

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der aus (1) dargestellten Pyrrole (7).

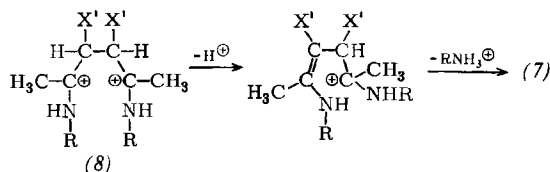
X	X'	R	(7) [a] Fp [°C]	Ausb. [%] [b]
a NH ₂	CO ₂ CH ₃	H	120–121 (118–119 [6])	34 (22)
b NHCH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₃	149.5–150	36 (33) ^[c]
c NH ₂	COCH ₃	H	178–179 (180–181 [7])	16 (15)
d NHCH ₂ C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	105–106	45 (47)
e NHC ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	86–87 (87–88 [8])	12 (9)

[a] Die Strukturen der Pyrrole sind durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Daten sowie durch C,H-Analysen und Schmelzpunktsvergleich mit authentischen Verbindungen gesichert.

[b] Die Ausbeuten der dünnenschichtchromatographisch abgetrennten Pyrrole (7) beziehen sich auf die eingesetzten Olefine (Materialausbeuten); die eingeklammerten Zahlen sind Stromausbeuten. Elektrolysebedingungen und Aufarbeitung sind nicht optimiert.

[c] In Methylenchlorid/Methanol (20:1, v/v).

Die Bildung symmetrisch substituierter Pyrrole weist auf die radikalische Dimerisierung der primär aus (1a)–(1e) gebildeten Radikalkationen (Weg a) hin. Hierbei entstehen die Dikationen (8), aus denen sich durch Cyclisierung und Amineliminierung die Pyrrole (7) bilden können.



Die neue Pyrrol-Synthese ergänzt die Darstellung über 1,3-dipolare Cycloadditionen von Azlactonen an Alkine^[8,9].

Dimethyl-1-benzyl-2,5-dimethyl-3,4-pyrroldicarboxylat (7d)

19.5 g (95 mmol) β-Benzylaminocrotonsäure-methylester (1d) werden in 45 ml 0.3 N methanolischer NaClO₄-Lösung und 3 ml Benzol als Lösungsvermittler an Graphitelektroden (P 127, Fa. Sigri, Meitingen) bei +10°C, einem Anodenpotential von +0.95 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 57 mA/cm² bis zum Verbrauch von 90 mF elektrolysiert. 600 mg des Rohproduktes (18.4 g) ergeben bei der präparativen Dünnschichtchromatographie (Benzol: Äther 10:1, v/v) 210 mg (7d).

Eingegangen am 8. Januar 1973 [Z 767]

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: H. Schäfer u. R. Pistorius, Angew. Chem. 84, 893 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 841 (1972).

[2] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969); H. Schäfer, Chemie-Ing.-Techn. 42, 164 (1970); H. Schäfer u. E. Steckhan, ibid. 44, 186 (1972); B. Belleau u. Y. K. Au-Young, Can. J. Chem. 47, 2117 (1969); V. D. Parker u. L. Ebersson, Chem. Commun. 1969, 340; J. M. Fritsch u. H. Weingarten, J. Amer. Chem. Soc. 90, 793 (1968); H. Schäfer u. E. Steckhan, Tetrahedron Lett. 1970, 3835.

[3] In den Radikalkationen von Enaminen ist nach Aussage ihrer ESR-Spektren [4] das einsame Elektron β-ständig zu X=NR₂, die positive Ladung α-ständig lokalisiert. Da ferner die Nucleophilie von Enaminen an C_β höher als an C_α ist [5], addiert sich C_α von (2) elektrophil an C_β von (1).

[4] J. M. Fritsch, H. Weingarten u. J. D. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4038 (1970).

[5] G. H. Alt in A. G. Cook: Enamines: Synthesis, Structure and Reactions. M. Dekker, New York 1969, S. 124f.

[6] N. W. Gabel, J. Org. Chem. 27, 301 (1962).

[7] Aus Beilstein 21, 427.

[8] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schäfer, Angew. Chem. 76, 185 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 136 (1964).

[9] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schäfer, Chem. Ber. 103, 2611 (1970).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Präparative und mechanistische Aspekte der Reaktionen von Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen: Der Weg zum Tripeldecker-Sandwich

Von Helmut Werner^[*]

Reaktionen von Sandwich-Komplexen des Typs M(C₅H₅)₂ (n = 5, 6) mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen haben in den letzten Jahren ein zunehmendes Interesse gefunden^[1]. Als besonders reaktiv erweisen sich Verbindungen wie z. B. Co(C₅H₅)₂ und Ni(C₅H₅)₂, in denen das Metallatom formal einen Überschuss von einem bzw. zwei Elektronen gegenüber der 18er-Schale (Edelgaskonfiguration) besitzt.

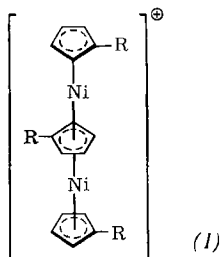
Die Einwirkung von Lewis-Basen (z. B. tertiäre Phosphite P(OR)₃) auf die genannten Bis(η-cyclopentadienyl)metall-

Verbindungen kann zur Spaltung von nur einer Metall-Ring-Bindung oder zur Spaltung von beiden M—C₅H₅-Bindungen führen^[2,3]. Es entstehen Produkte wie C₅H₅Co[P(OR)₃]₂ und Ni[P(OR)₃]₄, die zu unerwarteten Thermolysereaktionen befähigt sind. Bei mechanistischen Studien über die Umsetzung von Ni(C₅H₅)₂ und P(OR)₃ ist die Isolierung von Verbindungen wie z. B. Ni(C₅H₅)₂·MSA (MSA = Maleinsäureanhydrid), C₅H₅Ni[P(OR)₃]Cl und C₅H₅Ni[P(OR)₃]P(O)(OR)₂ gelungen.

Das Verhalten von Co(C₅H₅)₂ und Ni(C₅H₅)₂ gegenüber Lewis-Säuren ist durch einen Einelektronen-Transfer als Primärschritt geprägt^[4]. Co(C₅H₅)₂ reagiert mit [C(C₆H₅)₃]⁺, [C₇H₇]⁺ oder H⁺ (als HF oder HBF₄) sehr rasch unter Bildung des stabilen Kations [Co(C₅H₅)₂]⁺^[5]. Das vergleichsweise wenig beständige Kation [Ni(C₅H₅)₂]⁺ geht Folgereaktionen ein, die unter geeigneten Bedingungen zum zweikernigen Komplex

[*] Prof. Dr. H. Werner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

$[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ führen^[6]. Seine Bildung ist sehr wahrscheinlich im Sinne einer Ion-Molekül-Reaktion zu verstehen. Ringsubstituierte Derivate $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, tert.- C_4H_9) sind ausgehend vom System $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2/\text{HBF}_4/\text{Propionsäureanhydrid}$ ebenfalls leicht erhältlich^[7]. Spektroskopische Daten wie auch chemische Eigenschaften der Komplexkationen $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]^+$ sprechen dafür, daß hier ein neuer Strukturtyp (I) – von uns im Einklang mit früheren Vorschlägen^[8] als „Tripeldecker-Sandwich“ bezeichnet – vorliegt.



Die Reaktionen der Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]\text{BF}_4$ mit einer Reihe von ein- und mehrzähligen Lewis-Basen L

bzw. L-L ergeben quantitativ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ und neue ionische Mono(η -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNiL}_2]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNi}(\text{L-L})]\text{BF}_4$ ^[9,10], von denen die Vertreter mit L-L = Diolefin besonders hervorzuheben sind.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 12. Januar 1973;
GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 1. Februar 1973] [VB 361]

- [1] H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. 28, 141 (1972).
- [2] H. Werner, V. Harder u. E. Deckelmann, Helv. Chim. Acta 52, 1081 (1969).
- [3] V. Harder, J. Müller u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 54, 1 (1971).
- [4] Siehe auch: G. E. Herberich u. J. Schwarzer, Chem. Ber. 103, 2016 (1970).
- [5] H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer u. T. Winkler, J. Organometal. Chem. 25, 461 (1970).
- [6] H. Werner u. A. Salzer, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 239 (1972).
- [7] A. Salzer u. H. Werner, Angew. Chem. 84, 949 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 930 (1972).
- [8] E. Schunacher u. R. Taubenest, Helv. Chim. Acta 47, 1525 (1964).
- [9] A. Salzer u. H. Werner, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 249 (1972).
- [10] A. Salzer, T. L. Court u. H. Werner, J. Organometal. Chem., im Druck.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Den Intermediärstoffwechsel der Mykobakterien behandeln in einer Übersicht T. Ramakrishnan, P. S. Murthy und K. P. Gopinathan. Diese Bakterien, die einander vor allem im Aufbau der Zellwand ähneln, sind interessant, weil sich unter ihnen pathogene Organismen befinden. Die lange Generationszeit erschwert das Arbeiten mit ihnen; trotzdem gibt es zahlreiche Untersuchungen über den Kohlenhydrat- und Lipidstoffwechsel. Die Hoffnung, mit der Virulenz zusammenhängende Unterschiede im Energiestoffwechsel zu finden, erfüllte sich nicht; solche Unterschiede finden sich dagegen in der Enzymausstattung, ohne daß man sich bis jetzt über die Bedeutung dieser Tatsache im klaren ist. Protein- und Nucleinsäuresynthese werden vor allem im Hinblick auf die Anwendung von Medikamenten untersucht; über die Anfangsstadien sind diese Untersuchungen allerdings noch nicht hinaus. Der Stoffwechsel der Vitamine, der ebenfalls therapeutische Angriffspunkte liefern könnte, bisher bekannte Wirkungsmechanismen von Pharmaka und die Genetik der Mykobakterien schließen den Artikel ab. [Intermediary Metabolism of Mycobacteria. Bacteriol. Rev. 36, 65–108 (1972); 436 Zitate]

[Rd 547–R]

Das Wachstum von Säugetier-Zellen auf Glasoberflächen behandelt C. Rappaport in einer Übersicht. Seit den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts weiß man, daß einige Zell-

arten in vitro, d. h. auf Glasoberflächen, zu wachsen vermögen, und die moderne Biologie macht von solchen Zellkulturen in großem Umfang Gebrauch. Andere Zellarten, besonders solche, die als spezialisiert gelten (Hirnzellen, Leberzellen, blutbildende Zellen), widerstehen dem Versuch, sie unter so einfachen Bedingungen außerhalb des tierischen Körpers zu züchten. Die Ursache dafür ist ebenso unbekannt wie es die Bedingungen sind, unter denen Zellen sich im Körper vermehren. Die Autorin gibt einen Überblick über Arbeiten, die sich mit diesen Fragen befassen. [Some Aspects of the Growth of Mammalian Cells on Glass Surfaces. Chem. Biosurfaces 2, 449–487 (1972); 46 Zitate]

[Rd 558–G]

Mit der Chemie der bei Zahnreparaturen verwendeten Füllstoffe befaßt sich eine Übersicht von G. M. Brauer und E. F. Huget. Sie macht deutlich, daß es den idealen Füllstoff zur Reparatur von Zahnschäden bis heute nicht gibt, da alle Materialien (Metalle, Metall-Legierungen, Kunstharze, keramische Massen und organisch-anorganische Mischphasen) nur durch mechanische Kräfte in der Zahnhöhle festgehalten werden, sich aber nicht chemisch mit der Zahnschubstanz verbinden. Ein solches Material wäre indessen höchst erwünscht, da es die Bildung der Sekundärkaries stark herabsetzen würde und seine Verwendung einen geringeren Verlust an gesunder Zahnschubstanz bei der Zahnbehandlung zur Folge hätte. Zum Teil fehlt es aber – als Voraussetzung für die Entwicklung eines derartigen „Zahnleims“ – an den nötigen in-vitro-Prüfmethoden für seine Brauchbarkeit. [Dental Adhesives. Chem. Biosurfaces 2, 731–800 (1972); 179 Zitate]

[Rd 553–G]