

- [5] a) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7649; b) G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 584; c) G. Erker, T. Mühlenernd, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* 5 (1986) 402; d) G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 45; e) G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. Bönnemann, *ibid.*, im Druck; G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. Bönnemann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; f) siehe auch K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1145.

- [6] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3300; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1.

- [7] a) Spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ = 5.34, 5.22 (je s, je 5H; Cp_2Zr), 4.94 (s, 5H; CpV), 1.52, 1.53 (m, 2H; 2H 1), 2.78 (m, 1H; H4), 4.23 (dd, 1H; H4'), 4.67 (m, 1H; H3), H2 verdeckt (Vergleichsdaten siehe [5]). – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 1925 (m), 1840 (s), 1820 (vs) cm^{-1} [vgl. 3: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2016, 1916 cm^{-1} (Nujol) (H. P. Fritz, E. F. Paulus, *Z. Naturforsch. B* 18 (1963) 435); [$\text{CpV}(\text{CO})_2\text{CS}$]: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2005, 1885, 1835 cm^{-1} (Nujol) (S. Rajan, *Indian J. Chem. Sect. A* 15 (1977) 920)]; b) Röntgen-Strukturanalyse: Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a = 8.189(1), b = 10.327(2), c = 14.783(1) \AA , α = 93.88(1), β = 103.29(1), γ = 99.52(1) $^\circ$, V = 1192.8 \AA^3 , $\rho_{\text{her.}}$ = 1.62 g cm^{-3} ($\mu(\text{MoK}_{\alpha})$ = 8.42 cm^{-1} , 6871 unabhängige Reflexe, davon 5750 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)), R = 0.041, R_w = 0.062), ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktureruntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52307, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] a) G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974; b) D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics* 1 (1982) 204, 207; c) W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 128; d) Y. Kai, N. Kanemitsu, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1982, 1979; e) G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 494; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 678; f) G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn, G. Schroth, *ibid.* 96 (1984) 445 bzw. 23 (1984) 455; siehe auch [5a].

- [9] J. B. Wilford, A. Whittle, H. M. Powell, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 495; C. E. Holloway, M. Melnik, *ibid.* 304 (1986) 41, zit. Lit.

- [10] Spektroskopische Daten: 4b: IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 1925, 1840, 1820 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ = 5.30, 5.20 (Cp_2Hf), 4.90 (CpV), 1.35 (2H 1), 4.65 (H3), 4.2 und 2.8 (H4 und H4'), H2 verdeckt; 5b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, Raumtemperatur): δ = 5.53 (Cp_2Hf), 4.93 (CpV), 5.9, 4.8 (pseudo-q, $-\text{CH}=\text{CH}-$), CH_2 -Gruppen nicht lokalisiert; zum dynamischen Verhalten ähnlicher Oxametallacyclohepten-Verbindungen siehe [8e].

Synthese und Struktur eines Cyclopropopyridins**

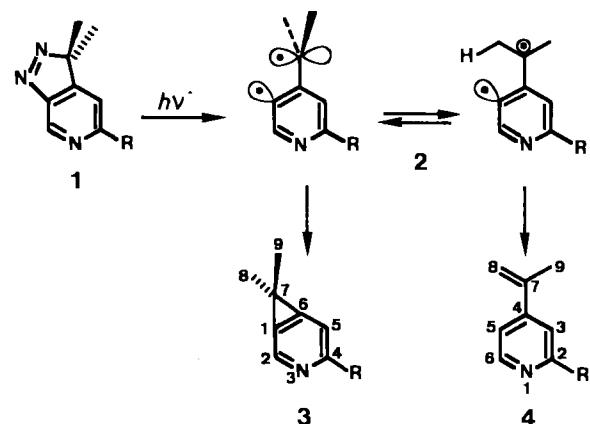
Von Ramesh Bambal, Hans Fritz, Grety Rihs,
Théophile Tschamber und Jacques Streith*

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Photolyse des bekannten Pyrazolopyridins 1^[1] mit UV-Licht (CH_2Cl_2 /Pantan, 10°C, Breitbandfilter, Mitteldruck-Quecksilberdampflampe) entstehen in mäßigen Ausbeuten das Cyclopropopyridin 3 und das dazu isomere Isopropenylpyridin 4. Der Breitbandfilter ermöglicht die Anregung der $\text{N}=\text{N}-\pi$ -Elektronen ($\lambda_{\text{max}} \approx 350 \text{ nm}$), ohne daß die aromatischen π -Elektronen von 1, 3 oder 4 ebenfalls angeregt werden.

[*] Prof. Dr. J. Streith, Dr. R. Bambal, Dr. T. Tschamber
École Nationale Supérieure de Chimie,
Université de Haute-Alsace
rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse-Cédex (Frankreich)
Prof. Dr. H. Fritz, G. Rihs
Physikalische Abteilung der Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. R. B. dankt der Fondation pour l'École de Chimie de Mulhouse für ein Stipendium. Wir danken F. Klinger (Mulhouse) für eine unabhängige Synthese von 4.



Schema 1. R = NH-COPH.

Die Bildung von 3 und 4 lässt sich am einfachsten mit dem Auftreten einer kurzlebigen Diradikal-Zwischenstufe 2^[2] nach der photoinduzierten N_2 -Abspaltung erklären. Je nach Konformation kann 2 entweder durch Ringschluß 3 oder durch H-Übertragung 4 liefern (Schema 1).

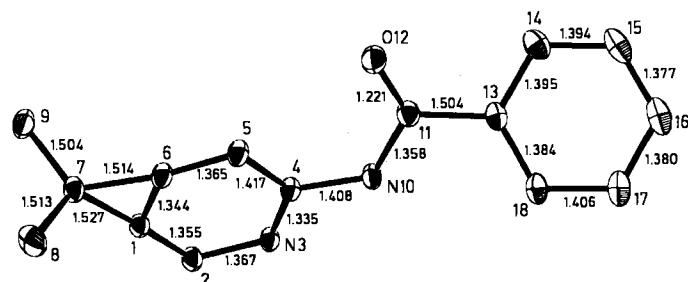


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Bindungslängen in \AA ; Winkel des Cyclopropen-Teils [$^\circ$]: C1-C7-C6 52, C1-C6-C7 64, C6-C1-C7 73.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von 3 (Abb. 1) ergibt eine sehr große Ähnlichkeit des Cyclopropen-Teils und seiner unmittelbaren Umgebung mit der Struktur eines Cyclopropabenzol^[3] und eines Cyclopropanaphthalin-Derivats^[4]. Auch die nicht ungewöhnliche Struktur des Pyridinrings deckt sich mit den Befunden, daß Benzol und Cyclopropabenzol sowie Naphthalin und Cyclopropanaphthalin strukturell sehr ähnlich sind. Bemerkenswert ist allerdings die gedehnte C2-N3-Bindung (1.367 \AA verglichen mit 1.335 \AA für die normal lange C4-N3-Bindung), die vermutlich eine Folge der verkürzten C1-C6-Bindung (1.344 \AA) ist^[5]. – 3 ist das erste Cyclopropopyridin, das synthetisiert werden konnte^[6].

Experimentelles

100 mg (0.38 mmol) 1 in 20 mL CH_2Cl_2 und 135 mL Pantan wurden unter Argon bei 10°C unter Rühren 5 h mit einer Philips-HPK125-Lampe (Breitbandfilter MTO-A365b) bestrahlt. Die Photolyse wurde beendet, bevor 1 vollständig verbraucht war. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (TLC) (Ethylacetat/Cyclohexan 1/9, Merck Typ E-Aluminimumoxid) bei 5°C wurden mit abnehmendem R_f -Wert 24 mg (27%) 3, 23 mg (26%) 4 und 16 mg (16%) 1 isoliert. Erwartungsgemäß ist 3 säureabil und konnte daher nicht durch TLC auf Silicagel gereinigt werden. Kristallin und unter Argon ist 3 bei Raumtemperatur ziemlich stabil.

3 (aus Ether/Pantan): Fp (mit Koflerscher Heizbank bestimmt) = 114–116°C (teilweise Zers.); korrekte $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Analyse. – UV (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 264 (12600), 226 (10200). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , T = 263 K): δ = 8.27 (d, J = 2 Hz; H-5), 7.86 (d, J = 2 Hz; H-2), 9.66 (s; N-H), 7.96 (m, 2H; o-Phenyl-H), 7.48 (m, 2H; m-Phenyl-H), 7.56 (m; p-Phenyl-H), 1.67 (s, 6H; Me-8, Me-9). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , T = 263 K): δ = 149.82

(C-4), 101.39 ($^1J = 180$ Hz; C-5), 154.49 (C-6), 130.12 (C-1), 130.75 ($^1J = 189$ Hz; C-2), 39.68 (C-7), 27.94 ($J = 128$ Hz; Me-8, Me-9), 166.22 (CO), 134.20 (*i*-C von Ph), 127.34 ($J = 160$ Hz; *o*-C von Ph), 128.71 ($J = 162$ Hz; *m*-C von Ph); 132.18 ($J = 161$ Hz; *p*-C von Ph). $J(^{13}C, ^{13}C) = 42.9$ Hz für die Me-C-7-Kopplung.

4: Fp = 105 °C; korrekte C,H,N-Analyse. – UV (EtOH): λ_{max} [nm] (ϵ) = 299 (18700), 273 (18900), 230 (13700). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $T = 263$ K): $\delta = 9.69$ (s; NH), 7.97 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H; H-6), 7.70 (dd, $J = 5.5, 1.5$ Hz, 1H; H-5), 8.56 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H; H-3), 5.66 und 5.31 (2H; H-8), 2.19 (3H; Me), 7.96 (m, 2H; *o*-Phenyl-H), 7.58 (m, 1H; *p*-Phenyl-H), 7.49 (m, 2H; *m*-Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , $T = 263$ K): $\delta = 166.33$ (CO), 152.09 (C-2), 150.95 (C-7), 147.41 (C-6), 140.88 (C-4), 116.57 (C-8), 116.56 (C-5), 110.79 (C-3), 134.20 (*p*-C von Ph), 132.23 (*i*-C von Ph), 128.75 (*m*-C von Ph), 127.34 (*o*-C von Ph).

Eingegangen am 13. Februar,
veränderte Fassung am 23. März 1987 [Z 2104]

- [1] P. Gescle, F. Klinger, H. Strub, J. Streith, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1223.
- [2] B. Halton, *Chem. Rev.* 73 (1973) 113; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 349; W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 245.
- [3] E. Carstensen-Oeser, B. Müller, H. Dürr, *Angew. Chem.* 84 (1972) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 422.
- [4] W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, J. L. Margrave, R. L. Sass, J. J. Shieh, P. G. Werness, J. L. Word, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7878.
- [5] 3: Trikline Kristalle, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2, zentrosymmetrisch); $a = 8.687$, $b = 10.345$, $c = 16.557$ Å, $\alpha = 72.79$, $\beta = 103.50$, $\gamma = 116.33^\circ$, $V = 1265$ Å 3 , $\rho_{\text{ter}} = 1.251$ g cm $^{-3}$; $Z = 4$, $\lambda(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.70926$ Å. 6356 Reflexe mit ($\theta - 2\theta$)-Scan gemessen, 4574 Reflexe mit $J > 2\sigma(J)$ zur Strukturlösung mit direkten Methoden (MULTAN 78) verwendet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] S. J. Buckland, B. Halton, B. Stanovnik, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1309.

Molekülstruktur eines [3]-Catenats: Faltung des verketteten Systems durch Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferkomplex-Untereinheiten**

Von Christiane O. Dietrich-Buchecker, Jean Guilhem, Abdel Kader Khemiss, Jean-Pierre Kintzinger, Claudine Pascard und Jean-Pierre Sauvage*

Seit vielen Jahren faszinieren kettenartig verschlungene, makrocyclische Systeme^[1,2]. Der Templateffekt von Übergangsmetallen ist in neuerer Zeit zur Verkettung koordinierter acyclischer Moleküle genutzt worden^[3]; Dekomplexierung der so entstandenen Catenate führte zu den entsprechenden Catenanden. [3]-Catenane, die aus drei verketteten Ringen bestehen, sind vor einigen Jahren von Schill et al. synthetisiert worden^[4]. [3]-Catenate sind hingegen erst kürzlich unter Anwendung einer erstaunlich effektiven Methode dargestellt worden^[5], die auf der oxidativen Kupplung terminaler Diine beruht^[5b]. Wir berichten hier über die Strukturuntersuchung an $1^{2\ominus}$ im Festkörper und in Lösung (Röntgenbeugung bzw. NMR-Spektroskopie).

[*] Dr. J.-P. Sauvage, Dr. C. O. Dietrich-Buchecker, Dr. A. K. Khemiss

Laboratoire de Chimie Organo-Minérale,
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
F-67000 Straßburg (Frankreich)

Dr. J. Guilhem, Dr. C. Pascard
Laboratoire de Cristallochimie,
Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS
F-91190 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

Dr. J.-P. Kintzinger
Laboratoire de Chimie Organique Physique,
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
F-67000 Straßburg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. Wir danken Herrn P. Maltese für seinen Beitrag zur NMR-Untersuchung.

Dabei zeigte sich, daß sich die tatsächliche Struktur von $1^{2\ominus}$ drastisch von der in Abbildung 1 dargestellten unterscheidet.

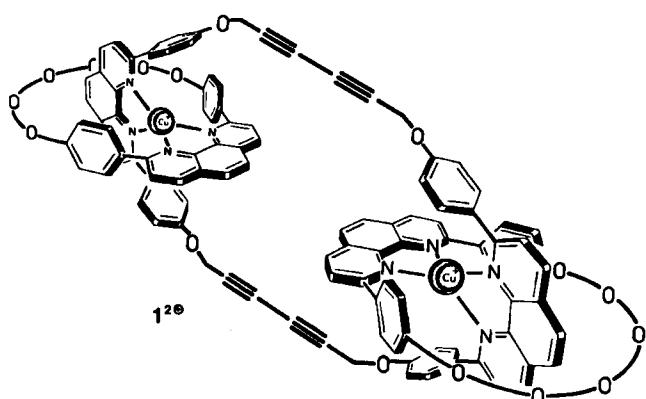


Abb. 1. Formel des [3]-Catenats $1^{2\ominus}$. Die Bögen zwischen den Sauerstoffatomen entsprechen CH_2CH_2 -Einheiten.

Der Dikupfer(I)-Komplex $1^{2\ominus}$ enthält zwei periphere 30gliedrige Ringe, die jeweils mit dem 44gliedrigen Zentralring verbunden sind. Die durch Röntgenbeugung bestimmte Struktur von $1^{2\ominus}$ ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Wegen der Größe von $1^{2\ominus}$ ist eine dichte Packung nicht möglich; parallel zur Achse b bilden sich Kanäle, in die Lösungsmittelmoleküle oder Anionen einlagern können. Ein klar unterscheidbares CH_2Cl_2 -Molekül konnte in der Mitte zwischen den 1,10-Phenanthrolineinheiten B und B' des mittleren Ringes lokalisiert werden.

Kristallographische Untersuchungen an einem [2]-Catenat und dem entsprechenden [2]-Catenanden hatten früher ergeben, daß sich die Formen von Catenat und Catenand stark unterscheiden; bei der Komplexierung findet eine tiefgreifende Konformationsänderung statt^[6]. Die Molekülstruktur von $1^{2\ominus}$ ist auffallend von der in Abbildung 1 gezeigten verschieden, die vor Konformations- und Kristallstrukturuntersuchungen gezeichnet wurde. Die kugelförmige Gestalt von $1^{2\ominus}$ ist in Abbildung 2 oben gut zu erkennen. In Abbildung 2 Mitte ist die Struktur von $1^{2\ominus}$ aus einer anderen Blickrichtung dargestellt. Unten ist die Faltung des Zentralringes B gezeigt, dessen phen-Untereinheiten annähernd parallel stehen (Diederwinkel 7°) und 7.7 Å voneinander entfernt sind. Die Diacetylketten sind ebenfalls parallel und haben einen Abstand von 10.5 Å. Die vier Sauerstoffatome des 44gliedrigen Ringes B bilden ein 10.5 × 8.0 Å großes Rechteck, und die Phenylringe sind paarweise nahezu parallel ausgerichtet (Diederwinkel ϕ_{1B} , $\phi_{1B'} 6^\circ$ und ϕ_{2B} , $\phi_{2B'} 14^\circ$).

Die 30gliedrigen Ringe A und C, deren phen-Einheiten jeweils ähnlich zu den benachbarten phen-Einheiten des Zentralringes orientiert sind (phen A, phen B: Diederwinkel 57.8° und phen C, phen B': 58.2°), sind gleichfalls nahezu parallel. Die Kupfer(I)-Zentren sind nur 8.0 Å voneinander entfernt.

Einige wichtige Strukturmerkmale von $1^{2\ominus}$ sind in Tabelle 1 aufgeführt. Jeder aromatische Ring steht in engem Kontakt zu einem anderen (Entfernung <3.5 Å), wobei jeweils annähernd Parallelität gegeben ist (Diederwinkel zwischen 9° und 35°; Durchschnitt 20°). Alle Phenylringe sind längs ihrer Bindung zur jeweiligen phen-Einheit verdrillt; der durchschnittliche Torsionswinkel beträgt 43° (35° bis 51°).