

Experimental Part

Melting points are corrected. NMR. spectra were taken on a 100 MHz *Varian* HA-100, IR. spectra on a *Jasco* IR-S, UV. spectra on a *Beckmann* DK-2A and Mass spectra on a *Hitachi* RMU-6 spectrometer. Kinetic experiments were carried out as described in our former publication [1].

Preparation of the mixed double adduct 5b of 6,6-dimethylfulvene, tropone and 2-chlorotropone. 140.5 mg (1 mmol) 2-chlorotropone and 138 mg (1.3 mmol) 6,6-dimethylfulvene were kept in a sealed tube under nitrogen at 50°. After 3 days IR. spectroscopy indicated only traces of left 2-chlorotropone. Excess of fulvene was removed carefully at high vacuum and the remaining material was kept with 318 mg (3 mmol) tropone under nitrogen at 50° for 3 days. Separation by preparative thin layer chromatography (benzene/methylisopropylketone 9:1) yielded 146 mg (42% based on 2-chlorotropone) of mixed double adduct **5b** which easily crystallized. Recrystallisation from hot methanol yielded pure material m.p. 161–162°. UV. (cyclohexane): λ_{\max} 203 nm ($\epsilon = 11000$), 260 nm ($\epsilon = 3800$), 270 nm ($\epsilon = 2900$).

IR. (CHCl_3): 1715 (saturated C=O), 1675 cm^{-1} (C=CCl–C=O). Mass spectrum: 352 (M^+), 246 ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClO}$), 107, 106 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$). The NMR. spectrum in C_6D_6 is very similar to that of compound **5a** [2]. The ClC=CH resonance appears as one doublet ($J = 9.5$) however.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClO}_2$ (352.84) Calc. C 74.88 H 5.99 Cl 10.04% Found C 74.84 H 6.04 Cl 10.08%

We thank Dr. K. Tori and Miss Y. Yoshimura for their NMR. spectroscopic investigations.

BIBLIOGRAPHY

- [1] H. R. Pfaendler & H. Tanida, *Helv.* 56, 543 (1973).
- [2] K. N. Houk, L. J. Luskus & N. S. Bhacca, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 6392 (1970); N. S. Bhacca, L. J. Luskus & K. N. Houk, *Chem. Commun.* 1971, 109.
- [3] F. A. L. Anet & A. J. R. Bourn, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5250 (1965).
- [4] L. M. Jackman & S. Sternhell, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy', 2nd Edit., Pergamon Press p. 274.
- [5] H. Tanida, T. Yano & M. Ueyama, *Bull. chem. Soc. Japan* 45, 946 (1972).
- [6] S. Itô, A. Mori, Y. Shoji & H. Takeshita, *Tetrahedron Letters* 1971, 2685.
- [7] S. Itô, K. Sakan & Y. Fujise, *Tetrahedron Letters* 1969, 775.

53. Eine kinetische Studie über Ligandenverdrängungsreaktionen von π - Allyl- π -cyclopentadienyl-Metallkomplexen¹⁾

von Viktor Harder und Helmut Werner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Herrn Professor Max Viscontini zum 60. Geburtstag gewidmet

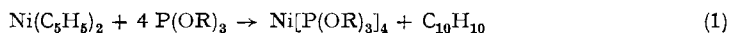
(30. XII. 72)

Summary. The kinetics of the reactions of the complexes $\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$) with tertiary phosphites $\text{P}(\text{OR})_3$ to give $\text{M}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ have been investigated. For $M = \text{Ni}$ and $R = \text{C}_2\text{H}_5$, there results a third-order rate law whereas for $M = \text{Pd}$ and $R = \text{C}_6\text{H}_5$ a second-order rate law is observed. Possible mechanistic implications of the kinetic data will be discussed.

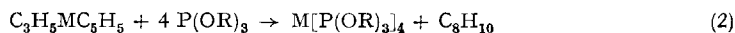
Vor einiger Zeit hatten wir über kinetische Untersuchungen der Reaktion von Di- π -cyclopentadienylnickel mit Trialkylphosphiten berichtet [2]. Die Bildung der

¹⁾ 14. Mitteilung der Reihe «Kinetische Untersuchungen der Reaktionen von Metallkomplexen»; 13. Mitteilung siehe [1].

Verbindungen $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ gemäss Gl. 1 erfolgt formal nach einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung, was auf einen Mehrstufenmechanismus hinweist [3].



Wir haben unsere Studien über Ligandenverdrängungs-Reaktionen von Metall- π -Komplexen inzwischen auch auf π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Metallkomplexe $\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5$ ausgedehnt. Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ diamagnetisch und besitzen eine Sandwich-analoge Struktur mit einem «offenen» π -gebundenen C_3 -Liganden [4]. Ihre Reaktivität gegenüber Lewis-Basen ist unterschiedlich: Während $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdC}_5\text{H}_5$ bereits bei Raumtemperatur innert weniger Sekunden z. B. mit Cyclohexylisocyanid oder Triphenylphosphin unter Bildung der entsprechenden $\text{Pd}(\text{O})$ -Verbindungen reagiert [5], ist der Nickel-Komplex $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ kinetisch wesentlich stabiler. Wir haben gerade auch aus diesem Grund die beiden isostrukturellen Verbindungen gegenübergestellt und die Kinetik ihrer Umsetzungen mit tertiären Phosphiten untersucht.



Die Bestimmung der Geschwindigkeit der nach Gl. 2 verlaufenden Reaktionen basierte auf photometrischen Messungen. $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ besitzt ein Absorptionsmaximum bei 538 nm, $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdC}_5\text{H}_5$ ein solches bei 465 nm, so dass die Abnahme der Extinktion photometrisch verfolgt werden konnte. $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ reagiert mit Trialkylphosphiten im Temperaturbereich von 50–80° in gut messbaren Zeitspannen. Im Fall von $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdC}_5\text{H}_5$ verläuft die Umsetzung mit $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oder mit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ bei Raumtemperatur bereits während des Mischens der Lösungen praktisch vollständig ab. Um für die Reaktion des Palladium-Komplexes zuverlässige kinetische Daten zu erhalten, musste daher das schwächer basische Triphenylphosphit und ein Temperaturbereich von –20–0° gewählt werden. Auch unter diesen Bedingungen verlief die Ligandenverdrängung noch so schnell, dass mit einer speziellen Apparatur gearbeitet werden musste, die ein schnelles Überführen des Reaktionsgemisches in die Messküvette gewährleistete [6].

Die Geschwindigkeitsmessungen erfolgten stets unter Bedingungen pseudoerster Ordnung; als Solvens diente ausnahmslos Toluol. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} wurden nach Gl. 3 ermittelt, wobei für $\ln[I]_t = \ln(E_t - E_\infty)$ und für $\ln[I]_0 = \ln(E_0 - E_\infty)$ eingesetzt wurde (E = Extinktion bei 542 bzw. 493 nm). Tab. 1 und 2 geben eine Zusammenstellung der erhaltenen k_{ps} -Werte.

$$\ln[I]_t = -k_{ps} \cdot t + \ln[I]_0 \quad (3)$$

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ mit $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in Toluol ($[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5] = 0,00443 \text{ mol/l}$)

$[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ (mol/l)	50,0° $10^4 \cdot k_{ps} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	60,0° $10^4 \cdot k_{ps} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	70,0° $10^4 \cdot k_{ps} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0,220	1,70	2,05	2,26
0,277	2,40	3,14	3,98
0,333	3,76	4,42	—
0,389	5,03	6,17	7,96
0,420	—	—	9,56
0,444	6,87	8,09	11,04

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Reaktion von $C_3H_5PdC_5H_5$ mit $P(OC_6H_5)_3$ in Toluol ($[C_3H_5PdC_5H_5] = 0,002032 \text{ mol/l}$)

- 20°		- 10°		0°	
$[P(OC_6H_5)_3]$ ($10^2 \cdot \text{mol/l}$)	$10^3 \cdot k_{ps}$ (s^{-1})	$[P(OC_6H_5)_3]$ ($10^2 \cdot \text{mol/l}$)	$10^3 \cdot k_{ps}$ (s^{-1})	$[P(OC_6H_5)_3]$ ($10^2 \cdot \text{mol/l}$)	$10^3 \cdot k_{ps}$ (s^{-1})
2,09	1,08	2,14	2,08	4,45	5,77
4,19	2,13	4,27	4,42	6,67	9,28
6,30	4,05	6,41	7,05	8,90	14,13
8,39	6,33	8,55	9,98	11,13	19,61
10,50	8,64	10,68	13,98	13,35	24,95
		12,81	17,97		
		14,93	20,74		

Auftragen der k_{ps} -Werte gegen die Phosphitkonzentration zeigt für die Umsetzung von $C_3H_5NiC_5H_5$ eine quadratische, für die Reaktion von $C_3H_5PdC_5H_5$ dagegen eine lineare Abhängigkeit, d. h. der Nickel-Komplex reagiert bei der Ligandenverdrängung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung, der Palladium-Komplex dagegen nach einem Gesetz 2. Ordnung (Gl. 4 und 5).

$$- \frac{d[C_3H_5NiC_5H_5]}{dt} = k[C_3H_5NiC_5H_5][P(OC_2H_5)_3]^2 \quad (4)$$

$$- \frac{d[C_3H_5PdC_5H_5]}{dt} = k'[C_3H_5PdC_5H_5][P(OC_6H_5)_3] \quad (5)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten und die aus der Temperaturabhängigkeit resultierenden Aktivierungsparameter sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

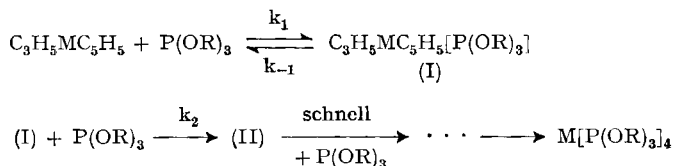
 Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten dritter Ordnung, k , und Aktivierungsparameter der Reaktion von $C_3H_5NiC_5H_5$ und $P(OC_2H_5)_3$ in Toluol

Temp. (°C)	$10^3 \cdot k$ ($l^2/\text{mol}^2 \cdot s$)	E_a (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol·Grad)
50,0	3,47		
60,0	4,10		
70,0	5,45	3,4	- 38,4

 Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, k' , und Aktivierungsparameter der Reaktion von $C_3H_5PdC_5H_5$ und $P(OC_6H_5)_3$ in Toluol

Temp. (°C)	k' ($l/\text{mol} \cdot s$)	E_a (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol·Grad)
- 20,0	0,0792		
- 10,0	0,125		
- 0	0,172	5,3	- 44,0

Aufgrund der kinetischen Daten kann für den Mechanismus der Reaktionen der π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Metallkomplexe mit tertiären Phosphiten der folgende Vorschlag zur Diskussion gestellt werden:

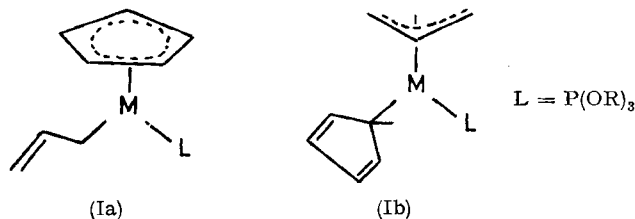


Die Anwendung des «steady-state-Prinzips» auf die primäre Zwischenverbindung (I) führt zu folgender Beziehung:

$$-\frac{d[\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5] [\text{P(OR)}_3]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{P(OR)}_3]} \quad (6)$$

Ist die Rückreaktion von (I) zu $\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5$ und P(OR)_3 wesentlich schneller als die Weiterreaktion von (I) und P(OR)_3 zu (II), d. h. $k_{-1} \gg k_2 [\text{P(OR)}_3]$, so resultiert ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung, das für $\text{M} = \text{Ni}$ mit den Messergebnissen übereinstimmt. In diesem Fall wären also die ersten beiden Teilschritte der Umsetzung geschwindigkeitsbestimmend. Verläuft umgekehrt die Weiterreaktion von (I) mit P(OR)_3 rascher als die Rückreaktion von (I) zu $\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5$, d. h. $k_2 [\text{P(OR)}_3] \gg k_{-1}$, so vereinfacht sich Gl. 6 zu einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, wie es für $\text{M} = \text{Pd}$ zutrifft. Hierbei wäre nur der Primärschritt geschwindigkeitsbestimmend. Analoge Geschwindigkeitsgesetze 2. Ordnung sind auch für eine Vielzahl anderer Ligandenaustausch- bzw. -verdrängungsreaktionen von Palladium(II)-Komplexen bekannt.

Für die Struktur der Zwischenverbindung (I) sind vor allem zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Beide gehen von der Annahme aus, dass als Folge des primären nucleophilen Angriffs des Phosphits am Ausgangskomplex $\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5$ eine sogenannte « π - σ -Umlagerung» einer der beiden π -gebundenen Liganden eintritt. Bei der Bildung von (Ia) wäre eine π - σ -Umlagerung des Allyl-Liganden, bei der Bildung von (Ib) eine solche des Cyclopentadienyl-Liganden erfolgt. Noch nicht abgeschlossene NMR.-Untersuchungen in unserem Arbeitskreis weisen darauf hin, dass offenbar die erste Möglichkeit bevorzugt ist, d. h. dass die nach Gl. 2 stattfindende Ligandenverdrängung durch das Umklappen des π - C_3H_5 -Liganden in einen σ -gebundenen Allylrest eingeleitet wird [7].



Der Grund für die zunächst überraschende Tatsache, dass die hinsichtlich ihrer Stöchiometrie völlig analogen Ligandenverdrängungsreaktionen der isostrukturellen

Komplexe, $C_3H_5NiC_5H_5$ und $C_3H_5PdC_5H_5$, nach Geschwindigkeitsgesetzen unterschiedlicher Ordnung verlaufen, dürfte in erster Linie in sterischen Faktoren zu suchen sein.

Im Gang befindliche Arbeiten sollen weiteren Aufschluss über den Mechanismus der hier diskutierten Reaktionen, und zwar insbesondere über die Natur der einzelnen Zwischenverbindungen und die Struktur der organischen Reaktionsprodukte, erbringen.

Frau *Monika Mahver* danken wir sehr herzlich für ihre geschickte experimentelle Mitarbeit. Der *Schweizerische Nationalfonds* unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Experimentelles. Die kinetischen Untersuchungen müssen unter völligem Ausschluss von Luft durchgeführt werden. Die Darstellung der Ausgangskomplexe $C_3H_5NiC_5H_5$ [8] [9] und $C_3H_5PdC_5H_5$ [9] [10] erfolgte nach Literaturangaben. Die verwendeten Phosphite waren Handelsprodukte der Fa. *Fluka*; sie wurden durch sorgfältige Destillation unter N_2 nochmals gereinigt. Für genauere Angaben bezüglich der Durchführung der Geschwindigkeitsmessungen siehe [6].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. O. Fischer, H. Fischer & H. Werner*, *Angew. Chem.* **84**, 682 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 644 (1972).
- [2] *H. Werner, V. Harder & E. Deckelmann*, *Helv.* **52**, 1081 (1969); *H. Werner & V. Harder*, V. International Conference on Organometallic Chemistry, Moskau, 1971, Abstracts Vol. II, S. 463.
- [3] *H. Werner*, *Fortschritte der chemischen Forschung*, **28**, 141 (1972).
- [4] *G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade*, *Organometallic compounds* Vol. II, Methuen & Co. Ltd. London, 3 ed. (1968).
- [5] *E. O. Fischer & H. Werner*, *Chem. Ber.* **95**, 703 (1962).
- [6] *V. Harder*, Dissertation Univ. Zürich, 1972.
- [7] *T. L. Court, H. Hardmeier, G. Parker & H. Werner*, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [8] *E. O. Fischer & G. Bürger*, *Chem. Ber.* **94**, 2409 (1961).
- [9] *W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties & B. W. Hawk*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1601 (1961).
- [10] *B. L. Shaw*, *Proc. Chem. Soc. [London]* **1960**, 247.

54. The Conversion of Isoindolobenzazepines into Dibenzazecines: A new Synthesis of α -Allocriptopine from Schöpf's Base VI

by **S. Teitel, J. Borgese and A. Brossi**

Chemical Research Department, Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J. 07110

(27. XII. 72)

Zusammenfassung. Der *Hofmann'sche* Abbau des Brommethylates **1** der «*Schöpf*-Base VI» gibt zwei ungesättigte Basen, für welche die Strukturen **2** und **3** abgeleitet wurden. Das 10gliedrige *cis*-Dibenzazecin **3** konnte in schlechter Ausbeute in das Protopinalkaloid α -Allocriptopin **6** übergeführt werden.

The tetracyclic benzazepino-isindole known as *Schöpf's* base VI can be prepared readily from commercially available β -hydrastine [1] and is, therefore, a convenient