

Wasser hydrolysiert **10** zu 3-Arylamino-2-arylcarbonyl-indolen **12a–c**, die auf diesem Weg im Eintopfverfahren leicht zugänglich werden.

Arbeitsvorschriften

7a: Zu 400 mg (0.87 mmol) $[(CO)_2W=C(OEt)C_6H_5]$ und 250 mg (2.36 mmol) Benzaldehyd in 4 mL wasserfreiem Ether tropft man unter lebhaftem Röhren und unter Schutzgas 95 mg (0.87 mmol) Cyclohexylisocyanid in 1 mL Ether. Nach 20 h bei 25°C wird eingedampft, in wenig Toluol aufgenommen und an Silicagel chromatographiert (Säule 10×2 cm, Petrolether/Ether 4:1). Die gelbe Hauptfraktion enthält **7a**. Die Auf trennung in Diastereomere gelingt mit einer Säule 40×2 cm in Petrolether/Dichlormethan 5:1 (1. Fraktion 137 mg (23%), $F_p = 164^\circ C$; 2. Fraktion 270 mg (47%), $F_p = 150^\circ C$).

7d: 500 mg (1.09 mmol) $[(CO)_2W=C(OEt)C_6H_5]$ und 650 mg (5 mmol) Phenylisocyanat werden in 10 mL wasserfreiem Ether wie oben mit 120 mg (0.13 mL, 1.09 mmol) Cyclohexylisocyanid umgesetzt und aufgearbeitet. **7d** befindet sich in der orangen Fraktion. Ausb. 520 mg (69%), $F_p = 168^\circ C$.

12a: In einem luftdicht verschraubbaren 5 mL-Glasgefäß werden 326 mg (1 mmol) $[(CO)_2Cr=C(OEt)C_6H_5]$ in 1 mL Tetrahydrofuran (THF) (ca. 5% Wasser) gelöst und unter lebhaftem Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 309 mg (3 mmol) Phenylisocyanat in 3 mL THF versetzt (ca. 30 min). Nach 4 h bei 70°C wird eingedampft, in wenig Benzol aufgenommen und chromatographiert (Silicagel, Säule 2×20 cm, Elution mit Petrolether/Ether 7:3 unter kontinuierlicher Erhöhung des Etheranteils). **12a** befindet sich in der gelben Hauptfraktion. Ausb. 224 mg (72%), $F_p = 143^\circ C$ (aus Dichlormethan/Petrolether bei $-15^\circ C$) [7]. Der farblose Vorlauf enthält ca. 250 mg $[(C_6H_5NC)Cr(CO)_3]$.

Eingegangen am 10. Juni,
in veränderter Fassung am 1. August 1985 [Z 1342/1343]

- [1] R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954; C. G. Kreiter, R. Aumann, *ibid.* **111** (1978) 1223.
- [3] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 952; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Angew. Chem.* **96** (1984) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 223.
- [4] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] E. Kuckert, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1984.
- [6] Beide Additionsschritte verlaufen angenähert gleich schnell, so daß zur vollständigen Umsetzung von **3b** zwei Äquivalente Arylisocyanid erforderlich sind. Eine Entscheidung, ob die Isocyanid-Ketenimin-Verknüpfung metallinduziert oder nach vorheriger Ligandenverdrängung erfolgt, läßt sich daher durch Änderung der stöchiometrischen Verhältnisse nicht treffen.
- [7] **12a:** 1H -NMR: $\delta = 8.80$ (br, 1 H, mit D_2O austauschbar, N—H, Indol), 7.95 (br, 1 H, mit D_2O austauschbar, N—H, NH—Ph), 7.83 („d“, 2 H, o-H von CO—Ph), 7.50 (m, 3 H, m- und p-H, CO—Ph), 7.42 (d, 1 H, H^4 , Indol), 7.32 (m, 2 H, $H^{6\prime}$, Indol), 7.28 („t“, 2 H, m-H, HN—Ph), 7.16 („d“, 2 H, o-H, HN—Ph), 7.03 (1 H, p-H, HN—Ph), 6.93 („t“, 1 H, H^3 , Indol). ^{13}C -NMR: $\delta = 186.16$ (s, CO—Ph), 142.25 (s, $C^{2\prime}$, Indol), 138.93 (s, i-C, HN—Ph), 137.66 (s, i-C, CO—Ph), 134.09 (s, C^3 , Indol), 131.39 (d, C^6 , Indol), 128.94 und 128.12 (je d, je 2 C, o- und m-C, CO—Ph), 128.64 (d, 2 C, m-C, HN—Ph), 127.52 (d, p-C, CO—Ph), 123.60 (d, C^4 , Indol), 122.14 (d, C^5 , Indol), 120.78 (s, C^2 , Indol), 119.77 (d, 2 C, o-C, HN—Ph), 119.39 (s, $C^{3\prime}$, Indol), 119.00 (d, p-C, HN—Ph), 112.33 (d, C^7 , Indol). — IR (KBr): $\nu(N—H) = 3400$ (scharf) und 3320 (br), 1590 (s, 2 sh), 1570 (s), 1530 (s), 1490 cm^{-1} (s). — FD-MS: m/z 312. — Molmasse (Beckmann) 304. — UV (Acetonitril): $\lambda_{max} (\lg \epsilon) = 258$ nm (4.37), 326 (4.20), 426 (3.99).

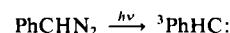
Reaktion von Phenylcarben mit Sauerstoff **

Von Wolfram Sander*

Seit 1958, als Horner und Kirmse et al.^[1] die Reaktion von Diphenylcarben mit Sauerstoff beschrieben, ist der Mechanismus der Oxidation freier Carbene umstritten. Häufig wird ein Carboyloxid als Primärprodukt postuliert^[1,2]. Das Carboyloxid reagiert mit O_2 zu Ozon und der Carboylyverbindung^[2,9]; mit unumgesetztem Carben bildet es zwei Moleküle der Carboylyverbindung^[1]; es

kann sich aber auch zu einer Carboxyverbindung umlagern^[5,6,9]. In einigen Fällen wurde bei der Carbenoxidation eine Chemilumineszenz beobachtet^[2-5]. Ein direkter Nachweis des Carboyloxids gelang bei Cyclopentadienyliden durch Matrix-Isolierung in Argon^[6] und bei Diphenylcarben durch zeitaufgelöste Spektroskopie^[7].

Wir untersuchten die Oxidation von Phenylcarben **2** in einer mit O_2 dotierten Argon-Matrix. Der O_2 -Gehalt der Matrix wurde zwischen 0.5 und 15% variiert; das Carben **2** erzeugten wir durch Photolyse von matrixisoliertem Phenyliazomethan **1**^[8].



Nach der Bestrahlung ($\lambda > 475$ nm, 8 K) von **1** wurden, neben geringen Anteilen unumgesetzten Ausgangsmaterials, Phenylcarben **2** (IR: $\nu = 747, 668 \text{ cm}^{-1}$), Benzaldehyd **3** ($1717, 830 \text{ cm}^{-1}$) und Benzoësäure **4** ($1757, 712 \text{ cm}^{-1}$) gefunden. Das Mengenverhältnis dieser Produkte hängt vom O_2 -Gehalt und der thermischen Behandlung der Matrix ab. Bei einem O_2 -Gehalt von 0.5% war **2** das Hauptprodukt; es bildeten sich nur Spuren **3** und **4**. Bei diesem O_2 -Gehalt ist die Wahrscheinlichkeit gering, daß ein Sauerstoffmolekül neben dem durch die Photolyse gebildeten Carben liegt. Die Diffusionsgeschwindigkeit von O_2 in festem Argon bei 8 K ist für einen merklichen Umsatz zu klein. Bei 4% O_2 war die Umsetzung fast vollständig, im IR-Spektrum fehlte die charakteristische Bande von **2** bei 668 cm^{-1} ^[8]. Bei 1% O_2 lagen freies Carben und Oxidationsprodukte in ähnlichen Anteilen vor und konnten IR-spektroskopisch leicht nebeneinander nachgewiesen werden.

Das Mengenverhältnis von **3** und **4** hängt von der thermischen Behandlung der Matrix ab. Bei kurzer Bestrahlungsdauer (1 h) und tiefstmöglicher Temperatur (8 K) war **3** das einzige nachweisbare Oxidationsprodukt. Bei längeren Bestrahlungszeiten (15 h), die zur vollständigen Umsetzung von **1** notwendig waren, wurde auch etwas **4** gebildet (Abb. 1). Durch kurzzeitiges Erwärmen der Matrix nach der Bestrahlung auf 27 K stieg der Anteil an **4** sprunghaft an, und der Anteil an **2** und **3** nahm ab.

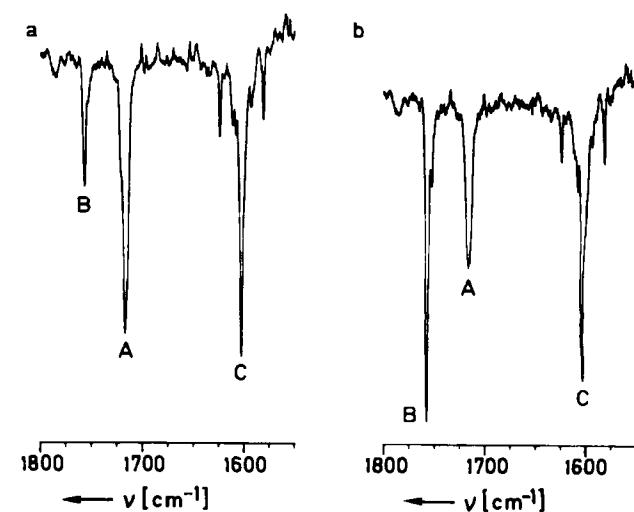


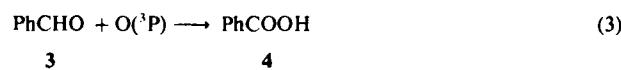
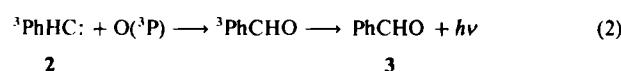
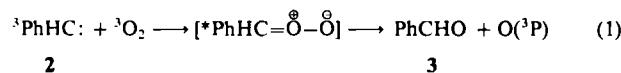
Abb. 1. Thermische Reaktion von Benzaldehyd **3** und $O(^{18})$ zu Benzoësäure **4**. IR-Spektren im Bereich der Carboylyschwingungen von **3** (A, 1717 cm^{-1}) und **4** (B, 1757 cm^{-1}). Zum Intensitätsvergleich dient eine Bande von unumgesetztem Phenyliazomethan **1** (C, 1603 cm^{-1}). a) 5 h Bestrahlung ($\lambda > 475 \text{ nm}$, 8 K) von **1** in Ar mit 1% O_2 ; b) wie a), jedoch anschließend 15 min auf 27 K erwärmt.

[*] Dr. W. Sander

Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. R. Gleiter danke ich für Unterstützung.

Die Umsatzkurve der Reaktion 3→4 zeigt eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei 27 K. Nach mehrminütigem Tempern bei dieser Temperatur fand keine weitere Reaktion mehr statt. Unumgesetztes Carben 2 wurde erst bei $T > 35$ K merklich von dem im Überschuß vorhandenen O₂ oxidiert.



Atomarer Sauerstoff ist das einzige in Frage kommende Oxidationsmittel, das bei 27 K eine genügend hohe Diffusionsgeschwindigkeit hat^[10]. Die Sauerstoffatome werden durch Phenylcarben 2 oder Benzaldehyd 3 abgefangen [Reaktion (2) und (3)]. Bei einem O₂-Gehalt von 15% wurde 3 ebenfalls als Hauptprodukt erhalten, zusätzlich entstanden aber größere Anteile Ozon. Erwärmen der Matrix auf 27 K nach der Bestrahlung brachte nun keine Veränderung des IR-Spektrums; O₂ in großem Überschuß kann demnach erfolgreich mit 2 und 3 um die Sauerstoffatome konkurrieren^[11] [Reaktion (4)]. In einer N₂-Matrix mit 1% O₂ erhielten wir kein N₂O, das sich aus O(¹S) und N₂, nicht aber aus O(³P) und N₂ bildet^[12]. Daraus folgt, daß die Sauerstoffatome im elektronischen Grundzustand O(³P) entstehen.

Die Reaktion von 2 mit O(3P) ließ sich durch Untersuchung der Chemilumineszenz während des Aufwärmens der Matrix direkt verfolgen. Die Gesamtemission der Matrix in Abhängigkeit von der Temperatur (Leuchtkurve) wurde mit einem Photomultiplier aufgenommen (Abb. 2). Spektren an mehreren Punkten der Kurve wurden mit einem optischen Vielkanalanalysator erhalten. Es wurde, unabhängig vom Sauerstoffgehalt und der Temperatur, in allen Fällen das Phosphoresenzspektrum von Benzaldehyd^[13] mit Maxima bei 401, 430, 462 und 500 nm gefunden.

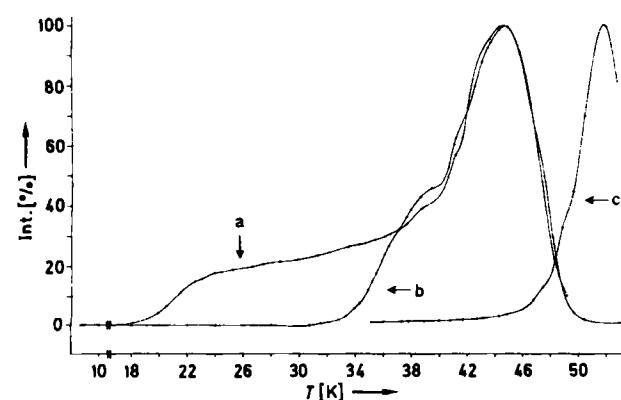


Abb. 2. Chemilumineszenzintensität als Funktion der Temperatur (Leuchtkurve), normiert auf die höchste Intensität (100%). Aufwärmgeschwindigkeit ca. 1 K/min. a) Aufwärmexperiment direkt nach der Bestrahlung; b) Aufwärmexperiment nach 15 min Temperiern bei 27 K und anschließender Kühlung auf 8 K; c) Blindexperiment wie a), jedoch ohne O₂ in der Matrix. Die Chemilumineszenz beim Abdampfen der Matrix (51 K) wird durch Reaktion von Phenylcarben 2 mit einer Luftsicht (aus kleinen Lecks) auf der Matrix hervorgerufen.

Die Leuchtkurve bei einem O₂-Gehalt der Matrix von 1% zeigt einen ersten Anstieg bei 20 K mit einem sich anschließenden Plateau und einem Maximum bei 44 K (Abb. 2a). Wird die Matrix vor der Aufnahme der Leuchtkurve mehrere Minuten auf 27 K erwärmt, so fehlt der erste Anstieg, das Maximum bleibt unverändert (Abb. 2b). Die Emission im Bereich zwischen 20 und 32 K entstammt der auch IR-spektroskopisch beobachteten Reaktion von freiem O(³P) mit Phenylcarben 2 [Reaktion (2)]. Bei höheren Temperaturen beginnt die Diffusion von O₂ und damit die Bildung von neuem O(³P) [Reaktion (1)]. Diese Reaktion ist nicht exotherm genug, um 3 in einem Triplettzustand zu erzeugen^[14]. Die Excessenergie der Reaktion wird teilweise auf O(³P) übertragen, das damit genügend Translationsenergie erhält, um den Matrixkäfig zu durchbrechen.

Ein Carbonyloxid als Zwischenverbindung konnte weder direkt nach der Bestrahlung von **1** noch nach dem Tempern der Matrix nachgewiesen werden. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten von Cyclopentadienyliden^[6] und Diphenylcarben^[15] bei der Oxidation mit O₂ unter vergleichbaren Bedingungen; in diesen Fällen ließen sich die entsprechenden Carbonyloxide UV- oder IR-spektroskopisch nachweisen. Diese Abhängigkeit der Stabilität der primär gebildeten Carbonyloxide von den Substituenten könnte auf unterschiedlichen Mechanismen der Desaktivierung von Excessenergie beruhen, die entweder zur Spaltung der O—O-Bindung oder hauptsächlich zur Schwingungsanregung der Substituenten führt.

Eingegangen am 18. Juli,
veränderte Fassung am 29. August 1985 [Z 1394]

- [1] W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **614** (1958) 19.
 - [2] N. J. Turro, J. A. Butcher, Jr., G. J. Hefferson, *Photochem. Photobiol.* **34** (1981) 517.
 - [3] a) A. M. Trozzolo, R. W. Murray, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4990; b) A. M. Trozzolo, W. A. Gibbons, *ibid.* **89** (1967) 239.
 - [4] E. Wasserman, L. Barash, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4974.
 - [5] Y.-P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4851.
 - [6] a) G. A. Bell, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1213; b) O. L. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1842; c) I. R. Dunkin, G. A. Bell, *Tetrahedron* **41** (1985) 339.
 - [7] H. L. Casal, S. E. Sugamori, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7623.
 - [8] P. R. West, O. L. Chapman, J.-P. Le Roux, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1779.
 - [9] T. C. Hess, *PhD Thesis*, University of California, Los Angeles 1978.
 - [10] J. Fournier, J. Deson, C. Vermeil, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5726.
 - [11] W. B. De More, O. F. Raper, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1780.
 - [12] N. Walker, D. E. Tevault, R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 564.
 - [13] J. Olmsied, M. A. El-Sayed, *J. Mol. Spectrosc.* **40** (1971) 71.
 - [14] Thermodynamische Abschätzungen analog zu: P. P. Gaspar, J.-P. Hsu, S. Chari, M. Jones, Jr., *Tetrahedron* **41** (1985) 1479.
 - [15] W. Sander, noch unveröffentlicht.

(I₂GaS-*i*-C₃H₇)₂, das erste „butterfly“-Molekül mit vierfach koordiniertem Gallium**

Von Gerhard Georg Hoffmann* und Christian Burschka
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Vierringe, die zwei vierfach koordinierte Elemente der Borgruppe enthalten, sind in der Mehrzahl planar. Ledig-

[*] Dr. G. G. Hoffmann, Dr. C. Burschka
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die Ermöglichung dieser Untersuchungen.