

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. Gluud 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 -Koordinationsseinheit 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).

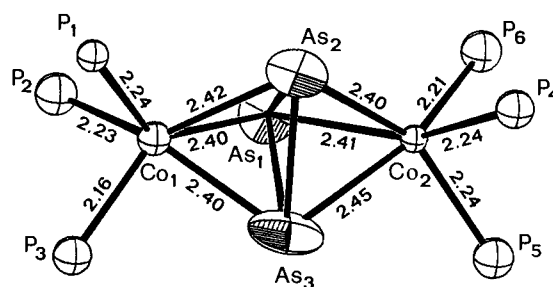


Abb. 1. Inneres Gerüst von $[(triphos)Co(\mu-As_3)Co(triphos)]^{2+}$. Bindungswinkel: $P-Co-P=90-93^\circ$, $As-Co-As=60-61^\circ$.

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 Koordinationsseinheiten 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 eingengt. 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).

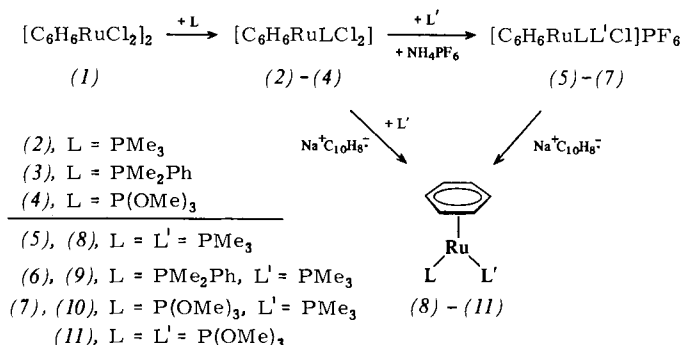
- [2] H. Erdmann, M. von Unruh, Z. Anorg. Allg. Chem. 32, 439 (1902).
 [3] Automatisches Diffraktometer Philips-PW 1100. Kristalldaten: $a = 17.58(1)$, $b = 15.83(1)$, $c = 13.75(1)$ Å, $\alpha = 111.3(1)$, $\beta = 91.2(1)$, $\gamma = 115.3(1)^\circ$; triklin, Raumgruppe P1, $Z = 1$. Bestimmung der Struktur mit 2230 Strukturaktoren [$I \geq 3\sigma(I)$] und Verfeinerung bis $R = 0.139$ [As anisotrop, Ph als starre Gruppen (Gesamt-U)].
 [4] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
 [5] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 91, 5631 (1969).

Ein neuer Typ von Ruthenium(0)-Komplexen mit Halbsandwichstruktur: $C_6H_6RuL_2$ ^[1]

Von Helmut Werner und Rainer Werner^[*]

Ruthenium(0)-Komplexe des Typs $C_6H_6RuL_2$ mit $L = CO$, PR_3 , $P(OR)_3$ etc. waren bisher nicht bekannt^[2]. HMO-Rechnungen von Albright und Hoffmann^[3] sagen voraus, daß die Bindungsverhältnisse in $C_6H_6ML_2$ ($M = Fe^{[4]}$, Ru, Os) und $C_5H_5M'L_2$ ($M' = Co, Rh, Ir$) sehr ähnlich sind. Die Cyclopentadienyl-Komplexe $C_5H_5M'L_2$ – vor allem die mit $L = PMe_3$ – sind starke Lewis-Basen; sie reagieren mit Lewis-Säuren wie H^+ , CH_3^+ , CH_3CO^+ , $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_4$ etc. glatt unter Addition und Bildung stabiler $M-H$, $M-C$ - oder M -Metall-Bindungen^[5].

Es ist uns jetzt gelungen – und zwar auf einem völlig anderen Weg, wie er für die Synthese von $C_5H_5M'(PMe_3)_2$ ($M' = Co, Rh$)^[5] und $C_5H_5M'[P(OMe)_3]_2$ ($M' = Co, Rh$)^[6] gewählt wurde – Benzolruthenium(0)-Komplexe mit tertiären Phosphanen und Phosphiten als Liganden darzustellen:



Entscheidend für die Synthese von (8)–(11) ist die vorteilhafte Verwendung von Natrium-dihydronaphthylid (in Tetrahydrofuran) als Reduktionsmittel; sie ermöglicht sowohl die Umwandlung der leicht zugänglichen Neutralverbindungen (2)–(4) als auch die der daraus erhältlichen Kationen $[C_6H_6RuLL'Cl]^+$ in die erwünschten Ruthenium(0)-Komplexe.

Die Produkte (8)–(11) sind bei niedrigen Temperaturen schmelzende, orange Feststoffe, deren 1H -NMR-Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Verbindungen sind äußerst luftempfindlich und in unpolaren (Benzol, Hexan) sowie in polaren, aprotischen Solventien (Ether, THF) gut löslich.

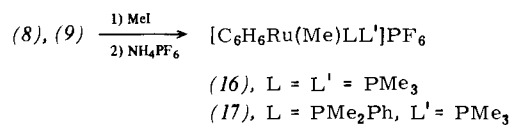
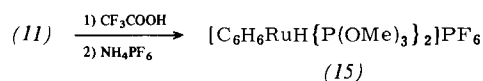
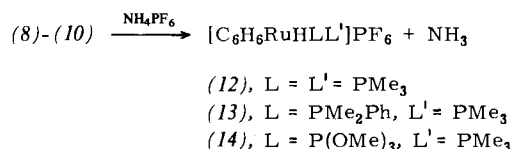
Die Reaktivität von (8)–(11) gegenüber Protonendonoren und Methylidiod bestätigt den stark basischen Charakter des Zentralatoms in C_6H_6RuLL' . Während (8), (9) und (10) bereits mit NH_4PF_6 zu den entsprechenden, sehr stabilen Salzen der Hydridoruthenium-Kationen $[C_6H_6RuHLL']^+$ (12)–(14) reagieren, ist für die Bildung von (15) aus (11) die Verwendung von CF_3COOH nötig. Dies zeigt qualitativ

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von C_6H_6RuLL' (8)–(11) in C_6D_6 (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

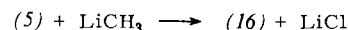
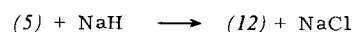
Kom- C_6H_6 [a]	L	L'
(8) 5.10 t [$J_{PH} = 1.1$]	1.29 vt	(=L)
(9) 4.99 t [$J_{PH} = J_{PH'} = 1.1$]	Me: 1.47 d [$J_{PH} = 6.8$] Ph: 7.0–7.5 m	1.01 d [$J_{PH} = 7.6$]
(10) 5.11 dd [$J_{PH} = 0.75$; $J_{PH'} = 1.1$]	3.45 d [$J_{PH} = 12.0$]	1.25 d [$J_{PH} = 8.2$]
(11) 5.26 t [$J_{PH} = 0.8$]	3.47 vt	(=L)

[a] P=Phosphoratom von L, P'=Phosphoratom von L'.

– analog wie bei den Cyclopentadienyl-Komplexen $C_5H_5M'L_2$ – an, daß die Lewis-Basizität von M in $C_6H_6ML_2$ (bzw. C_6H_6MLL') entscheidend von dem Donor/Acceptorvermögen von L (bzw. L und L') abhängt.



Die Darstellung von (12) und (16) gelingt nicht nur ausgehend von (8), sondern auch durch nucleophile Substitution des Chlorid-Liganden in (5) durch H^- bzw. CH_3^- .



(12) reagiert mit überschüssigem NaH (in THF) nicht unter H_2 -Eliminierung zu (8). Im Gegensatz dazu wird bei der Umsetzung von $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]PF_6$ mit NaH der Neutralkomplex $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ gebildet.

Arbeitsvorschrift

(8) aus (2): Zur Suspension von 0.5 mmol (2) in 2 ml THF werden bei $-78^\circ C$ gleichzeitig unter Rühren 1 Äquivalent PMe_3 und 2 Äquivalente Natrium-dihydronaphthylid, jeweils gelöst in THF, zugegeben. Die tiefbraune Reaktionslösung wird bei $-20^\circ C$ zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und die Pentanlösung über eine Kühlfritte filtriert. Nach mehrmaliger fraktionierender Kristallisation aus Pentan bei $-78^\circ C$ erhält man (8) in orangefarbenen Kristallen (Ausbeute ca. 70%). Die Darstellung von (11) aus (4) (das ebenso wie (2) ausgehend von (1) und L in THF, 4 h, $50^\circ C$, erhalten wird) gelingt ganz analog.

(8) aus (5): Zur Suspension von 0.5 mmol (5) in 2 ml THF werden bei $-78^\circ C$ unter Rühren 2 Äquivalente Natrium-dihydronaphthylid, gelöst in 2.5 ml THF, zugegeben. Die Aufarbeitung folgt der Vorschrift für (8) aus (2). Entsprechend gelingt die Synthese von (9) aus (6) und von (10) aus (7).

Eingegangen am 23. Juni 1978 [Z 30]

[*] Prof. Dr. H. Werner, cand. chem. R. Werner
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[1] Basische Metalle, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und