v_{CO} (CH₂Cl₂)=1852 s, 1805 s cm⁻¹].



tert-Butylisocyanid (2 mmol) verdrängt Ethylen schnell aus [Rh(C₂H₄)₂(η^5 -C₉H₇)] und bildet (*2*) [v_{NC} (Nujol)=2125 s, 2090 s, 2055 s cm⁻¹], das sich in Lösung langsam in den roten kristallinen Zweikernkomplex (*3*) umwandelt [v_{NC} (Nujol)=2120 s, 2080 s, 1750 m, 1720 m cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆, 32 °C): τ =8.8 (s, tBuN)]. Überschüssiges *tert*-Butylisocyanid bildet [Rh(σ -C₉H₇)(tBuNC)₄] [v_{NC} (Nujol)=2175 w, 2120 s cm⁻¹]. Das ¹H-NMR-Spektrum von (*3*) legt einen schnellen Austausch des verbrückenden und des terminalen Isocyanidliganden nahe (vgl. ^[5]). Ethylen kann aus [Rh(C₂H₄)₂(η^5 -C₉H₇)] bei Raumtemperatur ebenfalls schnell durch Methylenycyclopropan, Acrylnitril und 1,3-Diene wie Isopren, 1,3-

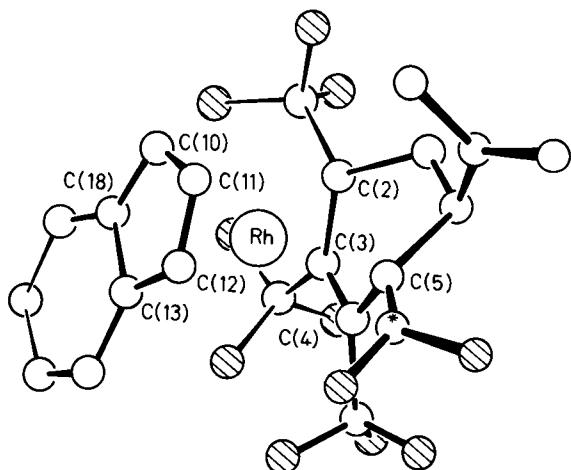


Abb. 1. Molekülstruktur von (η^5 -Indenyl) 5-isopropenyl-1,2,3,4-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-cyclohexadien]rhodium(I) (*11*). Raumgruppe Pbca, $a=16.962(3)$, $b=29.618(4)$, $c=8.596(4)$ Å, $V=4318.1$ Å³, $Z=8$; Syntax-Vierkreisdiffraktometer; 2879 unabhängige Reflexe ($I_0 \geq 1.0 \sigma I$): $2.9^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (Mo-K α -Strahlung); $R=0.063$. Rh—C(2): 2.15, Rh—C(3): 2.07, Rh—C(4): 2.09, Rh—C(5): 2.10, Rh—C(10): 2.18, Rh—C(11): 2.19, Rh—C(12): 2.18, Rh—C(13): 2.32, Rh—C(18): 2.31 Å; geschätzte mittlere Standardabweichung 0.01 Å. Bei * ist der Übersichtlichkeit halber ein Fluoratom weggelassen worden.