

Die Verbindungen (1) gestatten die Darstellung kondensierter Heterocyclen. So entsteht z. B. durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Chlorindol-3-carbaldehyd (1c) in überschüssigem Formamid das 9*H*-Pyrimido[4,5-*b*]indol (2) (Fp = 235 bis 237 °C) mit 80 % Ausbeute.

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [Z 78]

- [1] Z. Arnold u. J. Zemlicka, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 227; Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2385 (1959).
 [2] W. Ziegenbein u. H. Franke, Angew. Chem. 71, 573 (1959).

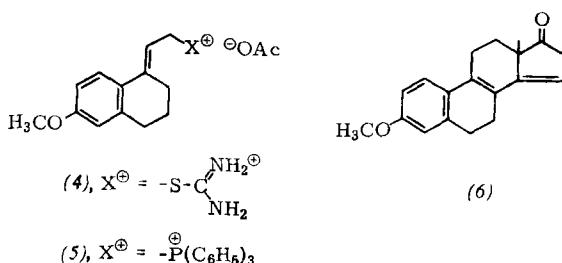
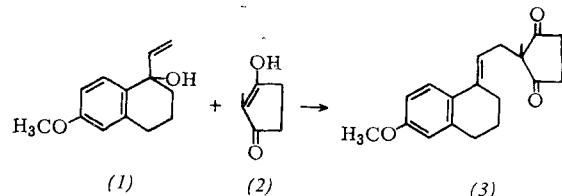
Die Kondensation von 6-Methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphth-1-ol mit 2-Methylcyclopentan-1,3-dion

Von C. H. Kuo, M. Sc., Dr. D. Taub und Dr. N. L. Wendler

Merck Sharp and Dohme Research Laboratories,
 Rahway, New Jersey (USA)

Die Kondensation der Verbindungen (1) und (2) zu (3) hat neuerdings in der Totalsynthese des Östrons und verwandter Verbindungen Bedeutung erlangt. Sie wird gewöhnlich in heißem Alkohol in Gegenwart einer starken Base ausgeführt [1], bringt aber bestenfalls mäßige Ausbeuten (50 bis 60 %).

Wir haben gefunden, daß diese Kondensation in Gegenwart von einem Mol Base nicht eintritt, sondern vielmehr durch Säure und das 1,3-Diketon (2) katalysiert wird. Erhitzt man (1) und (2) allein in alkoholischer Lösung, so entsteht (3) glatt mit 65 bis 70 % Ausbeute. Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß intermediär ein Ionenpaar durch Säure-Base-Wechselwirkung zwischen (2) und (1) entsteht. Davon ausgehend fanden wir, daß man aus (1) und Thioharnstoff in Essigsäure das kristalline Thiuroniumsalz (4) mit nahezu quantitativer Ausbeute erhält (Fp = 125 bis 127 °C, $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 19500$ in Methanol). Dieses Salz koppelt mit (2) in wässriger Lösung bei Raumtemperatur zu kristallinem (3) mit 80 bis 85 % Ausbeute.



Die Reaktion von (1) mit (2) [$\text{pK}_a = 4,5$] wird durch Triphenylphosphin praktisch nicht beeinflußt, obwohl (1) allein in Essigsäure ($\text{pK}_a = 4,7$) mit Triphenylphosphin rasch ein beständiges, aber nicht kristallines Salz (5) [$\lambda_{\text{max}} = 270$ und $276 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 13000$ und 13500 in Methanol] bildet [2]. Daraus ist zu schließen, daß (1) und (2) unter intermediärer Bildung eines inneren Ionenpaares miteinander reagieren.

Schließlich fanden wir, daß bei der Umsetzung von (1) mit (2) in Essigsäure-Xylool (1:2) bei 120 °C in einem Schritt

der 8,14-Bisdehydroöstron-methyläther (6) mit 60 bis 65 % Ausbeute entsteht.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 96]

- [1] J. N. Nazarov, S. N. Ananchenko u. J. V. Torgov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 103; S. N. Ananchenko u. J. V. Torgov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 127, 553 (1959); Tetrahedron Letters 1963, 1553; T. B. Windholz, J. F. Fried u. A. A. Patchett, J. org. Chemistry 28, 1092 (1963); G. H. Douglas et al., J. chem. Soc. (London) 1963, 5072; T. Miki, K. Hiraga u. T. Asako, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 139; D. J. Crispin u. J. S. Whitehurst, ibid. 1963, 22.

- [2] Vgl. H. Freytag et al., Angew. Chem. 77, 277 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 287 (1965).

Zur Existenz von Metalcarbonyl-Carben-Komplexen. Röntgenographische Analyse

Von O. S. Mills und Dr. A. D. Redhouse [1]

Department of Chemistry, University of Manchester, England

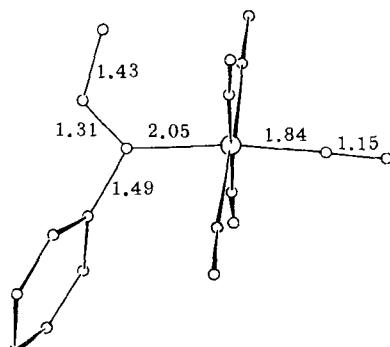
Fischer und Maasböll [2] haben kürzlich Komplexe der Zusammensetzung $(\text{CO})_5\text{W}(\text{RCOCH}_3)$ (1) beschrieben, mit $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_6H_5 . Aus den IR- und NMR-Spektren schlossen sie, daß es sich bei (1), $\text{R} = \text{CH}_3$, um Methoxymethylcarben-pentacarbonylwolfram handeln könnte.

Wir haben Einkristalle von (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, und des entsprechenden Chromkomplexes [3] röntgenographisch untersucht. Beide Verbindungen sind isomorph und haben folgende Gitterkonstanten:

	$(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$	$(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$
a	10,00 Å	9,91 Å
b	21,90 Å	21,70 Å
c	6,45 Å	6,34 Å
β	96°12'	96°35'
Z	4	4
Raumgruppe	Cc	Cc

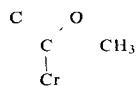
Die Analyse dieser Komplexe wird dadurch erschwert, daß die Symmetrie des schweren Atoms allein der höheren Symmetrie der Raumgruppe $C2/c$ entspricht, bei der sich die Metallatome in bestimmten Lagen auf zweizähligen Achsen befinden. Die damit in die Elektronendichte-Berechnung eingeführte Pseudosymmetrie entspricht einer Überlagerung des Moleküls durch eine Figur, die durch Drehung des Moleküls um eine zweizählige Achse entsteht.

Kristalle beider Komplexe ergaben verhältnismäßig wenige Reflexe, offenbar infolge starker Wärmeschwingungen. Die Struktur des Chromkomplexes wurde aus 565 dreidimensionalen Daten ermittelt, die von Präzessionsaufnahmen (mit Mo-K α -Strahlung aufgenommen) stammten. Die Abbildung



lässt erkennen, daß das Molekül einem Carben-Metall-Komplex entspricht. Folgende Einzelheiten scheinen bemerkenswert:

I. Der Phenylring steht ungefähr senkrecht auf der Ebene, die durch die Gruppe



gebildet wird.

Sein π -Elektronensystem tritt daher wahrscheinlich nicht in Wechselwirkung mit dem leeren p-Orbital am Carben-Kohlenstoff. Der Abstand zwischen diesem C-Atom und dem Phenylring ($1,49 \pm 0,03$ Å) entspricht einer Bindung zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen.

2. Die Abstände zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom sowie zwischen O und CH₃ ($1,31 \pm 0,02$ bzw. $1,43 \pm 0,03$ Å) ähneln den Abständen, die man in den Methylestern von Carbonsäuren findet.

3. Die einzelnen Cr-CO-Abstände weichen vom Mittelwert (1,88 Å) nicht mehr als um den Standardfehler ($\pm 0,03$ Å) ab.

4. Der Abstand zwischen dem Metall und dem Carben-Kohlenstoffatom ($2,05 \pm 0,03$ Å) ist deutlich länger als die Cr-CO-Abstände.

5. Die Normale auf der „Carben-Ebene“, d. h. die Richtung des leeren p-Orbitals, läuft mit keiner der Hauptachsen des Cr-Octaeders parallel, sondern bildet mit den x- und y-Achsen (das Carben-C-Atom liegt auf der z-Achse) einen Winkel von ungefähr 45°. Diese Anordnung könnte sterische Gründe haben.

Eingegangen am 22. Oktober 1965 [Z 93]

[1] Vorgetragen beim Second International Symposium on Organometallic Chemistry, Madison, Wisconsin (USA), am 1. September 1965.

[2] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).

[3] Wir danken Prof. Fischer und Dr. Maasböhl für die Synthese dieses Komplexes.

LITERATUR

Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum. Herausgeg. v. einem Autorenkollektiv d. Technischen Universität Dresden. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964. 3. überarb. Aufl., XVII, 596 S., Anhang, 106 Abb., Kld. DM 36.-.

Die heute so viel diskutierte Reform des Chemiestudiums läßt sich ganz offensichtlich nicht ohne gründliche Neuordnung unserer chemischen Praktika sinnvoll realisieren. Ein neues Buch für das organisch-chemische Praktikum, das abseits ausgefahrener Geleise neue Wege geht, stößt daher gerade jetzt auf besonderes Interesse. Das „Organikum“, das 1962 zuerst erschienen ist und heute schon in vierter Auflage vorliegt, kam daher gerade im richtigen Augenblick, und es hat verdientermaßen einen ungewöhnlichen Erfolg, zu dem man den Autoren — einer Gruppe jüngerer Dozenten und Assistenten der Technischen Universität Dresden — gratulieren kann.

Das Buch beginnt mit einer Einführung in die Laboratoriumstechnik (ca. 100 S.), die — soweit sie die klassischen Laboratoriumsmethoden betrifft — gut und vollständig ist. Neuere Entwicklungen wie etwa die Dünnenschichtchromatographie könnten besser berücksichtigt werden. Im Abschnitt über die Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen vermißt man eine Erwähnung der Protonenresonanz und der Massenspektrometrie; beide Methoden spielen in der täglichen Praxis des Organikers heute schon eine ähnlich wichtige Rolle wie die Elektronen- und Infrarotspektroskopie, über die ausführlich berichtet wird.

Das eigentlich Interessante an dem vorliegenden Buch ist der präparative Teil (ca. 400 S.), in dem konsequenter als in irgendeinem anderen Praktikumsbuch versucht wird, die Vermittlung präparativer Fertigkeiten mit dem Erlernen der mechanistischen Grundlagen der behandelten Reaktionen zu synchronisieren. Dieses Programm führt folgerichtig dazu, bei der Stoffeinteilung nicht von Verbindungsgruppen, sondern von Reaktionstypen auszugehen. Der didaktische Vorteil liegt auf der Hand, wenn auch nicht übersehen werden darf, daß sich nicht alle praktisch wichtigen Reaktionen gleich gut in das „Prokrustesbett“ eines Systems der Reaktionsmechanismen hineinzwängen lassen. Damit könnten in dem vorliegenden Praktikumsbuch einige Akzentuierungen bei der Behandlung einzelner Reaktionstypen zusammenhängen, die allein unter den Gesichtspunkten der präparativen Bedeutung und des didaktischen Nutzens nicht so ohne weiteres verständlich sind.

Die Isolierung und Reindarstellung von Naturstoffen ist im „Organikum“ vollständig ausgeklammert; man bedauert dies, weil dadurch auch die praktische Anwendung der

methodisch so wichtigen Extraktions- und Verteilungsverfahren nicht berücksichtigt wird. Generell könnten auch die präparativen Methoden etwas stärker auf die Naturstoff-Chemie bezogen sein; beispielsweise ist das über Peptidsynthesen Mitgeteilte (S. 378) recht unbefriedigend. Auf dem Wunschzettel für die Neuauflage stehen weiter: eine bessere Berücksichtigung der metallorganischen Reaktionen und die Aufnahme der wichtigsten neueren Reaktionstypen wie z. B. der Hydroborierung, der Wittig-Reaktion und der Reduktionen mit Diimin, die in der vorliegenden Auflage noch gar nicht erwähnt werden. An der Behandlung der Reaktionsmechanismen wäre im Detail wohl einiges zu kritisieren, aber dies ist belanglos im Vergleich zu der Tatsache, daß der Versuch einer weitgehenden Verzahnung theoretischer Kenntnisse mit praktischer „Kochkunst“ in diesem Praktikumsbuch so erfreulich gut gelungen ist.

Ein weiterer interessanter und bemerkenswerter Versuch des „Organikums“ ist der Verzicht auf detaillierte „Kochrezepte“ für die Darstellung einzelner Verbindungen. Stattdessen findet man allgemeine Arbeitsvorschriften für bestimmte Umsetzungen, die nur durch knappe Hinweise auf Besonderheiten bei der Darstellung spezieller Verbindungen ergänzt werden. Damit soll erreicht werden, daß der Student seine Präparate nicht so gedankenlos „herunterkochen“ kann, wie dies bei einer sehr ausführlichen Vorschrift häufig geschieht. Außerdem wird die Zahl der nach dem „Organikum“ darstellbaren Präparate dadurch wesentlich — auf etwa 1000 Verbindungen — erhöht. Da sich diese allgemeinen, standardisierten Arbeitsvorschriften recht gut auf entsprechende Reaktionen nicht aufgeföhrter oder neuer Verbindungen anwenden lassen, erhält das „Organikum“ auch für Doktoranden und fortgeschrittene Chemiker als kleines methodisches Hilfsbuch zusätzlichen Wert.

Für das organische Grundpraktikum selbst hat die fast ausschließliche Benutzung allgemeiner Arbeitsvorschriften dagegen zweifellos auch ihre Nachteile. Nach unseren Erfahrungen in Heidelberg haben die Praktikanten gerade am Beginn des Praktikums mit den verallgemeinerten und dadurch zwangsläufig ungenauer Vorschriften doch häufig ziemliche Schwierigkeiten, zumal das „Organikum“ den präparativen Teil aus unerfindlichen Gründen gerade mit den methodisch nicht so ganz einfachen Radikalreaktionen beginnt. Weiter schließt der Verzicht auf spezielle Vorschriften aus, daß für den Einzelfall auf besondere während der Reaktion beobachtbare Phänomene — intermediaire Farberscheinungen, Bildung von Niederschlägen usw. — hingewiesen werden kann, aus deren Beobachtung und Deutung der Student sehr viel lernen kann. Auch das völlige Fehlen kleiner „Handversuche“ mit den dargestellten Verbindungen trägt nicht gerade