

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

Eingegangen am 14. Juni 1977 [Z. 759]

CAS-Registry-Nummern:

(5a): 63466-72-8 / (5b): 63466-73-9 / (6a): 63466-74-0 / [D<sub>3</sub>-(6a): 63466-77-3 / (6b): 63466-78-4 / [D<sub>3</sub>-(6b): 63466-80-8 / (7a): 63466-82-0 / [D<sub>6</sub>-(7a): 63466-84-2 / (7b): 63466-88-6 / [D<sub>6</sub>-(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. Náhlavský, B. D. Náhlavský, 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 Schnering, 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. Grimme, 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 Gottfried Märkl und Rainer Lieb<sup>[\*]</sup>

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

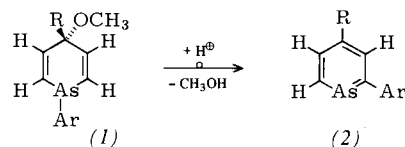


Tabelle 1. Durch Umlagerung aus (1) dargestellte 2-Aryl-arsabenzole (2).

	R	Ar	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	MS (rel. Int. [%]) [b]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [c]	UV [nm] (ε) (Ethanol)
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94	75–77	[M – ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (21); [M – As] <sup>+</sup> (32)	H <sup>6</sup> : 9.63 (d); H <sup>5</sup> : 8.00 (d); H <sup>3</sup> : 8.18 (s)	315 (19900); 271 (33400); 233 (17800)
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	47–48	[M – ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (25); [M – As] <sup>+</sup> (29)	H <sup>6</sup> : 9.71 (d); H <sup>5</sup> : 7.99 (d); H <sup>3</sup> : 8.17 (s); CH <sub>3</sub> : 2.32 (s)	315 (13600); 279 (24200); 235 (12500)
c	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	Öl	[M – ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (44); [M – As] <sup>+</sup> (28)	H <sup>6</sup> : 9.60 (d); H <sup>5</sup> : 7.66 (d); H <sup>3</sup> : 7.88 (s); CH <sub>3</sub> : 2.33 (s)	298 (7000); 257 (21700)
d	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	Öl	[M – ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (12); [M – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (31); [M – As] <sup>+</sup> (16)	H <sup>6</sup> : 9.63 (d); H <sup>5</sup> , Phenyl-H: 7.23–7.80 (m); H <sup>3</sup> : 7.83 (s); CH <sub>2</sub> : 2.66 (q); CH <sub>3</sub> : 1.20 (t), J <sub>HH</sub> = 7 Hz	298 (10900); 257 (25600)
e	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	Öl	[M – ·C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> (17)	H <sup>6</sup> : 9.52 (d), H <sup>5</sup> , Phenyl-H: 7.00–7.70 (m); Cyclohexyl-H: 1.60–2.80 (m)	297 (9800); 256 (17900)
f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	51–53	[M – ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (56); [M – ·C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> (25)	H <sup>6</sup> : 9.65 (d), H <sup>5</sup> : 8.00 (d); H <sup>3</sup> : 8.12 (s); CH <sub>3</sub> : 2.33 (s); (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C: 1.35 (s)	298 (7100); 259 (21900)
g	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	Öl	[M – ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (76)	H <sup>6</sup> : 9.46 (d), H <sup>5</sup> : 7.74 (d); H <sup>3</sup> : 7.90 (s); (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C: 1.13 (s)	296 (8100); 257 (26000)

[a] Destillation unter Reinststickstoff im rotierenden Kugelrohr (Büchi GKR-50) bei 10<sup>–3</sup> Torr. Für alle beschriebenen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

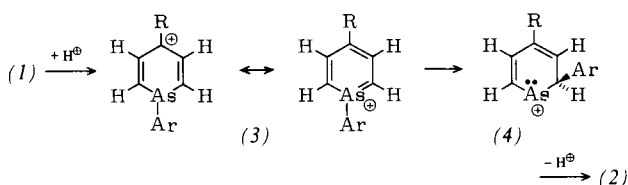
[b] Messung mit Varian MAT CH5; M<sup>+</sup> trat jeweils mit 100% rel. Intensität auf.

[c] H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>: AB-Spektrum; J<sub>AB</sub> = 12 Hz [Verbindungen (2a), (2b), (2e)] oder 11 Hz.

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, cand. chem. R. Lieb  
 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<sup>[3]</sup>. Wir konnten nun zeigen, daß sich die durch Cycloadition von Arylarsanen an 3-substituierte 3-Methoxy-1,4-pentadiene leicht zugänglichen 4-substituierten 1-Aryl-4-methoxy-arsacyclohexadiene (1)<sup>[4]</sup> bei der Umsetzung mit katalytischen Mengen starker Säure, z. B. *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol, oder mit Bortrifluorid-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<sup>[5]</sup>, 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 Phospha-benzolen 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.

Da die Arsabenzole nicht, ähnlich der Ziegler-Alkylierung und -Arylierung des Pyridins<sup>[6]</sup>, durch Organometall-Verbindungen RLi oder RMgX in 2-Stellung aryliert oder alkyliert

werden können<sup>[7]</sup> – ist diese Umlagerung die erste präparativ brauchbare Methode zur Synthese von 2-Aryl-arsabenzolen<sup>[8]</sup>. 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<sup>[4]</sup>), werden in 50 ml wasserfreiem Benzol in Gegenwart von 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mehrmals mit Wasser gewaschen; nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum abgezogen. (2a) wird bei 10<sup>-3</sup> 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-phosphabenzenium-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. Aduena, 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.

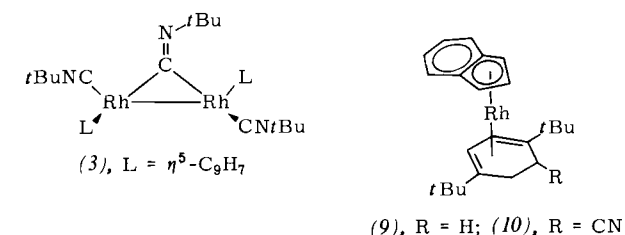
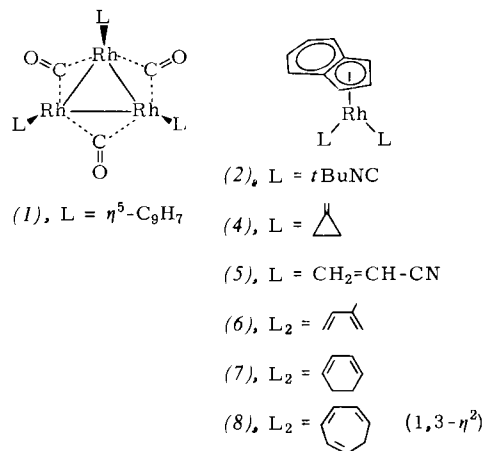
### Reaktivität von $\eta^5$ -Indenylrhodium(I)-Komplexen; Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Alkenen<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Caddy, Michael Green, Edmund O'Brien, Lesley E. Smart und Peter Woodward<sup>[\*]</sup>

[MoX(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)] (X = Halogen, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> = Indenyl) neigt stärker zum Ligandenaustausch als das entsprechende  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-System<sup>[1]</sup>. Dieser Unterschied läßt sich durch das „Gleiten“ („slippage“) des Indenylliganden erklären ( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> →  $\eta^3$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>). Wir untersuchten, welche allgemeinen Konsequenzen für die Synthese von Organoubergangsmetall-Verbindungen sich aus dieser kinetischen Beobachtung<sup>[1]</sup> ergeben.

Während [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] bekanntlich nicht mit Kohlenmonoxid reagiert, setzt sich das  $\eta^5$ -Indenyl-Analogon bei Raumtemperatur sofort und quantitativ zu [Rh(CO)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>[2]</sup> [ $\nu_{\text{CO}}$  = 2048 s, 1990 s cm<sup>-1</sup>] um. [Rh(CO)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] ergibt erst nach langer Photolyse zwei Isomere von [Rh<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] in niedriger Ausbeute<sup>[3]</sup>; dagegen

wandelt sich Dicarboxyl( $\eta^5$ -indenyl)rhodium in siedendem Heptan selektiv in hoher Ausbeute in das dunkelgrüne Trimer (1)<sup>[4]</sup> um [ $\nu_{\text{CO}}$ (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 1852 s, 1805 s cm<sup>-1</sup>].



*tert*-Butylisocyanid (2 mmol) verdrängt Ethylen schnell aus [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)] und bildet (2) [ $\nu_{\text{NC}}$  (Nujol) = 2125 s, 2090 s, 2055 s cm<sup>-1</sup>], das sich in Lösung langsam in den roten kristallinen Zweikernkomplex (3) umwandelt [ $\nu_{\text{NC}}$  (Nujol) = 2120 s, 2080 s, 1750 m, 1720 m cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 32°C):  $\tau$  = 8.8 (s, *t*BuN)]. Überschüssiges *tert*-Butylisocyanid bildet [Rh( $\sigma$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(*t*BuNC)<sub>4</sub>] [ $\nu_{\text{NC}}$  (Nujol) = 2175 w, 2120 s cm<sup>-1</sup>]. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3) legt einen schnellen Austausch des verbrückenden und des terminalen Isocyanidliganden nahe (vgl. <sup>[5]</sup>). Ethylen kann aus [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)] bei Raumtemperatur ebenfalls schnell durch Methylcyclopropan, Acrylnitril und 1,3-Diene wie Isopren, 1,3-

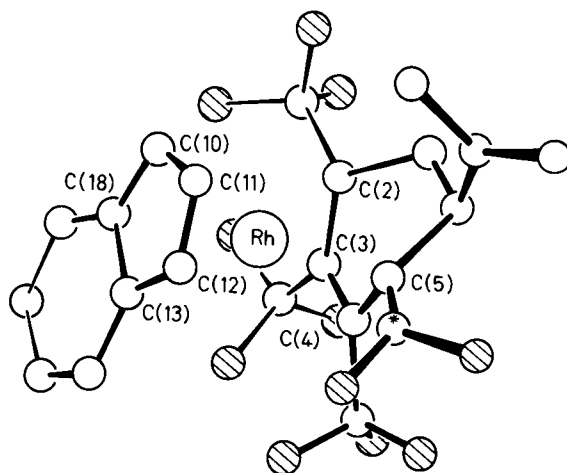


Abb. 1. Molekülstruktur von ( $\eta^5$ -Indenyl)] 5-isopropenyl-1,2,3,4-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-cyclohexadien]rhodium(I) (11). Raumgruppe Pbc<sub>a</sub>, a = 16.962(3), b = 29.618(4), c = 8.596(4) Å, V = 4318.1 Å<sup>3</sup>, Z = 8; Syntex-Vierkreisdiffraktometer; 2879 unabhängige Reflexe ( $I_0 \geq 1.0 \sigma(I)$ ); 2.9° ≤ 2θ ≤ 50° (Mo-K $\alpha$ -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.

[\*] 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.