

Die bisher bekannten Synthesen für 2-Oxazoline gehen von *N*-Acyl-2-amino-1-alkoholen aus^[78, 79], die zwar verhältnismäßig leicht den Ring schließen^[79], aber mit steigender Substitution an den Kohlenstoffatomen immer schwerer zugänglich werden^[79]. Der Vorteil der neuen Synthese liegt darin, daß während der Reaktion die C-4–C-5-Bindung geknüpft wird. Die Synthese sollte einen weiteren Zugang zu 2-Amino-1-alkoholen öffnen, weil 2-Oxazoline in saurem Medium bereitwillig hydrolysieren^[78]. Eine bezüglich der Substituenten am Kohlenstoff in weiten Grenzen variierbare Synthese von 2-Amino-1-alkoholen verdient Beachtung, weil viele Vertreter dieser Substanzklasse biologisch aktiv sind. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang noch auf die 4-Äthoxycarbonyl-2-oxazoline (vgl. Tabelle 4, letzte drei Zeilen), die aus α -Isocyanessigsäure- bzw. -propionsäure-äthylester und Aldehyden in Äthanol mit Natriumcyanid als Katalysator erhältlich sind. Deren Hydrolyse in wäßrigem Äthanol mit wenig Triäthylamin liefert *N*-Formylserin-äthylester bzw. die in β - oder α -Stellung substituierten Derivate^[73].

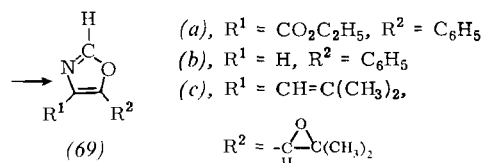
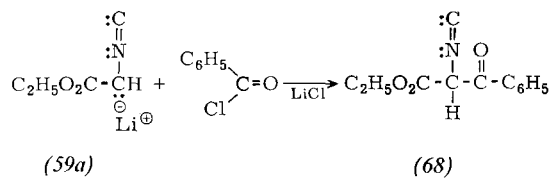
3.5. Oxazole aus α -metallierten Isocyaniden und Acylierungsmitteln

Fügt man zur Suspension von Lithium-isocyanessigsäure-äthylester (59a) in Tetrahydrofuran bei -70°C Benzoylchlorid und arbeitet sauer auf, so ist zu ca. 80 % 4-Äthoxycarbonyl-5-phenyloxazol (69) zu isolieren^[74]. Zwischenstufe dieser Synthese dürfte das β -Keto-isocyanid (68) sein, das während der Aufarbeitung enolisiert und cyclisiert^[80]. 5-Phenyl-oxazol (69)

[78] Vgl. J. W. Cornforth in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Wiley, New York 1957, Bd. 5, S. 377 ff.

[79] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, *Angew. Chem.* 78, 913 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 875 (1966).

erhält man, indem man Isocyan-methyl-lithium (51a) mit *N*-Methylbenzanilid umgesetzt und vor der Aufarbeitung Methanol zuzufügt^[64]. Analog ist aus 1-Lithium-3,3-dimethyl-allylisocyanid (51e) und β,β -Dimethylglycid-säure-äthylester zu 50 % das Oxazol (69) erhältlich^[64].



Isocyan-methylolithium (51a) scheint mit Carbonsäureestern nicht eindeutig zu reagieren^[64]; systematische Versuche werden zeigen müssen, welche Acylierungsreagentien für jede der Verbindungen (51) am besten geeignet sind.

*Dank und Anerkennung für begeisterte Mitarbeit ge-
bührt den Herren Dr. W. Fabian, Dr. D. Walter, Dr. H.
Schäfer, Dr. K. Fellenberger, Dr. M. Rizk, Dr. F. Ger-
hart, Dipl.-Chem. D. Hoppe und cand. chem. R. Schrö-
der. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds
der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- &
Soda-Fabrik danken wir für die Förderung dieser Arbei-
ten. Herrn Dr. A. Nürrenbach und Dr. W. Böll, Badische
Anilin- & Soda-Fabrik, danken wir für die Überlassung
unveröffentlichter Ergebnisse.*

Eingegangen am 23. Oktober 1969 [A 784]

[80] Zur säurekatalysierten Cyclisierung von β -Keto-isocyaniden vgl. I. Hagedorn, Angew. Chem. 73, 26 (1961).

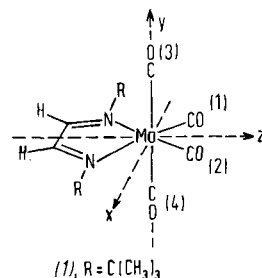
ZUSCHRIFTEN

Abhängigkeit der Solvatochromie vom Grundzustand bei 1,4-Heterobutadien-carbonylmolybdän-Komplexen

Von *Heindirk tom Dieck* und *Ingo W. Renk*[*]

Die Farbe von Lösungen des *N,N'*-di-tert.-Butyl-1,4-diaza-butadien-tetracarbonylmolybdäns (1) sowie anderer 1,4-Diaza-butadien-carbonylmetall-Komplexe^[1] hängt beträchtlich von der Polarität des Lösungsmittels (vgl. Tabelle) ab^[2]. Starke Solvatochromie ist bei polarem Grundzustand des gelösten Komplexes, d.h. hoher Nahordnung polarer Solvensmoleküle seiner Umgebung, zu erwarten. Die Anregung sollte antiparallel zum Grundzustandsdipolmoment μ_G wirken, da dann im angeregten Zustand eine besonders stark destabilisierende Solvation gegeben ist.

In Komplexen vom Typ (1) mit C_{2v} -Symmetrie fallen z-Achse und μ_G -Richtung zusammen; beide sind in C_{2v} totalsymmetrisch. Elektronenanregungen in $\pm z$ -Richtung müssen Grund- und Anregungszustand von gleicher Symmetrie haben, da bei vorgegebener Symmetrie des z-Vektors



nur das Produkt zweier identischer Darstellungen aus C_{2v} insgesamt einen totalsymmetrischen Integranden des Übergangsmoments und damit einen erlaubten Übergang ergibt. In (1) reduzieren die besetzten Metall-d-Orbitale nach den Symmetrieklassen A_1 , A_2 und B_2 . Das zweifelloste niedrigste unbesetzte Orbital ist ψ_3 am Vierzentren- π -System, gleichfalls von Symmetrie B_2 .

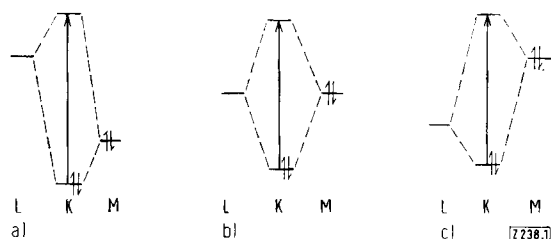
Metall- und Ligandenorbital in B_2 haben auch die stärkste Überlappung, was von Bedeutung für die Größe der Term-

wechselwirkung und die Intensität der Elektronenanregung ist.

Nach den Werten der Tabelle zeigt der längstwellige Übergang von (1) bei Extinktionen zwischen 12000 (Cyclohexan) und 5000 $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Dimethylsulfoxid) einen Solvatochromieeffekt, der nur bei Anregung vom Metall zum Vierzentren-Liganden — antiparallel zu μ_G — auftreten kann; die Anregung kann trotz der zu erwartenden Termwechselwirkung $\langle b_2 | b_2 \rangle$ gut als Metall-Ligand-Ladungsübertragung (CT) angesehen werden.

Aus den elektronenspektroskopischen Messungen geht nicht hervor, wie groß diese Termwechselwirkung ist und ob die Solvatochromie mehr als Folge einer Stabilisierung des Grundzustands oder Destabilisierung des angeregten Zustands auftritt. Die Tabelle enthält außer den ν_{CT} -Werten auch die Wellenzahlen der vier IR-aktiven Carbonylfrequenzen. Für die *trans* zum Diazabutadien-Liganden (L) angeordneten CO-Gruppen CO-1 und CO-2 wird eine ungewöhnlich starke Lösungsmittelabhängigkeit gefunden, während für das Paar CO-3, CO-4 die Änderungen im Bereich des Meßfehlers liegen. Dies bedeutet aber, daß in z-Richtung im Grundzustand erhebliche, lösungsmittelabhängige Polarisierungen auftreten^[3]. Die ν_{CT} - und $\nu_{CO-1,2}$ -Werte sind erwartungsgemäß linear abhängige Größen. Geringe Abweichungen von der Linearität beobachtet man für Lösungsmittel wie Chloroform und Bortrifluorid-Dibutyläther, die besonders starke Wechselwirkungen mit den Carbonyl-Sauerstoffatomen eingehen^[5].

Die Invarianz von $\nu_{CO-3,4}$ wird als guter Hinweis auf die induktive (!) Störmöglichkeit der Metallterme, z.B. bei der Substitution dieser Carbonylgruppen durch Phosphane, gewertet^[5].



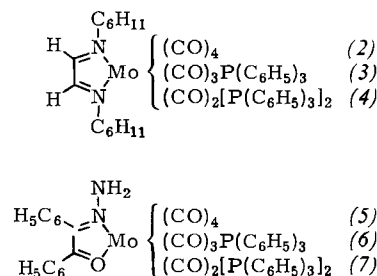
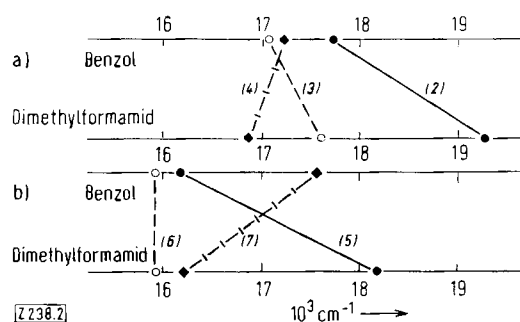
Schema 1. L = Ligand, K = Komplex, M = Metall.

Falls nach Schema 1a das Metallorbital ursprünglich niedriger liegt^[6] als das Ligandenorbital, ist der Koeffizient des ersten im Grundzustand $> \sqrt{0.5}$, wird also die Anregung Metall→Ligand-CT-Charakter haben (Fall 1). Entsprechend wird auch die gleiche negative Solvatochromie auftreten wie bei (1). Anheben des M- oder Senken des L-Orbitals vermindert die Solvatochromie, bei Energiegleichheit verschwindet sie ganz; in diesem Fall kann man zugleich die Termwechselwirkung experimentell bestimmen (Fall 2): Sie ist gleich der halben Anregungsenergie. Hebt man (Schema 1c) das M-Orbital schließlich so weit an, daß es etwas höher liegt als ψ_3 , ist der Komplex-Grundzustand überwiegend ein Ligandenzustand, ohne daß μ_G schon seine Richtung ändert. Hier ist die Anregung vom Liganden zum Metall wirksam, also in Richtung von μ_G ; die Solvatochromie ist positiv (Fall 3).

In Schema 2 sind die Absorptionsmaxima in zwei ziemlich extremen Lösungsmitteln, Benzol und Dimethylformamid (vgl. Tabelle), für zwei Komplexgruppen mit zunehmend destabilisierten Metall-d-Elektronen skizziert: In 2a sind die Werte für *N,N'*-Dicyclohexyl-1,4-diazabutadien-carbonylmolybdän-Komplexe (2), (3) und (4) mit vier^[4], drei bzw. zwei CO-Gruppen und entsprechend null, einem bzw. zwei Triphenylphosphan an Stelle von CO-3 oder CO-4 angegeben. — 2b) zeigt das Verhalten für die analogen Komplexe (5), (6) und (7) des *N*-Amino-2,3-diphenyl-1-oxa-4-azabutadiens^[5].

Tabelle. Lösungsmittelabhängigkeit der CT-Absorption und der ν_{CO} -Frequenzen (in cm^{-1}) von (1).

Lösungsmittel	CT-Absorption	CO-1 A ₁	CO-2 B ₁	CO-3 A ₁	CO-4 B ₂
Dimethylsulfoxid	21 120	1878	1828	2023	1908
Dimethylformamid	20960	1880	1832	2024	1908
Acetonitril	20830	1883	1832	2024	1912
Aceton	20400	1887	1836	2024	1912
(C ₄ H ₉) ₂ O·BF ₃	20200	1882	1832	2024	1912
Nitropropan	20190	1885	1835	2024	1912
Methanol	19880	1887	1838	2024	1913
Methylenchlorid	19380	1886	1835	2026	1912
Dioxan	19230	1892	1842	2022	Sch
Chloroform	18930	1890	1838	2024	1915
Mesitylen	18590	1901	1848	2024	1910
Tetrachlor-kohlenstoff	18020	1910	1855	2024	1915
Schwefelkohlenstoff	17950	(1913)	1860	2024	(1913)
Cyclohexan	17745	1914	1864	2024	1923



Schema 2. Größe und Richtung der Solvatochromie bei Diaza- und Oxa-aza-butadien-carbonylmolybdän-Komplexen.

Die Verbindungen (1), (2), (3) und (5) sind Beispiele für Fall 1 und sind somit nach ihrer Grundzustandskonfiguration Metall(0)-Komplexe, soweit die Zuordnung von Oxidationszahlen für Metalle in niedrigen Wertigkeitsstufen überhaupt sinnvoll erscheint. Für (6) wird in allen benutzten Lösungsmitteln^[5] die genau gleiche Lage von ν_m gefunden; es ist dies ein Fall zufälliger Entartung b_2/b_2 . Die Termwechselwirkung, d.h. hier aber die Stabilisierung durch π -Rückbindung, entspricht $1/2 \nu_m \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$.

Die Verbindungen (4) und (7) mit positiver Solvatochromie entsprechen Fall 3 und sind als Kationen-Komplexe des Metalls aufzufassen.

So sind auch diese Komplexe von 1,4-Diazabutadienen und 1-Oxa-4-azabutadienen Systeme mit delokalisiertem Grundzustand, ähnlich vielen Übergangsmetallkomplexen des Vierzentrensystems S—C—C—S^[7]. Es besteht allerdings kein Grund, solchen Fünfring-Chelaten aromatischen Charakter zuzuschreiben^[4].

Durch Substitution an beliebigen Zentren des Liganden- π -Systems, durch Austausch von Carbonylgruppen gegen andere Liganden oder schließlich durch Wechsel des Metalls erhielten wir ein sehr brauchbares Modell, das mit erweiterter Störungstheorie gut zu beschreiben ist und durch ESR-^[8] und Polarographie-^[5]Experimente gestützt wird.

Arbeitsvorschriften

Stabile Tetracarbonyl-Verbindungen lassen sich durch Erhitzen von Ligand und Hexacarbonylmetall in Benzol erhalten: 1.5 g N,N' -di-tert.-butyl-1,4-diaza-butadien^[9] und 2.34 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (je 9 mmol) ergeben nach 6 Std. Kochen 3.2 g (94 %) zentimeterlange Nadeln, Zers. 217 °C.

Wenig stabile Tetracarbonyl-Verbindungen wie (5) erhält man durch Substitution unterhalb Raumtemperatur aus Bis(dialkylcyanamid)- oder Bis(triphenylphosphanoxid)-tetracarbonylmolybdän^[10].

Tricarbonyl-Verbindungen wie (3) oder (6) erhält man, soweit nicht die Tetracarbonyle thermisch hinreichend stabil sind, aus Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän mit äquimolaren Mengen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und Chelatligand: 0.76 g $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, 0.66 g $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 0.56 g Benzilmonohydrazon (je 2.5 mmol) 14 Std. bei 18 °C gerührt, ergeben 0.9 g (54 %) (aus der Mutterlauge weitere 0.7 g) kupfern glänzende, tiefblau lösliche Nadeln von (6), Zers. ab 104 °C.

Die allesamt thermisch ziemlich labilen **Dicarbonyl-Verbindungen** wie (4) und (7) erhält man durch Substitution von Acetonitril aus Bis(acetonitril)bis(triphenylphosphan)-dicarbonylmolybdän unterhalb Raumtemperatur^[11]. Die Umsetzungen äquimolarer Mengen verlaufen quantitativ bei Abpumpen freigesetzten Acetonitrils aus dem höher-siedenden Lösungsmittel. Umkristallisation führt zu Disproportionierungsprodukten.

Eingegangen am 21. Mai 1970 [Z 238]

[*] Dr. H. tom Dieck und Dipl.-Chem. I. W. Renk
Institut für Anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] H. Bock u. H. tom Dieck, Angew. Chem. 78, 549 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 520 (1966); Chem. Ber. 100, 228 (1967).

[2] Die Solvatochromie folgt nicht der empirisch an einem Diphenyl-betain geeichten E_T -Skala von K. Dimroth, Ch. Reichardt, Th. Siepmann u. F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963).

[3] Ähnlich findet man auch im NMR-Spektrum von (1) für die zentralen Butadien-Protonen lösungsmittelabhängige Verschiebungen (Aceton 1.47; Methanol 1.61; Acetonitril 1.70; Chloroform-d 1.83 ppm bez. auf internes TMS = 10), die zugleich aufzeigen, daß aus solchen Daten nicht auf einen „aromatischen Ringstrom“ in Fünfring-Chelaten dieses Typs geschlossen werden darf [4].

[4] E. Bayer, E. Breitmaier u. V. Schurig, Chem. Ber. 101, 1954 (1968); E. Bayer, 4. Internat. Farbensymposium, Lindau (Bodensee), Mai 1970.

[5] H. tom Dieck u. I. W. Renk, noch unveröffentlicht.

[6] Es werden hier die Orbitalenergien nach σ -Bindung aber ohne π -Wechselwirkung als ursprünglich betrachtet. Die σ -Koordination, d.h. die Positivierung des Donorzentrums bedingt eine Stabilisierung aller vier π -Orbitale des Liganden [5].

[7] J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968), und dort zit. Lit.

[8] H. tom Dieck, F. Gerson, U. Krynitz u. I. W. Renk, noch unveröffentlicht.

[9] H. tom Dieck u. I. W. Renk, Chem. Ber., im Druck.

[10] H. Bock u. H. tom Dieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 9 (1966); Z. Naturforsch. 21b, 739 (1966).

[11] H. tom Dieck u. H. Friedel, Chem. Commun. 1969, 411.

Neuartige Ringöffnung am Hydroxy-phenyl-cyclobutendion^[1] [**]

Von Walter Ried und Günter Isenbruck^[*]

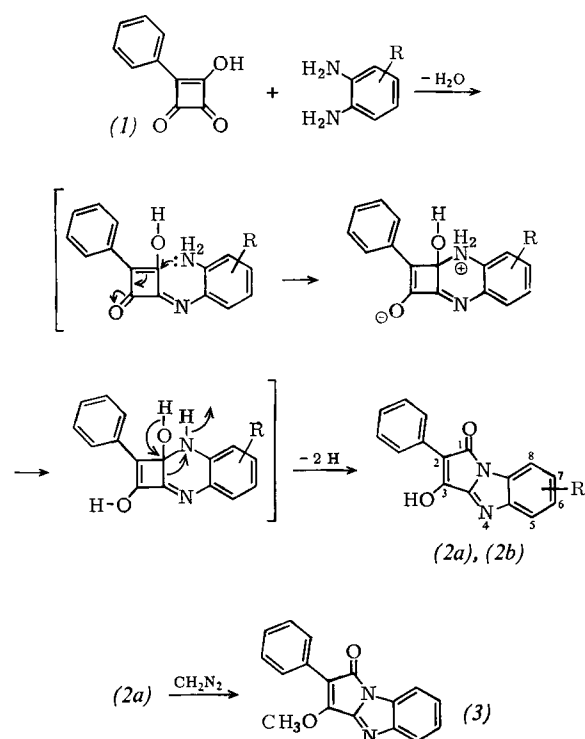
Herrn Professor H. Beyer zum 65. Geburtstag gewidmet

3-Hydroxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (1) reagiert mit primären aromatischen Aminen zu 2-Anilino-4-phenyl-cyclobutendiylum-diolaten^[2], mit aliphatischen Aminen zu Ammoniumsalzen, die in die 2-Amino-4-phenyl-cyclobutendiylum-diolate überführt werden können^[3].

Mit aromatischen 1,2-Diaminen setzt sich (1) unter Abspaltung von H_2O und 2 H zu einer roten, kristallinen Substanz um^[4], deren Carbonylabsorption bei 1755 cm^{-1} für eine Carbonylgruppe in einem vier- oder fünfgliedrigen Ring spricht. Unter Annahme der Struktur (2) muß die Methylierung von (2a) mit Diazomethan zu (3) führen.

Das UV-Spektrum von (3) in CH_3OH zeigt Maxima bei 229, 267, 269 und ein breites Maximum bei 323 nm ($\log \epsilon = 4.07$), das charakteristisch für Pyrrolo-imidazole ist^[5]. 2,3-Diphenyl-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-1-on, das aus Diphenyl-maleinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin^[6] entsteht, hat ebenfalls ein breites Maximum bei 325 nm ($\log \epsilon = 3.88$) und eine Carbonylabsorption bei 1755 cm^{-1} .

(2a) ist — nach den Spektren, der Elementar-Analyse und dem Molekulargewicht (262) — das 3-Hydroxy-2-phenyl-pyrrolo-[1,2-a]benzimidazol-1-on. Da Hydroxy-phenyl-maleinsäureanhydrid unter den Synthesebedingungen von (2) keine Reaktion ergibt, kommt es als Zwischenprodukt nicht in Frage. Wir schlagen deshalb den abgebildeten Reaktionsverlauf vor.



(2a): R = H; (2b): R = 6,7-Benzo-Anelland

Arbeitsvorschrift:

5 mmol (870 mg) (1) werden in 30 ml Eisessig gelöst; bei Raumtemperatur wird unter Rühren eine Lösung von 5–6 mmol Diamin in 20 ml Eisessig hinzugegeben. Die Lösung färbt sich tiefrot und trübt sich nach kurzer Zeit. Zur Vervollständigung der Fällung rührt man noch einige Std. nach; das Produkt wird aus DMF/ CH_3OH umkristallisiert, Ausb. 70–75 %.

Eingegangen am 9. März 1970 [Z 176]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. G. Isenbruck
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 16. Mitteilung. — 15. Mitteilung: W. Ried u. D. Schäfer, Chem. Ber. 103, 2225 (1970).

[1] Teil der geplanten Dissertation G. Isenbruck.

[2] W. Ried, W. Kunkel u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 102, 2688 (1969).

[3] W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck u. F. Bätz, noch unveröffentlicht.

[4] W. Kunstmann, Dissertation, Universität Frankfurt/M. 1969.

[5] C. A. Grob u. P. Ankli, Helv. chim. Acta 33, 658 (1959).

[6] A. Bistrzycki u. K. Fässler, Helv. chim. Acta 6, 519 (1923).