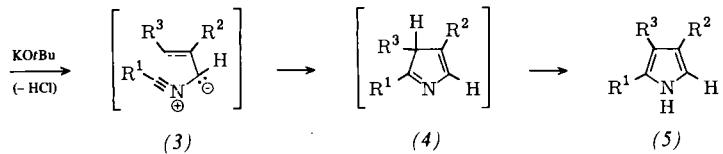
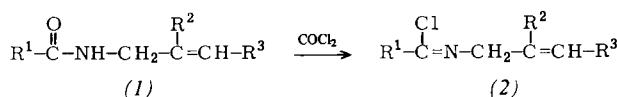


R	R'	R'X	(1):(2)	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a) 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅ S	1:1	(3a)	74
(1a) 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅ S	1:10.3	(3a)	>60
(1b) 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ S	1:1	(3a)	22
(1a) 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅ O	1:1	(3a)	48
(1a) 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅ S	1:1	(3a)	33

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.

Tabelle 1. Pyrrole (5) aus N-Allylcabonsäureamiden (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) Lithiummethanthsolat 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 Et₂SLi, Einen-Gen 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).

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

- [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).

Einfache Synthese von 2-Aryl- und 2-Heteroaryl-pyrrolen aus N-Allylcabonsäureamiden

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-Allylcabonsäureamiden (1) leicht erhältlichen Imidsäurechloride (2)^[3] mit Kalium-*tert*-butanolat in einem inertem Lösungsmittel cyclisiert (Tabelle 1)^[4].

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 Keteniminien, 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

Nitrile umlagern^[8]. Die neue Pyrrolsynthese ist daher auf Allylamide von Carbonsäuren beschränkt, die in α -Stellung keine H-Atome enthalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): 10 mmol (1) werden mit 20 ml einer 20proz. Lösung von Phosgen in Toluol und 2 Tropfen Dimethylformamid ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erwärmt auf 40–50°C und zieht dabei das Toluol im Vakuum ab. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert oder direkt weiter umgesetzt.

Synthese von (5): 10 mmol (2) in 10 ml Tetrahydrofuran werden bei 5–10°C unter Stickstoff zu einer Lösung aus 30 mmol Kalium-*tert*-butanolat in 15 ml Dimethylformamid [bei (2f) Dimethylsulfoxid und 90°C] getropft. 10 min nach beendeter Zugabe wird die meist violette bis schwarze Reaktionslösung in die 20fache Menge Eiswasser geschüttet. Man schüttelt mit Ether aus und reinigt nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Wasserdampfdestillation oder Umkristallisieren.

Eingegangen am 23. Mai 1977 [Z 746]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 10283-95-1 / (1b): 63122-36-1 / (1c): 63122-31-2 / (1d): 63122-38-3 / (1e): 109-25-1 / (1f): 63163-63-3 / (2a): 39887-72-4 / (2b): 63122-39-4 / (2c): 63122-40-7 / (2d): 63122-41-8 / (2e): 63148-39-0 / (2f): 63122-42-9 / (5a): 3042-22-6 / (5b): 63122-43-0 / (5c): 52101-46-7 / (5d): 5398-58-3 / (5e): 20055-04-3 / (5f): 26093-30-1.

- [1] Vgl. z. B. H. Berner, G. Schulz, H. Reinshagen, Monatsh. Chem. 108, 285 (1977).
- [2] Vgl. A. Gossauer: Die Chemie der Pyrrole. Springer-Verlag, Berlin 1974, S. 276.
- [3] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960); Chem. Ber. 96, 2671, 2899 (1963); I. Ugi, F. Beck, U. Fetzer, ibid. 95, 126 (1962).
- [4] Die prinzipielle Möglichkeit, *N*-Allylamide zu Pyrrolen zu cyclisieren, wurde bereits 1913 von W. Glauert erkannt, J. Chem. Soc. 103, 940 (1913).
- [5] CNDO/2-Rechnungen: V. Galasso, M. Milun, N. Trinajstić, Z. Naturforsch. B 28, 464 (1973).
- [6] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, H. Wagenhofer, Angew. Chem. 74, 31 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 50 (1962); R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab, K. Bunge, Chem. Ber. 105, 1258 (1972).
- [7] Pyrrol-Bildung aus vinylsubstituierten Nitril-yliden: W. Steglich, P. Gruber, H.-U. Heininger, F. Kneidl, Chem. Ber. 104, 3816 (1971); A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, Tetrahedron Lett. 1974, 29.
- [8] K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. Org. Chem. 30, 2564 (1965).

cyclo-Triarsen als μ,η -Ligand in Übergangsmetallkomplexen

Von Massimo Di Vaira, Stefano Midollini, Luigi Sacconi und Fabrizio Zanobini^[*]

Durch Umsetzung von weißem Phosphor (P_4) mit hydratisierten Cobalt(II)- und Nickel(II)-Salzen in Gegenwart von 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ (triphos), erhielten wir vor kurzem die ersten Metallkomplexe mit cyclo-Triphosphor (δ - P_3) als Ligand^[1]. Ausgehend von gelbem Arsen (As_4) haben wir jetzt versucht, auf analoge

[*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. M. Di Vaira, Dr. S. Midollini, Dipl.-Chem. F. Zanobini
Istituto di Chimica Generale e Inorganica
dell'Università, Laboratorio CNR
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)

Weise auch Komplexe von cyclo-Triarsen (δ - As_3) zu synthetisieren. As_4 ist extrem instabil und wandelt sich – besonders bei Lichteinwirkung – sehr leicht in die graue Modifikation von elementarem Arsen um. Für unsere Versuche verwendeten wir eine Tetrahydrofuran-Lösung des mit einem verbesserten Verfahren nach Erdmann et al.^[2] hergestellten gelben Arsens.

Diese As_4 -Lösung reagiert mit Co^{II} - oder Ni^{II} -Aquaionen und dem Triphosphan in THF/Ethanol/Aceton glatt zu As_3 -Komplexen der Zusammensetzung $[(triphos)M-\mu-(\eta-As_3)M-(triphos)]X_2$ ($M = Co, Ni$; $X = BF_4, BPh_4$). Die neuen Verbindungen besitzen eine Tripeldecker-Struktur, der brückenbildende cyclo-Triarsen-Ligand befindet sich in der Mitte des zweikernigen Komplexkations. Die Salze sind 1:2-Elektrolyte und sowohl im festen Zustand als auch in Lösung (Aceton, Nitroethan etc.) unerwartet luftbeständig. Die Co_2 - und die Ni_2 -Koordinationseinheit enthalten nach magnetischen Messungen je ein ungepaartes Elektron.

$[(triphos)Co-\mu-(\eta-As_3)Co(triphos)](BPh_4)_2$ kristallisiert mit zwei Molekülen Aceton. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[3] zeigt, sind im Tripeldecker-Kation beide Cobaltatome sechsfach koordiniert (vgl. Abb. 1).

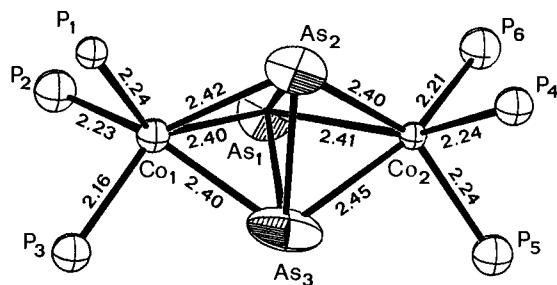


Abb. 1. Inneres Gerüst von $[(triphos)Co(As_3)Co(triphos)]^{2+}$. Bindungswinkel: $P-Co-P = 90-93$, $As-Co-As = 60-61^\circ$.

Die magnetischen Momente der Komplexe von Cobalt und Nickel entsprechen einem Dublett-Grundzustand; in einem qualitativen MO-Modell^[4] enthält das HOMO (e, C_3 -Symmetrie) ein bzw. drei Elektronen. Die beiden Tripeldecker sind Koordinationseinheiten mit 31 bzw. 33 Valenzelektronen (12 von den Donoratomen der beiden triphos-Liganden, 3 vom δ - As_3 -Ligand, die restlichen Elektronen von den beiden Metallatomen). Einen einkernigen Cobaltkomplex mit dem As_3 -Ring als Ligand, $As_3Co(CO)_3$, hatten schon früher Dahl et al.^[5] durch Reaktion von $(AsCH_3)_5$ mit $Co_2(CO)_8$ erhalten.

Arbeitsvorschrift

7 g graues Arsen werden ca. 90 min auf 560–580°C erhitzt (vgl. ^[2]). Der dabei entstehende Dampf von gelbem Arsen wird bei ca. 0°C in 250 ml THF absorbiert, die Lösung filtriert und unter Ausschluß von Licht bei Raumtemperatur in einem Stickstoffstrom auf 150 ml eingeengt. Zu dieser Lösung gibt man 0.68 g (2 mmol) $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 20 ml Ethanol und 1.25 g (2 mmol) „triphos“ in 30 ml Aceton. Das Gemisch wird unter N_2 im Dunkeln 20 min am Wasserbad erhitzt, danach im Licht unter Durchleiten von N_2 auf ca. 30 ml konzentriert. Es fallen dunkelgrüne Kristalle aus, die abfiltriert und in 50 ml Aceton gelöst werden. Bei Zugabe von 0.68 g (2 mmol) $NaBPh_4$ in 20 ml Ethanol und Einengen scheiden sich dunkelgrüne Kristalle ab, die mit THF und Alkohol gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 75 %.

Eingegangen am 30. Mai 1978 [Z 11b]

[1] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc. 100, 2550 (1978).