

- H₅); δ (C₆D₆) = 5.50 (C₅H₅), 3.30 (CH₂); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 111.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 174 Hz; C₅H₅), 63.4 (t, $^1J_{\text{CH}}$ = 140 Hz; CH₂), 105.1 (s; C1), 208.9 (s; C2), 128.9 (d; C6), 132.6 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 157 Hz; C3), 125.5, 125.2 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 158 Hz; C4, C5).
- [6] a) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Organometallics* 4 (1985) 1310; b) weitere Beispiele dieses Verbindungstyps: G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1177; H. Schmidbaur, R. Pichl, *ibid.* 352; R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2466; K. I. Gell, J. Schwartz, *ibid.* 19 (1980) 3207; c) J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. F. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1289.
- [7] Aus 3.6 g (10.9 mmol) Cp₂TiPh₂ und 3.3 g (12 mmol) H₂C=PPh₃ in 250 mL Heptan werden nach 7 h bei 70°C und anschließender Kristallisation 3.6 g (95%) reines **17a** erhalten. Die Lösung enthält zu 80–90% reines **13a** zusammen mit PPh₃ (1 : 1). **17a**: F_p = 163°C; korrekte Elementaranalyse; MS (70 eV): m/z 530 (M^{+}), 453 (M^{+} – Ph), 275 (CH₂Ph₃⁺); IR (KBr): ν = 3040, 1430, 1100, 800 (C₅H₅), 920 (C–P) cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆; Numerierung siehe Schema 2): δ = 5.71 (s, 10 H; C₅H₅), 8.78 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5 Hz, 1 H; CH=P), 6.85–7.20 und 7.40–7.85 (m, 20 H; 4C₆H₅); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 108.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 173 Hz; C₅H₅), 165.2 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 122 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 20 Hz; CH=P), 187.7 (s; C1), 144.0 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 156 Hz; C2), 125.5 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 153 Hz; C3), 121.5 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 157 Hz; C4). Signale der PPh₃-Gruppe: δ = 133.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 80.5 Hz; i-C), 133.7 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 163 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.2 Hz; o-C), 128.8 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 163 Hz, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.1 Hz; m-C), 131.4 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 160 Hz, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz; p-C).
- [8] Ausgehend von Bis(*p*-tolyl)titanocen erhält man die Aryltitanocen-Ylide **17a** (Methyl an C3) und **17a'** (Methyl an C4) im Verhältnis 60 : 40 sowie ein 55 : 45-Gemisch der substituierten Titanacyclobutabenzole **13a** (Methyl an C5) und **13a'** (Methyl an C4). In diesem Fall ist die H-Übertragung gegenüber dem CH₂-Transfer im Verhältnis 3 : 1 begünstigt.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **17a**: a = 10.872(1), b = 17.928(3), c = 28.643(4) Å; V = 5583.1 Å³; ρ_{ber} = 1.26 g · cm⁻³, μ = 3.79 cm⁻¹, Z = 8; Raumgruppe *Pbca*, 2151 von 6290 unabhängigen Reflexen beobachtet, 458 Parameter verfeinert, R = 0.049, R_w = 0.042. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Ti–C1 2.254(5), Ti–C7 2.033(6), P–C7 1.709(6); C1–Ti–C7 95.5(2), Ti–C7–P 138.5(3); C6–C1–Ti–C7 31.5, C1–Ti–C7–P 99.5. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51937, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Zu den besonderen stereoelektronischen Eigenschaften der gewinkelten Metalloceneinheit siehe J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729; G. Erker, F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 605.
- [11] Praktisch identisch mit *d*(Ti–C) in Dicarbonyltitanocen (2.030(11) Å): J. L. Atwood, K. E. Stone, H. G. Alt, D. C. Hrncir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 367; Ti–C-Bindungsängen: W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *ibid.* 204 (1981) 67; I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chiccola, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3787; J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. De Boer, J. Takats, *ibid.* 93 (1971) 3592; G. P. Pez, *ibid.* 98 (1976) 8072.
- [12] Dargestellt aus *o*-Brombenzylalkohol nach D. Landini, F. Monetari, F. Rolla, *Synthesis* 1974, 37.

Nickelacyclobutabenzol-Verbindungen durch oxidative Addition von Cyclopropabenzol an Nickel(0)-Verbindungen**

Von Richard Neidlein*, Anna Rufińska, Harald Schwager und Günther Wilke*

Professor Hans-Herloff Inhoffen
zum 80. Geburtstag gewidmet

Metallacyclobutane, die bislang nur von wenigen Übergangsmetallen bekannt sind^[1], haben sich aufgrund ihrer Bedeutung als Zwischenstufen der Olefin-Metathese zu einer wichtigen Klasse metallorganischer Verbindungen entwickelt^[2]. Metallacyclobutene dagegen sind bisher noch nicht isoliert worden, wohl aber Metallacyclobutabenzol-

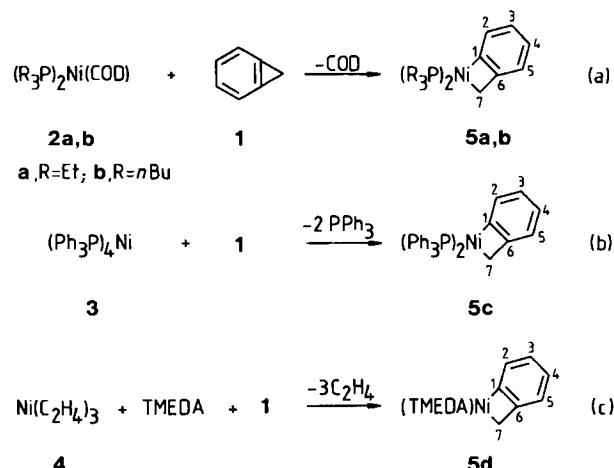
[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. A. Rufińska, Dipl.-Chem. H. Schwager
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Prof. Dr. R. Neidlein
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Verbindungen einiger Übergangsmetalle^[3], nicht jedoch von Nickel. Höhergliedrige, mehrfach ungesättigte Metallacyclen lassen sich beispielsweise durch oxidative Addition von Biphenylen an Nickel(0)-Verbindungen erhalten, wobei eine durch Ringspannung aktivierte CC- σ -Bindung gespalten wird^[4]. Wie wir kürzlich zeigten, entsteht durch oxidative Addition von Cyclopropabenzol **1** an [(Me₃P)₂Ni(cod)] (COD = *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien) unter gleichzeitiger C-C-Verknüpfung ein bis-methanoüberbrücktes Nickel[12]annulen^[5]. Bei diesen Untersuchungen stießen wir auf einen neuartigen und variationsreichen Zugang zur Verbindungsklasse der Metallacyclobutabenzole.

Setzt man **1**^[6] mit den Nickel(0)-Komplexen **2^{a,b}** und **3**^[9] [Gl. (a) bzw. (b)] oder mit einem 1 : 1-Gemisch von Trisethennickel(0) **4**^[10] und Tetramethylethylenediamin (TMEDA)^[11] um [Gl. (c)], so bilden sich nicht die entsprechenden Nickelannulene^[5]. Vielmehr entstehen durch Insertion eines Ni-Atoms in eine CC- σ -Bindung des Dreirings von **1** in hohen Ausbeuten die in kristalliner Form isolierbaren Nickel(II)-Verbindungen **5**, d.h. Nickelacyclobutabenzol-Derivate. Die freigesetzten Liganden lassen sich durch Umkristallisieren oder im Hochvakuum entfernen. Die Komplexe mit den Liganden (nBu)₃P und Ph₃P (**5b** bzw. **5c**) sind bei Raumtemperatur stabil, während sich die mit den Liganden Et₃P und TMEDA (**5a** bzw. **5d**) langsam unter Schwarzfärbung zersetzen^[12].



Die Kernresonanzspektren sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar^[13] (Tabelle 1 und 2). Für jede der Verbindungen **5a–c** gilt: Im ³¹P-NMR-Spektrum wird das Aufspaltungsmuster eines AX-Spinsystems beobachtet; im ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum ist das Signal des Ni-gebundenen C-Atoms der Methylengruppe (C-7) ein Doppeldublett bei hohem Feld; aus den unterschiedlich großen Kopplungskonstanten ²J(P,C-1) und ²J(P',C-1) (sowie ²J(P,C-7) und ²J(P',C-7)) (Tabelle 2) kann auf eine quadratisch-planare Anordnung am Ni-Atom geschlossen werden; das C-6-Atom des aromatischen Rings liefert ein Signal bei auffallend tiefem Feld (δ = 158–160); im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man die nichtäquivalenten, aromatischen Protonen (H-2 bis H-5) als ABCD-Spinsystem; die Protonen der CH₂-Gruppe erscheinen als verbreitertes Signal um δ = 0. In **5d** nimmt bei T = -120°C der Chelatligand eine Vorzugskonformation ein. Dadurch wird das Ni-Atom zu einem Chiralitätszentrum, und die Protonen an C-7 sind diastereotop (δ = -0.24 bzw. -0.34, ²J = 9 Hz). Die NMR-Spektren von **5d** unterscheiden sich von denen von **5a–c** durch eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der direkt Ni-gebundenen Atome C-1 und C-7 sowie der Protonen H-7. Dies führt auf die stärkere Abschirmung dieser Kerne als Folge erhöhter Elektronendichte

am Ni-Atom zurück: der Ligand TMEDA wirkt nur als Elektronendonator, ohne eine Rückbindung aufzubauen zu können.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten des Nickelacyclobutabenzolteils der Verbindungen **5** (400 MHz [a], $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C [b], δ -Werte bezogen auf TMS).

	H-2 1H	H-3 1H	H-4 1H	H-5 1H	H-7 2H
5a	7.17(m)	6.58(m)	6.70(m)	6.24(m)	0.41(d)
5b	7.18(m)	6.59(m)	6.70(m)	6.23(m)	0.38(br.d)
5c	6.17(m)	6.57(m)	6.16(m)	5.99(m)	0.55(dd)
5d	7.03(vdt)	6.34(vdt)	6.53(vdt)	6.00(vdt)	-0.26(br.s)

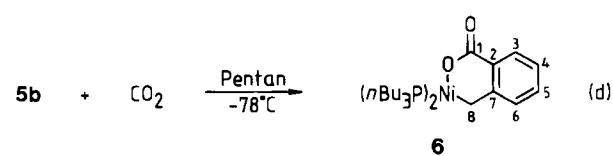
[a] **5a** bei 200 MHz. [b] **5c** bei -10°C .

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten des Nickelacyclobutabenzolteils der Verbindungen **5** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C [a]).

	5a	5b	5c	5d
δ -Werte bezogen auf TMS, $J(\text{C},\text{H})$ -Multiplizitäten in Klammern				
C-1	134.7 (s)	134.2 (s)	134.5 (s) [b]	128.6 (s)
C-2	122.4 (d)	122.5 (d)	122.8 (d)	121.7 (d)
C-3	124.3 (d)	124.2 (d)	124.3 (d)	122.3 (d)
C-4	125.4 (d)	125.6 (d)	123.8 (d)	123.4 (d)
C-5	129.4 (d)	129.5 (d)	- [c]	128.1 (d)
C-6	160.5 (s)	160.7 (s)	158.0 (s)	159.1 (s)
C-7	-6.3 (t)	-7.1 (t)	0.5 (t)	-17.8 (t)
$ J(\text{P},\text{C}) $ in Hz				
$^2J(\text{P},\text{C}-1)$	25.0	24.9	- [b]	
$^2J(\text{P}',\text{C}-1)$	78.2	78.8	- [b]	
$^2J(\text{P},\text{C}-7)$	23.0	23.4	18.3	
$^2J(\text{P}',\text{C}-7)$	55.4	56.0	50.9	

[a] **5c** bei -40°C , **5d** bei -60°C . [b] Signal nicht eindeutig identifiziert. [c] Signal überlagert.

Hinweise auf die Struktur von **5a-d** liefern auch chemische Umsetzungen: Die Protolyse von **5b** mit etherischer HCl führt nahezu quantitativ zu Toluol. Wie zu erwarten, reagieren **5a-d** wegen der Ringspannung leicht mit Reagentien, die zu einer Ringerweiterung führen können: Aus **5b** entsteht bereits bei -78°C mit Kohlendioxid in hoher



Ausbeute das sechsgliedrige, cyclische Carboxylat **6** [Gl. (d)], das eindeutig charakterisiert werden konnte^[14]. Die Protolyse von **6** mit etherischer HCl liefert in nahezu quantitativer Ausbeute *o*-Methylbenzoësäure.

Eingegangen am 6. März 1986 [Z 1694]

- [1] a) P. W. Hall, R. J. Puddephatt, C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) 407, zit. Lit.; b) M. Ephritikhine, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 926, zit. Lit.; c) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **4** (1985) 2059, zit. Lit.
- [2] R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1.
- [3] T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2448; L. Dahlgrenburg, V. Sinnwell, D. Thoenes, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3367; V. F. Travnen, M. Yu. Eismont, V. V. Redchenko, B. I. Stepanov, *Zh. Obshch.*

Khim. **50** (1980) 2007; *Chem. Abstr.* **94** (1981) 29681z; T. Behling, G. S. Girolami, G. Wilkinson, R. G. Somerville, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 877; J. A. Statler, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1984**, 1731; H. J. R. de Boer, O. S. Akerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 7.

- [4] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, K. I. Han, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* **4** (1985) 224.
- [5] R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 367.
- [6] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* **55** (1976) 12.
- [7] **5a**: Zu 1.67 g (4.14 mmol) in 60 mL Pentan gelöstem **2a** (Ar) werden bei -20°C 0.5 mL (4.85 mmol) **1** unter gutem Rühren gegeben. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Nach Einengen auf 20 mL wird von wenig amorphem Niederschlag abfiltriert, das Filtrat langsam auf -78°C gekühlt und 1 Woche bei dieser Temperatur belassen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgetrennt, einmal mit kaltem Pentan gewaschen und dann bei maximal -20°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.21 g (3.14 mmol, 76%) grünbraune Kristalle.
- [8] **5b**: Synthese analog **5a**. Grüne Kristalle, Ausbeute 68%.
- [9] **5c**: Zu 1.92 g (1.74 mmol) in 50 mL Toluol gelöstem **3** (Ar) werden bei -20°C 0.5 mL (4.85 mmol) **1** getropft. Anschließend wird ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach 1 d bei -20°C werden die gelben Kristalle auf einer D_4 -Fritte gesammelt und mit Et_2O gewaschen, danach bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 936 mg (1.39 mmol, 80%) gelbe Mikrokristalle.
- [10] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 525.
- [11] Zu einer frisch aus 980 mg (4.15 mmol) CDT-Ni (CDT = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien) [15] hergestellten Lösung von **4** in 20 mL Et_2O werden bei -78°C 0.62 mL (4.15 mmol) TMEDA gegeben. In die klare Lösung tropft man bei -78°C 0.75 mL (5.03 mmol) **1** und erwärmt die Reaktionsmischung für 3 h auf -20°C . Unter Ethylenentwicklung tritt Trübung auf. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird für 1 d auf -78°C gekühlt, anschließend wird der Niederschlag kalt abgesaugt und nach zweimaligem Waschen mit kaltem Et_2O bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 770 mg (2.91 mmol, 70%) grünbraune Mikrokristalle.
- [12] Die Werte der Elementaranalysen sind mit den Summenformeln in Einklang.
- [13] NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.
- [14] **6**: 770 mg (1.39 mmol) **5b** werden in 50 mL Pentan vorgelegt (Ar) und bei -78°C mit 200 mL (8.9 mmol) CO_2 umgesetzt. Während der CO_2 -Zugabe fällt ein gelber, kristalliner Stoff aus. Zur vollständigen Kristallisation wird 1 d bei -78°C belassen. Anschließend werden die Kristalle über eine gekühlte Fritte abgesaugt, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 670 mg (1.12 mmol, 81%) gelbe Kristalle; korrekte Elementaranalyse. ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C , auszugsweise): δ = 7.49 (d, 1H; H-3), 7.0 (m, 3H; H-4, H-5, H-6), 2.29 (br, 2H; H-8); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -50°C , auszugsweise): δ = 169.8 (s, C-1), 138.2 (s, C-2), 129.4 (d, C-3), 123.1 (d, C-4), 129.9 (d, C-5), 125.9 (d, C-6), 145.0 (s, C-7), 27.4 (t, C-8, $^2J(\text{P},\text{C})$ = 28.0 Hz, $^2J(\text{P}',\text{C})$ = 53.9 Hz); ^{31}P -NMR (32 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): δ = 9.3, 18.4 ($^2J(\text{P}',\text{P})$ = 13.4 Hz); IR (KBr): ν = 1631 (s, $\text{C}=\text{O}$) cm $^{-1}$.
- [15] B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

Umlagerung von **4H-1,2,4-Triazoliumsalzen zu 4-Acyl-5-aminoimidazolen**

Von Costin N. Rentzea*

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Die für 1,3-dipolare Cycloadditionen benötigten, stabilen *N*-Ylide^[1] von *as*-Triazolen^[1,2] oder *s*-Triazolen^[3] werden gewöhnlich aus Phenacyltriazoliumsalzen mit Ammoniak oder Aminen in Wasser bzw. C_6H_6 , CH_2Cl_2 oder CHCl_3 bei Raumtemperatur hergestellt^[1-3]. Der Versuch, aus dem *as*-Triazoliumsalz **1a**^[4] das Triazolium-Ylid **4a** mit NaH in Dimethylformamid (DMF) zu erzeugen, führte

[*] Dr. C. N. Rentzea
BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium
D-6700 Ludwigshafen