

Komplexes mit den Metallkation. Das Elektron wird vom Lösungsmittel unter Bildung des Radikal-anions aufgenommen. Wenn ein Kronenäther wie (1) als Ligand fungiert, kann sich das Radikal-anion dem scheibenförmigen Komplex $[K^+, (1)]$ immer noch von oben oder unten nähern und

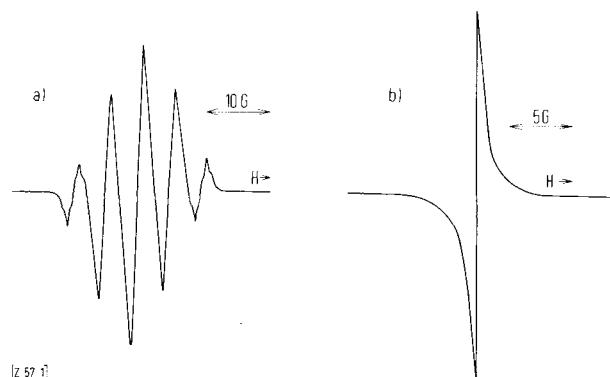


Abb. 1. ESR-Spektrum der durch Auflösung eines Kaliumfilms in Toluol mit a) dem Kronenäther (1) und b) dem Kryptanden (2) erhaltenen Lösungen bei -70°C .

in Solventien mit niedriger Dielektrizitätskonstante ein Ionenpaar (komplexiertes Kation)-(Radikal-anion) mit ihm bilden (ähnliche Paarbildung mit dem Fluorenyl-Anion s. [6]). Zum Vergleich: das ESR-Spektrum von Naphthalinkalium in THF zeigt ein sehr breites und ein scharfes Signal, die der Koexistenz von Ionenpaaren mit langsamem Elektronenaustausch bzw. freien Radikal-anionen mit schnellem Elektronenaustausch zugeschrieben werden^[7]. Demnach beweist die Hyperfeinstruktur in den Lösungen mit (1), daß Ionenpaare mit langsamem Elektronenaustausch vorliegen.

Der Ligand (2) hingegen verbirgt das Kation in seinem dreidimensionalen Hohlraum, so daß es in ein sehr voluminöses Kryptat-Kation von ca. 5 Å Radius (Cs^+ : 1.65 Å) übergeht. Folglich sind die Wechselwirkungen zwischen Kation und Radikal-anion nur schwach; das Radikal-anion ist viel weniger stabil und liegt frei oder schwach gepaart vor. Demnach muß man einen schnellen Elektronenübergang^[7] erwarten; das Multiplett des Radikal-anions kollabiert zu einer einzigen ESR-Linie.

Das UV-Spektrum von $\text{K}/(1)$ /Benzol enthält Banden bei 300 und 435 nm, die denen des Benzol-Radikal-anions in Dimethoxyäthan (DME) bei -70°C ähneln^[8]. Das UV-Spektrum von $\text{K}/(2)$ /Benzol weist nur die Bande bei 435 nm auf; die andere könnte von der Lösungsmittelbande verdeckt sein.

Sehr intensive ESR-Spektren wurden an $\text{K}/(2)$ /Toluol-Lösungen bei Zusatz von Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen beobachtet. $\text{K}/(2)$ /Biphenyl in Toluol zeigt bei -70 bis $+38^\circ\text{C}$ eine einzige, intensive, „austausch-verschärzte“ ESR-Linie (ca. 1.5 G breit), während das komplizierte Multiplett des Biphenyl-Radikal-anions in DME über 20 G breit ist^[9]. Das UV-Spektrum dieser Lösung enthält Banden bei ca. 400 und 630 nm (Intensitätsverhältnis 3:1), die denen des Biphenyl-Radikal-anions in THF ähneln^[10]. Obwohl sich Naphthalin-natrium nicht in Benzol löst^[11], tritt bei Zusatz von Naphthalin zu $\text{K}/(2)$ /Toluol sofort die charakteristische grüne Farbe des Naphthalin-Radikal-anions auf. Das ESR-Spektrum bei -20°C zeigt eine breite Linie mit Resten einer verbreiterten Feinstruktur, die auf einen mäßig schnellen Elektronenaustausch deutet. Andere Spezies, wie diamagnetische Dianionen, können in untergeordneten Mengen neben den paramagnetischen Radikal-anionen anwesend sein.

Die Alkalimetall-Lösungen mit den Kryptanden (2) könnten sich in der organischen Chemie z. B. als Reduktionsmittel anwenden lassen. Wegen der geringen Elektronenaffinität von Benzol oder Toluol und der schwachen Wechselwirkungen mit dem voluminösen Kation lassen sich gesteigerte Reduktionswirkungen erwarten. Die Initiierung der anionischen Polymerisation mehrerer Monomerer durch diese Lösungen ist bereits bekannt^[12].

Eingegangen am 27. Mai 1974 [Z 57]

CAS-Registry-Nummern:

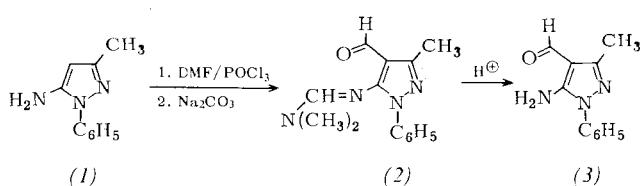
$[\text{K}^+, (1)]$: 31270-18-5 / $[\text{K}^+, (2)]$: 32611-95-3 / Toluol-Radikal-anion: 34509-95-0.

- [1] M. T. Lok, F. J. Tahan u. J. L. Dye, J. Phys. Chem. 76, 2975 (1972).
- [2] J. L. Dye, M. G. DeBacker u. V. A. Nicely, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5226 (1970).
- [3] J. L. Dye, M. T. Lok, F. J. Tahan, R. B. Coolen, N. Papadakis, J. M. Ceraso u. M. G. DeBacker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 659 (1971).
- [4] I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, I. V. Berlinova u. R. S. Velichkova, Makromol. Chem. 134, 313 (1970).
- [5] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. J. Blanzat, Tetrahedron 29, 1629 (1973); B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, ibid. 29, 1647 (1973); J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973).
- [6] J. Smid, Angew. Chem. 84, 127 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 112 (1972), und dort zit. Lit.
- [7] R. Chang u. C. S. Johnson, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 2338 (1966).
- [8] C. L. Gardner, J. Chem. Phys. 45, 572 (1966).
- [9] H. Nishiguchi, Y. Nakai, K. Nakamura, K. Ishizu, Y. Deguchi u. H. Takaki, J. Chem. Phys. 40, 241 (1964).
- [10] M. Szwarc: Carbanions, Living Polymers. Interscience, New York 1968.
- [11] M. Szwarc, Makromol. Chem. 35, 132 (1960).
- [12] S. Boileau, B. Kaempf, J. M. Lehn u. F. Schué, J. Polym. Sci., Polym. Lett. 12, 203 (1974); S. Boileau, B. Kaempf, S. Raynal, J. Lacoste u. F. Schué, ibid. 12, 211 (1974).

Synthese von Pyrazolo-Heteroaromataten aus 5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd

Von Jochen Häufel und Eberhard Breitmaier^[*]

5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd (3) entsteht durch eine modifizierte Vilsmeye-Synthese^[1, 2]. Die Umsetzung von 5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol (1)^[3] mit überschüssigem *N,N*-Dimethylformamid und Phosphoroxid-chlorid ergibt den kristallinen 5-(*N,N*-Dimethylaminomethylenamino)-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd (2), durch dessen saure Hydrolyse man in guter Ausbeute (3) erhält.



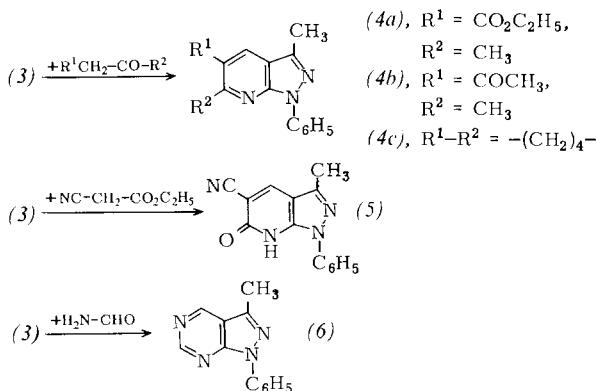
Dieser neue Aldehyd (3) erschließt einen direkten Weg zur Darstellung kondensierter Heterocyclen der Pyrazolreihe. So ergibt die Cyclokondensation von (3) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen die Pyrazolo[3,4-*b*]pyridine (4a)–(4c), mit Cyanessigsäure-äthylester entsteht das Pyrazolo[3,4-*b*]pyridon (5), und mit Formamid wird das Pyrazolo[3,4-*b*]pyrimidin (6) erhalten. Das Kondensationsprodukt von (3) mit Cyclohexanon ist identisch mit dem aus 2-Hydroxymethylen-

[*] Dipl.-Chem. J. Häufel und Prof. Dr. E. Breitmaier
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle

cyclohexanon und (1) dargestellten 5,6,7,8-Tetrahydropyrazolo[3,4-*b*]chinolin (4c)^[4]. Die dargestellten Verbindungen wurden anhand spektroskopischer Daten (IR, UV, MS, ¹H- und ¹³C-NMR) identifiziert.

5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol-4-carbaldehyd (3)

1.5 mol POCl₃ werden unter Kühlung zu 3.5 mol DMF getropft. Anschließend gibt man 0.5 mol (1) portionsweise zu, führt den Ansatz 17 h bei 70°C Ölbadtemperatur und gießt



ihn dann vorsichtig in überschüssige Na₂CO₃-Lösung (Kühlung). Die sich nach einiger Zeit abscheidenden Kristalle [(2)] werden mit 500 ml halbkonz. HCl hydrolysiert. Nach 50 h Rühren bei 40°C Ölbadtemperatur, Neutralisation mit Na₂CO₃-Lösung, Extraktion mit Äther und Abziehen des Lösungsmittels erhält man (3) als zähes Öl. Umkristallisieren aus wenig Isopropylalkohol ergibt ein feinkristallines, hellgelbes Produkt; Ausb. 64%, Fp = 97.5°C.

Pyrazolo[3,4-*b*]pyridine (4) und 3-Methyl-6-oxo-1-phenyl-6,7-dihydro-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-5-carbonitril (5)

0.02 mol CH-acide Carbonylverbindung werden mit 0.02 mol (3) in 30 ml Eisessig ca. 30 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird in überschüssige Na₂CO₃-Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die Rohprodukte werden aus Äthanol oder Äthanol/Wasser umkristallisiert [(4a), Ausb. 68%, Fp = 79.5°C; (4b), Ausb. 79%, Fp = 96°C; (4c)^[4], Ausb. 46%, Fp = 86°C; (5), Ausb. 81%, Fp = 316°C].

3-Methyl-1-phenylpyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin (6)

0.025 mol (3) werden zusammen mit 0.1 mol Formamid 20 h auf 140°C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert; Ausb. 60%, Fp = 84°C.

Eingegangen am 11. Juni 1974 [Z 60]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1131-18-6 / (3): 52217-35-3 / (4a): 52217-36-4 / (4b): 52217-37-5 / (4c): 51431-29-9 / (5): 52217-38-6 / (6): 52217-39-7
Äthyl-(3-oxobutanoat): 141-97-9 / 2,4-Pentandion: 123-54-6 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Äthyl-cyanacetat: 105-56-6 / Formamid: 75-12-7.

[1] Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 358ff.

[2] A. Vilsmeier, Chem.-Ztg. 75, 133 (1951).

[3] E. Mohr, J. Prakt. Chem. 79, 14 (1909).

[4] J. Häufel u. E. Breitmaier, Angew. Chem. 85, 959 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 922 (1973).

Zur Konformation von trans-Cycloocten

Von Otto Ermer^[*]

Die bisherigen Kristallstruktur-Untersuchungen von *trans*-Cycloocten-Derivaten^[1] ergaben infolge ungünstiger experimenteller Bedingungen keine genauen Strukturparameter. Zudem ist die stark nichtplanare Doppelbindung von *trans*-Cycloocten in zwei der untersuchten Verbindungen schwermetallkoordiniert^[1], was Aussagen über die Struktur von *trans*-Cycloocten selbst erschwert. Die hier beschriebene Kristallstruktur-Analyse von *trans*-2-Cyclooctenyl-3',5'-dinitrobenzoat (1) (Abb. 1d) ist frei von diesen Nachteilen.

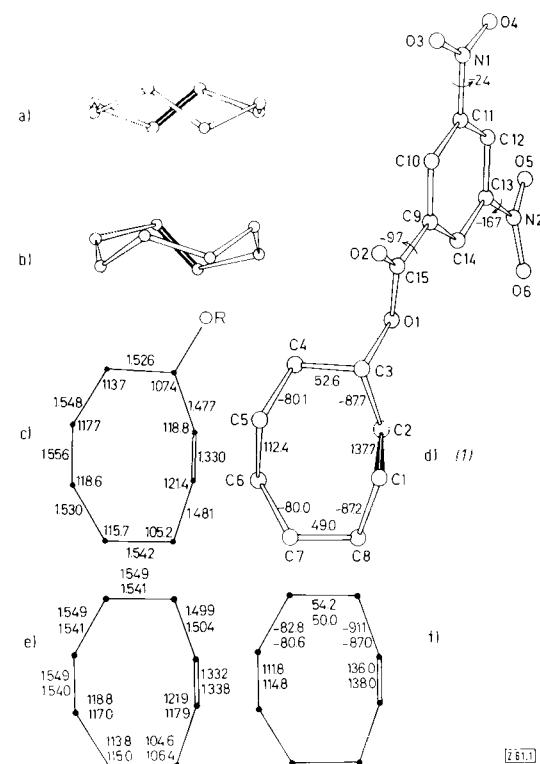


Abb. 1. a) Kronenkonformation und b) verzerrte Sesselkonformation von *trans*-Cycloocten (Symmetrie jeweils C₂). c) Beobachtete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie d) Torsionswinkel [°] (Ansicht senkrecht zur besten Ebene durch die Achtring-C-Atome) des Achtrings in (1) (geschätzte mittlere Standardabweichungen: 0.004 Å, 0.3 bzw. 0.3 : R = 3,5-Dinitrobenzoyl). e) und f) Vergleich mit Gas-Elektronenbeugungs-Resultaten [4] (obere Werte) und Ergebnissen unserer Kraftfeldrechnungen (untere Werte): Ringsymmetrische C₂.

Wir unternahmen die Kristallstruktur-Untersuchung zur experimentellen Prüfung unserer Kraftfeldrechnungen^[2], die im Falle von *trans*-Cycloocten den Ergebnissen einer Gas-Elektronenbeugungs-Analyse von *Gavin* und *Wang*^[3] widersprachen. Diese Autoren leiteten aus ihren Daten eine verzerrte Sesselkonformation (Symmetrie C₂, Abb. 1b) ab, während nach unseren Rechnungen die Kronenkonformation (Symmetrie C₂, Abb. 1a) um 3.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist. Die Daten einer Gas-Elektronenbeugungs-Analyse von *Traetteberg*^[3] wurden im Sinne der Kronenkonformation interpretiert (Abb. 1a).

Kristalldaten von (1)^[**]: a = 10.963(2), b = 5.656(1), c = 14.873(2) Å; α = 104.91(1), β = 122.75(1), γ = 76.18(1)[°]; Raumgruppe PT; Z = 2. Es wurden 2774 Reflexintensitäten gemessen (Vierkreisdiffraktometer, $\sin\theta/\lambda \leq 0.639$ Å⁻¹, Mo K α -

[*] Dr. O. Ermer

Abteilung für Chemie der Universität
463 Bochum, Universitätsstraße 150

[**] Für die Substanz danken wir Dr. G. H. Whitham, Oxford.