

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-diazabutadien^[9] und 2.34 g Mo(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(triphenylphosphinoxid)-tetracarbonylmolybdän^[10].

Tricarbonyl-Verbindungen wie (3) oder (6) erhält man, so weit nicht die Tetracarbonyle thermisch hinreichend stabil sind, aus Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän mit äquimolaren Mengen P(C₆H₅)₃ und Chelatligand: 0.76 g (CH₃CN)₃Mo(CO)₃, 0.66 g P(C₆H₅)₃ und 0.56 g Benzilmonohydrazone (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 höhersiedenden 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 Et-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. Krynič 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 [*]

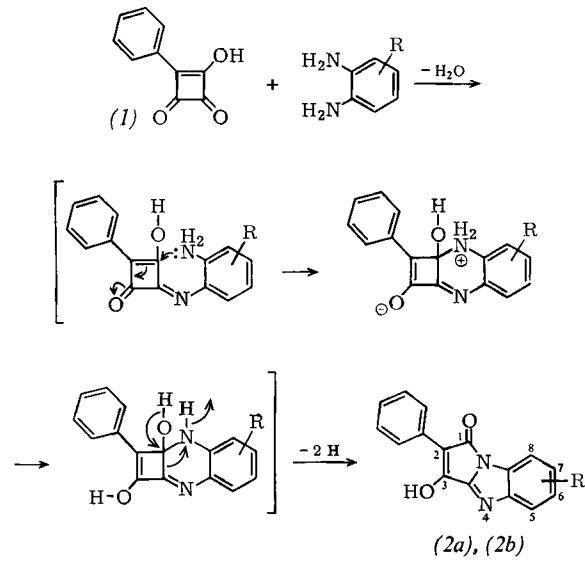
Herrn Professor H. Beyer zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Mit aromatischen 1,2-Diaminen setzt sich (1) unter Abspaltung von H₂O 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 CH₃OH zeigt Maxima bei 229, 267, 269 und ein breites Maximum bei 323 nm (log ε = 4.07), das charakteristisch für Pyrrolo-imidazole ist^[5]. 2,3-Diphenyl-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-1-on, das aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und *o*-Phenylendiamin^[6] entsteht, hat ebenfalls ein breites Maximum bei 325 nm (log ε = 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 Verstärkung der Fällung röhrt man noch einige Std. nach; das Produkt wird aus DMF/CH₃OH 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. Kunzmann, 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).