

Die Verbindungen (1) gestatten die Darstellung kondensierter Heterocyclen. So entsteht z. B. durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Chlorindol-3-carbaldehyd (1c) in überschüssigem Formamid das 9*H*-Pyrimido[4,5-*b*]indol (2) (Fp = 235 bis 237 °C) mit 80 % Ausbeute.

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [Z 78]

[1] Z. Arnold u. J. Zemlicka, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 227; Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2385 (1959).
[2] W. Ziegenbein u. H. Franke, Angew. Chem. 71, 573 (1959).

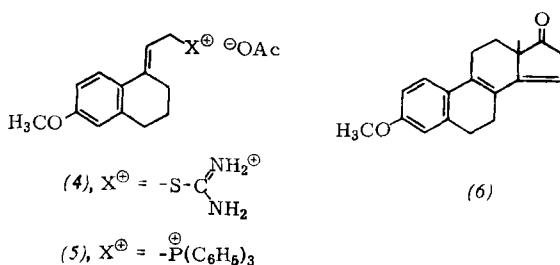
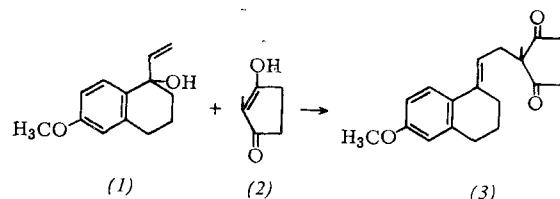
Die Kondensation von 6-Methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphth-1-ol mit 2-Methylcyclopentan-1,3-dion

Von C. H. Kuo, M. Sc., Dr. D. Taub und Dr. N. L. Wendler

Merck Sharp and Dohme Research Laboratories, Rahway, New Jersey (USA)

Die Kondensation der Verbindungen (1) und (2) zu (3) hat neuerdings in der Totalsynthese des Östrons und verwandter Verbindungen Bedeutung erlangt. Sie wird gewöhnlich in heißem Alkohol in Gegenwart einer starken Base ausgeführt [1], bringt aber bestenfalls mäßige Ausbeuten (50 bis 60 %).

Wir haben gefunden, daß diese Kondensation in Gegenwart von einem Mol Base nicht eintritt, sondern vielmehr durch Säure und das 1,3-Diketon (2) katalysiert wird. Erhitzt man (1) und (2) allein in alkoholischer Lösung, so entsteht (3) glatt mit 65 bis 70 % Ausbeute. Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß intermediär ein Ionenpaar durch Säure-Base-Wechselwirkung zwischen (2) und (1) entsteht. Davon ausgehend fanden wir, daß man aus (1) und Thioharnstoff in Essigsäure das kristalline Thiuroniumsalz (4) mit nahezu quantitativer Ausbeute erhält (Fp = 125 bis 127 °C, $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 19500$ in Methanol). Dieses Salz koppelt mit (2) in wässriger Lösung bei Raumtemperatur zu kristallinem (3) mit 80 bis 85 % Ausbeute.



Die Reaktion von (1) mit (2) [$\text{pK}_a = 4,5$] wird durch Triphenylphosphin praktisch nicht beeinflußt, obwohl (1) allein in Essigsäure ($\text{pK}_a = 4,7$) mit Triphenylphosphin rasch ein beständiges, aber nicht kristallines Salz (5) [$\lambda_{\text{max}} = 270$ und $276 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 13000$ und 13500 in Methanol] bildet [2]. Daraus ist zu schließen, daß (1) und (2) unter intermediärer Bildung eines inneren Ionenpaares miteinander reagieren.

Schließlich fanden wir, daß bei der Umsetzung von (1) mit (2) in Essigsäure-Xylol (1:2) bei 120 °C in einem Schritt

der 8,14-Bisdehydroöstron-methyläther (6) mit 60 bis 65 % Ausbeute entsteht.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 96]

[1] J. N. Nazarov, S. N. Ananchenko u. J. V. Torgov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 103; S. N. Ananchenko u. J. V. Torgov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 127, 553 (1959); Tetrahedron Letters 1963, 1553; T. B. Windholz, J. F. Fried u. A. A. Patchett, J. org. Chemistry 28, 1092 (1963); G. H. Douglas et al., J. chem. Soc. (London) 1963, 5072; T. Miki, K. Hiraga u. T. Asako, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 139; D. J. Crispin u. J. S. Whitehurst, ibid. 1963, 22.

[2] Vgl. H. Freysschlag et al., Angew. Chem. 77, 277 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 287 (1965).

Zur Existenz von Metalcarbonyl-Carben-Komplexen. Röntgenographische Analyse

Von O. S. Mills und Dr. A. D. Redhouse [1]

Department of Chemistry, University of Manchester, England

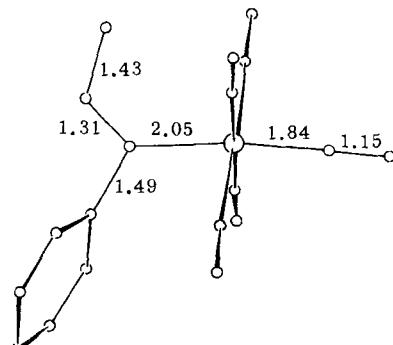
Fischer und Maasböl [2] haben kürzlich Komplexe der Zusammensetzung $(\text{CO})_5\text{W}(\text{RCOCH}_3)$ (1) beschrieben, mit $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_6H_5 . Aus den IR- und NMR-Spektren schlossen sie, daß es sich bei (1), $\text{R} = \text{CH}_3$, um Methoxymethylcarben-pentacarbonylwolfram handeln könnte.

Wir haben Einkristalle von (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, und des entsprechenden Chromkomplexes [3] röntgenographisch untersucht. Beide Verbindungen sind isomorph und haben folgende Gitterkonstanten:

	$(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$	$(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$
a	10,00 Å	9,91 Å
b	21,90 Å	21,70 Å
c	6,45 Å	6,34 Å
β	96°12'	96°35'
Z	4	4
Raumgruppe	Cc	Cc

Die Analyse dieser Komplexe wird dadurch erschwert, daß die Symmetrie des schweren Atoms allein der höheren Symmetrie der Raumgruppe C2/c entspricht, bei der sich die Metallatome in bestimmten Lagen auf zweizähligen Achsen befinden. Die damit in die Elektronendichte-Berechnung eingeführte Pseudosymmetrie entspricht einer Überlagerung des Moleküls durch eine Figur, die durch Drehung des Moleküls um eine zweizählige Achse entsteht.

Kristalle beider Komplexe ergaben verhältnismäßig wenige Reflexe, offenbar infolge starker Wärmeschwingungen. Die Struktur des Chromkomplexes wurde aus 565 dreidimensionalen Daten ermittelt, die von Präzessionsaufnahmen (mit Mo-K α -Strahlung aufgenommen) stammten. Die Abbildung



läßt erkennen, daß das Molekül einem Carben-Metall-Komplex entspricht. Folgende Einzelheiten scheinen bemerkenswert: