

ist so ein extremes Beispiel für ein nichtstarres Molekül unseres Wissens das größte überhaupt.

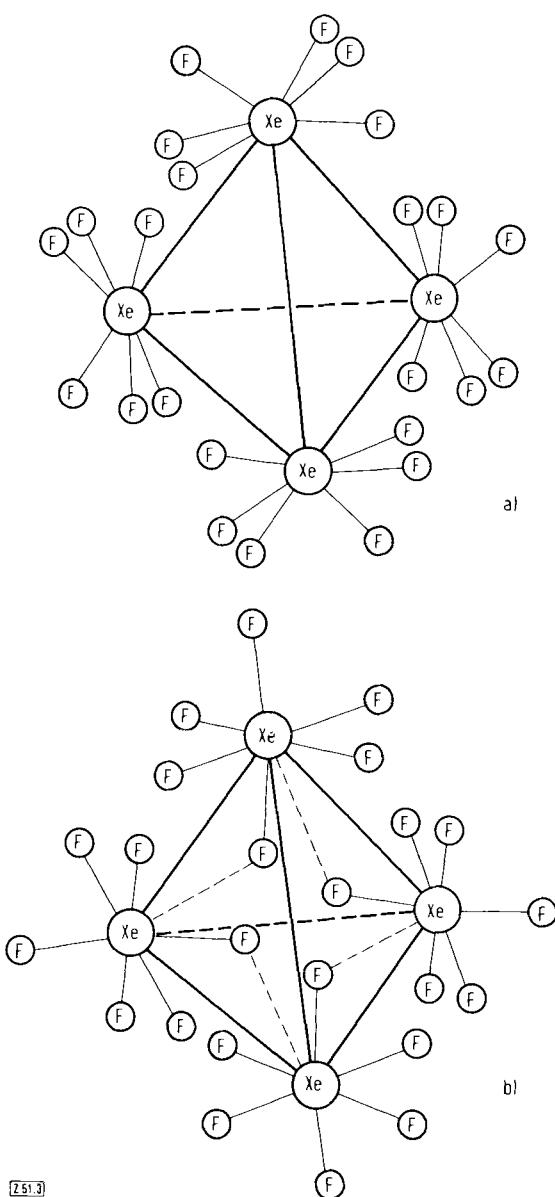


Abb. 3. Zwei Momentanstrukturen von  $\text{Xe}_4\text{F}_{24}$  in Lösung.

Der Zusammenhalt des Moleküls könnte durch die nicht für die  $\text{Xe}-\text{F}$ -Bindungen gebrauchten Orbitale bewirkt werden. Plausibel erscheint je eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung auf jeder Tetraederfläche. Die Xenonatome wären neunfach koordiniert ( $\text{sp}^3\text{d}^5$ ) (Abb. 3a). Der intramolekulare Fluoraustausch wäre über die Tetraederflächen möglich (Abb. 3b). Diese Momentanstruktur ist einem Ausschnitt aus der Struktur von kristallinem Xenonhexafluorid ähnlich<sup>[1]</sup>. Der Fluoraustausch im Molekül  $\text{Xe}_4\text{F}_{24}$  lässt sich als simultane Pseudo-rotation aller Fluoratome („Zahnradmechanismus“) auffassen.

Eingegangen am 4. März.  
in veränderter Form am 8. April 1974 [Z 51]

[1] R. D. Burbank u. G. R. Jones, Science 168, 248 (1970); P. A. Agron, C. K. Johnson u. H. A. Levy, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 145 (1965).

[2] H. H. Claasen, G. L. Goodman u. H. Kim, J. Chem. Phys. 56, 5042 (1972); G. L. Goodman, ibid. 56, 5038 (1972).

[3] W. H. E. Schwarz, persönliche Mitteilung.

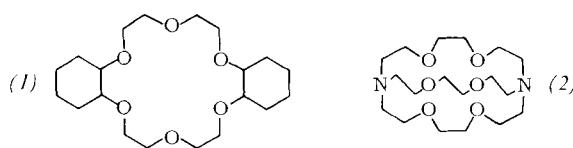
[4] H. L. Roberts, J. Chem. Soc. 1960, 2774.

[5] Negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tieferem Feld (höherer Frequenz).

## Die Auflösung von Alkalimetallen in aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Kryptatbildung

Von Bernd Kaempf, Serge Raynal, André Collet, François Schué, Sylvie Boileau und Jean-Marie Lehn<sup>[\*]</sup>

Makrocyclische und makrobicyclische Liganden wie (1) und (2), die stabile Komplexe mit Alkalimetall-Ionen bilden, können zum Auflösen von Alkalimetallen in Aminen oder Äthern verwendet werden<sup>[1–3]</sup>. Kronenäther wie (1) ergeben blaue Lösungen, die hauptsächlich das Metall-Anion  $\text{M}^\ominus$  als Gegenion des Kationkomplexes enthalten. Die Bildung der stabilen Alkalimetall-Kryptat-Komplexe von (2) verschiebt die Gleichgewichte zugunsten der Erzeugung solvatisierter Elektronen<sup>[3]</sup>. Gelbe bis rote Lösungen, die ein ESR-Signal zeigen, werden beim Zusammenbringen von Polyäthylenoxid in Benzol mit Na/K-Legierung erhalten. Schwachfarbige Lösungen entstehen aus Na/K-Legierung, Polyäthylenoxid und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>[4]</sup>.



Wir berichten hier über die Auflösung von Alkalimetallen in Benzol oder Toluol in Gegenwart der Liganden (1) und (2) sowie über einige Eigenschaften solcher Lösungen. Alle Experimente wurden im Vakuum durchgeführt.

Ein Kaliumfilm, der von etwa 10 ml Benzol bedeckt war, ging bei Zugabe von ca. 15 mg des Kryptanden (2) langsam mit dunkelblauer Farbe in Lösung. Ähnlich verhielt sich das System mit Natrium statt Kalium und/oder mit Toluol statt Benzol. Kalium löst sich auch in Benzol oder Toluol, wenn der Kryptand (2) durch den Kronenäther (1) ersetzt wird. Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium konnten auch in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran (s. auch<sup>[1, 3]</sup>) oder Tetrahydropyran in Gegenwart von (2) oder anderen Kryptanden<sup>[5]</sup> aufgelöst werden.

Die ESR-Spektren von  $\text{K}/(1)$ /Benzol und  $\text{K}/(1)$ /Toluol bestehen bei  $-70^\circ\text{C}$  aus einem intensiven Multiplett mit verbreiterten Linien. Die Spektren entsprechen dem Radikal anion von Benzol (7 Linien,  $a_{\text{H}} \approx 3.8\text{ G}$ ) bzw. von Toluol (5 Linien, s. Abb. 1a). Mit (2) statt mit (1) ergibt dieses System nur eine intensive Linie (s. Abb. 1b). Eine Kopplung mit dem Kation-Kernspin wurde nicht beobachtet.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: Die Auflösung von Kalium in Benzol oder Toluol beruht auf der Entstehung eines stabilen Kronenäther- oder Kryptat-

[\*] Dr. B. Kaempf [\*\*] und S. Raynal, SNPE  
Centre de Recherche du Bouchet  
F-91 710 Vert le Petit (Frankreich)

Dr. A. Collet und Prof. Dr. F. Schué  
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,  
Université des Sciences et Technique du Languedoc  
F-34060 Montpellier (Frankreich)

Dr. S. Boileau  
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,  
Université Paris VI (Frankreich)

Prof. Dr. J.-M. Lehn  
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur  
1 rue Blaise Pascal  
F-67 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Neue Adresse: Secrétariat des Relations Industrielles  
F-67 Strasbourg (Frankreich)

Komplexes mit den Metallkation. Das Elektron wird vom Lösungsmittel unter Bildung des Radikal-anions aufgenommen. Wenn ein Kronenäther wie (1) als Ligand fungiert, kann sich das Radikal-anion dem scheibenförmigen Komplex  $[K^+, (1)]$  immer noch von oben oder unten nähern und

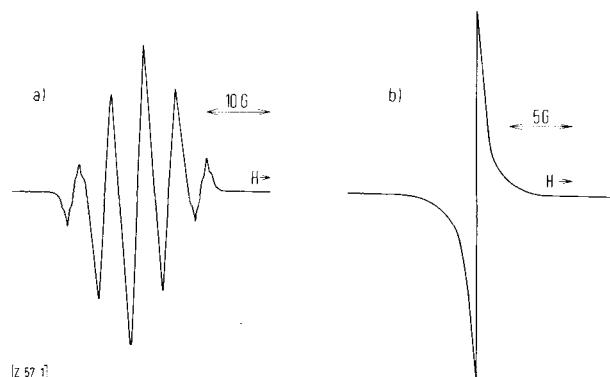


Abb. 1. ESR-Spektrum der durch Auflösung eines Kaliumfilms in Toluol mit a) dem Kronenäther (1) und b) dem Kryptanden (2) erhaltenen Lösungen bei  $-70^\circ\text{C}$ .

in Solventien mit niedriger Dielektrizitätskonstante ein Ionenpaar (komplexiertes Kation)-(Radikal-anion) mit ihm bilden (ähnliche Paarbildung mit dem Fluorenyl-Anion s. [6]). Zum Vergleich: das ESR-Spektrum von Naphthalinkalium in THF zeigt ein sehr breites und ein scharfes Signal, die der Koexistenz von Ionenpaaren mit langsamem Elektronenaustausch bzw. freien Radikal-anionen mit schnellem Elektronenaustausch zugeschrieben werden<sup>[7]</sup>. Demnach beweist die Hyperfeinstruktur in den Lösungen mit (1), daß Ionenpaare mit langsamem Elektronenaustausch vorliegen.

Der Ligand (2) hingegen verbirgt das Kation in seinem dreidimensionalen Hohlraum, so daß es in ein sehr voluminöses Kryptat-Kation von ca. 5 Å Radius ( $\text{Cs}^+$ : 1.65 Å) übergeht. Folglich sind die Wechselwirkungen zwischen Kation und Radikal-anion nur schwach; das Radikal-anion ist viel weniger stabil und liegt frei oder schwach gepaart vor. Demnach muß man einen schnellen Elektronenübergang<sup>[7]</sup> erwarten; das Multiplett des Radikal-anions kollabiert zu einer einzigen ESR-Linie.

Das UV-Spektrum von  $\text{K}/(1)$ /Benzol enthält Banden bei 300 und 435 nm, die denen des Benzol-Radikal-anions in Dimethoxyäthan (DME) bei  $-70^\circ\text{C}$  ähneln<sup>[8]</sup>. Das UV-Spektrum von  $\text{K}/(2)$ /Benzol weist nur die Bande bei 435 nm auf; die andere könnte von der Lösungsmittelbande verdeckt sein.

Sehr intensive ESR-Spektren wurden an  $\text{K}/(2)$ /Toluol-Lösungen bei Zusatz von Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen beobachtet.  $\text{K}/(2)$ /Biphenyl in Toluol zeigt bei  $-70$  bis  $+38^\circ\text{C}$  eine einzige, intensive, „austausch-verschärzte“ ESR-Linie (ca. 1.5 G breit), während das komplizierte Multiplett des Biphenyl-Radikal-anions in DME über 20 G breit ist<sup>[9]</sup>. Das UV-Spektrum dieser Lösung enthält Banden bei ca. 400 und 630 nm (Intensitätsverhältnis 3:1), die denen des Biphenyl-Radikal-anions in THF ähneln<sup>[10]</sup>. Obwohl sich Naphthalin-natrium nicht in Benzol löst<sup>[11]</sup>, tritt bei Zusatz von Naphthalin zu  $\text{K}/(2)$ /Toluol sofort die charakteristische grüne Farbe des Naphthalin-Radikal-anions auf. Das ESR-Spektrum bei  $-20^\circ\text{C}$  zeigt eine breite Linie mit Resten einer verbreiterten Feinstruktur, die auf einen mäßig schnellen Elektronenaustausch deutet. Andere Spezies, wie diamagnetische Dianionen, können in untergeordneten Mengen neben den paramagnetischen Radikal-anionen anwesend sein.

Die Alkalimetall-Lösungen mit den Kryptanden (2) könnten sich in der organischen Chemie z. B. als Reduktionsmittel anwenden lassen. Wegen der geringen Elektronenaffinität von Benzol oder Toluol und der schwachen Wechselwirkungen mit dem voluminösen Kation lassen sich gesteigerte Reduktionswirkungen erwarten. Die Initiierung der anionischen Polymerisation mehrerer Monomerer durch diese Lösungen ist bereits bekannt<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 27. Mai 1974 [Z 57]

CAS-Registry-Nummern:

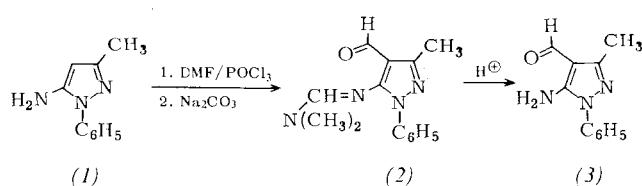
$[\text{K}^+, (1)]$ : 31270-18-5 /  $[\text{K}^+, (2)]$ : 32611-95-3 / Toluol-Radikal-anion: 34509-95-0.

- [1] M. T. Lok, F. J. Tahan u. J. L. Dye, J. Phys. Chem. 76, 2975 (1972).
- [2] J. L. Dye, M. G. DeBacker u. V. A. Nicely, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5226 (1970).
- [3] J. L. Dye, M. T. Lok, F. J. Tahan, R. B. Coolen, N. Papadakis, J. M. Ceraso u. M. G. DeBacker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 659 (1971).
- [4] I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, I. V. Berlinova u. R. S. Velichkova, Makromol. Chem. 134, 313 (1970).
- [5] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. J. Blanzat, Tetrahedron 29, 1629 (1973); B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, ibid. 29, 1647 (1973); J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973).
- [6] J. Smid, Angew. Chem. 84, 127 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 112 (1972), und dort zit. Lit.
- [7] R. Chang u. C. S. Johnson, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 2338 (1966).
- [8] C. L. Gardner, J. Chem. Phys. 45, 572 (1966).
- [9] H. Nishiguchi, Y. Nakai, K. Nakamura, K. Ishizu, Y. Deguchi u. H. Takaki, J. Chem. Phys. 40, 241 (1964).
- [10] M. Szwarc: Carbanions, Living Polymers. Interscience, New York 1968.
- [11] M. Szwarc, Makromol. Chem. 35, 132 (1960).
- [12] S. Boileau, B. Kaempf, J. M. Lehn u. F. Schué, J. Polym. Sci., Polym. Lett. 12, 203 (1974); S. Boileau, B. Kaempf, S. Raynal, J. Lacoste u. F. Schué, ibid. 12, 211 (1974).

### Synthese von Pyrazolo-Heteroaromataten aus 5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd

Von Jochen Häufel und Eberhard Breitmaier<sup>[\*]</sup>

5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd (3) entsteht durch eine modifizierte Vilsmeye-Synthese<sup>[1, 2]</sup>. Die Umsetzung von 5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol (1)<sup>[3]</sup> mit überschüssigem *N,N*-Dimethylformamid und Phosphoroxid-chlorid ergibt den kristallinen 5-(*N,N*-Dimethylaminomethylenamino)-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd (2), durch dessen saure Hydrolyse man in guter Ausbeute (3) erhält.



Dieser neue Aldehyd (3) erschließt einen direkten Weg zur Darstellung kondensierter Heterocyclen der Pyrazolreihe. So ergibt die Cyclokondensation von (3) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen die Pyrazolo[3,4-*b*]pyridine (4a)–(4c), mit Cyanessigsäure-äthylester entsteht das Pyrazolo[3,4-*b*]pyridon (5), und mit Formamid wird das Pyrazolo[3,4-*b*]pyrimidin (6) erhalten. Das Kondensationsprodukt von (3) mit Cyclohexanon ist identisch mit dem aus 2-Hydroxymethylen-

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