

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*-Toluolsulfonsäure 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-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.

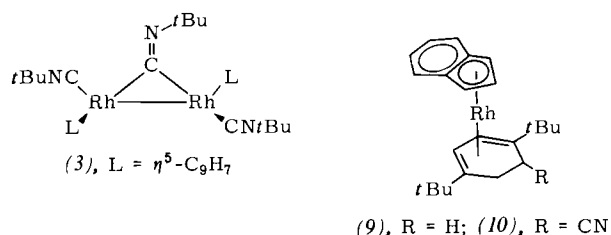
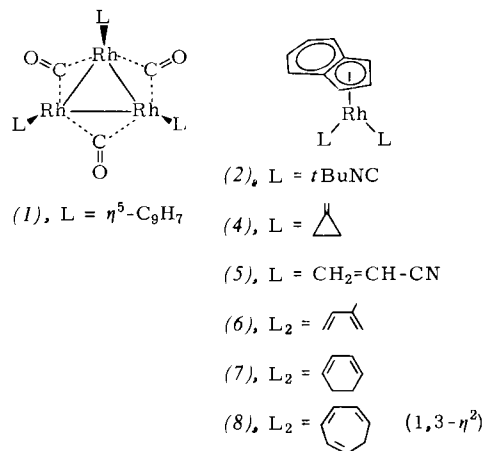
Reaktivität von η^5 -Indenylrhodium(I)-Komplexen; Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Alkenen^[**]

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 Organoubergangsmetall-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] [ν_{CO} = 2048 s, 1990 s cm⁻¹] um. [Rh(CO)₂(η^5 -C₅H₅)] ergibt erst nach langer Photolyse zwei Isomere von [Rh₃(CO)₃(η^5 -C₅H₅)₃] in niedriger Ausbeute^[3]; dagegen

wandelt sich Dicarboxyl(η^5 -indenyl)rhodium in siedendem Heptan selektiv in hoher Ausbeute in das dunkelgrüne Trimer (*1*)^[4] um [ν_{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*) [ν_{NC} (Nujol) = 2125 s, 2090 s, 2055 s cm⁻¹], das sich in Lösung langsam in den roten kristallinen Zweikernkomplex (*3*) umwandelt [ν_{NC} (Nujol) = 2120 s, 2080 s, 1750 m, 1720 m cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆, 32°C): τ = 8.8 (s, *t*BuN)]. Überschüssiges *tert*-Butylisocyanid bildet [Rh(σ -C₉H₇)(*t*BuNC)₄] [ν_{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 Methylcyclopropan, Acrylnitril und 1,3-Diene wie Isopren, 1,3-

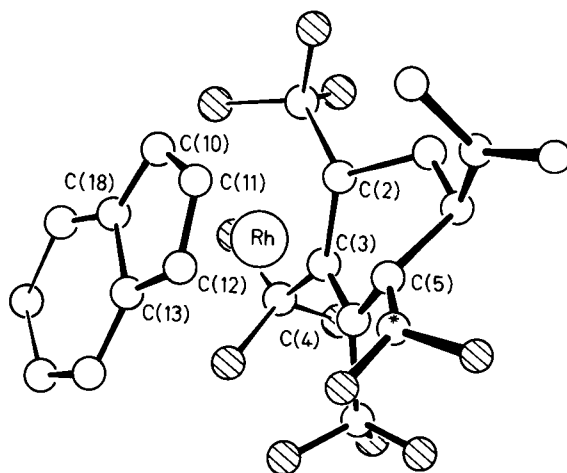


Abb. 1. Molekülstruktur von (η^5 -Indenyl)]5-isopropenyl-1,2,3,4-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-cyclohexadien]rhodium(I) (*11*). Raumgruppe Pbc_a, a = 16.962(3), b = 29.618(4), c = 8.596(4) Å, V = 4318.1 Å³, Z = 8; Syntex-Vierkreisdiffraktometer; 2879 unabhängige Reflexe ($I_0 \geq 1.0 \sigma(I)$); 2.9° ≤ 2 θ ≤ 50° (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.

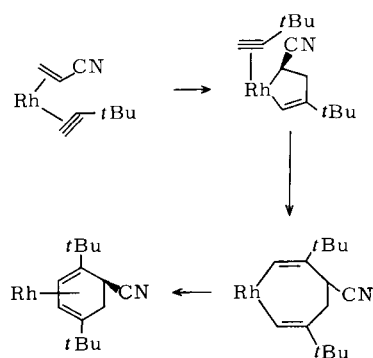
[*] Dr. M. Green, Dr. L. E. Smart, Dr. P. Woodward, P. Caddy, E. O'Brien
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (England)

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

Cyclohexadien oder 1,3,5-Cycloheptatrien verdrängt werden; dabei entstehen die kristallinen Komplexe (4), (5), (6), (7) bzw. (8). Mit dem η^5 -C₅H₅-System lassen sich keine ähnlichen Reaktionen durchführen^[6].

Die leichte Umsetzung der η^5 -Indenyl-Komplexe mit Alkinen interessiert auch im Hinblick auf die Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Alkenen^[7]. $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$ reagiert mit überschüssigem 3,3-Dimethyl-1-buten bei Raumtemperatur schnell zu 1,2,4-Tri-*tert*-butylbenzol^[8]. Wird die Reaktion jedoch bei niedriger Alkinkonzentration vorgenommen, entsteht unter Cyclocotrimerisierung der Komplex (1,4-Di-*tert*-butyl-1,3-cyclohexadien)(η^5 -indenyl)rhodium (9) in Form gelber Kristalle; das Dien läßt sich schnell durch Kohlenmonoxid ersetzen.

In ähnlicher Weise ergibt Bis(acrylnitril)(η^5 -indenyl)rhodium (5) mit 3,3-Dimethyl-1-buten das cyan-substituierte Analogon (10). Die Reaktion kann auch auf elektronegativ substituierte Alkine ausgedehnt werden. So setzt sich der Isopren-Komplex (6) bei Raumtemperatur mit Hexafluor-2-buten zu (11) um, das gelbe orthorhombische Kristalle bildet. Laut Röntgen-Strukturanalyse (vgl. Abb. 1) ist der 1,3-Dienteil des C₆-Rings planar; die beiden vom Isopren stammenden C-Atome weisen vom Rhodium weg (Diederwinkel ca. 132°). Im η^5 -gebundenen Indenylliganden haben die Atome C(18) und C(13) größere Abstände vom Rhodium als C(10), C(11) und C(12).



Schema 1.

Obwohl die Cyclocotrimerisierung von zwei Alkinmolekülen mit einem Alkenmolekül zu 1,3-Cyclohexadienen schon mehrfach untersucht worden ist, konnte mit einer Ausnahme^[9] bisher nur die resultierende organische Verbindung isoliert werden. Die hier mitgeteilten Befunde legen nahe, daß intermediär eher Metallo-2-cyclopentene^[9] als Metallocyclopentadiene^[7] auftreten und daß das inkorporierte Alken (Ethylen oder Acrylnitril) stets an das Metall gebunden bleibt (siehe Schema 1).

Eingegangen am 13. Juni 1977 [Z 763]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63466-35-3 / (2): 63466-37-5 / (3): 63428-35-3 / (4): 63428-36-4 / (5): 63428-38-6 / (6): 63428-31-5 / (7): 63428-40-0 / (8): 63428-39-1 / (9): 63466-38-6 / (10): 63428-48-8 / (11): 63428-47-7 / $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$: 63428-46-6 / $[\text{Rh}(\sigma\text{-C}_9\text{H}_7)(t\text{-BuNC})_4]$: 63428-45-5.

[1] A. J. Hart-Davis, C. White, R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* 4, 1441 (1970).

[2] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren charakterisiert.

[3] O. S. Mills, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.* 10, 331 (1967); E. F. Paulus, E. O. Fischer, H. P. Fritz, H. Schuster-Woldan, *ibid.* 10, P3 (1967); E. F. Paulus, *Acta Crystallogr.* 25 B, 2206 (1969).

[4] a) Nach vorläufigen Experimenten tauscht (1) im Unterschied zu seinem η^5 -Cyclopentadienyl-Analogon [4b] sehr leicht Liganden aus, z. B. gegen Alkine; b) R. J. Lawson, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7433 (1976).

[5] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. R. Norton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 79.

[6] Die Rotationsbarriere des Ethylens im η^5 -Indenyl-Komplex (10.5 ± 0.4 kcal/mol) ist niedriger als im η^5 -Cyclopentadienyl-Komplex (15.0 ± 0.2 kcal/mol).

[7] H. Suzuki, K. Itoh, Y. Ishii, K. Simon, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8494 (1976).

[8] Bei hohen Alkinkonzentrationen bilden 2-Butin sowie 3,3-Dimethyl-1-buten katalytisch aktive, zweikernige Spezies. M. Green, P. Caddy, L. E. Smart, noch unveröffentlicht.

[9] Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4549; *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5284 (1974).

Nickel(II)-katalysierte Pyrrolsynthese aus 2H-Azirinen und aktivierten Ketonen^[**]

Von Pedro Faria dos Santos Filho und Ulf Schuchardt^[*]

3-Phenyl- und 2,3-Diphenyl-2H-azirin^[1], (1a) bzw. (1c), reagieren mit Dimedon bei 145°C zu den Pyrrolen (3d) und (3f)^[2]. Wir haben nun gefunden, daß sich die Reaktion verallgemeinern läßt und daß sie von Nickel(II)-Verbindungen katalysiert wird.

Der Vorteil der Katalyse zeigt sich in der Vermeidung jeglicher Nebenreaktionen. Bei ausreichender Aktivierung der CH₂-Gruppe im Keton (2) läuft die Umsetzung mit dem Azirin (1) in Aceton schon bei Raumtemperatur vollständig ab, das Pyrrol (3) kann mit Wasser analysenrein und in quantitativer Ausbeute ausgefällt werden (Tabelle 1).

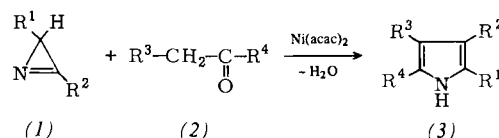


Tabelle 1. Synthetisierte Pyrrole (3). Alle Produkte wurden anhand ihrer ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	H	C ₆ H ₅	COCH ₃	CH ₃	156	quant.
(3b)	CH ₃	C ₆ H ₅	COCH ₃	CH ₃	133	quant.
(3c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COCH ₃	CH ₃	135	quant.
(3d)	H	C ₆ H ₅	COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂		245	quant.
(3e)	CH ₃	C ₆ H ₅	COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂		287	quant.
(3f)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂		300	quant.
(3g) [a]	H	C ₆ H ₅	COCH ₃	C ₆ H ₅		80
	H	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	CH ₃		20
(3h)	H	C ₆ H ₅	CN	C ₆ H ₅	280	quant.
(3i)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CN	C ₆ H ₅	222	quant.
(3k) [b]	H	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	104	50
(3l) [b]	H	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	106	50

[a] Isomergemisch (4:1).

[b] Zur Reinigung an neutralem Al₂O₃ in Aceton/Petrolether (1:1) chromatographiert.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthese scheint bei einer ausreichenden Enolisierung von (2) nur durch die Zahl der bekannten 2H-Azirine (1) begrenzt zu sein.

(3a), (3c), (3g) und (3k) wurden bereits von Knorr et al. durch Reduktion der α-Nitrosocarbonylverbindungen mit Zinkstaub in Essigsäure in Gegenwart des entsprechenden

[*] Prof. Dr. U. Schuchardt, P. Faria dos Santos Filho
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, C. P. 1170
13.100 Campinas, S. P. (Brasilien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) unterstützt.