

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 H₂SO₄ in THF unter Rückfluß reagiert, bildet sich mit 90-proz. H₂SO₄ bei 100 °C Indoxazin-3-carbonsäure^[6].

Verdünnung alkoholische Salzsäure in THF ersetzt bei Raumtemperatur die Nitrogruppe von (1) durch Chlor. Dies entspricht einer nucleophilen Substitution und zeigt die Verwandtschaft mit Nitrosläuren R—C(NO₂)=NOH, die mit konzentrierter HCl in Hydroxamsäurechloride übergehen^[7].

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 C₈H₄N₂O₄ (1) ist folglich als Derivat der kaum bekannten 2-Azachromone (4H-1,2-Benzoxazin-4-one)^[8] 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. Compernolle
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⁻¹. 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).

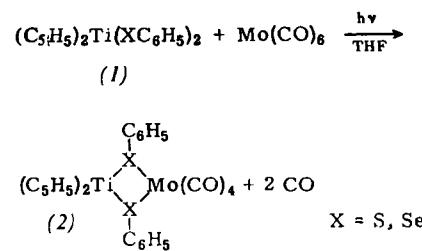
Titan-Molybdän-Komplexe mit Chalkogen-Brückenliganden

Von H. Köpf und K. H. Räthlein [*]

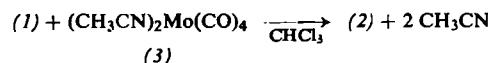
Kürzlich gelang die Darstellung zwei- und dreikerniger, über ein Schwefel-Brückenatom verknüpfter Germanium(oder Zinn)-Chrom-Komplexe durch direkte Einführung von Organometallsulfiden als CO-substituierende Liganden in Hexacarbonylchrom^[1].

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

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

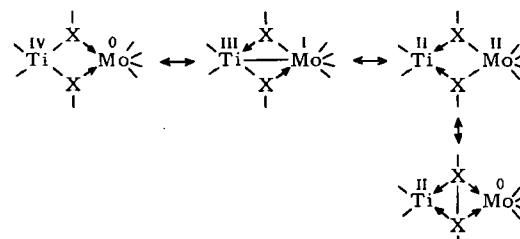


Kohlenmonoxid wurde volumetrisch bestimmt. Besonders glatt verläuft die Bildung der Komplexe (2) aus Bis(acetonitril)tetra carbonylmolybdän(0)^[5] (3) in Chloroform ohne Bestrahlung:



Die IR-Spektren von (2) zeigen vier CO-Valenzschwingungen für das Carbonylgerüst der Symmetrie C_{2v} neben charakteristischen π-C₅H₅- und C₆H₅-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 τC₅H₅-Werte der ¹H-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^[6], lässt sich aber durch eine Elektronenrückgabe von Molybdän und/oder einem Chalkogenid-Dichalkogenid-Redoxsystem in das unbesetzte ϕ₀-Orbital am Ti^{IV} leicht verstehen^[7]. Die erhöhte Elektronenbeweglichkeit im Ti₂X₂Mo-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(rv) (1c) (X = O)^[9] 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-[(C₅H₅)₂Ti(OC₆H₅)₂]₂Mo(CO)₂ (4). Die cis-Struktur von (4) (Symmetrie C₂) folgt aus dem Auftreten zweier IR-Frequenzen im Carbonyl-Bereich und zweier intensitätsgleicher ¹H-NMR-Signale, die sich zwei Paaren von C₅H₅-Gruppen in unterschiedlicher Umgebung zuordnen lassen. Der gegenüber (1c) unveränderten hellroten Farbe der Lösungen sowie der Lage der τC₅H₅-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-tetracarbonyl-molybdän (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 Weiterröhren und Filtration zieht man das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend ab. Die ausgefallenen blauschwarzen Blättchen werden mit wenig kaltem Chloroform gewaschen und vaku umgetrocknet. 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 =	$\tau_{C_5H_5}$ [a] (ppm)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	γ_{CH} [b] (cm ⁻¹)	γ_{CH} [c] (cm ⁻¹)
(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 CS₂ mit TMS als äußerem Standard. [b] C₅H₅-Rest. [c] C₆H₅-Rest.

Eingegangen am 26. September 1969 [Z 99]

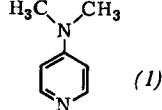
[*] Dr. H. Köpf und cand. chem. K. H. Räthlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [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. Schönauer, Chem. Ber. 94, 1346 (1961).
- [6] Zum Einfluß von Liganden L in (C₅H₅)₂TiL₂ auf $\tau_{C_5H_5}$ 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 Mo^{IV} bereits besetzte ψ -Orbital blockiert. Dementsprechend bildet (C₅H₅)₂Mo(SC₆H₅)₂ mit Mo(CO)₆ das dreifach substituierte Carbonylderivat (C₅H₅)₂Mo(SC₆H₅)₂Mo(CO)₃, in dem umgekehrt das Cyclopentadienylmetall dem Carbonylmetall gegenüber über 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

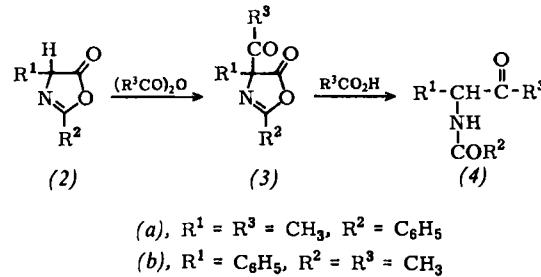
Von W. Steglich und G. Höfle [*]

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 tertärer 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 Acetatmengen 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-



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 Röhren 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 Methylenechlorid 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 CO₂-Entwicklung ein. Nach 30 min wurden 30 ml Eisessig zugesetzt, Nach 30 min Stehenlassen, wurde im Vakuum eingeengt, 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. Pintimalli, 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).