

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.

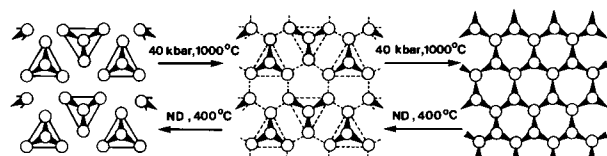


Abb. 1. Umwandlung zwischen isolierten Si₄-Tetraedern und gewellten Si-Schichten in BaSi₂.

Allerdings sind die Si₄-Tetraeder der ND-Phase entsprechend den Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe Pnma gegeneinander verkippt, und zwischen ihnen liegen die Ba-Atome. Die Dreibindigkeit der Si-Atome bleibt auch in der HD-Phase erhalten. Die Si—Si-Abstände betragen 0,24₅ nm, die Si^{Si}-Valenzwinkel sind auf 111,6° aufgeweitet. Die kürzesten Ba—Si-Abstände betragen 0,32₈ nm, die kürzesten Ba—Ba-Abstände 0,405 nm.

Eingegangen am 23. Juni 1977 [Z 768]

CAS-Registry-Nummern:
BaSi₂: 1304-40-1.

- [1] a) J. Evers, A. Weiss, GDCh-Festkolloquium zum 80. Geburtstag von W. Klemm, Münster, Februar 1976; J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, 3. Eur. Crystallogr. Meeting, Zürich, September 1976; b) J. Solid State Chem. 20, 173 (1977).
[2] K.-J. Range, R. Leeb, Z. Naturforsch. B 30, 889 (1975).
[3] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 393 (1963); Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 87 (1970).
[4] E. I. Gladyshevskii, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR 2, 209 (1964).
[5] B. Eisenmann, K. H. Janzon, C. Riekel, H. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 22, 102 (1967).

Reaktionen von Alkenylfuranen mit Ethyldiazoacetat

Von Oleg M. Nefedov, Viacheslav M. Schostakovsky und Alexander E. Vasilvizky[*]

Professor Georg Wittig zum 80. Geburtstag gewidmet

Während Alkenylarene (Vinylbenzol, Vinylnaphthalin) mit Ethyldiazoacetat ausschließlich unter Cyclopropanierung

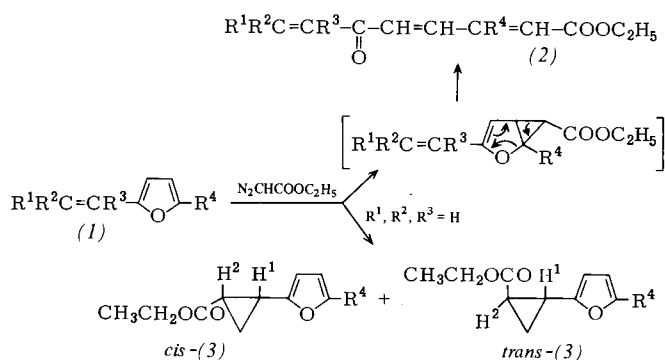


Tabelle 1. Reaktion der Alkenylfurane (1) mit Ethyldiazoacetat zu Oxoalkatrienecarbonsäureestern (2) und/oder zu 2-(2-Furyl)cyclopropanecarbonsäureestern (3). Angegeben ist ferner das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Addition von Diazoacetat an die vom Alkenylsubstituenten weiter entfernte Doppelbindung im Furanring (K_F), an die Vinylgruppe (K_V) und an zugesetztes Cyclohexen (K_C). K_F, K_C und K_V/K_C sind jeweils Mittelwerte aus drei Versuchen.

	(1)				Katalyse [a]				Thermolyse [b]				Photolyse [c]			
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (2)	Ausb. (3)	K _F K _C	K _V K _C	Ausb. (2)	Ausb. (3)	K _F K _C	K _V K _C	Ausb. (2)	Ausb. (3)	K _F K _C	K _V K _C
a	CH ₃	CH ₃	H	H	47	29	2.48	0.76	33	16	2.36	1.04	14.5	6.8	1.54	0.72
b	CH ₃	H	H	H	46	26	1.92	1.07	34	24	1.38	0.97	13.7	7.2	1.16	0.61
c	H	H	H	H	5.4	52	0.19	2.01	4.9	47	0.28	2.96	6.5	35	0.37	2.00
d	H	H	H	CH ₃	4.8	68	0.27	3.32	8.1	52	0.62	3.14	4.1	42	0.18	1.82
e	H	H	H	Cl	0	36	0	1.04	0	42	0	1.76	0	18	0	0.60
f	H	H	H	Br	0	22	0	0.92	0	26	0	1.34	0	12	0	0.29
g	CH ₃	H	CH ₃	H	58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[a] Thermokatalytische Zersetzung von Ethyldiazoacetat in Gegenwart von wasserfreiem CuSO₄ und 5- bis 10fachem Überschuß von (1) bei Temperaturen von 50°C bis zum Siedepunkt von (1), meistens bei 50–60°C.

[b] Thermolyse bei 60–110°C, je nach Siedepunkt von (1) auch bis zu 165°C.

[c] 350-W-Quecksilberlampe bei 20°C.

[*] Prof. Dr. O. M. Nefedov, Dr. V. M. Schostakovsky, Dipl.-Chem. A. E. Vasilvizky
N. D. Zelinsky-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Leninsky-Prospekt 47, Moskau 117913 (UdSSR)

der Vinyl-Doppelbindung reagieren, setzen sich 2-Isobutenylfuran (1a), 2-(1-Propenyl)furan (1b)^[1] und 2-(1-Methyl-1-propenyl)furan (1g) mit diesem Reagens zu Ethylestern (2) acyclischer Oxoalkatrienecarbonsäuren um. Die Bildung der Ester (2) kann durch Beteiligung der vom Alkenylsubstituenten weiter entfernten Doppelbindung im Furanring^[2] von (1) erklärt werden.

Weder die Reaktionstemperatur noch die Art der Zersetzung des Ethyldiazoacetats (katalytisch, thermolytisch oder photolytisch) beeinflussen den Reaktionsweg (Tabelle 1). Die Eigenschaften einiger Ester (2) sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Eigenschaften der Ester (2a), (2b) und (2g).

(2)	Fp [°C]	UV λ _{max} [nm]	lg ε	IR (C=C, C=O) [cm ⁻¹]	Fp (2,4-DNPH) [°C] [a]
(2a) [b]	84	10100 28200 187	210 294 385	1580, 1615, 1628 1665, 1708	181
(2b)	83	30000	286	1595, 1620, 1645, 1660, 1705	136
(2g)	92	8400 24000 300	210 287 355	1590, 1628, 1640, 1652, 1712	184

[a] 2,4-DNPH = 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

[b] Addukt mit Maleinsäureanhydrid, in siedendem Xylol (5 h) dargestellt, Fp = 172°C (aus Benzol).

Im Gegensatz zu (1a), (1b) und (1g) reagieren 2-Vinylfuran (1c) und 2-Methyl-5-vinylfuran (1d) überwiegend und 2-Chlor-5-vinylfuran (1e) sowie 2-Brom-5-vinylfuran (1f) ausschließlich zu Estern der 2-(2-Furyl)cyclopropanecarbonsäure (3), wenn sie mit Diazoacetat umgesetzt werden. Diese Addukte sind 2.5 bis 3 : 1-Mischungen der *trans*- und *cis*-Isomere (laut GLC- und NMR-Daten)^[3]. Die Zuordnung gelang durch Analyse der ¹H-NMR-Spektren (Multipletts von —CH₂—O—, H¹ und H²) unter Berücksichtigung der magnetischen Anisotropie des Furanringes^[4].

Das unterschiedliche Verhalten von (1a), (1b) und (1g) einerseits sowie (1c) bis (1f) andererseits gegenüber Ethyldiazoacetat korreliert mit der Tatsache, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Addition an die Vinyl-Doppelbindung und an die vom Substituenten weiter entfernte Doppelbindung im Furanring mit zunehmender Anzahl der Methylgruppen an der Vinylgruppe abnimmt. Dies kann hauptsächlich durch sterische Faktoren erklärt werden. Wie

Konkurrenzreaktionen zeigen (vgl. Tabelle 1), ist die vom Alkenylsubstituenten weiter entfernte Doppelbindung im Furanring in (1a) und (1b) reaktiver als die Doppelbindung in Cyclohexen.