

Symmetrie der Balkengruppe $10_3 mc$, was durch Cyclokonensation von je 2×5 AgI_4 -Tetraedern zu deuten ist. Jeweils fünf AgI_4 -Tetraeder besitzen im Zentrum der zehneckigen Röhren ein gemeinsames Iodatom, das man als das zusätzliche I^{1-} ansehen kann: $\frac{1}{5}[(Ag_{13/3}I_{11/5})_5]^{1-}$. Die Intensitätsverteilung der Röntgenreflexe in den Projektionen längs der eindimensionalen Röhren läßt die Fourier-Transformierte einer zehnzähligen Struktureinheit erkennen.

Die beiden Verbindungen mit $[Ag_5I_6]^-$ entstehen aus einer Suspension von 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 $HAg_5I_6 \cdot 2L$. Röntgen-Strukturanalysen ermöglichten 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 primitiv-quadratischen Stabpackung, in deren Lücken sich die (teilweise protonierten) organischen Basen L befinden.

Die Bindungslängen $Ag-I$ 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 I^- im Zentrum der Röhre erinnert an lineare Iodketten in anderen Verbindungen^[5,6]. 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: *Homocyclic 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**

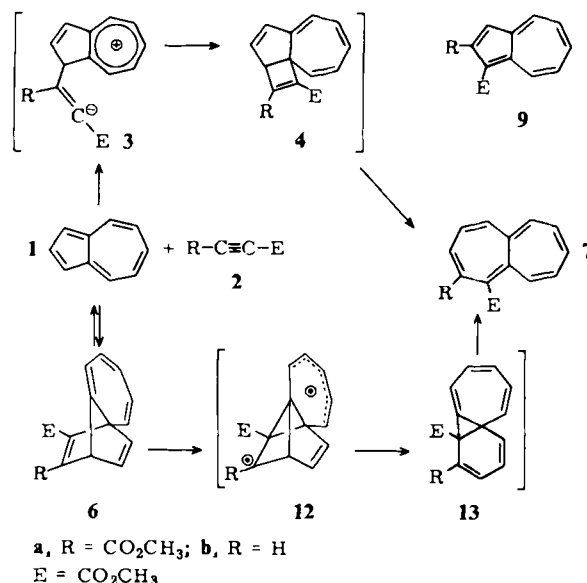
Von Frank-Gerrit Klärner*, Barbara Dogan,
Wolfgang R. Roth und Klaus Hafner

Professor William von E. Doering zum 65. Geburtstag
gewidmet

Die Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester **2a** mit Azulen **1** (siedendes Tetralin, 207,6 °C) führt zum Heptalendicarbonsäure-dimethylester **7a**^[1]. 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

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 $[D_8]$ 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 $[D_8]$ 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 Heptalendiester **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-Heptaleneester **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^[7]. 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^[8] erfolgt, bleibt offen. Der Druckeffekt ist hierfür wenig aussagekräftig. In beiden Fällen wird ein stark negatives Aktivierungsvolumen erwartet^[9]. 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** → **7a** die Diradikal-Zwischenstufe **12a** nahe; diese wandelt sich in das Norcaradien **13a** um, das in einer Valenzisomerisierung leicht zu

[*] 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.

7a weiterreagieren kann^[10]. 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 disrotatorische electrocyclische Ringöffnung 4→7 ist ähnlich wie die von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien → 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 konzentrierten 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. Sustmann, *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 → 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^[1]; die gleichen Katalysatoren und auch der Rh⁰-Cluster Rh₆(CO)₁₆ reduzieren Nitroarene mit CO/H₂O zu den entsprechenden Aminen^[2]. Wir berichten hier über die Carbonylierung von Nitrobenzol 1 in Gegenwart von Rh-Metall auf Al₂O₃, bei der Phenylisocyanat 7 entsteht. In Anlehnung an die Koordinationschemie von Clustern^[3] und anhand von IR-Studien postulieren wir einen Mechanismus, nach dem bei der Reaktion Rhodium in drei Oxidationsstufen und ein Nitrhenrhodium-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 Rh⁰/Al₂O₃-Katalysator^[4] 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) cm⁻¹, die den asymmetrischen und symmetrischen ν(NO)-Schwingungen des physisorbierten 1 zuzuordnen sind; daneben tritt ein Multiplett schwacher Intensität (1585, 1605, 1620, 1640 cm⁻¹) für die ν(CC)-Schwingungen des Phenyl-

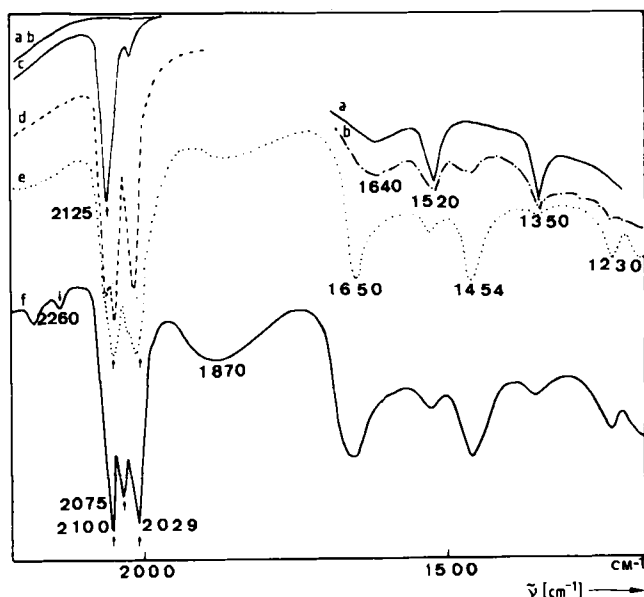
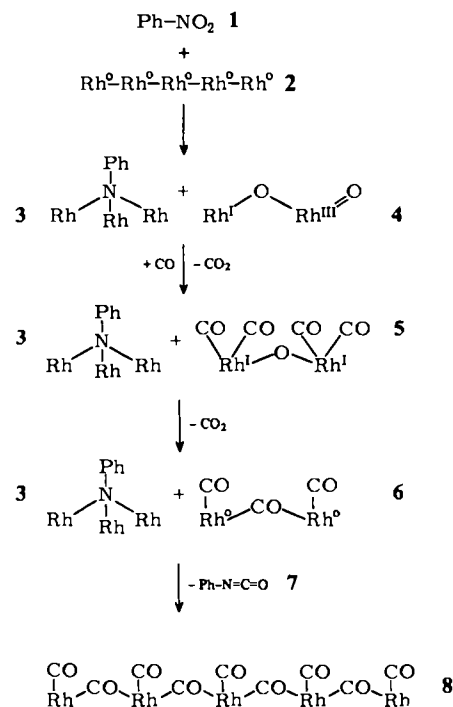


Fig. 1. IR-Spektren von Rh/Al₂O₃ a) nach Adsorption von PhNO₂ 1 (1 Torr, 25 °C), b) nach Erwärmen auf 100 °C, c) nach CO-Adsorption (5 Torr) bei 25 °C, d) nach Erwärmen auf 50 °C, e) auf 100 °C und f) auf 120 °C.

rings auf. Beim Erwärmen auf 50 °C und darüber sinkt die Intensität der ν(NO)-Banden stark. Nachfolgende Adsorption von CO (20 Torr) ruft Banden bei 2125, 2100 und 2029 cm⁻¹ hervor, die (CO)Rh^{III}-[5] (Bande bei 2125 cm⁻¹) und (CO)₂Rh^I-Spezies zuzuordnen sind. Das gleichzeitige Auftreten von Banden bei 1650, 1454 und 1230 cm⁻¹ deutet auf die Bildung von CO₂/Carbonaten hin.

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



Schema 1.

[*] Dr. J. M. Basset, B. Elleuch, Y. Ben Taarit
Institut de recherches sur la catalyse
2, avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cédex (Frankreich)
Dr. J. Kervennal
Société Chimique Péchiney Ugine Kuhlmann
Centre de recherches de Pierre Benite
F-69310 Pierre Bénite (Frankreich)