

MHz- ^1H -NMR (C_6D_6): A₂B-System bei $\tau=5.61$ (t, $J=2.5$ Hz, 5-H) und $\tau=6.93$ (d, $J=2.5$ Hz, 4-H, 6-H); $\tau=6.00$ (s, 2-H) und $\tau=8.87$ (s, 2CH₃); IR (KBr): 2020, 1980, 1940 cm^{-1} (endständiges CO), 1750 cm^{-1} (Brücken-CO). Ebenso wie die IR-Spektren gleichen auch die Massenspektren der Komplexe denen der aus den entsprechenden 1,2-Dihydro-pentalenen^[7] und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gewonnenen 1-Dimethylamino- und 1-Phenyl-Derivate^[8] von (3) und zeigen neben den Signalen der Molekülionen ($\text{M}^+ = 354$ bzw. 382) Bruchstück-Massenlinien, die einem Zerfall unter schrittweisem Abbau der fünf Carbonylgruppen und der beiden Eisenatome entsprechen.

Die NMR-Spektren der Komplexe erlauben keine Entscheidung zwischen den Strukturen (3a) \rightleftharpoons (3b) mit rasch oszillierendem und (3c) mit delokalisiertem π -Elektronensystem im Pentalen-Liganden. Einen mit (3) vergleichbaren, durch dehydrierende transannuläre Cyclisierung von Cyclooctatetraen erhaltenen Bis(trimethylgermyl-dicarboxynylruthenium)-Komplex von (1) beschrieben kürzlich Stone et al.^[9] Die dafür aufgrund einer Röntgen-Strukturanalyse vorgeschlagene Bindungsanordnung steht nicht im Widerspruch zu einer Struktur vom Typ (3c).

Eingegangen am 21. September 1973 [Z 912]

[1] C. Y. Lin u. A. Krantz, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1111; S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, *ibid.* 1972, 1268; O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, J. Amer. Chem. Soc. 95, 614 (1973); G. Maier u. B. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1973, 861.

[2] R. Bloch, R. A. Marty u. P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3071 (1971); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2031; K. Hafner, *Pure Appl. Chem. Suppl.* 2, 1 (1971).

[3] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, *Angew. Chem.* 85, 362 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 337 (1973).

[4] K. Hafner u. H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85, 626 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 575 (1973).

[5] Die *syn,cis*-Konfiguration von (2) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert (H. J. Lindner, unveröffentlicht).

[6] Von den beschriebenen Komplexen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[7] R. Kaiser u. K. Hafner, *Angew. Chem.* 82, 877 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 892 (1970).

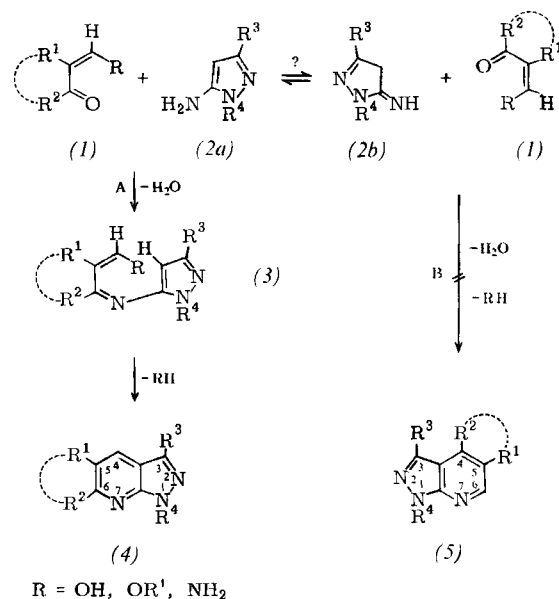
[8] D. F. Hunt u. J. W. Russell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7198 (1972); J. Organometal. Chem. 46, C22 (1972); Pentalen-nickel- bzw. -kobalt-Komplexe bereiteten A. Miyake u. A. Kanai (*Angew. Chem.* 83, 851 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 801 (1971)) bzw. T. J. Katz u. N. Acton (J. Amer. Chem. Soc. 94, 3281 (1972)), und T. J. Katz, N. Acton u. J. McGinnis (*ibid.* 94, 6205 (1972)) aus dem Pentalen-Dianion.

[9] A. Brookes, J. Howard, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone u. P. Woodward, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 587.

Neue Variante zur Synthese von 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridinen^[**]

Von Jochen Häufel und Eberhard Breitmaier^[*]

Eine vielseitig anwendbare Methode zur Synthese von 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridinen (4) besteht in der Cyclokondensation von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 5-Aminopyrazolen (2) in Eisessig^[1]. Wie wir fanden, lassen sich anstelle der 1,3-Dicarbonylverbindungen auch 2-Hydroxymethylencycloalkanone, 2-Alkyl-3-alkoxy- sowie 2-Alkyl-3-aminoacroleine (1), $\text{R} = \text{OH}$, OR' , NH_2 , einsetzen. Diese Kondensation ermöglicht die Darstellung zahlreicher, bisher nicht zugänglicher 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridine (4) (Tabelle 1).



Der Ringschluß zu (4) kann auf zwei Wegen (A und B) erfolgen, je nachdem, ob die 5-Aminopyrazole (2) als Enamine (2a) oder als Imine (2b) reagieren. Die Entscheidung zwischen Weg A und B läßt sich nur mit (1), $\text{R}^2 \neq \text{H}$, treffen.

Tabelle 1. Beispiele für neue 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridine (4) [a].

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Vari- ante	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]
—(CH ₂) ₄ —		CH ₃	C ₆ H ₅	A	70	86
—(CH ₂) ₄ —		H	C ₆ H ₅	A	65	103
—(CH ₂) ₄ —		H	C ₂ H ₅	C	54	101/0.1
—(CH ₂) ₅ —		CH ₃	C ₆ H ₅	—	56	118
—(CH ₂) ₅ —		CH ₃	CH ₃	B	80	104
—(CH ₂) ₆ —		CH ₃	C ₆ H ₅	—	52	117
—(CH ₂) ₁₀ —		CH ₃	C ₆ H ₅	A	65	95
CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅	A	75	92
CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	B	78	122
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	B	67	78
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C	62	55/0.1
n-C ₃ H ₇	H	H	C ₂ H ₅	C	87	84/0.05
n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₆ H ₅	B	57	33
n-C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅	C	51	110/0.9

[a] Die Massen-, ^{13}C -NMR-, ^1H -NMR- und UV-Spektren sämtlicher Verbindungen waren mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[*] Dipl.-Chem. J. Häufel und Doz. Dr. E. Breitmaier
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Setzt man 2-Alkyl-3-alkoxy- sowie 2-Alkyl-3-aminoacroleine (1), $R^1 = \text{Alkyl}$, $R^2 = \text{H}$, ein, so führen beide Wege zu den gleichen Produkten. 2-Hydroxymethylencycloalkanone (1), $R^1 - R^2 = -(\text{CH}_2)_n-$, können jedoch je nach Reaktionsweise (Weg A oder Weg B) 5,6- oder 4,5-Cycloalkeno-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine (4) bzw. (5) ergeben. Daß die Reaktion nach Weg A verläuft, läßt sich chemisch und spektroskopisch zeigen. In Abwesenheit von Eisessig reagieren 2-Hydroxymethylencycloalkanone (1), $R^1 - R^2 = -(\text{CH}_2)_n-$, zur isolierbaren Schiff'schen Base (3), deren Struktur sich aufgrund der Massen-, IR- und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren sicherstellen läßt. Erhitzt man (3) in Eisessig, so entsteht das 5,6-Cycloalkeno-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin (4), dessen Struktur sich vor allem aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen und den ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten der Pyridin-Ring-Kohlenstoffatome ergibt: Das unsubstituierte Kohlenstoffatom C-4 in den dargestellten 5,6-Cycloalkeno-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridinen erscheint als Dublett bei $\delta \approx -128$ ppm mit einer Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}} \approx 155-160$ Hz. Dies entspricht δ - und J_{CH} -Daten, die für C-4 von Pyridinen gefunden wurden^[2] (im Gegensatz zu $\delta \approx -145$ bis -150 ppm und $J_{\text{CH}} \approx 170-175$ Hz für C-2 von Pyridinen).

1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridine (4)

0,02 mol (2) werden mit 0,02 mol (1) in 30 ml Eisessig ca. 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt, soweit (4) nicht beim Abkühlen auskristallisiert, nach Variante A, B oder C.

Variante A: Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. **Variante B:** Das Reaktionsgemisch wird mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das sich abscheidende Öl wird mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. **Variante C:** Der Eisessig wird abdestilliert und das Öl bei ca. 0,1–0,9 Torr destilliert.

Eingegangen am 30. Juli 1973 [Z 907]

[1] C. Bülow, Ber. Deut. Chem. Ges. 43, 3401 (1910); A. Dornow u. M. Siebrecht, Chem. Ber. 93, 1106 (1960); H. Dorn u. A. Zubek, Angew. Chem. 79, 981 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 958 (1967).

[2] Siehe z. B. J. Stothers: Carbon-13 NMR-Spectroscopy. Academic Press, New York 1972, S. 240, 343 und dort zit. Lit.; E. Breitmaier, K.-H. Spohn, G. Bouchon, H. Pech u. E. Stark, unveröffentlichte Meßergebnisse.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Das Problem der kompetitiven Koordination in Komplexverbindungen stellen A. D. Garnovskii, O. A. Osipov und S. B. Bulgarevich in einer Übersicht dar. Es geht dabei um die Lage der koordinativen Bindung in Systemen, die mehrere mögliche Elektronen-Donoren-Zentren haben. Aus vielen Beispielen folgern die Autoren, daß das Problem in nichtkonjugierten Systemen sehr gut mit dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen gelöst werden kann. Bei konjugierten Systemen ergeben sich jedoch Komplikationen. [The Principle of Hard and Soft Acids and Bases and the Problem of Competitive Coordination in Complex Compounds. Russ. Chem. Rev. 41, 341–359 (1972); 441 Zitate]

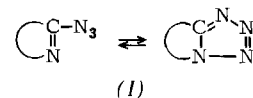
[Rd 625 –Q]

Die Reaktion von Nitrilen mit Acylchloriden in Gegenwart von Chlorwasserstoff behandeln S. Yanagida und S. Komori. Diese Umsetzung stellt einen neuen Weg für den Aufbau von sechsgliedrigen Heterocyclen und neuartigen reaktiven offenkettigen Verbindungen dar. Primär greift das Säurechlorid das N-Atom der intermediär aus Nitril und HCl gebildeten Imidoylechloride oder α -Chlorenamine an. Die intramolekularen Reaktionen führen z. B. zu Chinazolin-, Isochinolin-, 2-Pyridon-, 1,3-Benzothiazin-Derivaten. Die intermolekulare Reaktion von Nitrilen mit Säurechloriden, z. B. Malonylchlorid, erlaubt die Synthese von 1,3-Oxazi-

nen, 2-Pyridonen, 3,4-Dihydropyrimidinen, die Umsetzung mit Phosgen diejenige von Pyrimidinen, 1,3-Dichlorisochinolin, α,β -ungesättigten Isocyanaten, 1,3,5-Triazinen. Weiterhin sind Reaktionen am N- oder α -C-Atom von Nitrilen möglich. [The Reaction of Nitriles with Acylchlorides in the Presence of Hydrogen Chloride. Synthesis 1973, 189–202; 39 Zitate]

[Rd 652 –M]

Eine Übersicht über Azido-Tetrazol-Isomerisierungen gibt M. Tišler. Eine Azidogruppe an einem Ring-Kohlenstoffatom, das seinerseits über eine Doppelbindung mit einem Ring-Stickstoffatom verknüpft ist, cyclisiert leicht zu einem anellierten Tetrazolring (1) oder es entsteht ein Gemisch beider Formen:



Allgemeine Fragen der Isomerisierung beider Formen und die Teilnahme mehrerer heterocyclischer Systeme (Tetrazolo-pyridine, -pyridazine, -pyrimidine, -triazine, -tetrazine, -purine, -chinazoline, -1,8-naphthyridine) werden behandelt. Ferner wird auf Umwandlungen eingegangen, an denen der Tetrazolring oder die Azidogruppe oder der Rest des Moleküls teilnehmen. Außerdem werden Beispiele für die Zersetzung der Verbindungen (1) unter Eliminierung von Stickstoff und Stabilisierung des Fragmentierungsproduktes durch Cycloaddition sowie Addition von H usw. oder C–H-Einschiebungen besprochen. [Some Aspects of Azido-Tetrazolo Isomerization. Synthesis 1973, 123 bis 136; 107 Zitate]

[Rd 650 –M]