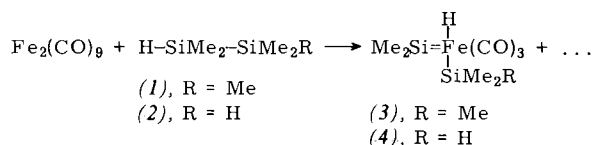


Dimethylsilandiyleisen-Komplexe^[1]

Von Hideki Sakurai, Yoshiyasu Kamiyama und Yasuhiro Nakadaira^[*]

Vor kurzem berichteten Schmid et al. über base-stabilisierte Silandiyleisen-Komplexe^[2]. Uns ist jetzt die Synthese der ersten stabilen einkernigen Dimethylsilandiyleisen-Komplexe gelungen.

Aus einer gelb-orangen Suspension von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1.00 g, 2.75 mmol) und Pentamethyldisilan (1) (498 mg, 3.77 mmol) in Benzol (10 ml) entsteht beim Rühren unter Argon in 15 h bei Raumtemperatur eine homogene gelb-braune Lösung, aus der sich Tricarbonylhydrido(dimethylsilandiyl)trimethylsilyl-eisen (3) (523 mg, 1.92 mmol) mit 70% Ausbeute als gelb-oranges Öl, $K_p = 30^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr, isolieren läßt.

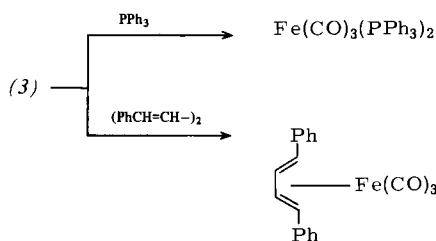


Der neue Komplex (3) ist extrem luftempfindlich, doch bei entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen ergibt die Elementaranalyse korrekte Werte. Das ^1H -NMR-Spektrum (CS_2) zeigt neben dem FeH-Signal bei $\delta = -9.41$ zwei SiCH_3 -Signale bei $\delta = 0.36$ und 0.71 mit der relativen Intensität 3:2. Das Signal bei $\delta = 0.71$ ordnen wir einem terminal koordinierten Me_2Si -Liganden zu, da alle SiCH_3 -Signale brückenbildender Me_2Si -Gruppen in zweikernigen Komplexen bei tieferem Feld beobachtet werden^[3].

Im Massenspektrum (25 eV) von (3) erscheint das Molekülion bei $m/e = 272$ (5.0%), dessen Fragmentierung unter sukzessivem CO-Verlust zu Me_2SiFe^+ ($m/e = 114$, 23.8%) und Me_3Si^+ ($m/e = 73$, 100%) führt. Das IR-Spektrum des Komplexes weist im νCO -Bereich vier Banden bei 2080 (s), 2030 (s, sh), 2000 (vs) und 1930 cm^{-1} (s, sh) auf.

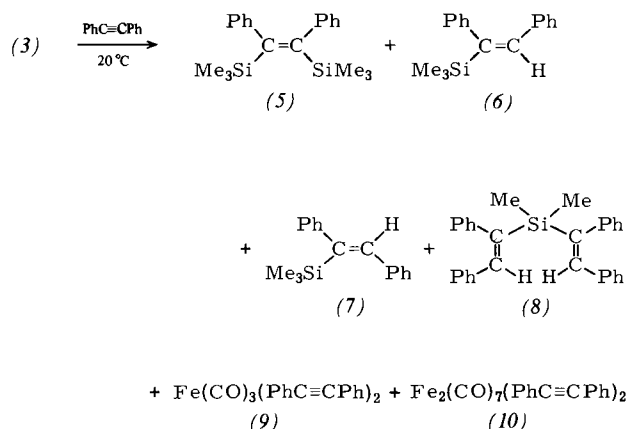
Die analoge Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 1,1,2,2-Tetramethyldisilan (2) ergibt den gelb-orangen Komplex (4), $K_p = 23^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr. IR (unverdünnt): 2080 (s), 2030 (s, sh), 2000 (vs), 1930 cm^{-1} (s, sh); MS (25 eV): $m/e = 258$ (M^+ , 11.4%), 114 (100%); ^1H -NMR (CS_2): $\delta = -9.4$ (1 H, s, Fe-H), 0.30 (6 H, d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, $\text{SiH}-\text{CH}_3$), 0.70 (6 H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 4.0 (1 H, sept, $J = 4.0 \text{ Hz}$, $\text{Si}-\text{H}$).

Der Komplex (3) reagiert mit Triphenylphosphan oder 1,4-Diphenyl-1,3-butadien unter Ligandensubstitution:



[*] Prof. Dr. H. Sakurai, Dr. Y. Kamiyama, Dr. Y. Nakadaira
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

Bei der Reaktion von (3) mit Diphenylacetylen erhält man ein Produktgemisch nach dem Schema:



Durch Dünnschichtchromatographie an Silicagel konnten wir daraus 6% (5), 20% (6), 2% (7), 5% (8), 7% (9) und 8% (10) isolieren.

Eingegangen am 4. Juli 1978 [Z 34]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 812-15-7 / (2): 814-98-2 / (3): 67505-78-6 / (4): 67505-77-5 /
(5): 53511-09-4 / (6): 57266-93-0 / (7): 57266-94-1 / (8): 67489-32-1 /
(9): 67505-79-7 / (10): 67523-52-8 / $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$: 14741-34-5 /
 $(\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})_3$: 33593-85-0 /
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 15321-51-4 / $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$: 501-65-5.

- [1] 115. Mitteilung über Chemie von Organosiliciumverbindungen.
[2] G. Schmid, E. Welz, Angew. Chem. 89, 823 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 785 (1977).
[3] D. Kummer, J. Furrer, Z. Naturforsch. B 26, 162 (1971); A. Brookes, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1971, 3469.

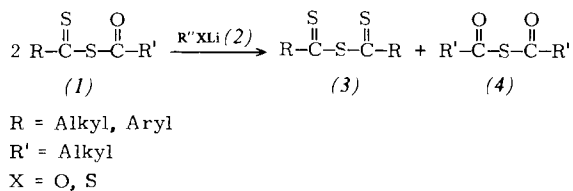
Bis(thioacyl)sulfide aus Acyl(thioacyl)sulfiden

Von Shinzi Kato, Katsumi Sugino, Masateru Mizuta und Tomonori Katada^[*]

Bis(thioacyl)sulfide (3) sind aus Dithiocarbonsäuren und Dicyclohexylcarbodiimid zugänglich^[1]. Wir fanden jetzt, daß die Verbindungen (3) ebenfalls aus Acyl(thioacyl)sulfiden (1) und Lithiumalkoholaten oder -thiolaten (2) entstehen, und zwar in brauchbaren Ausbeuten. Vorläufige Versuche zeigten, daß die Ausbeute vor allem von der Gruppe R' und vom Alkoholat oder Thiolat (2) abhängt. Die höchste Ausbeute wurde bei der Umsetzung von (1a) mit Lithiummethanthiolat gefunden. Selbst mit $1/3$ mol Lithiumsalz pro mol (1a) wurden

[*] Prof. Dr. S. Kato [†], K. Sugino, Prof. Dr. M. Mizuta, T. Katada
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.



- [1] a) S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976); b) S. Kato, T. Takagi, T. Katada, M. Mizuta, ibid. 89, 820 (1977) bzw. 16, 786 (1977).
[2] S. Kato, K. Sugino, M. Yamada, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 89, 917 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 879 (1977).

	R	R'	R''X	(1):(2)	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a)	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅ S	1:1	(3a) 74	76
(1a)	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅ S	1:10.3	(3a)	>60
(1b)	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ S	1:1	(3a)	22
(1a)	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅ O	1:1	(3a)	48
(1a)	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅ S	1:1	(3a)	33

noch über 60 % (3a) erhalten. Außer (3) entsteht bei dieser Reaktion Bis(acetyl)sulfid (4), das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Diese Reaktion ist das erste Beispiel einer basekatalysierten Disproportionierung der Acyl(thioacyl)sulfide.

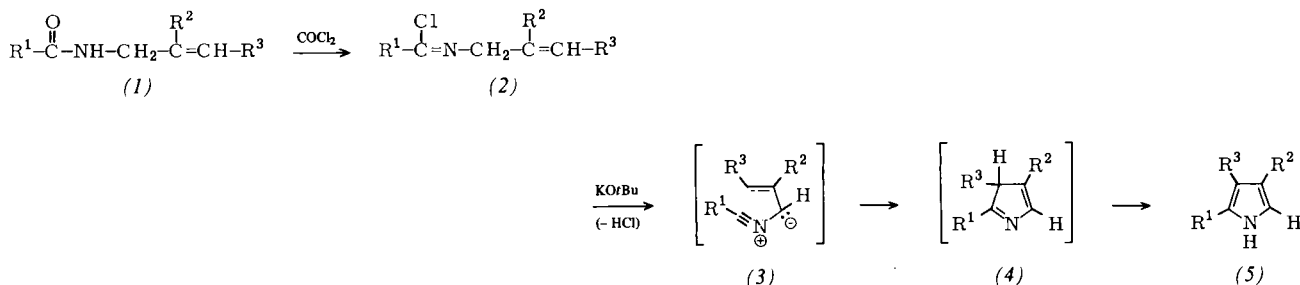
Einfache Synthese von 2-Aryl- und 2-Heteroarylpyrrolen aus N-Allylcarbonsäureamiden

Von Norbert Engel und Wolfgang Steglich^[*]

2-Aryl- und 2-Heteroarylpyrrole sind als Vorstufen für Chemotherapeutika von Interesse^[1]. Die bisher beschriebenen Synthesen sind umständlich und liefern mäßige Ausbeuten^[2].

Wie wir fanden, können die Pyrrole (5), R¹ = Aryl, Heteroaryl, *tert*-Alkyl, mit hohen Ausbeuten dargestellt werden, wenn man die aus N-Allylcarbonsäureamiden (1) leicht erhältlichen Imidsäurechloride (2)^[3] mit Kalium-*tert*-butanolat in einem inerten Lösungsmittel cyclisiert (Tabelle 1)^[4].

Tabelle 1. Pyrrole (5) aus N-Allylcarbonsäureamiden (1) [a].



(1)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [b] [%]	Fp [°C], Kp [°C/Torr]	(5)	Ausb. [c] [%]	Fp [°C], Kp [°C/Torr]
(1a)	C ₆ H ₅	H	H	91	113–115/0.05	(5a)	86 A	130 (Cyclohexan)
(1b)	2-Furyl	H	H	93	87 (Badtemp.)/0.05	(5b)	86 B	44 (Vakuumsubl.)
(1c)	2-Thienyl	H	H	86	65 (Ether)	(5c)	86 A	78 (Vakuumsubl.)
(1d)	(CH ₃) ₃ C	H	H	92	108/17	(5d)	87 B	65–66/17
(1e)	C ₆ H ₅	CH ₃	H	81	86 (Toluol/Petrolether)	(5e)	61 B	154 (Cyclohexan)
(1f)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	87	94 (Toluol/Petrolether)	(5f)	60 A	129 (Cyclohexan)

[a] (1a), (1e), (1f), (5a), (5d), (5e), (5f) sind literaturbekannt. Die übrigen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und mit der Konstitution übereinstimmende spektroskopische Daten.

[b] Aus Amin und Säurechlorid in wäßrigem Hydrogencarbonat bei 0–5°C dargestellt.

[c] A: bezogen auf (1); B: bezogen auf destilliertes Imidsäurechlorid: (2a), Ausb. 91%, Kp=71°C/0.05 Torr; (2b), 84%, Kp=68°C (Badtemp.)/0.05 Torr; (2d), 74%, Kp=53°C/17 Torr.

Arbeitsvorschrift

Die Lösung von 0.42 g (2 mmol) (1a)^[2] in 30 ml *n*-Hexan wurde mit 0.14 g (2 mmol) Lithiumethanthiolat versetzt und 30 min bei 0°C unter Argon gerührt. Die hellblaue Lösung wird innerhalb von 5 min dunkelblau, und es bilden sich kleine Mengen grüne Kristalle. Nach Abfiltrieren von EtSLi, Einengen des Filtrats auf ca. 15 ml im Vakuum und Abkühlen auf –50°C konnten 0.25 g (76 %) grünes (3a) abfiltriert werden; Fp=74°C (74–75°C^[1a]), das durch Vergleich mit einer authentischen Probe^[1a] identifiziert wurde (IR, UV, ¹H-NMR).

Eine besondere Reinigung von (2) ist dabei nicht erforderlich. Auf diesem Wege sind 2-(2-Furyl)pyrrol (5b) und 2-(2-Thienyl)pyrrol (5c)^[5] bequem zugänglich.

Die Cyclisierung zum Pyrrolring kann als 1,5-dipolarer Ringschluß des durch HCl-Eliminierung aus (2) gebildeten Nitril-ylides (3)^[6] aufgefaßt werden, wobei das Primärprodukt (4) anschließend zu (5) isomerisiert^[7]. Bei N-Allylimidchloriden aliphatischer Carbonsäuren bewirken Basen bevorzugt HCl-Eliminierung zu Ketenimininen, die sich in γ,δ-ungesättigte

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. N. Engel
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 20. April 1978, ergänzt am 31. Juli 1978 [Z 992]