

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) > (3) > (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 $\nu\text{-}U \cdots F \cdots M$ -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 Festkörper-Elektronenspektren der Addukte und ihrer Komponenten, sowie die Ergebnisse magnetischer Suszeptibilitätsmessungen zwischen 4.2 und 300 $^\circ\text{K}$ deuten vielmehr den Fortbestand der ursprünglichen Elektronenkonfigurationen $5f^2$, $4f^{13}$ und $5f^3$ von $U(\text{IV})$, $\text{Yb}(\text{III})$ und $U(\text{III})$ an. Im Gegensatz zu polykristallinem (1) zeigen (3) und (5) auch bei tiefer Temperatur kein Anzeichen für einen $U \cdots M$ -Spinaustausch.

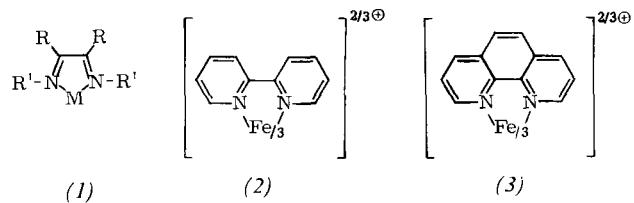
Außer der Möglichkeit einer nicht-linearen Fluorbrücke (die gegebenenfalls durch einen C_5H_5 -Liganden mit partiellem Brückencharakter^[10] stabilisiert werden könnte) ist vorerst auch eine unsymmetrische lineare^[11] $U \cdots F \cdots M$ -Brücke zu diskutieren.

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 $^1\text{H-NMR}$ -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 $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale einiger nichtbenzoïder 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- $^{13}\text{C-NMR}$ -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 sp²-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-Forschheim, Silberstreifen

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

[**] 3. Mitteilung über Fourier-Transform- $^{13}\text{C-NMR}$ -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. Häselinger, Chem. Ber. 99, 1689 (1966).

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

[3] H. Spiesecke 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 Diiminen und α -Diiminchelaten (TMS als externer Standard).

Typ	Diimin α -Diiminchelat	δ (ppm)			$\delta_{\text{Diimin}} - \delta_{\text{Chelat}}$	δ_{Chelat}	Lösungs- mittel
		C_α	C_β	C_γ			
(1)	$H_2NN=CH-CH=NNH_2$ $[H_2NN=CH-CH=NNH_2]_3FeCl_2$	–147.75			–3.05		D_2O
		–150.8					
(1)	$H_2NN=C(CH_3)-C(CH_3)=NNH_2$ $[H_2NN=C(CH_3)-C(CH_3)=NNH_2]_3FeCl_2$	–150.55	–10.6		–8.95	–6.4	$(CD_3)_2SO$
		–159.5	–17.0				
(1)	$(CH_3)_3CN=CH-CH=NC(CH_3)_3$ $[(CH_3)_3CN=CH-CH=NC(CH_3)_3]_3Mo(CO)_4$	–162.4	–60.5	–31.9	+3.3	+0.8	CH_3J [a]
		–159.1	–59.7	–31.15			
(2)	α,α' -Bipyridyl [b]	{ –160.6 –154.05	{ –128.2 –124.75	–141.6	{ –3.1 –4.35	{ –3.75 –3.75	$(CD_3)_2SO$
	$[\alpha,\alpha'$ -Bipyridyl] ₃ FeCl ₂ [b]	{ –163.7 –158.4	{ –131.95 –128.4	–143.3			
(3)	σ -Phenanthrolin [b]	{ –155.2 –150.75	{ –131.3 –128.0	{ –141.1 –133.2	{ –5.9 –3.35	{ –1.45 –2.85	$(CD_3)_2SO$
	$[\sigma\text{-Phenanthrolin}]_3FeCl_2$ [b]	{ –161.1 –154.1	{ –132.75 –130.85	{ –142.3 –134.35			

[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 -diiminmolybdän^[2, 5] der Fall ist. Tatsächlich verschiebt sich das ^{13}C -Signal des sp²-hybridisierten Kohlenstoffs beim Übergang vom *N,N'*-Di-tert.-butyl-äthan-1,2-diimin zum Tetracarbonyl-*N,N'*-di-tert.-butyl-äthan-1,2-diiminmolybdän um 3.3 ppm nach höherem Feld (Tabelle 1).

Eingegangen am 29. September 1970 [Z 294]

Arbeitsvorschriften:

Zur Gewinnung von (2), R = C₂H₅, 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: τ = 1.13 bis 1.16 (1H-Dublett); τ = 1.81 bis 1.84 (1H-Dublett); τ = 5.37 bis 5.69 (2 H-Quartett); τ = 6.30 (3 H-Singulett); τ = 7.43 (3 H-Singulett); τ = 7.50 (3 H-Singulett); τ = 8.43 bis 8.67 (3 H-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: τ = 1.00 (2H-Singulett); τ = 6.25 (3 H-Singulett); τ = 7.50 (6 H-Singulett).

Zur Darstellung von (4), R' = CN, setzt man (1) mit einer äquimolaren Menge 1,2-Dicyano-äthylen 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: τ = 2.13 (2 H-Singulett); τ = 6.20 (3 H-Singulett); τ = 7.43 (6 H-Singulett).

Zur Gewinnung von (4), R' = C₆H₅—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: τ = 2.18 bis 2.78 (12 H-Multiplett); τ = 6.25 (3 H-Singulett); τ = 7.49 (6 H-Singulett).

Zur Überführung von (4), R = C₆H₅—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: τ = 1.87 (2 H-Singulett); τ = 2.23 (10 H-Singulett); τ = 6.09 (3 H-Singulett); τ = 7.38 (6 H-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 Isoindolinen. — 6. Mitteilung: R. Kreher u. H. Hennige, Tetrahedron Letters, im Druck.

[3] Dieses Reaktionsprinzip basiert auf der Benzotropion-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 Konensation 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.

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 2*H*-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 6*H*-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*-Alkylisoindolen^[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-isoindol (4), R' = —CO—C₆H₅, läßt sich mit Hydrazin in das intensiv rote tricyclische System (5) umwandeln, das thermisch äußerst stabil ist und bei 535 bis 537 nm absorbiert.

