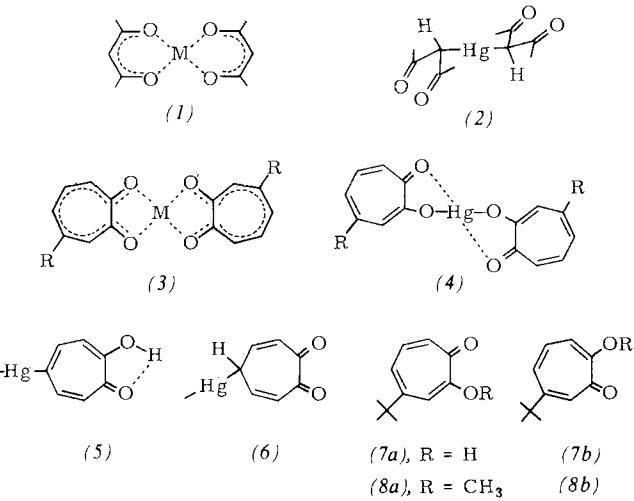


- [3] H. Prinzbach u. R. Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 940 (1972).
[4] E. Vogel, H. J. Altenbach u. E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 838 (1973).
[5] A. de Meijere, D. Kauffmann u. O. Schallner, Tetrahedron Lett. 1974, 3835.
[6] Die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums von (2) wurde durch dessen 270-MHz-Spektrum sehr erleichtert. Wir danken Herrn Dr. G. Fritz in Firma Ciba-Geigy für die Aufnahme dieses Spektrums.

Zur Struktur des Quecksilber(II)-tropolonats^[1]

Von Klaus Dietrich und Hans Musso^[*]

Fast alle leichten und schweren Metalle lagern Acetylaceton und andere β -Diketone wie Dipivaloylmethan als zweizähnige Liganden symmetrisch über beide Sauerstoffatome wie in (1) an^[2]. Es sind nur wenige Ausnahmen bekannt^[3]; besonders Quecksilber bindet zwei β -Diketone annähernd linear über die mittleren C-Atome zur Struktur (2)^[4, 5]. Vinylige Alternativen bietet Tropolon^[6]. Die Röntgen-Strukturanalyse an einigen Metallkomplexen (Al, Fe)^[7, 8] sowie der Vergleich ihrer Schwingungsspektren^[9] zeigen ebenfalls symmetrische Chelierung über die Sauerstoffatome, wie in Formel (3) ($R = H$), an.



(7) wurde nach der üblichen Tropolonsynthese^[11] durch Hydrolyse des [2+2]-Adduktes von Dichlorketen an tert.-Butylcyclopentadien erhalten und über den Kupferkomplex gereinigt. Mit Diazomethan erhält man daraus die isomeren

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale der tert.-Butyltropolonderivate (CDCl_3 , δ in ppm (integrierte H-Zahl).

| | s OR | d [a] 2-H(1) | m [a] 4-H, 5-H, 6-H | s $\text{C}(\text{CH}_3)_3(9)$ | Fp [°C] |
|--------------------------------|---------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------|
| (7a) \rightleftharpoons (7b) | 8.84(1) | 7.56 | 7.12–7.32 | 1.36 | 33–34 |
| (8a) | 3.92(3) | 7.38 | 6.98–7.15, 6.71 | 1.30 | 63–64 |
| (8b) | 3.98(3) | m 6.97–7.22 (4, max. 7.03, 7.16) | | 1.37 | 71–73 |
| Pd(tBtr) ₂ | — | 7.55 | 7.15–7.35 | 1.33 | 271 (Zers.) |
| Zn(tBtr) ₂ | — | 7.81 | 6.94–7.37 | 1.27 | 346–347 |
| Hg(tBtr) ₂ | — | 7.78 | 6.98–7.40 | 1.31 | 180–181 |

[a] J_{HH} ca. 1.5–3.0 Hz, J_{HHS} und J_{HSH} ca. 11 Hz.

Tabelle 2. IR-Frequenzen (KBr) in cm^{-1} (geschätzte Intensitäten 1–10) [a].

| Zn(tr) ₂ | Hg(tr) ₂ | $\Delta \nu_{\text{Hg}}$ | Zn(tBtr) ₂ | Hg(tBtr) ₂ | $\Delta \nu_{\text{Hg}}$ | Zuordnung [9] |
|---------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|---------------|
| 1592 (8) | 1591 (9) | — 1 | 1583 (9) | 1583 (8) | 0 | vC=C |
| 1572 (5) | Sch 1576 (3) | + 4 | 1570 (9) | 1565 (8) | — 5 | |
| | | | 1555 (6) | Sch 1559 (7) | + 4 | |
| 1507 (9) | 1496 (9) | — 11 | 1500 (9) | 1497 (9) | — 3 | vC=C |
| 1470 (5) | 1470 (4) | 0 | 1461 (8) | 1445 (10) | + 16 | + C=O |
| Sch 1438 (8) | | | | | | |
| 1427 (9) | 1420 (10) | — 7 | 1421 (10) | 1416 (10) | — 5 | |
| 1410 (10) | 1403 (9) | — 7 | 1409 (10) | 1397 (9) | + 12 | |
| 1383 (6) | | | | Sch 1390 (9) | | |
| | | | 1370 (8) | 1367 (6) | — 3 | |
| 1348 (9) | 1358 (6) | + 10 | 1353 (10) | 1346 (10) | — 7 | vC=O |
| 1332 (10) | 1322 (8) | + 10 | 1326 (8) | 1322 (9) | — 4 | |
| | | | Sch 1269 (4) | 1267 (3) | — 2 | |
| 1250 (7) | 1252 (5) | + 2 | 1245 (9) | 1235 (10) | + 10 | |
| 1221 (9) | 1232 (8) | + 11 | | | | |
| | 1216 (9) | | | | | |
| | | | 1199 (2) | 1199 (2) | 0 | |

[a] Die IR-Spektren von M(tr)₂, M = Cu, Zn, Cd, und M(tBtr)₂, M = Cu, Pd, Zn, Cd, sind untereinander so ähnlich, daß nur die der Zn- und Hg-Komplexe aufgeführt sind.

Das wenig lösliche Quecksilbertropolonat ($\text{Hg}(\text{tr})_2$) wurde bereits von Muettteries et al.^[10] hergestellt, aber nicht näher charakterisiert. Für die Struktur gibt es mehrere Möglichkeiten: symmetrisches Chelat (3), unsymmetrisches Chelat oder offenes Enolat (4) sowie in Analogie zu (2) die Formeln mit Hg—C-Bindungen (5) und (6). Diese Frage wird nun an den besser löslichen Derivaten des tert.-Butyltropolons (tBtr) (7a) \rightleftharpoons (7b) mit Cu, Pd, Zn, Cd und Hg zugunsten der Struktur (4) ($R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) entschieden.

Methyläther (8a) und (8b), die gaschromatographisch getrennt und anhand der mit $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ auseinandergezogenen NMR-Spektren zugeordnet wurden^[12].

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Hg}(\text{tBtr})_2$ entspricht ganz dem Komplexen mit Pd und Zn (Tabelle 1). Es enthält Signale für vier Protonen am Tropolonring und keine für OH- oder Hg—CH-Protonen, so daß Strukturen wie (5) und (6) ausgeschlossen sind, wie bereits früher vermutet^[10]. Die IR-Spektren der Tropolonate und tert.-Butyltropolonate von Cu, Pd, Zn und Cd stimmen in den stark gekoppelten $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Frequenzen des Liganden überein, die vom schwer löslichen $\text{Hg}(\text{tr})_2$ und gut löslichen $\text{Hg}(\text{tBtr})_2$ sind ähnlich, zeigen aber

[*] Prof. Dr. H. Musso und Dr. K. Dietrich
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

im Bereich der nach Junge^[9] zugeordneten Schwingungen mit hohem C=O-Anteil gegenüber denen der anderen Metalle deutliche Abweichungen zu höheren und tieferen Wellenzahlen (Tabelle 2). Daraus geht hervor, daß Quecksilber(II) durch Tropolone über Sauerstoffatome koordiniert wird, daß aber wie im Quecksilberacetat^[13] eine Struktur (4) mit zwei annähernd linearen kurzen und zwei längeren Hg—O-Bindungen vorliegen muß.

Präparative Einzelheiten und passende Analysenwerte aller neuen Verbindungen sind in^[12] zu finden.

Eingegangen am 3. Dezember 1974,
ergänzt am 22. Januar 1975 [Z 184]

CAS-Registry-Nummern:

(7a): 25469-14-1 / (8a): 54750-95-7 / (8b): 54750-96-8 /
Zn(tr)₂: 15393-05-2 / Hg(tr)₂: 15393-06-3 / Cu(tr)₂: 15663-10-2 /
Cd(tr)₂: 42947-15-9 / Pd(tBtr)₂: 54751-08-5 / Zn(tBtr)₂: 54751-09-6 /
Hg(tBtr)₂: 54751-10-9 / Cu(tBtr)₂: 54751-11-0 / Cd(tBtr)₂: 54774-71-9.

[1] 12. Mitteilung über organische Metallkomplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 11. Mitteilung: R. Allmann, K. Dietrich u. H. Musso, J. Organometal. Chem., im Druck.

[2] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr u. H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 225 (1971); E. C. Lingafelter u. R. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2951 (1966).

[3] D. Gibson, Coord. Chem. Rev. 4, 225 (1969).

[4] R. Allmann, K. Flatau u. H. Musso, Chem. Ber. 105, 3067 (1972).

[5] R. Allmann u. H. Musso, Chem. Ber. 106, 3001 (1973).

[6] F. Pietra, Chem. Rev. 73, 293 (1973).

[7] E. L. Muettterties u. L. J. Guggenberger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8046 (1972).

[8] R. J. Irving, M. L. Post u. D. C. Povey, J. C. S. Dalton 1973, 697.

[9] H. Junge, Spectrochim. Acta 24 A, 1957 (1968); L. G. Hulett u. D. A. Thornton, ibid. 27 A, 2089 (1971).

[10] E. L. Muettterties, H. Roesky u. C. M. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4856 (1966).

[11] H. G. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain u. E. G. Gaughan, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5257 (1965).

[12] K. Dietrich, Dissertation, Universität Karlsruhe 1974.

[13] R. Allmann, Z. Kristallogr. 138, 366 (1973).

Ein einfacher Zugang zu 1,4-disubstituierten β -Carbolinderivaten. Die Totalsynthese des N^a -Methyl-brevicollins^{[1][**]}

Von Wolfgang Müller, Reinhard Preuß und
Ekkehard Winterfeldt^[†]

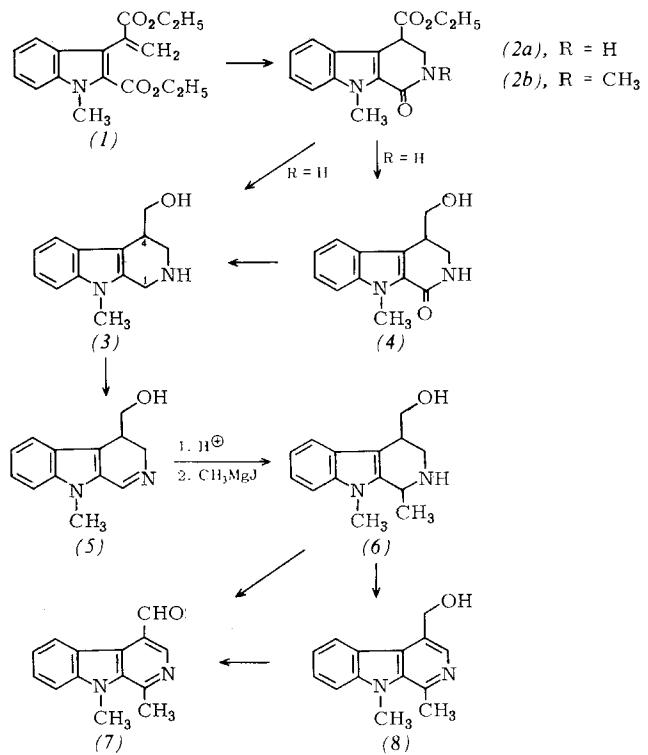
Die protonenkatalysierte Kondensation α -substituierter Indolverbindungen mit Ketonen ist ein prinzipiell bekannter Prozeß^[2]. Wir fanden jetzt, daß sich bei der Indolsynthese aus Methylphenylhydrazin und Brenztraubensäure-äthylester sofort das Produkt (1) bildet, und es konnte sichergestellt werden, daß N -Methyl-indol-2-carbonsäure-äthylester dabei eine Zwischenstufe ist. Selbst dieses acceptor-substituierte Indolderivat reagiert also mit der Carbonylgruppe des Brenztraubensäureesters. N -Methyl-indol-2-carbaldehyd und 2-Acetyl- N -methyl-indol gehen jedoch diese Folgekondensation nicht mehr ein. (1) erweist sich als sehr nützliches und vielseitiges Ausgangsmaterial^[***] für die Synthese 1,4-disubstituierter β -Carbolinderivate, z. B. (7)–(10)^[3].

[*] W. Müller, Dr. R. Preuß und Prof. Dr. E. Winterfeldt [+] Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität 3 Hannover, Schneiderberg 1 B

[†] Korrespondenzautor.

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

[***] Alle angeführten Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert und durch korrekte Elementaranalysen belegt.



(1) reagiert mit Ammoniak oder Methylamin zu den Lactamen (2a) bzw. (2b). Die Reduktion von (2a) mit LiAlH₄ verläuft mit hoher Selektivität. Bei Raumtemperatur erhält man den Lactamalkohol (4), während unter Rückfluß das cyclische Amin (3) resultiert. Diese Verbindung ist gut geeignet zur Einführung von Alkylresten am C¹. Das durch Bleitetraacetat-Oxidation leicht darstellbare Dihydropyridin (5) reagiert als Hydrogenchlorid glatt mit Grignard-Verbindungen, und man erhält auf diese Weise z. B. (6), das in kleinen Ansätzen bei der MnO₂-Oxidation direkt den Aldehyd (7) liefert. Bei größeren Ansätzen ist es zweckmäßig, zunächst mit Bleitetraacetat (8) und dann daraus mit MnO₂ den Aldehyd (7) zu gewinnen.

Dieser Aldehyd ist ein interessantes Intermediat für die Einführung von Substituenten am C⁴. Als Beispiel beschreiben wir die Überführung von (7) in N^a -Methyl-brevicollin (10b) in Anlehnung an die Technik von Leete^[4] zur Synthese von Pyrrolidinderivaten.

Die Umsetzung von (7) mit Morphin und Cyanid-Ionen und anschließende Michael-Addition an Acrylnitril liefert das Morphinolino-dinitril (9). Saure Hydrolyse zum Ketonitril und anschließende reduktive Cyclisierung ergeben (10a), das durch reduktive Methylierung (Formaldehyd und Cyanotrihydridoborat) in N^a -Methyl-brevicollin (10b) überführt wird. Diese Base erweist sich in allen spektroskopischen Daten und im dünnenschichtchromatographischen Verhalten als identisch mit dem Methylierungsprodukt von Brevicollin (10c)^[5].

