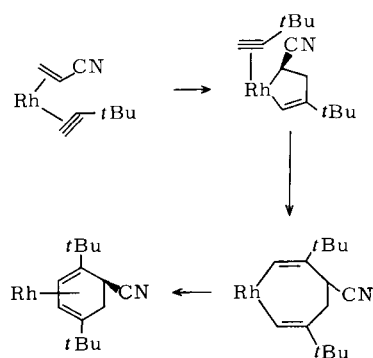


Cyclohexadien oder 1,3,5-Cycloheptatrien verdrängt werden; dabei entstehen die kristallinen Komplexe (4), (5), (6), (7) bzw. (8). Mit dem η^5 -C₅H₅-System lassen sich keine ähnlichen Reaktionen durchführen^[6].

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).

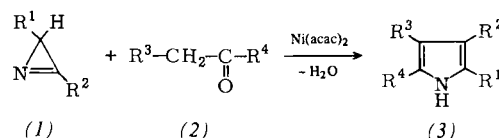


Tabelle 1. Synthetisierte Pyrrole (3). Alle Produkte wurden anhand ihrer ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.

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.

Ketone (2) dargestellt^[3]. Wir synthetisierten auf gleiche Weise (3b), (3e) und (3f), um deren Strukturen abzusichern. Die Reinigung der Produkte war jedoch teilweise aufwendig, die Ausbeuten erreichten maximal 50 %. Somit konnte gezeigt werden, daß der Dreiring nur an der N=C-Doppelbindung geöffnet wird, eine Öffnung der C—C-Einfachbindung, wie sie in der Photochemie von (1) beobachtet wird^[1], hingegen nicht stattfindet. Auch ohne Katalysator bei 145°C verläuft die Reaktion unter Spaltung der N=C-Bindung. Wir erhielten auf diesem Weg (3a), (3c), (3f) und (3l), die Ausbeuten lagen jedoch unter 50 %, zur Reinigung der Produkte war Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid erforderlich.

2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin reagiert in Gegenwart von Bis(2,4-pentandionato)nickel bei Raumtemperatur nicht mit (2). Das H-Atom in 2-Stellung von (1) scheint daher eine wesentliche Rolle während der Reaktion zu spielen.

Durch Säuren (HClO₄, BF₃·Et₂O) wird die Reaktion nicht katalysiert. Mit Natrium-acetylacetonat bildet (1a) nur in ca. 10 % Ausbeute (3a), der Großteil reagiert zu nicht identifizierten Oligomeren. Das Natriumsalz von (2), R³=CO₂Et, R⁴=Ph, reagiert mit (1a) zu 3-Benzoyl-4-phenyl-2-oxopyrrolin^[4], wir erhielten dagegen aus (1a) und diesem Keton (2) unter Ni^{II}-Katalyse (3l).

Die Umsetzung (1) + (2) → (3) wird auch durch andere Übergangsmetallverbindungen katalysiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 5 mmol Azirin (1) und 5 mmol aktiviertem Keton (2) in 10 ml Aceton werden bei Raumtemperatur 15–20 mg (ca. 0.06 mmol) Bis(2,4-pentandionato)nickel gegeben. Nach einer Induktionsperiode von 10–15 min erwärmt sich die Lösung auf 35–40°C. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2–3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Pyrrol (3) wird dann mit ca. 30 ml Wasser quantitativ ausgefällt. Eine Fällung mit Petrolether ist ebenfalls möglich, jedoch wird z. B. für (3a) die Ausbeute durch merkliche Löslichkeit verringert.

Eingegangen am 21. Juni 1977 [Z 765]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7654-06-0 / (1b): 16205-14-4 / (1c): 16483-98-0 /
(2), R³=COCH₃, R⁴=CH₃: 123-54-6 /
(2), R³, R⁴=COCH₂C(CH₃)₂CH₂: 126-81-8 /
(2), R³=COCH₃, R⁴=C₆H₅: 93-91-4 / (2), R³=CN, R⁴=C₆H₅: 614-16-4 /
(2), R³=CO₂C₂H₅, R⁴=CH₃: 141-97-9 /
(2), R³=CO₂C₂H₅, R⁴=C₆H₅: 94-02-0 / (3a): 63324-73-2 /
(3b): 63324-74-3 / (3c): 32559-50-5 / (3d): 10131-90-6 / (3e): 63324-75-4 /
(3f): 31210-91-0 / (3g), Isomer 1: 63324-76-5 / (3g), Isomer 2: 59009-58-4 /
(3h): 59009-62-0 / (3i): 63324-77-6 / (3k): 3274-63-3 / (3l): 63324-78-7 /
Bis(2,4-pentandionato)nickel: 3264-82-2.

[1] D. J. Anderson, A. Hassner, *Synthesis* 1975, 483.

[2] N. S. Narasimhan, H. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 1351 (1973). Die dort für (3f) vorgeschlagene Alternativstruktur eines Tetrahydroisindols ist aufgrund unserer Befunde zu berichtigen.

[3] L. Knorr, H. Lange, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35, 2998 (1902).

[4] S. Sato, H. Kato, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40, 2936 (1967).

Kristallstruktur von Bariumdisilicid bei hohen Drücken^[**]

Von Jürgen Evers, Gilbert Oehlinger und Armin Weiss^[*]

Bei der Untersuchung des Verhaltens von Disiliciden und Digermaniden MSi₂ bzw. MGe₂ reaktiver zweiwertiger Metal-

[*] Dr. J. Evers, G. Oehlinger, Prof. Dr. A. Weiss
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

le (M=Yb, Ca, Eu, Sr, Ba) bei hohen Drücken^[1] haben wir nun eine Hochdruck(HD)-Modifikation von Bariumdisilicid gefunden. Diese HD-Phase entsteht, wenn BaSi₂ in einer belt-Apparatur^[2] bei 40 kbar auf 1000°C erhitzt wird. Sie ist bei Normaldruck (ND) als metastabile Phase haltbar, wenn sie unter Druck abgekühlt und erst bei Raumtemperatur entspannt wird. Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit kann sie mehrere Monate gelagert werden, ohne daß Anzeichen für eine Veränderung feststellbar sind. Erhitzen auf ungefähr 400°C bei Normaldruck bewirkt vollständige Rücktransformation in die ND-Phase.

Während die ND-Phase orthorhombisch kristallisiert^[3], läßt sich das Pulverdiagramm der HD-Phase trigonal indizieren und zeigt die für den EuGe₂-Typ^[4] charakteristische Reflexabfolge. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei niedrigen θ-Werten treten schwache Überstruktur-Reflexe auf, die unberücksichtigt blieben. Beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (27 Reflexe, MoK_α-Strahlung) wurde mit z_{Si}=0.432 erhalten; das Minimum für Q_R ist allerdings flach (Tabelle 2).

Tabelle 1. Vergleich der kristallographischen Daten der HD- und der ND-Modifikation von BaSi₂.

	HD-Phase	ND-Phase
Symmetrie	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	D _{3d} ⁵ -P ² ₁ m ¹	D _{2h} ¹⁶ -Pnma (oder C _{2v} ² -Pna2 ₁)
Achsen [nm]	a=0.4047±0.0003 c=0.5330±0.0005	a=0.892±0.006 b=0.675±0.006 c=1.157±0.006
Zellvolumen [nm ³]	0.07560	0.6966
Dichte [g/cm ³]		
exp.	4.2 ₆	3.54
ber.	4.251	3.68
Zahl der Formeleinheiten	1	8
Punktlagen	1 Ba in 1a 2 Si in 2d	4 Ba ¹ in 4c, 4 Ba ² in 4c 4 Si ¹ in 4c, 4 Si ² in 4c, 8 Si ³ in 8d

Tabelle 2. Richtigkeitsquotient Q_R in Abhängigkeit vom Parameter z_{Si} der Siliciumatome.

z _{Si}	0.400	0.425	0.430	0.432	0.434	0.450	0.475	0.500
Q _R	0.12 ₄	0.07 ₇	0.07 ₆	0.07 ₄	0.07 ₅	0.08 ₁	0.09 ₈	0.11 ₂

Der EuGe₂-Typ wurde früher bei der ND-Phase Ca_{0.5}Sr_{0.5}Si₂ durch Einkristalluntersuchungen nachgewiesen^[5]. Vom AlB₂-Typ, in dem ebene Schichten aus Metalloidatomen vorliegen, unterscheidet sich der EuGe₂-Typ durch die Wellung der Schichten. Ebene Schichten würden in der HD-Phase von BaSi₂ zu Si—Si-Abständen führen, wie sie in CaSi₂(HD)^[1b] gefunden wurden.

Die HD-Phase ist um 13 % [(V_{HD} - V_{ND})/V_{ND} = -0.13] dichter gepackt als die ND-Phase. Bezogen auf die Elemente Silicium und Barium beträgt die Volumenkontraktion für die HD-Phase 20 % und für die ND-Phase 7 %. Die isolierten Si₄-Tetraeder der ND-Modifikation werden unter hohem Druck in gewellte Si-Schichten übergeführt, was sich formal nach dem Schema der Abbildung 1 veranschaulichen läßt.

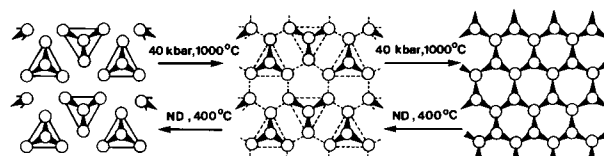


Abb. 1. Umwandlung zwischen isolierten Si₄-Tetraedern und gewellten Si-Schichten in BaSi₂.