

Symmetrie der Balkengruppe 10, mc, was durch Cyclokonensation von je  $2 \times 5$   $\text{AgI}_4$ -Tetraedern zu deuten ist. Jeweils fünf  $\text{AgI}_4$ -Tetraeder besitzen im Zentrum der zehneckigen Röhren ein gemeinsames Iodatom, das man als das zusätzliche  $\text{I}^{1-}$  ansehen kann:  $[(\text{AgI}_{3/3}\text{I}_{1/5})_5]^{1-}$ . Die Intensitätsverteilung der Röntgenreflexe in den Projektionen längs der eindimensionalen Röhren lässt die Fourier-Transformierte einer zehnzähligen Struktureinheit erkennen.

Die beiden Verbindungen mit  $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{1-}$  entstehen aus einer Suspension von  $\text{AgI}$  in dem basischen Lösungsmittel L (L = *N,N*-Diethylacetamid oder *N*-Methyl-2-pyrrolidinon) nach Zugabe von Iodwasserstoffsäure und Fällung mit Aceton als farblose Nadeln. Die Kristalle enthalten  $\text{HAg}_3\text{I}_6 \cdot 2\text{L}$ . Röntgen-Strukturanalysen ermöglichen keine Entscheidung über die Lage des Protons. Die zehneckigen Säulen der Anionen sind parallel zur Nadelachse angeordnet und bilden in beiderlei Kristallen das Raster einer primiv-quadratischen Stabpackung, in deren Lücken sich die (teilweise protonierten) organischen Basen L befinden.

Die Bindungslängen  $\text{Ag}-\text{I}$  des polymeren Anions sind in beiden Verbindungen nur wenig verschieden; sie betragen zum zentralen I-Atom im Mittel 297.3 pm und zu den peripheren I-Atomen im Mittel 284.2 pm.

Die Struktur dieses röhrenförmigen polymeren Anions ist ein gutes Beispiel für das Zustandekommen einer in 3D-Raumgruppen unerlaubten Symmetrie durch die Reduktion der Dimensionalität. Die Anordnung der  $\text{I}^-$  im Zentrum der Röhre erinnert an lineare Iodketten in anderen Verbindungen<sup>[5,6]</sup>. Sie bieten sich für Modifikationen – zum Beispiel durch Redox-Reaktionen – an.

Eingegangen am 5. Mai 1982 [Z 33]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1479–1490

- [1] C. Brink, N. F. Binnendijk, J. van de Linde, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 176.  
 [2] K. Peters, W. Ott, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.  
 [3] H. L. Wells, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 5 (1894) 306.  
 [4] J. E. Marsch, W. C. Rhymes, *J. Chem. Soc.* 103 (1913) 782.  
 [5] K. F. Tebbe in A. L. Rheingold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, Kap. 24.  
 [6] A. Rabenau, W. Stoeger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 627; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 599.

## Cycloadditionen des Azulens unter hohem Druck\*\*

Von Frank-Gerrit Klärner\*, Barbara Dogan,  
 Wolfgang R. Roth und Klaus Hafner  
 Professor William von E. Doering zum 65. Geburtstag  
 gewidmet

Die Umsetzung von Acetyldicarbonsäure-dimethylester **2a** mit Azulen **1** (siedendes Tetralin, 207.6 °C) führt zum Heptalendicarbonsäure-dimethylester **7a**<sup>[1]</sup>. Es wurde vermutet, daß dabei die Zwischenstufen **3a** und **4a** auftreten. Wir haben jetzt festgestellt, daß hoher Druck (7 kbar) nicht nur reaktionsbeschleunigend wirkt, sondern auch die Isolierung einer Zwischenstufe ermöglicht, aus der das

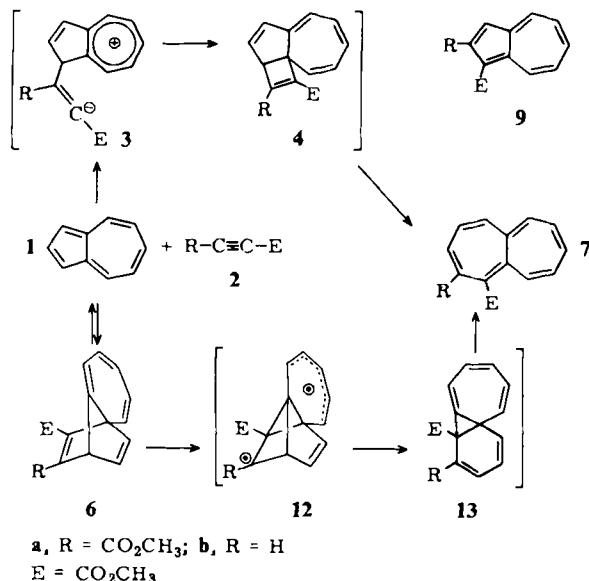
[\*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, B. Dogan, Prof. Dr. W. R. Roth  
 Abteilung für Chemie der Universität  
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. K. Hafner  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
 Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Organische Reaktionen unter hohem Druck, I. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Heptalen-Derivat **7a** entsteht. Die Resultate erfordern es, einen neuen Mechanismus zu postulieren. Bei 7 kbar findet die Addition von **2a** an **1** schon bei 50 °C statt, einer Temperatur, bei der unter Normaldruck noch keine Reaktion zu beobachten ist. Nach 67 h wurden neben 11.7% **7a** und ca. 1% **9a** 39.4% des neuen Adduktes **6a** isoliert (Ausb. bezogen auf umgesetztes **1**; Umsatz: 19%).

Die Thermolyse von **6a** (0.09 M in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 60 °C, 1 bar, 30 h, Umsatz: ca. 55%) führt unter Rückspaltung zu **1** und **2a** sowie zum Heptalendiester **7a** ( $1 : 7a = 4.5$ ). Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, daß unter diesen Bedingungen noch keine Addition von **2a** an **1** stattfindet (jeweils 0.09 M in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 60 °C, 30 h). Wird **6a** unter Druck (0.09 M in Toluol, 60 °C, 7 kbar, 30 h, Umsatz: ca.



51%) thermolysiert, so verschiebt sich das Verhältnis von Rückspaltung zu Umlagerung zugunsten der Bildung des Heptalendiesters **7a** ( $1 : 7a = 1.0$ ), allerdings wird dann auch schon die Addition von **2a** an **1** beobachtet (jeweils 0.09 M in Toluol, 60 °C, 7 kbar, 30 h, Ausb.: 13% **6a**, 4% **7a**).

Bei 7 kbar und 70 °C reagiert **1** auch mit **2b**: Sehr langsam und in mäßiger Ausbeute (ca. 1% nach 66 h) entsteht das Addukt **6b**; Ausbeute und Umsatz lassen sich durch Temperaturerhöhung nicht steigern. Bei 150 °C erhält man vielmehr den 1-Azulenester **9b**, der aus **6b** durch Abspaltung von Acetylen entsteht. Die Thermolyse von **6b** bei 80 °C führt sowohl bei 7 kbar als auch 1 bar (126 h, Umsatz jeweils 70–80%) nur zu **1** und **2b**. Der 1-Heptalenester **7b** wird in keinem Fall gebildet.

Diese Ergebnisse lassen sich kaum mit dem ursprünglich postulierten Reaktionsablauf vereinbaren. Die Zwischenstufe **4a** wird auch bei 60 °C nicht beobachtet<sup>[7]</sup>. Augenscheinlich ist **6a** ein Intermediärprodukt auf dem Weg zum Heptalen-Derivat **7a**. Die Frage, ob die reversible Reaktion  $1 + 2 \rightleftharpoons 6$  über die dipolare Zwischenstufe **3** oder durch konzertierte [4+2]-Cycloaddition bzw. -Cycloreversion<sup>[8]</sup> erfolgt, bleibt offen. Der Druckeffekt ist hierfür wenig aussagekräftig. In beiden Fällen wird ein stark negatives Aktivierungsvolumen erwartet<sup>[9]</sup>. Da jedoch die Reaktion von **6a** bei 80 °C um den Faktor 22 schneller als die von **6b** ist, nehmen wir an, daß eine konzertierte Diels-Alder-Reaktion abläuft.

Das unterschiedliche thermische Verhalten von **6a** und **6b** legt für die Umlagerung  $6a \rightarrow 7a$  die Diradikal-Zwischenstufe **12a** nahe; diese wandelt sich in das Norcaradien **13a** um, das in einer Valenzisomerisierung leicht zu

7a weiterreagieren kann<sup>[10]</sup>. Die Bildung des Diradikals kann mit der Retro-Diels-Alder-Reaktion nur konkurrieren, wenn R wie in 12a ein radikalstabilisierender Substituent ist.

Eingegangen am 11. Mai,  
in veränderter Fassung am 8. Juli 1982 [Z 41]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 1499-1507*

- [1] K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem. 88* (1976) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15* (1976) 104. Eine Arbeitsvorschrift findet man in L.-F. Tietze, Th. Eicher: *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart 1981, S. 268.
  - [7] Die Aktivierungsbarriere der Umlagerung 4-7 könnte sehr gering sein. Die distrotatorische elektrocyclische Ringöffnung 4-7 ist ähnlich wie die von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien  $\rightarrow$  1,3,5,7-Cyclooctatetraen Orbital-symmetrie-erlaubt (E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, *Angew. Chem. 76* (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3* (1964) 442).
  - [8] Nach Grenzorbital-Betrachtungen ist 6b das regiochemisch bevorzugte Addukt einer konzertierten Diels-Alder-Reaktion von 1 und 2b. K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc. 95* (1973) 4092; E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung. Tabellen berechneter und experimenteller Größen*, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 143. Übersicht: J. Sauer, R. Stusmann, *Angew. Chem. 92* (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19* (1980) 779.
  - [9] Übersicht: W. J. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem. 92* (1980) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19* (1980) 841.
  - [10] Für die photochemisch induzierte Umlagerung 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien  $\rightarrow$  Heptafulven wurde ein ähnlicher Mechanismus formuliert: H. Prinzbach, H.-J. Herr, W. Regel, *Angew. Chem. 84* (1972) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11* (1972) 131.

## Mechanistische Aspekte der Carbonylierung von Nitrobenzol mit Rhodiumkatalysatoren

Von *B. Elleuch, Y. Ben Taarit, J. M. Basset\** und  
*J. Kervennal*

Nitro- oder Dinitroarene lassen sich in flüssiger Phase bei 120–190 °C in Gegenwart von Rhodiumchloriden oder -oxiden unter CO-Druck carbonylieren<sup>[1]</sup>; die gleichen Katalysatoren und auch der Rh<sup>0</sup>-Cluster Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> reduzieren Nitroarene mit CO/H<sub>2</sub>O zu den entsprechenden Aminen<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Carbonylierung von Nitrobenzol 1 in Gegenwart von Rh-Metall auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei der Phenylisocyanat 7 entsteht. In Anlehnung an die Koordinationschemie von Clustern<sup>[3]</sup> und anhand von IR-Studien postulieren wir einen Mechanismus, nach dem bei der Reaktion Rhodium in drei Oxidationsstufen und ein Nitrenrhodium-Oberflächenkomplex als Zwischenstufen auftreten.

Setzt man bei 240 °C und einem CO-Druck von 200 bar 10 g Nitrobenzol in 100 mL *o*-Dichlorbenzol in Gegenwart von 461 mg Rh<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator<sup>[4]</sup> und 1 g Pyridin um, so sind nach 405 min (1 h Initiationszeit) bei 100% Umsatz 71% Phenylisocyanat entstanden. Von den Nebenprodukten wurde nur Azobenzol (0.25%) identifiziert.

Wird sorgfältig getrocknetes Nitrobenzol **1** (1 Torr) bei Raumtemperatur auf dem Katalysator adsorbiert, so zeigt das IR-Spektrum (Fig. 1) Banden bei 1350 (s) und 1520 (s)  $\text{cm}^{-1}$ , die den asymmetrischen und symmetrischen  $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen des physisorbierten **1** zuzuordnen sind; daneben tritt ein Multiplett schwacher Intensität (1585, 1605, 1620, 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) für die  $\nu(\text{CC})$ -Schwingungen des Phenyl-

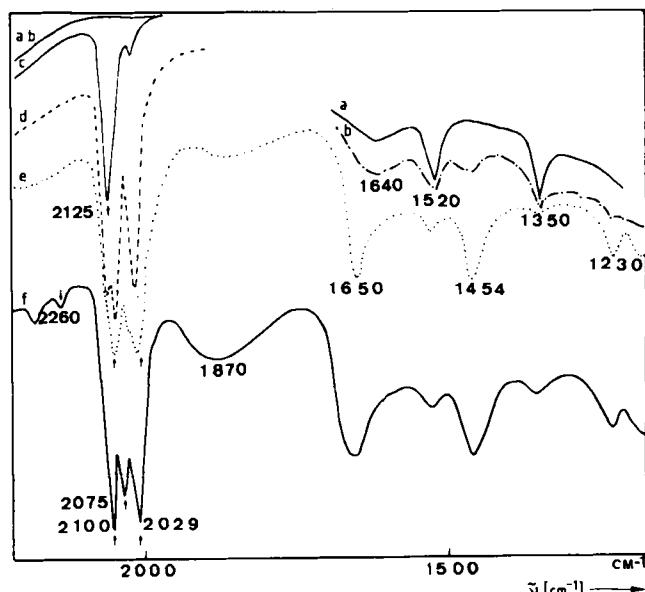
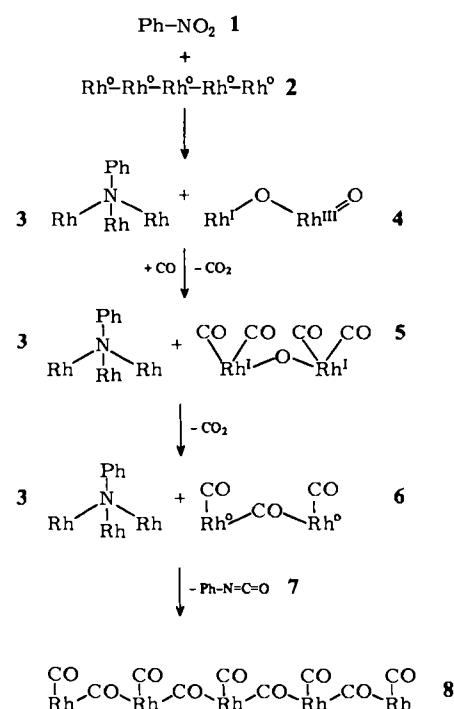


Fig. 1. IR-Spektren von Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) nach Adsorption von PhNO<sub>2</sub> 1 (1 Torr, 25 °C), b) nach Erwärmen auf 100 °C, c) nach CO-Adsorption (5 Torr) bei 25 °C, d) nach Erwärmen auf 50 °C, e) auf 100 °C und f) auf 120 °C.

rings auf. Beim Erwärmen auf 50 °C und darüber sinkt die Intensität der  $\nu(\text{NO})$ -Banden stark. Nachfolgende Adsorption von CO (20 Torr) ruft Banden bei 2125, 2100 und 2029  $\text{cm}^{-1}$  hervor, die  $(\text{CO})\text{Rh}^{\text{III}-\text{S}}$  (Bande bei 2125  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $(\text{CO})_2\text{Rh}^{\text{I}}$ -Spezies zuzuordnen sind. Das gleichzeitige Auftreten von Banden bei 1650, 1454 und 1230  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf die Bildung von  $\text{CO}_2$ /Carbonaten hin.

Bei Temperaturerhöhung auf ca. 120 °C erscheint eine schwache Bande bei 2262  $\text{cm}^{-1}$ , die charakteristisch für adsorbiertes Phenylisocyanat ist; die Intensität der Banden bei 2100 und 2029  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Spezies) nimmt zu, und bei 2059 sowie 1860  $\text{cm}^{-1}$  treten Banden auf, die von CO herröhren, das an metallisches Rhodium koordiniert ist<sup>[5]</sup>. Bei 170 °C sind die  $\nu(\text{CO})$ -Banden der  $(\text{CO})\text{Rh}^{\text{III}}$ - und



**Scheme 1**

[\*] Dr. J. M. Basset, B. Elleuch, Y. Ben Taarit

Dr. J. M. Basset, B. Enech, T. Ben Taarit  
Institut de recherches sur la catalyse  
2, avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex (Frankreich)

Dr. J. Kervennal  
Société Chimique Péchiney Ugine Kuhlmann  
Centre de recherches de Pierre Benite  
F-69310 Pierre Benite (Frankreich)