

zeigen (z. B. Dimesitylketon: 0.19 ppm, Mesitylglyoxal: 0.15 ppm, Dimesitylathandion: 0.13 ppm).

Bei den Metallchelaten von 1,3-Diketonen waren kleine Aufspaltungen um 0.15 ppm gefunden worden<sup>[8]</sup>, 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 Mo<sup>0</sup>- und Fe<sup>2+</sup>-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 Mo<sup>0</sup>-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 Niedersfeldverschiebung durch den Anisotropiekegel der Carbonylgruppe befinden.

Die negative Aufspaltung von -0.15 ppm beim Fe<sup>2+</sup>-Chelat könnte dadurch entstehen, daß die positive Ladung des Zentralions eine gegenüber dem Mo<sup>0</sup>-Chelat erniedrigte Gesamtelektronendichte hervorruft. Sie läßt also keinen Schluß auf einen diamagnetischen Ringstrom zu. Das NMR-Spektrum der Bezugsvverbindung (*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 Protierung 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) Mesitylglyoxal<sup>[11]</sup> in 100 ml Methanol wird bei Zimmertemperatur unter Stickstoff eine Lösung von 6.2 g (57 mmol) *o*-Phenyldiamin 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; Kp = 162 bis 164°C/0.55 Torr. Nach der zweiten Destillation erstarrt das gelbe Öl zu hellgelben Kristallen vom Fp = 59°C. Ausbeute: 6.7 g (47.5%).

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

Eine Lösung von 3.52 g (20 mmol) Mesitylglyoxal 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 Aufschämmung 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 ( $R_f = 0.57$ ) und eine braun-gelbe ( $R_f = 0.8$ ) 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) Mesitylglyoxal 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-Petroläther-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. Breitmayer 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<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Fritz Vöggle und Helga Risler<sup>[\*]</sup>

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<sup>[2]</sup>, besonders interessant, weil sie Polarisationseffekte unterschiedlicher Richtungen ausüben kann<sup>[3]</sup>.

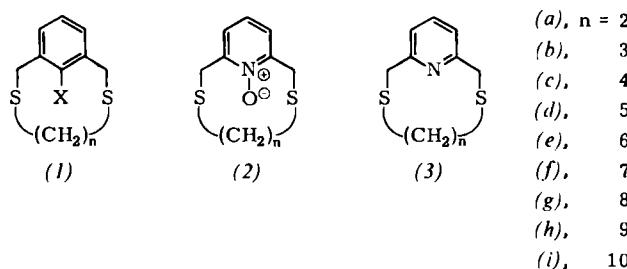
Die Methode, mit der wir dieses Problem bearbeiteten, basiert auf Protonenresonanz-Untersuchungen an Verbindungen des Typs (*1*). Für verschiedene Substituenten (X=H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, C≡N, OCH<sub>3</sub>) konnten zunächst die kleinsten Ringgliederzahlen ermittelt werden, bei denen ein Vorbeigleiten der Brücke am intraanularen Rest X zwar noch möglich, jedoch sterisch bereits behindert ist<sup>[4, 1]</sup>. Substituenten, für welche die gleiche Ringgliederzahl erhalten wurde, ließen sich durch die Ringinversions-Barriären ( $\Delta G_C^{\ddagger}$ -Werte) differenzieren. Für die Bestimmung der Wirkungssphären weiterer innerer Substituenten X bilden die so ermittelten Ringgliederzahlen und  $\Delta G_C^{\ddagger}$ -Werte eine Art Eichkurve<sup>[5]</sup>.

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

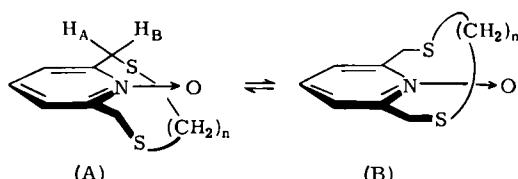
[\*] Prof. Dr. F. Vöggle und cand. chem. H. Risler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr

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

laren Umklappvorgangs A $\rightleftharpoons$ B der Pyridinophan-N-oxide (2) – beim Übergang von größeren zu kleineren Brückengliederzahlen – erstmals für n=6 meßbare sterische Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoffatom der N-Oxid-Gruppe und den Wasserstoffatomen der Brücke.



Bei den höhergliedrigen Verbindungen (2f) bis (2i) ist eine signifikante sterische Wechselwirkung anhand der Protonenresonanz nicht mehr festzustellen; die Ringinversion A $\rightleftharpoons$ B läuft hier also im wesentlichen ungehindert ab. Andererseits sind die Cyclen (2a) und (2b) mit wenigen Brückengliedern konformativ starr; für die Benzylprotonen beobachtet man im erreichbaren Temperaturbereich ein AB-System ( $\Delta G_C^{\ddagger} > 23$  kcal/mol).



Für die in ihrer Ringgliederzahl zwischen den höher- und niedriggliedrigen Verbindungen liegenden Vertreter (2c) bis (2e) erhält man dagegen temperaturabhängige Protonenresonanz-Spektren. Die Ringinversionsschwellen ( $\Delta G_C^{\ddagger}$ ) fallen erwartungsgemäß in der angegebenen Reihenfolge wie folgt ab: (2c)>21.3 kcal/mol, (2d)=15.8 kcal/mol und (2e)=12.7 kcal/mol.

Das bei Raumtemperatur verbreiterte AB-System der Benzylprotonen von (2d) ist in Abbildung 1 dem Proto-

10.5 kcal/mol)<sup>[4]</sup> als für das gleichgliedrige Pyridinophan-N-oxid (2e).

Die Umklappschwelle von (1c) ( $T_c = 185$  °C,  $\Delta G_C^{\ddagger} = 22.6$  kcal/mol) konnte im Gegensatz zu der von (2c) mit der Koaleszenzpunkt-Methode gerade noch erfaßt werden.

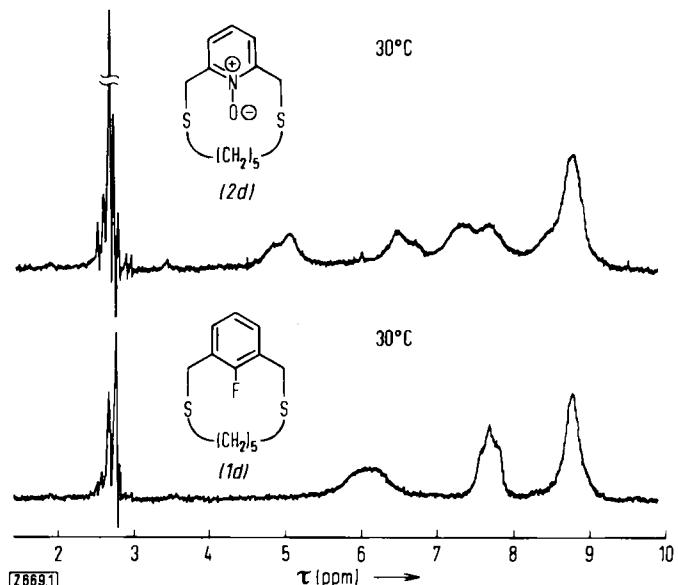


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Absorptionen der Verbindungen (1d), X=F, und (2d) [in  $\text{CDCl}_3$ ; 60 MHz].

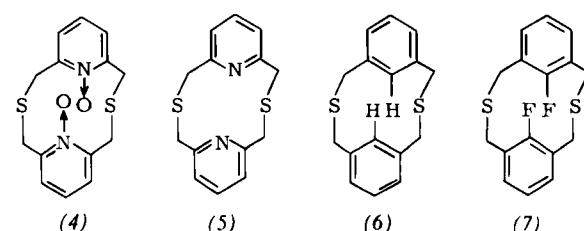
Daß bei Übergang vom Pyridin zum Pyridin-N-oxid der Raumbedarf erheblich ansteigt, zeigt die Tatsache, daß selbst beim Pyridinophan (3) mit kürzerer Brücke (n=3) noch keine sterische Wechselwirkung beobachtet wird<sup>[4]</sup>.

Im Einklang mit der gleichen Größenordnung des Raumbedarfs von aromatisch gebundenem Fluor und aromatischem N-Oxid-Sauerstoff stehen Untersuchungen in der Verbindungsreihe (4) bis (7). Während (5) und (6) konformativ flexibel sind<sup>[6]</sup>, erhält man für (4) und (7) temperaturabhängige  $\text{CH}_2$ -Resonanzen. Die Methylenabsorption von (4) besteht bei Zimmertemperatur lediglich aus einem stark verbreiterten AB-System (Tabelle 1). Die Koaleszenztemperatur von (7) (157 °C) liegt zwar

Tabelle 1. Synthetisierte Pyridinophan-N-oxide.

	Fp (°C)	Ausb. (%)	$\delta_{(\text{CH}_2)}$ (ppm) $\delta_A$	$\delta_{(\text{CH}_2)}$ (ppm) $\delta_B(\text{CDCl}_3)$	$\Delta v$ (Hz)	$J_{AB}$ (Hz)	$T_c$ (°C)	$\Delta G_C^{\ddagger}$ (kcal/mol)
(2a)	152–154	8	5.05	3.78	95	11.5	—	—
(2b)	107–109	7	5.29	3.09	122	13	—	—
(2c)	98–99	30	5.22	2.86	141	13	>180	>21.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{}_2\text{O}$ )
(2d)	147–148	50	5.05	3.38	100	13	61	15.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{}_2\text{O}$ )
(2e)	138–140	32	4.90	3.50	84	14	–4	12.7 ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ )
(2f)	89	7	4.1	—	—	—	—	—
(2g)	73–75	24	4.15	—	—	—	—	—
(2h)	117–120	18	4.03	—	—	—	—	—
(2i)	54–55	31	4.05	—	—	—	—	—
(4)	211 (Zers.)	13	5.57	3.40	130	16	54	—

nenresonanz-Spektrum von (1d), X=F, gegenübergestellt. Diese Verbindung weist in nahezu demselben Bereich temperaturabhängige Benzylabsorptionen auf ( $T_c = 37$  °C;  $\Delta G_C^{\ddagger} = 15.2$  kcal/mol), was auf sterische Behinderung des zu A $\rightleftharpoons$ B analogen „Schaukelvorgangs“ zurückzuführen ist. In Übereinstimmung mit diesem Befund findet man auch bei n=6 für die Fluorverbindung (1e) eine niedrigere Ringinversionsschwelle ( $T_c = -55$  °C;  $\Delta G_C^{\ddagger} =$



höher als die von (4), jedoch kann in diesem System nicht unmittelbar auf die  $\Delta G_C^{\ddagger}$ -Werte geschlossen werden, da die Umklappvorgänge hier zwischen nicht isolierbaren, energetisch nicht äquivalenten *syn*- und *anti*-Konformeren ablaufen<sup>[5, 6]</sup>.

Die geschilderten Ergebnisse veranlaßten uns zur Konstruktion eines Kalottenmodells der Pyridin-N-oxid-Gruppe nach der Methode von Briegleb<sup>[7]</sup> im Übersetzungsverhältnis 1:(1.5  $\times$  10<sup>8</sup>), das in Abb. 2 in Aufsicht und Seitenansicht der F—C<sub>arom.</sub>-Kalotte<sup>[8]</sup> gegenübergestellt ist. Dabei ist berücksichtigt, daß die Atomkalotte des quaternären Stickstoffs in aromatischen Sechsringen der C<sub>arom.</sub>-Atomkalotte im wesentlichen entspricht<sup>[7, 9]</sup>. Benutzt man die O—N-Kalotte zusammen mit den im Handel befindlichen Stuart-Briegleb-Modellen zum Aufbau der beschriebenen Pyridinophan-N-oxide, so erhält man sterische Wechselwirkungen, die den Messungen innerhalb der solchen Modellen prinzipiell gesetzten Grenzen gerecht werden.

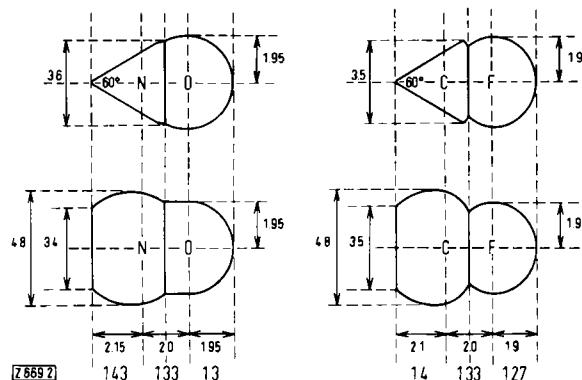


Abb. 2. Kalottenmodelle der aromatischen N-Oxid-Gruppe und des aromatisch gebundenen Fluoratoms (große Zahlen: Å; klein gedruckt: cm)

#### Arbeitsvorschrift:

2,(n+3)-Dithia[n+4](2,6)pyridinophan-N-oxide (2): Eine Lösung von 2.81 g (10 mmol) des 2,6-Bis(brommethyl)-

pyridin-N-oxids<sup>[10]</sup> in 250 ml Benzol sowie eine Lösung von 10 mmol des 1,n-Alkandithiols und 0.8 g (20 mmol) NaOH in 250 ml eines H<sub>2</sub>O/Äthanol-Gemisches (1:25) werden innerhalb von 5 bis 7 Std. gleichzeitig und gleichmäßig mittels einer „Verdünnungsprinzip-Apparatur“<sup>[11]</sup> aus 2 Feindosiertrichtern in 1 Liter gerührtes, siedendes Äthanol getropft. Nach 16-stündigem Sieden wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand mit heißem Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird eingeeengt und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral (Aktivitätsstufe II bis III) mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Die nach Einengen des Eluats erhaltenen Rohprodukte werden aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Schmelzpunkte, Ausbeuten und <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in Tabelle 1 angegeben.

Eingegangen am 20. Juni 1972 [Z 669]

[1] Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen. 21. Mitteilung – 20. Mitteilung: F. Vögtle, P. Neumann u. M. Zuber, Chem. Ber. 1972, im Druck.

[2] Übersicht: P. Hamm u. W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 54, 2363 (1971); vgl. auch R. Gleiter, D. Schmidt u. J. Streith, ibid. 54, 1645 (1971).

[3] J. D. Roberts u. M. C. Caserio: Basic Principles of Organic Chemistry. Benjamin, New York-Amsterdam 1965, S. 1004.

[4] F. Vögtle, Tetrahedron 25, 3231 (1969); Tetrahedron Lett. 1969, 3193.

[5] F. Vögtle u. P. Neumann, Tetrahedron 26, 5299 (1970).

[6] F. Vögtle u. L. Schunder, Chem. Ber. 102, 2677 (1969); vgl. auch B. R. Davis u. I. Bernal, J. Chem. Soc. B 1971, 2307.

[7] G. Briegleb, Fortschr. Chem. Forsch. 1, 642 (1950); in E. Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 3/1, S. 545 ff.

[8] Vgl. Liste PH 17 der Firma Leybold, Köln-Bayental.

[9] Zur Festlegung der Bindungslängen und -winkel wurden außerdem die Röntgenstruktur-Analysen von 2,6-Lutidin-N-oxid-Komplexen herangezogen: R. S. Sager u. W. H. Watson, Inorg. Chem. 7, 1358 (1968); 8, 308 (1969). Weitere Literaturhinweise siehe bei R. Desiderato u. J. C. Terry, Tetrahedron Lett. 1970, 3203.

[10] S. Kasuga u. T. Taguchi, Chem. Pharm. Bull. 13, 233 (1965).

[11] F. Vögtle, Chem. and Ind. 1972, 346; Chemiker-Ztg. 1972, im Druck.