

Für eine zumindest teilweise Verflüchtigung der binären Heteroaddukte (3) und (5) spricht das Auftreten von Fragmenten der Zusammensetzung $(C_5H_5)_xUMF$ ($x = 0$ bis 6, relative Intensitäten: 0.5 bis 7.0 bezogen auf $I(C_5H_5UF^+) = 100$). Unterschiede im Fragmentierungsverhalten legen eine Abstufung der $U \cdots F \cdots M$ -Bindungsfestigkeit in der Reihenfolge (5) \geq (3) \geq (1) nahe.

Die zwischen 600 und 3000 cm^{-1} praktisch gleichen IR-Spektren von (3) und (5) sind mit der Annahme zentrisch koordinierter C_5H_5 -Liganden vereinbar. Die sehr charakteristische Bande der $\nu-U \cdots F \cdots M$ -Schwingung ist mit 432 (3) bzw. 423 cm^{-1} (5) (vgl. Abb. 1) verglichen mit entsprechenden Absorptionen anderer $M \cdots F \cdots M'$ -Systeme^[9] einschließlich (1)^[1] auffallend langwellig. Obwohl im Fall von (5) im Gegensatz zu (3) sogar eine Molekülstruktur mit streng symmetrischer $U \cdots F \cdots U$ -Brückenbindung denkbar ist, ergibt sich aus den Absorptionen zwischen ca. 100 und 350 cm^{-1} (Metall-Ring-Skelettschwingungsbereich, vgl. Abb. 1) keine Bestätigung dieser Möglichkeit. Ähnlichkeiten zwischen den Festkörperelektronenspektren der Addukte und ihrer Komponenten, sowie die Ergebnisse magnetischer Suszeptibilitätsmessungen zwischen 4.2 und 300 °K deuten vielmehr den Fortbestand der ursprünglichen Elektronenkonfigurationen $5f^2$, $4f^{13}$ und $5f^3$ von U(IV), Yb(III) und U(III) an. Im Gegensatz zu polykristallinem (1) zeigen (3) und (5) auch bei tiefer Temperatur kein Anzeichen für einen $U \cdots M$ -Spinaustausch.

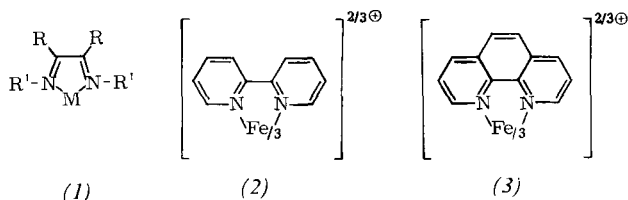
Außer der Möglichkeit einer nicht-linearen Fluorbrücke (die gegebenenfalls durch einen C_5H_5 -Liganden mit partiellem Brückencharakter^[10] stabilisiert werden könnte) ist vorerst auch eine unsymmetrische lineare^[11] $U \cdots F \cdots M$ -Brücke zu diskutieren.

Eingegangen am 6. Oktober 1970 [Z 296]

α -Diimin-Metallchelate: Cyclische Delokalisation der π -Elektronen und ^{13}C -chemische Verschiebung^[**]

Von Christian Tänzer, Roger Price, Eberhard Breitmaier, Günther Jung und Wolfgang Voelter^[*] [***]

IR-Spektroskopische Bestimmungen der MO- π -Bindungsordnung^[1] sowie 1H -NMR-Untersuchungen^[2] deuten auf eine cyclische Delokalisierung von π -Elektronen in α -Diimin-Metallchelaten (1)–(3) hin. Da ^{13}C -chemische Verschiebungen aromatischer Moleküle charakteristisch von der π -Elektronendichte an jedem C-Atom^[3] abhängen, sollte der Vergleich zwischen den chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale einiger nichtbenzoider Aromaten mit bekannter π -Elektronenverteilung und denen einiger α -Diimin-Metallchelate einen weiteren Hinweis



auf die als „Aromatizität“ von α -Diimin-Metallchelaten bekannte These^[1,4] erbringen.

Die ^{13}C -Signale in den NMR-Spektren des Cyclopentadiens und Cyclooctatetraens verschieben sich beim Übergang zum aromatischen Cyclopentadienyl-Anion und Cyclooctatetraenyl-Dianion um 29.9 bzw. 46.6 ppm nach höherem Feld^[3]. Dagegen beobachtet man beim Übergang von Cycloheptatrien zum Cycloheptatrienyl-Kation den umgekehrten Effekt, nämlich eine Verschiebung der drei olefinischen ^{13}C -Signale um 24.7, 28.9 und 35.2 ppm nach tieferem Feld^[3].

Die Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren einiger α -Diimin-Metallchelate zeigen im Vergleich mit den Spektren der freien Komplexbildner, daß die koordinative Bindung zwischen Metallion und Chelatbildner eine Verschiebung aller ^{13}C -Signale der Liganden nach tieferem Feld zur Folge hat. Sie ist um so größer, je näher das dem beobachteten ^{13}C -Signal zugehörige C-Atom am Metallion liegt. Die magnetische Abschirmung der C-Atome eines Chelatbildners wird somit durch den Einbau eines Metallkations geschwächt. Das entspricht einer Abnahme der π -Elektronendichte an jedem sp^2 -hybridisierten C-Atom bei dem Übergang vom Chelatbildner zum Chelat, was als cyclische Delokalisierung der π -Elektronen im α -Diimin-Metallchelat

[*] Dr. C. Tänzer und Dr. R. Price
Bruker Physik AG.

75 Karlsruhe-Forchheim, Silberstreifen

Dr. E. Breitmaier, Dr. G. Jung und Dr. W. Voelter
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] 3. Mitteilung über Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektroskopie. – 2. Mitteilung: G. Jung, E. Breitmaier, W. Voelter, T. Keller u. C. Tänzer, Angew. Chem. 82, 882 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 11 (1970).

[***] W. Voelter dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

[1] E. Bayer u. G. Häfelfinger, Chem. Ber. 99, 1689 (1966).

[2] E. Bayer, E. Breitmaier u. V. Schurig, Chem. Ber. 101, 1594 (1968).

[3] H. Spiesscke u. W. G. Schneider, Tetrahedron Letters 1961, 14, 468.

[4] E. Bayer et al., Angew. Chem. 76, 76 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 325 (1964).

[5] H. Bock u. H. tom Dieck, Chem. Ber. 100, 228 (1967).

Tabelle 1. ^{13}C -Verschiebung δ von Diimininen und α -Diiminchelaten (TMS als externer Standard).

Typ	Diimin α -Diiminchelate	δ (ppm)			δ Diimin – δ Chelat			Lösungs- mittel
		C_α	C_β	C_γ	C_α	C_β	C_γ	
(1)	$H_2NN=CH-CH=NNH_2$ $[H_2NN=CH-CH=NNH_2]_3FeCl_2$	–147.75 –150.8			–3.05			D_2O
	$H_2NN=C(CH_3)-C(CH_3)=NNH_2$ $[H_2NN=C(CH_3)-C(CH_3)=NNH_2]_2FeCl_2$	–150.55 –159.5	– 10.6 – 17.0		–8.95	–6.4		$(CD_3)_2SO$
(1)	$(CH_3)_3CN=CH-CH=NC(CH_3)_3$ $[(CH_3)_3CN=CH-CH=NC(CH_3)_3]_3Mo(CO)_4$	–162.4 –159.1	– 60.5 – 59.7	– 31.9 – 31.15	+3.3	+0.8	+0.75	CH_3J [a]
(2)	α, α' -Bipyridyl [b] $[\alpha, \alpha'$ -Bipyridyl] $_3FeCl_2$ [b]	{ –160.6 –154.05 { –163.7 –158.4	{ –128.2 –124.75 { –131.95 –128.4	–141.6 –143.3	{ –3.1 –4.35	{ –3.75 –3.75	–1.7	$(CD_3)_2SO$
	<i>o</i> -Phenanthrolin [b] $[o$ -Phenanthrolin] $_3FeCl_2$ [b]	{ –155.2 –150.75 { –161.1 –154.1	{ –131.3 –128.0 { –132.75 –130.85	{ –141.1 –133.2 –142.3 –134.35	{ –5.9 –3.35	{ –1.45 –2.85	{ –1.2 –1.15	$(CD_3)_2SO$

[a] TMS als interner Standard.

[b] Die Angaben beziehen sich auf die Signale der magnetisch nicht äquivalenten Ring-C-Atome α, β oder γ zum Stickstoff.

ring gedeutet werden kann. Die Verschiebung der ^{13}C -Signale zu tieferem Feld beim Übergang Chelatbildner \rightarrow Chelat müßte sich abschwächen oder umkehren, wenn statt eines Metallkations ein nullwertiges Metall den Chelatring bildet, wie es im Tetracarbonyl- α -diiminomolybdän^[2,5] der Fall ist. Tatsächlich verschiebt sich das ^{13}C -Signal des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs beim Übergang vom N,N' -Di-tert.-butyl-äthan-1,2-diimin zum Tetracarbonyl- N,N' -di-tert.-butyl-äthan-1,2-diiminomolybdän um 3.3 ppm nach höherem Feld (Tabelle 1).

Eingegangen am 29. September 1970 [Z 294]

Cyclisierende Kondensation von Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden mit CH- und NH-aciden Verbindungen^[1,2]

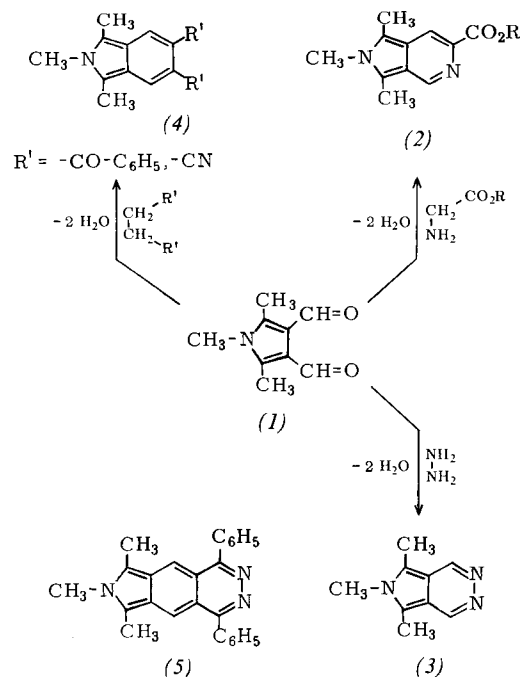
Von Richard Kreher und Günther Vogt^[*]

Die cyclisierende Kondensation von Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden mit 1,3-bifunktionellen CH-aciden Verbindungen^[3] ermöglicht die Synthese bicyclischer Systeme mit einem isokondensierten Pyrrolring^[1,4]. Darauf aufbauend ist es uns gelungen, 1,2,5-Trimethyl-pyrrol-3,4-dicarbaldehyd (1) auch mit 1,2-bifunktionellen NH- und CH-aciden Komponenten zu kondensieren^[5].

Die bislang unbekannten 2H-Pyrrolo[3,4-c]pyridine (2) lassen sich so einfach und mit befriedigenden Ausbeuten aus (1) und α -Aminoessigsäurealkylestern mit Diäthylamin als Base bereiten. Die Kondensation wird durch die Bildung eines Azomethins eingeleitet, das intramolekular Wasser abspaltet.

Mit Hydrazin gelangt man in die Reihe der 6H-Pyrrolo[3,4-d]pyridazine (3), die thermisch erstaunlich stabil sind. Die Stickstoffatome in 5,6-Stellung verleihen dem System basischen Charakter, der durch die Monoalkylierung mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten und durch die Löslichkeit in 2 N Salzsäure belegt wird. Die Reaktivität gegenüber Dienophilen ist wesentlich geringer als bei den N -Alkylisindolen^[6]; Verbindungen vom Typ (3) geben ebenso wie die vom Typ (2) mit N -Phenyl-maleinsäureimid bei Raumtemperatur keine Diels-Alder-Addition.

Umsetzung von (1) mit 1,2-Dicyano- oder 1,2-Dibenzoyl-äthan führt unter zweifacher Wasserabspaltung zu substituierten Isoindol-Abkömmlingen (4). Das 5,6-Dibenzoyl-isoidol (4), $\text{R}' = -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, läßt sich mit Hydrazin in das intensiv rote tricyclische System (5) umwandeln, das thermisch äußerst stabil ist und bei 535 bis 537 nm absorbiert.



Arbeitsvorschriften:

Zur Gewinnung von (2), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, läßt man (1) mit der äquimolaren Menge α -Aminoessigsäure-äthylester in Äthanol in Gegenwart von Diäthylamin 14 Std. bei Rückflußtemperatur reagieren und kristallisiert zur Reinigung aus Essigester um. Fp = 168 bis 172 °C (Zers.); Ausbeute 48%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 251 nm (4.57); 318 nm (3.92); 386 nm (3.47). — NMR: $\tau = 1.13$ bis 1.16 (1H-Dublett); $\tau = 1.81$ bis 1.84 (1H-Dublett); $\tau = 5.37$ bis 5.69 (2H-Quartett); $\tau = 6.30$ (3H-Singulett); $\tau = 7.43$ (3H-Singulett); $\tau = 7.50$ (3H-Singulett); $\tau = 8.43$ bis 8.67 (3H-Triplett)^[7].

Zur Bereitung von (3) wird (1) mit einem 12-fachen Überschuß an Hydrazinhydrat 1 Std. in äthanolischer Lösung erhitzt und durch Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Fp = 184 bis 190 °C; Ausbeute 82%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 231 nm (4.28); 285 nm (3.57); 359 nm (3.33). — NMR: $\tau = 1.00$ (2H-Singulett); $\tau = 6.25$ (3H-Singulett); $\tau = 7.50$ (6H-Singulett).

Zur Darstellung von (4), $\text{R}' = \text{CN}$, setzt man (1) mit einer äquimolaren Menge 1,2-Dicyano-äthyl in Gegenwart von 2 mol Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol um. Nach 30 min werden die gelbgrünen Kristalle abfiltriert, chromatographisch gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Fp = 272 bis 275 °C (Zers.); Ausbeute 17%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 210 nm (4.13); 228 nm (4.13); 270 nm (4.80); 337 nm (2.79); 401 bis 402 (3.30). — NMR: $\tau = 2.13$ (2H-Singulett); $\tau = 6.20$ (3H-Singulett); $\tau = 7.43$ (6H-Singulett).

Zur Gewinnung von (4), $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$, wird (1) mit der äquimolaren Menge 1,2-Dibenzoyl-äthan in äthanolischer Kaliumhydroxid-Lösung 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbgrünen Kristalle werden abfiltriert und aus Essigester/Dimethylformamid (3:1) umkristallisiert. Fp = 217 °C (Zers.); Ausbeute 50%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 250 nm (4.57); 288 nm (4.37); 293 nm (4.86). — NMR: $\tau = 2.18$ bis 2.78 (12H-Multiplett); $\tau = 6.25$ (3H-Singulett); $\tau = 7.49$ (6H-Singulett).

Zur Überführung von (4), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$, in (5) erhitzt man mit einem 25-fachen Überschuß Hydrazinhydrat in Äthanol 2 Std. bei Rückflußtemperatur. Die rotvioletten Kristalle werden durch Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt. Fp = 210 °C (Zers.); Ausbeute 26%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 230 nm (4.48); 278 nm (4.50); 372 nm (3.76); 536 nm (3.35). — NMR: $\tau = 1.87$ (2H-Singulett); $\tau = 2.23$ (10H-Singulett); $\tau = 6.09$ (3H-Singulett); $\tau = 7.38$ (6H-Singulett).

Eingegangen am 15. September 1970 [Z 292]

[*] Doz. Dr. R. Kreher und Dr. G. Vogt
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] 2. Mitteilung über Struktur und Reaktivität von isokondensierten heterocyclischen Systemen mit $4n$ und $(4n+2)$ π -Elektronen. — 1. Mitteilung: R. Kreher u. G. Vogt, Tetrahedron Letters, im Druck. — Vgl. G. Vogt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[2] 7. Mitteilung über Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen. — 6. Mitteilung: R. Kreher u. H. Hennige, Tetrahedron Letters, im Druck.

[3] Dieses Reaktionsprinzip basiert auf der Benzotropon-Synthese von J. Thiele u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 369, 287 (1909); J. Thiele u. E. Weitz, ibid. 377, 1 (1910).

[4] A. V. El'tsov, A. A. Ginesina u. L. N. Kivokurtseva, Tetrahedron Letters 1968, 735; Zhur. Org. Khim. 5, 961 (1969); A. V. El'tsov, L. N. Kivokurtseva u. A. A. Ginesina, ibid. 3, 1343 (1967).

[5] Angliederung eines sechsgliedrigen carbocyclischen Ringes an 1,2,5-trisubstituierte Pyrrole durch säurekatalysierte Kondensation mit Hexan-2,5-dion: C. O. Bender u. R. Bonnett, J. chem. Soc. (London) 1968, 3036.

[6] R. Kreher, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt, 1967; J. D. White u. M. E. Mann, Adv. Heterocyclic Chem. 10, 141 (1969).

[7] Alle NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.