

Die Umsetzung von (1) mit Carbonylreagentien führt nicht zu entsprechenden Derivaten; mit Phenylhydrazin in Äthanol und wenig Essigsäure wird Äthylsalicylat erhalten. Der alkalische Abbau mit 2 N KOH bei Raumtemperatur liefert Salicylsäure. Während (1) weder mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte noch mit 20-proz. wäßriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in THF unter Rückfluß reagiert, bildet sich mit 90-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100 °C Indoxazen-3-carbonsäure<sup>[6]</sup>.

Verdünnte alkoholische Salzsäure in THF ersetzt bei Raumtemperatur die Nitrogruppe von (1) durch Chlor. Dies entspricht einer nucleophilen Substitution und zeigt die Verwandtschaft mit Nitrolsäuren R-C(NO<sub>2</sub>)=NOH, die mit konzentrierter HCl in Hydroxamsäurechloride übergehen<sup>[7]</sup>.

Diese Ergebnisse lassen für (1) und das Chlorderivat nur die Formulierung als 3-substituierte 2-Azachromone (3a) bzw. (3b) zu, was durch das Massenspektrum von (3b) bestätigt wird. Die als *p*-Nitrophenyl-nitroacetylen bezeichnete Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) ist folglich als Derivat der kaum bekannten 2-Azachromone (4*H*-1,2-Benzoxazin-4-one)<sup>[8]</sup> aufzufassen.

Eingegangen am 17. September 1969 [Z 92]

[\*] Prof. Dr. H. G. Viehe und Dipl.-Chem. V. Jäger  
Union Carbide European Research Associates S.A.  
Bruxelles 18 (Belgien)

Neue Adresse: Laboratoire de Chimie Organique  
Université de Louvain  
Naamsestraat 96, Leuven (Belgien)

Dr. F. Compernelle  
Rega-Instituut  
Minderbroedersstraat 10, Leuven (Belgien)

[1] Heterosubstituierte Acetylene, 24. Mitteilung, und Nitroacetylene, 2. Mitteilung. — Als 1. Mitteilung soll gelten: V. Jäger u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 81, 259 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 273 (1969).

[2] Z. Eckstein, persönliche Mitteilung.

[3] a) H. Wieland, *Liebigs Ann. Chem.* 328, 216 (1903); b) S. S. Novikov, V. M. Belikov, V. F. Dem'yanenko u. L. V. Lapshina, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim.* 1960, 1295; *Chem. Abstr.* 55, 423d (1961).

[4] Die CO-Absorption im Chromon liegt bei 1665, in 2,3-Dihalogenchromonen [5] bei 1668–1675 cm<sup>-1</sup>. Doz. Dr. H. Hofmann (Erlangen) danken wir für die Überlassung von Chromon-Spektren.

[5] M. LeCorre, *Ann. Chimie* [14] 3, 193 (1968).

[6] H. Lindemann u. H. Cissé, *J. prakt. Chem.* [2] 122, 232 (1929).

[7] C. Grundmann, *Fortschr. chem. Forsch.* 7, 69 (1966), und persönliche Mitteilung.

[8] G. Bishop u. O. L. Brady, *J. chem. Soc. (London)* 1926, 810; E. Ziegler u. E. Nölken, *Mh. Chem.* 92, 1062 (1962).

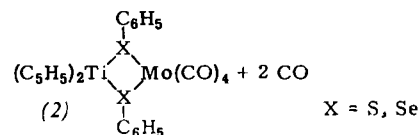
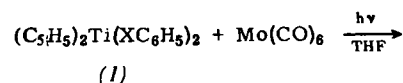
## Titan-Molybdän-Komplexe mit Chalkogen-Brückenliganden

Von H. Köpf und K. H. Rühllein<sup>[\*]</sup>

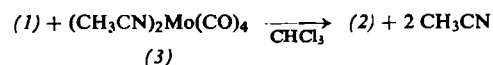
Kürzlich gelang die Darstellung zwei- und dreikerniger, über ein Schwefel-Brückenatom verknüpfter Germanium(oder Zinn)-Chrom-Komplexe durch direkte Einführung von Organometallsulfiden als CO-substituierende Liganden in Hexacarbonylchrom<sup>[1]</sup>.

Wir haben dieses Syntheseprinzip auf Organotitanchalkogenide übertragen und die potentiell zweizähligen Liganden Bis(phenylchalkogeno)bis(cyclopentadienyl)titan(IV) (1a) (X = S)<sup>[2]</sup> und (1b) (X = Se)<sup>[3]</sup> mit äquimolaren Mengen Hexacarbonylmolybdän in Tetrahydrofuran unter UV-Strahlung<sup>[4]</sup> 3 Std. bei Raumtemperatur umgesetzt.

Dabei entstehen die zweifach verbrückten zweikernigen Komplexe (2a) bzw. (2b), die sich aus den bei vermindertem Druck eingeeengten dunklen Reaktionslösungen als blauschwarze, in organischen Lösungsmitteln lösliche, luft- und solvolyseempfindliche, bei Luftausschluß jedoch bis 200 °C thermisch stabile Kristalle isolieren lassen. Das entbundene

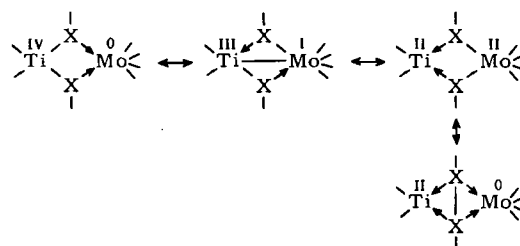


Kohlenmonoxid wurde volumetrisch bestimmt. Besonders glatt verläuft die Bildung der Komplexe (2) aus Bis(acetonitril)tetracarbonylmolybdän(0)<sup>[5]</sup> (3) in Chloroform ohne Bestrahlung:



Die IR-Spektren von (2) zeigen vier CO-Valenzschwingungen für das Carbonylgerüst der Symmetrie C<sub>2v</sub> neben charakteristischen π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Banden. Die kryoskopisch in Benzol bestimmten Molekulargewichte sind mit der formulierten monomeren *cis*-Struktur (2) in Einklang.

In den diamagnetischen Verbindungen (2) sind die Oxidationszustände der beteiligten Metalle nicht mehr eindeutig festgelegt. Mehrere Grenzformen können am Grundzustand beteiligt sein (nicht-bindende Elektronenpaare und endständige Liganden sind weggelassen):



Tatsächlich weisen die τC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Werte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auf eine im Vergleich zu (1) beträchtlich vergrößerte Abschirmung der Cyclopentadienylprotonen in den Komplexen (2) hin. Dies ist in Widerspruch zu der bei einer zusätzlichen Donorfunktion der Chalkogenatome X gegenüber Molybdän zu erwartenden Verringerung der Elektronendichte am Titan<sup>[6]</sup>, läßt sich aber durch eine Elektronenrückgabe von Molybdän und/oder einem Chalkogenid-Dichalkogenid-Redoxsystem in das unbesetzte ψ<sub>0</sub>-Orbital am Ti<sup>IV</sup> leicht verstehen<sup>[7]</sup>. Die erhöhte Elektronenbeweglichkeit im TiX<sub>2</sub>Mo-Ring geht auch aus der bathochromen Verschiebung der sichtbaren Absorption von rotviolett (539 nm; in Chloroform) bei (1a) nach blau (zusätzlich 618 nm) bei (2a) hervor.

Diphenoxo-bis(cyclopentadienyl)titan(IV) (1c) (X = O)<sup>[9]</sup> reagiert mit Hexacarbonylmolybdän oder (3) unter analogen Bedingungen nicht zu (2c), sondern unter Abspaltung von zwei weiteren CO-Gruppen zum gelben, relativ stabilen dreikernigen Tetrasubstitutionsprodukt *cis*-[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>] (4). Die *cis*-Struktur von (4) (Symmetrie C<sub>2</sub>) folgt aus dem Auftreten zweier IR-Frequenzen im Carbonyl-Bereich und zweier intensitätsgleicher <sup>1</sup>H-NMR-Signale, die sich zwei Paaren von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen in unterschiedlicher Umgebung zuordnen lassen. Der gegenüber (1c) unveränderten hellroten Farbe der Lösungen sowie der Lage der τC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Werte von (4) ist zu entnehmen, daß Mesomerie in diesem Fall ohne Bedeutung ist. Die mesomere Beeinflussung des Grundzustands nimmt also von O zu Se hin zu, wobei offenbar der Grenzstruktur mit Diphenyldichalkogenid-Brücke besonderes Gewicht zukommt.

### Di-μ-phenylthio-bis(cyclopentadienyl)titan-tetracarbonylmolybdän (2a):

Unter Stickstoff und bei Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 396 mg (1 mmol) (1a) in 20 ml Chloroform innerhalb 30 min unter Rühren zu einer Suspension von

290 mg (1 mmol) (3) in 10 ml Chloroform getropft. Die rote Lösung färbt sich tiefblau. Nach 2-stündigem Weiterrühren und Filtration zieht man das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend ab. Die ausgefallenen blauschwarzen Blättchen werden mit wenig kaltem Chloroform gewaschen und vakuumgetrocknet. Ausbeute nach Umlösen aus Chloroform 310 mg (51%). Analog entstehen aus 490 mg (1 mmol) (1b) 460 mg (66%) (2b) und aus 364 mg (1 mmol) (1c) nach Umlösen des Rohprodukts in Schwefelkohlenstoff, Einengen und Anreiben mit Methanol 260 mg (59%) (4) als gelbes Pulver.

Verbindung, X =	$\tau$ C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> [a] (ppm)	$\nu$ CO (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ CH [b] (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ CH [c] (cm <sup>-1</sup> )
(1a), S	4.00		828	747 700 692
(2a), S	4.52	2020 1920 1900 1880	827	746 698 690
(1b), Se	4.01		824	735 694
(2b), Se	4.63	2010 1910 1890 1870	825	740 690
(1c), O	3.69		863 818	750 697
(4), O	3.63 3.56	1950 1900	875 810	760 694

[a] Singulett, gemessen an gesättigten Lösungen in CS<sub>2</sub> mit TMS als äußerem Standard. [b] C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rest. [c] C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Rest.

Eingegangen am 26. September 1969 [Z 99]

[\*] Dr. H. Köpf und cand. chem. K. H. Rätthlein  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. Schumann, O. Stelzer u. W. Gick, *Angew. Chem.* 81, 256 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 271 (1969).

[2] H. Köpf u. M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* 340, 139 (1965).

[3] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 22b, 1077 (1967).

[4] Quarzbrenner Q 81, Hanau.

[5] W. Strohmeier u. G. Schöner, *Chem. Ber.* 94, 1346 (1961).

[6] Zum Einfluß von Liganden L in (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiL<sub>2</sub> auf  $\tau$  C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> vgl. H. C. Beachell u. S. A. Butter, *Inorg. Chem.* 4, 1133 (1965); B. Block, Dissertation, Universität Würzburg 1968.

[7] Vgl. H. Köpf, *Z. Naturforsch.* 23b, 1531 (1968). Ersetzt man in (2) Ti durch Mo, so wird die Mesomerie durch das bei MoIV bereits besetzte  $\psi_0$ -Orbital blockiert. Dementsprechend bildet (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Mo(CO)<sub>6</sub> das dreifach substituierte Carbonylderivat (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>, in dem umgekehrt das Cyclopentadienylmetall dem Carbonylmetall gegenüber als Donor wirkt[8].

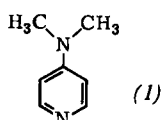
[8] C. H. Campbell, A. R. Dias u. M. L. H. Green, *Progr. organometallic Chem.*, Proc. fourth int. Conf. organometallic Chem., Bristol 1969, Beitrag J6.

[9] K. Andrä, *J. organometallic Chem.* 11, 567 (1968).

## 4-Dimethylamino-pyridin, ein hochwirksamer Acylierungskatalysator

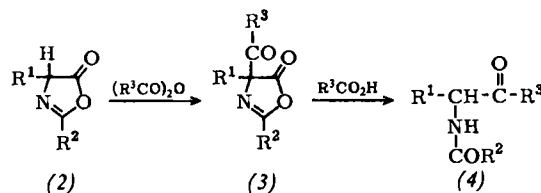
Von W. Steglich und G. Höfle<sup>[\*]</sup>

Wie wir fanden, ist 4-Dimethylamino-pyridin (1) [1] — allein oder im Gemisch mit Triäthylamin — ein hervorragender Acylierungskatalysator, der Pyridin weit übertrifft [2].



O-Acylierungen: Die Acylierung tertiärer Alkohole gilt als schwierig [3]. So werden tert.-Butanol und 1-Methyl-1-cyclohexanol von Acetanhydrid/Pyridin nicht acyliert [4]. Mit äquivalenten Mengen (1) ist die Acetylierung dagegen bereits nach 10 Std. bei Raumtemperatur beendet (NMR-Kinetik). Für präparative Ansätze genügt es, katalytische Mengen (1) einzusetzen und die entstehende Säure mit Triäthylamin zu binden [Beispiel: 11.4 g (0.1 mol) 1-Methyl-1-cyclohexanol, 20 ml (0.21 mol) Acetanhydrid, 20 ml (0.15 mol) Triäthylamin und 0.5 g (4.1 mmol) (1); nach 14 Std. bei Raumtemperatur 86% Acetat; analog 60% tert.-Butylacetat]. Mit Pyridin und/oder Triäthylamin liegen die gebildeten Acetaten Mengen unter 5%.

C-Acylierungen: Als Beispiel wurde die Dakin-West-Reaktion [5] gewählt, deren wichtigster Teilschritt die pyridinkatalysierte Acylierung des Oxazol-5-ons (2) zum 4-Acyl-



(a), R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

(b), R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>

oxazol-5-on (3) ist [6, 7]. Auch hier erhöht (1) die Reaktionsgeschwindigkeit viel stärker als Pyridin. So dauert die Acetylierung von (2a) zu (3a) mit Pyridin etwa 6 Std. [7], während mit der 0.05-fachen Menge (1) dafür nur 3 min benötigt werden. Gleichzeitig wird auch die decarboxylierende Ringöffnung von (3) zu (4) stark beschleunigt, so daß die Dakin-West-Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.

Analog (4a) (s. Arbeitsvorschrift) wurde aus 2-Phenyl-glycin nach 15-stündigem Rühren in guter Ausbeute N-(1-Acetyl-1-phenyl)acetamid (4b) erhalten. Auch die Umwandlung von Oxazolonen in (4) mit Carbonsäuren [7, 8] gelingt unter (1)-Katalyse glatt bei Raumtemperatur. So lieferten 0.97 g (5.55 mmol) (2a), 0.32 ml (5.55 mmol) Eisessig und 40 mg (0.33 mmol) (1) in 5 ml Methylenchlorid nach einem Tag 0.80 g (73%) (4a).

N-(1-Methyl-1-acetyl)benzamid (4a)

3.9 g (20 mmol) N-Benzoyl-alanin und 0.1 g (0.82 mmol) (1) wurden mit 4 ml (42 mmol) Acetanhydrid und 4 ml (0.29 mmol) Triäthylamin verrührt. Dabei setzte unter leichter Selbsterwärmung eine lebhafte CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Nach 30 min wurden 30 ml Eisessig zugesetzt, Nach 30 min Stehenlassen, wurde im Vakuum eingeeengt, mit 2 N NaOH geschüttelt und mit Äther extrahiert. Ausschütteln der Ätherphase mit 1 N HCl, Trocknen und Eindampfen lieferten 3.0 g (78%) (4a), Fp = 63°C (Fp in [9] = 69°C).

Eingegangen am 28. August 1969 [Z 100]

[\*] Doz. Dr. W. Steglich und Dr. G. Höfle  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] L. Pentimalli, *Gazz. chim. ital.* 94, 902 (1964).

[2] Weitere Anwendungsmöglichkeiten von (1) als Katalysator s. G. Höfle u. W. Steglich, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

[3] Vgl. z. B. H. A. Staab, *Angew. Chem.* 74, 407 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 351 (1962).

[4] L. F. Fieser u. M. Fieser: *Organische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 339.

[5] H. D. Dakin u. R. West, *J. biol. Chemistry* 78, 91 (1928).

[6] Y. Iwakura, F. Toda u. H. Suzuki, *J. org. Chemistry* 32, 440 (1967).

[7] W. Steglich u. G. Höfle, *Tetrahedron Letters* 1968, 1619.

[8] J. A. King u. F. H. McMillan, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2814 (1955).

[9] W. Steglich u. G. Höfle, *Chem. Ber.* 102, 883 (1969).