

und Lithium-diisopropylamid mit Stilben, die über ein intermediäres Allylanion gedeutet wurde.

Wie wir fanden, reagiert das Allylanion (6) mit den in Tabelle 1 angeführten Alkenen zu Addukten, die nach Protonierung (oder Methylierung) als Cyclopentanderivate (7) isoliert wurden.

Eingegangen am 17. Mai 1972 [Z 666]

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965).

[2] Der konrotatorische Ablauf wurde bei der Ringöffnung zum *trans,cis,cis*-Cyclononatraenyl-Anion [3] sowie bei den Ringöffnungen der zum Cyclopropylanion isoelektronischen Aziridine [4] und Oxirane [5] nachgewiesen.

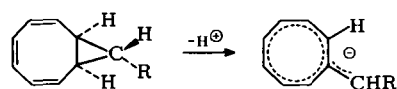
[3] G. Boche, D. Martens u. W. Danzer, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 984 (1969).

[4] a) R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1753 (1967); b) Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 291 (1972).

[5] A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen u. V. Markowski, Chem. Commun. 1971, 1192.

[6] a) E. P. Kohler u. J. B. Conant, J. Amer. Chem. Soc. 39, 1404 (1917); b) E. P. Kohler u. P. Allen Jr., J. Amer. Chem. Soc. 50, 884 (1928); c) L. I. Smith u. J. Showell, J. Org. Chem. 17, 827 (1951); d) J. E. Mulvaney u. D. Savage, J. Org. Chem. 36, 2592 (1971); e) R. Huisgen u. P. Eberhard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1346 (1972).

[7] Die Behandlung von anti-*cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-carbonitril (1a) oder -9-carbonsäure-methylester (1b) mit Lithium-diisopropylamid führt zu den Anionen (2a) bzw. (2b):



(1a), R = CN (2a), R = CN

(1b), R = COOCH₃ (2b), R = COOCH₃

D. Martens, Diplomarbeit, Universität München 1971.

[8] Zusammenfassung: [6d].

[9] Das Gemisch der Olefine (4) und (5) wurde unabhängig synthetisiert.

[10] NMR-spektroskopisch erkennt man 3% (1) neben 97% (4) und (5).

[11] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963); R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797, 833 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey u. E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192, 2212 (1967).

[12] G. Wittig u. E. Knauss, Chem. Ber. 91, 895 (1958); C. F. Huebner u. E. M. Donoghue, J. Org. Chem. 33, 1678 (1968); W. T. Ford, P. Radue u. J. A. Walker, Chem. Commun. 1970, 966.

[13] Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 261, 262 (1972), und dort zitierte Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 11, 290, 291 (1972).

[14] R. Eidenschink u. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 84, 292 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 292 (1972).

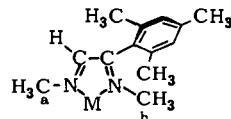
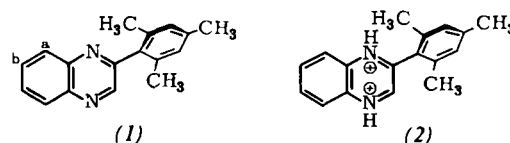
[15] Die Konstitution der Addukte ergibt sich aus Analysen, NMR- und Massenspektren. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Die Mesitylgruppe als Ringstromsonde bei Übergangsmetall-Chelaten von 1,2-Diimininen

Von Günter Häfeling, Rudolf G. Weißenhorn, Fritz Hack und Gerlinde Westermayer^[*]

Bei Übergangsmetall-Chelaten vom Typ des Tris(*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)eisen(II)^[1,2] wurde eine Überlappung der Metall- d_{12a} -orbitale mit dem π -Elektronensystem des Liganden unter Bildung eines cyclischen Konjugationssystems postuliert, dem aromatische^[3] oder quasiaromatische^[4,5] Eigenschaften zugeschrieben wurden. Aromatizität oder cyclische π -Elektronendelokalisation ist experimentell durch das Auftreten eines Ringstromeffektes nachweisbar^[6]. Da die chemische Verschiebung der NMR-Signale der Ringprotonen^[7] zu stark von der Ladungsdichteverteilung im Hetero- π -elektronensystem abhängt, wurden Chelate mit Mesityl-Substituenten synthetisiert, bei denen Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden äquivalenten, über und unter der Chelatringebene befindlichen *o*-Methylgruppen und der als innerer Standard wirkenden *p*-Methylgruppe einen Nachweis für den Ringstrom darstellen^[8,9].

Das als aromatisches Vergleichssystem dienende 2-Mesitylchinoxalin (1) zeigt eine Aufspaltung der Methylsignale um 0.25 ppm, die mit 0.30 ppm beim Phenylmesitylen^[8] und mit 0.45 ppm beim Bimesityl^[8] vergleichbar



(3a) M = Mo⁰(CO)₄

(3b) M = $\frac{1}{3}$ Fe(ClO₄)₂

Verb.	N=C—H	H _a	H _b	$\Delta(\text{NCH}_3)$	<i>m</i> -C—H	<i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	$\Delta(\text{CH}_3)$	Lsgsm.
(1)	0.53	1.90 (m)	2.40 (m)	—	3.06	7.68	7.93	0.25	CCl ₄
(2)	0.66	1.67	1.67	—	3.14	8.00	8.00	0.00	H ₂ SO ₄
(3a)	2.05	5.85	6.26	0.41	3.08	7.67	8.00	0.33	CCl ₄
(3b)	1.87 (t)	6.21	6.75 (t)	0.54	2.87	7.82	7.67	-0.15	(CD ₃) ₂ C=O

sind. In derselben Größenordnung liegt die Aufspaltung beim Tetracarbonyl(mesityl-*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)-molybdän (3a) mit 0.33 ppm. Dagegen zeigt das Tris(mesityl-*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)eisen(II)-perchlorat (3b) überraschenderweise eine negative Aufspaltung von -0.15 ppm. Negative Aufspaltungen wurden auch bei einfachen Mesitylderivaten, bei denen funktionelle Gruppe und Mesitylrest weitgehend coplanar sein können, beobachtet (z. B. Mesitylaldehyd: -0.25 ppm, Dimesitylacetylen^[10]: -0.20 ppm, Brommesitylen: -0.14 ppm, Mesitoesäure: -0.05 ppm), während Derivate, bei denen die Mesitylgruppe aus sterischen Gründen weitgehend senkrecht zur funktionellen Gruppe steht, kleine positive Aufspaltungen

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Häfeling, Dipl.-Chem. R. G. Weißenhorn, Dipl.-Chem. F. Hack und G. Westermayer
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstr. 33

zeigen (z. B. Dimesitylketon: 0.19 ppm, Mesitylgyoxal: 0.15 ppm, Dimesityläthandion: 0.13 ppm).

Bei den Metallchelaten von 1,3-Diketonen waren kleine Aufspaltungen um 0.15 ppm gefunden worden^[8], die sich als unabhängig von der Natur des Metalls erwiesen und in derselben Größenordnung wie beim enolisierten Liganden lagen, so daß bei Metallchelaten von 1,3-Diketonen kein Ringstromeffekt nachweisbar war. Die hier untersuchten Mo⁰- und Fe²⁺-Chelate von 1,2-Diiminen zeigen dagegen große Aufspaltungen zwischen *o*- und *p*-Methylsignalen, jedoch in unterschiedlicher Richtung. Der Wert von 0.33 ppm für das Mo⁰-Chelat (3a) ist größer als beim Phenylmesitylen und beim 2-Mesitylchinoxalin (1) und läßt somit auf einen Ringstromeffekt schließen. Allerdings könnte die Aufspaltung durch den Feldeffekt der beiden axialen Carbonylgruppen beeinflußt sein. Eine Modellbetrachtung zeigt jedoch, daß sich die *o,o'*-Methylgruppen im Bereich der Niederfeldverschiebung durch den Anisotropiekegel der Carbonylgruppe befinden.

Die negative Aufspaltung von -0.15 ppm beim Fe²⁺-Chelat könnte dadurch entstehen, daß die positive Ladung des Zentralions eine gegenüber dem Mo⁰-Chelat erniedrigte Gesamtelektronendichte hervorruft. Sie läßt also keinen Schluß auf einen diamagnetischen Ringstrom zu. Das NMR-Spektrum der Bezugsverbindung (1) in konzentrierter Schwefelsäure, wo die Bildung des Dikations (2) angenommen werden kann, zeigt ein Zusammenfallen der *o*- und *p*-Methylsignale, d. h. eine negative Verschiebung der Aufspaltung um 0.25 ppm als Folge der Protonierung der Stickstoffatome.

Somit scheint die Mesitylgruppe nicht nur auf Ringstromeffekte, sondern auch auf unterschiedliche Elektronendichten im betrachteten Ringsystem anzusprechen. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind in Arbeit.

2-Mesitylchinoxalin (1):

Zu 10 g (57 mmol) Mesitylgyoxal^[11] in 100 ml Methanol wird bei Zimmertemperatur unter Stickstoff eine Lösung von 6.2 g (57 mmol) *o*-Phenylendiamin in 100 ml Methanol getropft. Die rote Lösung wird 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende rotbraune Öl wird zweimal im Vakuum destilliert; K_p = 162 bis 164°C/0.55 Torr. Nach der zweiten Destillation erstarrt das gelbe Öl zu hellgelben Kristallen vom F_p = 59°C. Ausbeute: 6.7 g (47.5%).

Tetracarbonyl(mesityl-*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)-molybdän (3a):

Eine Lösung von 3.52 g (20 mmol) Mesitylgyoxal in 30 ml Methanol wird unter Eiskühlung mit 6 ml einer 7.3 M methanolischen Methylaminlösung versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer Aufschlämmung von 4.75 g (18 mmol) Hexacarbonylmolybdän (Schuchardt) in 200 ml Methanol wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren der siedend heißen schwarz-violetten Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen. Rohausbeute: 6.5 g (88%) schwarze Kristalle, die sich dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel/Methanol) in zwei Komponenten, eine rot-violette (R_z = 0.57) und eine braun-gelbe (R_z = 0.8) zerlegen lassen. Eine säulenchromatographische Trennung (200 g Kieselgel 0.2 bis 0.5 mm, Säulendurchmesser 4.5 cm) von 800 mg Rohprodukt in Chloroform ergab 100 mg metallisch glänzende schwarze Kristalle von (3a).

Tris(mesityl-*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)eisen(II)-perchlorat (3b):

Eine Lösung von 5.28 g (30 mmol) Mesitylgyoxal in 60 ml Methanol wird wie für (3a) beschrieben mit 10 ml einer 7.3 M methanolischen Methylaminlösung umgesetzt. Nach Zugabe von 3.27 g (9 mmol) festem Eisen(II)-perchlorat-hexahydrat wird 4 Stunden weitergerührt, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Nacht über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet. 2 g der metallisch glänzenden schwarzen Kristalle wurden in 20 ml Methanol gelöst, filtriert und nach Verdünnung mit weiteren 60 ml Methanol mit 400 ml eines Äther-Petrol-äther-Gemisches (5:2) wieder ausgefällt. Ausbeute: 1.25 g (62%) braunrote Kristalle.

Eingegangen am 11. Juni 1972 [Z 667]

- [1] P. Krumholz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2163 (1953).
- [2] P. Krumholz: Structure and Bonding. Springer, Berlin 1971, Bd. 9, S. 139.
- [3] P. E. Figgins u. D. H. Busch, J. Amer. Chem. Soc. 82, 820 (1960).
- [4] E. Bayer, Angew. Chem. 73, 533 (1961).
- [5] E. Bayer, H. Fiedler, K.-L. Hock, D. Otterbach, G. Schenk u. W. Voelter, Angew. Chem. 76, 76 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 325 (1964).
- [6] J. A. Elvidge u. L. H. Jackman, J. Chem. Soc. 1961, 859.
- [7] E. Bayer, E. Breitmaier u. V. Schurig, Chem. Ber. 101, 1594 (1968).
- [8] M. Kuhr u. H. Musso, Angew. Chem. 81, 150 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 147 (1969).
- [9] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr u. H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 239 (1971).
- [10] H. E. Zimmerman u. J. R. Dodd, J. Amer. Chem. Soc. 42, 6507 (1970).
- [11] A. R. Gray u. R. C. Furon, J. Amer. Chem. Soc. 56, 739 (1934).

Raumbedarf des Pyridin-*N*-oxid-Sauerstoffs^{[1][**]}

Von Fritz Vögtle und Helga Risler^[*]

Der Raumbedarf des Sauerstoffatoms in Pyridin-*N*-oxiden scheint bisher nicht untersucht worden zu sein. Dabei ist die polare O=N-Gruppierung, der nach neueren Berechnungen ca. 40% Doppelbindungscharakter zukommen^[2], besonders interessant, weil sie Polarisierungseffekte unterschiedlicher Richtungen ausüben kann^[3].

Die Methode, mit der wir dieses Problem bearbeiteten, basiert auf Protonenresonanz-Untersuchungen an Verbindungen des Typs (1). Für verschiedene Substituenten (X=H, F, Cl, Br, CH₃, C≡N, OCH₃) konnten zunächst die kleinsten Ringgliederzahlen ermittelt werden, bei denen ein Vorbeigleiten der Brücke am intraanularen Rest X zwar noch möglich, jedoch sterisch bereits behindert ist^[4, 11]. Substituenten, für welche die gleiche Ringgliederzahl erhalten wurde, ließen sich durch die Ringinversions-Barrieren (ΔG_C[‡]-Werte) differenzieren. Für die Bestimmung der Wirkungssphären weiterer innerer Substituenten X bilden die so ermittelten Ringgliederzahlen und ΔG_C[‡]-Werte eine Art Eichkurve^[5].

Im Fall des Pyridin-*N*-oxid-Sauerstoffs fanden wir analog durch Bestimmung der Energieschwellen des intramoleku-

[*] Prof. Dr. F. Vögtle und cand. chem. H. Risler
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.