

Organische Metallkomplexe, XIII¹⁾**Anisotropieeffekte in den NMR-Spektren 3-mesityl- und 3-(9-anthryl)-substituierter Acetylaceton-Metallchelate²⁾**

Manfred Kuhr, Bodo Bock und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2

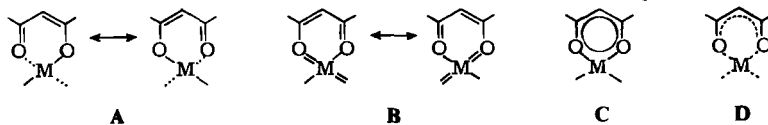
Eingegangen am 25. Juli 1975

Durch Erhitzen von Tris[3-(brom)acetylacetonato]chrom und Jodmesitylen bzw. 9-Bromanthracen mit Kupferpulver werden 3-(Mesityl)- bzw. 3-(9-Anthryl)acetylaceton (**1** und **2**) dargestellt. Die NMR-Spektren der Chelatkomplexe mit Li, Na, K, Be, Al, Co, Pd und Tl (**1a**–**i**) zeigen an den Verschiebungsdifferenzen der *o*- und *p*-Methylsignale ($\Delta\delta \approx 0.2$ ppm) und für die Signale der 1-H- und 4-H-Atome am Anthrylrest ($\Delta\delta \approx 0.1$ ppm), daß diese Metallchelate keine mit aromatischen Systemen vergleichbare magnetische Anisotropie besitzen. Auch Borchelate (**7**–**9**) wurden untersucht.

Organic Metal Complexes, XIII¹⁾**Anisotropy Effects in the N. M. R. Spectra of Metal Chelates of 3-Mesityl- and 3-(9-Anthryl)acetylaceton²⁾**

3-Mesityl- and 3-(9-anthryl)-2,4-pentanedione (**1** and **2**) have been synthesized by heating tris[3-(bromo)acetylacetonato]chromium and iodomesitylene or 9-bromoanthracene with copper powder. Their complexes with Li, Na, K, Be, Al, Co, Pd, and Tl (**1a**–**i**) do not possess magnetic anisotropies in the chelate rings comparable with those of aromatic systems. This is shown in the n. m. r. spectra by means of the chemical shift differences of the *o*- and *p*-methyl signals ($\Delta\delta \approx 0.2$ ppm) and the signals of the 1-H and 4-H atoms in the anthryl substituents ($\Delta\delta \approx 0.1$ ppm). Some boron chelates (**7**–**9**) have been investigated, too.

Den Chelatkomplexen von β -Diketonen mit vielen Metallen ist wiederholt eine benzoide Resonanz, ein aromatischer oder pseudo- bzw. quasi-aromatischer Charakter zugeschrieben worden, symbolisiert durch Formeln wie **A**, **B** oder **C**. Die Gründe dafür sind unterschiedlich stichhaltig: die hohe Stabilität, gemessen in den Komplexbildungskonstanten, oder bei vielen elektrophilen Substitutionsreaktionen; und neigten nicht zeitweise viele Chemi-



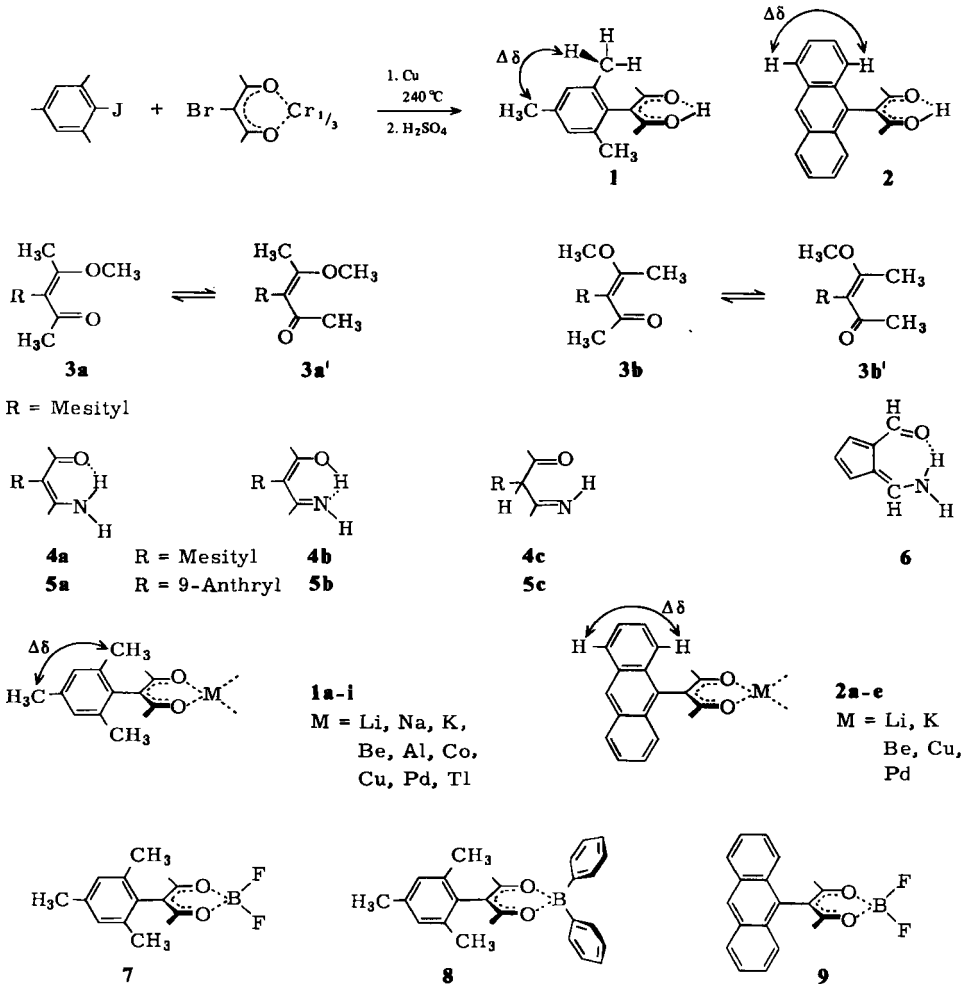
¹⁾ XII. Mitteil.: K. Dietrich und H. Musso, *Angew. Chem.* **87**, 384 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 358 (1975).

²⁾ II. Mitteil. über Anisotropieeffekte konjugierter, cyclischer Systeme; I. Mitteil.: I. c.³⁾

³⁾ B. Bock, M. Kuhr und H. Musso, *Chem. Ber.* **109**, 1184 (1976), vorstehend.

ker dazu, in jedem 5- oder 6-Ring mit passender Elektronenzahl einen dem Benzol ähnlichen Bindungszustand zu vermuten? Die symmetrische Elektronenverteilung wie in **D** geht aus zahlreichen Röntgenstrukturanalysen und den Schwingungsspektren hervor⁴⁾.

Viele Versuche, den Bindungscharakter dieser Metallchelate aus der Lage der Signale im NMR-Spektrum von H-Atomen in der Ringebene abzuleiten, führten nicht zum Ziel⁴⁾. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Meßsonde für den Ringstromeffekt oberhalb und unterhalb des Chelatringes angebracht, wie es die Formeln für 3-Mesityl- und 3-(9-Anthryl)-acetylaceton (**1** und **2**) erkennen lassen. Zuerst sei die Synthese dieser Verbindungen und einiger Derivate geschildert, dann folgt ein Vergleich der an ihren Metallchelaten ermittelten NMR-Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ mit denen, die in der voranstehenden Mitteilung³⁾



⁴⁾ Zusammenfassung: B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, *Angew. Chem.* **83**, 239 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 225 (1971).

für einige Aromaten gemessen wurden. Über das Ergebnis ist bereits kurz berichtet worden⁵⁾. Einige $\Delta\delta$ -Werte sind gegenüber l. c.⁵⁾ geringfügig verbessert worden.

3-(Mesityl)- und 3-(9-Anthryl)acetylaceton (1 und 2)

Zur Synthese des 3-(Mesityl)acetylacetons (1) wurde zunächst versucht, an der CH_2 -Gruppe des Mesitylacetons einen zweiten Acetylrest anzuknüpfen. Nach erfolglosen Basteleien in dieser Richtung⁶⁾ führte schließlich die klassische Methode zur Verknüpfung aromatischer Systeme nach Ullmann⁷⁾ zum Ziel. Erhitzt man Tris[3-(brom)acetylacetonato]chrom und Jodmesitylen mit Kupferpulver 4 h auf 240°C, so erhält man nach saurer Hydrolyse und chromatographischer Reinigung **1** in 55% Ausbeute. 9-Bromanthracen liefert entsprechend 3-(9-Anthryl)acetylaceton (**2**) in Ausbeuten von ca. 15%. Nach den NMR-Spektren liegen **1** und **2** vollständig enolisiert vor (Tab. 1), die Protonen in der H-Brücke erscheinen in CDCl_3 bei 16.60 (**1**) und 17.22 ppm (**2**) (siehe auch Abb. 1b) in l. c.³⁾

Tab. 1. ¹H-NMR- und IR-Daten der 3-(Mesityl)acetylaceton-Derivate (δ , ppm)

	Lösungs- mittel	H	Mesityl <i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	$\Delta\delta_{o-p-\text{CH}_3}^{\text{CH}_2}$	acac- CH ₃	OH NH	OCH ₃	IR (KBr) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})
1	CDCl_3	6.94	2.29	2.09	0.20	1.75	16.60		1600
3a	CDCl_3	6.92	2.27	2.07	0.20	2.36 1.75		3.85	
3b	CDCl_3	6.92	2.31	2.10	0.21	2.55 1.77		3.50	1695
1d (Be)	CDCl_3	6.95	2.30	2.16	0.14	1.80			1580
1e (Al)	CDCl_3	6.93	2.28	2.15	0.13	1.72			1588
1f (Co)	CDCl_3	6.93	2.29	2.13	0.16	1.86			1569
1g (Cu)	CDCl_3	—	—	—	—	—			1563
1h (Pd)	CDCl_3	6.94	2.29	2.07	0.22	1.74			1548
1i (Tl)	CDCl_3	6.87	2.36	2.18	0.18	1.75			1571
1	$[\text{D}_6]$ DMSO	6.95	2.25	2.06	0.19	1.70	16.64		1600
1a (Li)	$[\text{D}_6]$ DMSO	6.86	2.22	2.08	0.14	1.35			1592
1b (Na)	$[\text{D}_6]$ DMSO	6.84	2.21	2.08	0.13	1.48			1594
1c (K)	$[\text{D}_6]$ DMSO	6.73	2.20	2.03	0.17	1.67			1590
4	CDCl_3	6.89	2.23	2.06	0.17	1.58 1.49	10.55 5.19		1611
4-Cu	CDCl_3	—	—	—	—	—			1602
4-Pd	CDCl_3	6.96	2.30	2.08	0.22	1.65 1.63	?		1605
7	CDCl_3	7.02	2.33	2.10	0.23	2.01			1582
8	CDCl_3	6.87	2.26	1.82	0.44	1.92			1577

Mit Diazomethan reagiert **1** in Äthanol zwar langsam aber vollständig zu zwei *cis-trans*-isomeren Enoläthern **3**, von denen nur die *trans*-Verbindung **3b** rein erhalten werden konnte. Die NMR-Daten (Tab. 1) für das *cis*-Isomere **3a** wurden dem Spektrum des Gemisches entnommen. Die Zuordnung ist eindeutig, bei *cis*-**3a** ist das Signal für die Me-

⁵⁾ M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. **81**, 150 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 147 (1969).

⁶⁾ M. Kuhr, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1967; M. Kuhr, H. A. Mannschreck, H. Musso und U.-I. Záhorský, Chem. Ber. **109**, 1204 (1976), nachstehend.

⁷⁾ Zusammenfassung: P. E. Fanta, Synthesis **1974**, 9; Chem. Rev. **64**, 613 (1964).

thylgruppe an der Doppelbindung (2.36 ppm), beim *trans*-**3b** das der Methoxygruppe (3.50 ppm) zu höherem Magnetfeld verschoben, da diese Gruppen jeweils über dem Mesitylrest stehen (Tab. 1). Das Verhältnis der *s-cis-s-trans*-Konformation **3a** \rightleftharpoons **3a'** und **3b** \rightleftharpoons **3b'** muß ähnlich sein, denn die Signale für die Acetylgruppen liegen dicht beieinander (1.75 und 1.77 ppm); im *cis*-H-Chelat **1** beträgt der δ -Wert für die Methylgruppen ebenfalls 1.75 ppm.

Beim Erhitzen von **1** und **2** mit Formamid in Glycolmonobutyläther auf 220°C erhält man neben den entsprechenden Pyrimidinderivaten⁸⁾ die Enaminoketone **4** und **5**, bei denen die tautomeren Formen **a**, **b** und **c** möglich sind. Die IR-Spektren in 2×10^{-3} M CCl₄-Lösung zeigen wie beim 6-Aminofulvaldehyd **6**⁹⁾ mit der scharfen Bande für $\nu_{\text{N-H}_{\text{frei}}}$ bei 3498 cm⁻¹ und einer breiten Bande für $\nu_{\text{N-H}_{\text{ass}}}$ von 3196–3147 cm⁻¹ die Enamino-Ketonformen **4a** und **5a** (3485, 3220–3200 cm⁻¹) an. Im NMR-Spektrum sind nur unter Ausschluß von Säurespuren bei **4a** die beiden NH-Protonen getrennt als breite Signale bei 10.55 und 5.19 ppm sichtbar. Die NMR-Spektren schließen die Imino-Ketonformen **4c** und **5c** durch das Fehlen eines 3-H-Signals sofort aus.

Tab. 2. ¹H-NMR- und IR-Daten der 3-(9-Anthryl)acetylaceton-Derivate (δ , ppm)

	Lösungs- mittel	Anthryl-H-Positionen				$\Delta\delta$ 4,5–1,8	acac- CH ₃	OH	IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)
		10	4,5	1,8	2,3,6,7				
2	[D ₆]DMSO	8.65	8.11	8.01	7.54	0.10	1.52	15.87	1600
2a (Li)	[D ₆]DMSO	8.49	8.19	8.07	7.49	0.12	1.20		1593
2b (K)	[D ₆]DMSO	8.30	8.07	7.98	7.37	0.09	1.69		1588
2	CDCl ₃	8.51	8.03	7.97	7.51	0.06	1.60	17.22	1600
2c (Be)	CDCl ₃	8.51	8.17	8.06	7.52	0.11	1.73		1569
2d (Cu)	CDCl ₃	—	—	—	—	—	—		1565
2e (Pd)	CDCl ₃	8.50	8.06	7.98	7.50	0.08	1.58		1550
5	CDCl ₃	8.48	8.09	8.02	7.48	0.07	1.53 1.41	?	1660
9	CDCl ₃	8.62	8.10	7.70	7.56	0.40	1.84		1645

Metallchelate von **1** und **2**

Auf üblichen Wegen wurden von **1** und **2** sowie **4** die in der Tab. 1 und 2 aufgeführten Metallchelate dargestellt. Die mit Li, Na und K waren in CDCl₃ zu wenig löslich, so daß die NMR-Spektren z. T. auch in [D₆]DMSO vermessen wurden. Aus den Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ der *o*- und *p*-Methylgruppen-Signale am Mesitylrest kann man folgendes entnehmen:

1. Die chelatisierte Enolform von **1** zeigt innerhalb der Fehlergrenze von ± 0.01 ppm den gleichen $\Delta\delta$ -Wert von 0.20 wie die Enoläther **3a** und **3b**. Von einem Ringstromeffekt, wie er früher bei solchen Chelatringen diskutiert wurde^{10,11)} und der sich über die =O...H—O-Brücke fortsetzen müßte, kann somit nicht die Rede sein. Diese Verschie-

⁸⁾ Formeln **9** und **12** in l. c.³⁾

⁹⁾ K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. **97**, 2066 (1964).

¹⁰⁾ G. Allen und R. A. Dwek, J. Chem. Soc. **B** 1966, 161.

¹¹⁾ D. C. Nonhebel, Tetrahedron **24**, 1869 (1968).

bungsdifferenz wird durch die magnetische Anisotropie des C=C-CO-Molekülteils hervorgerufen und ist deutlich kleiner als die von aromatischen Systemen³⁾, z. B. Mesitylen 0.46 ppm.

2. Ersetzt man im Chelat **1** das Proton durch verschiedene Metalle, so wird die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ dadurch nicht wesentlich verändert. Die Komplexe mit Li, Na und K liefern in $[D_6]DMSO$ $\Delta\delta$ -Werte von 0.14, 0.13 und 0.17 ppm (1 0.19), die von Be, Al, Co und Tl^I zeigen in $CDCl_3$ $\Delta\delta = 0.14, 0.13, 0.16$ und 0.18, und der mit Pd steigt gelinde auf 0.22 ppm. Die Chelatringe in diesen Metallkomplexen zeigen also keine mit aromatischen Systemen vergleichbare magnetische Anisotropie, sondern lediglich eine wie der Enoläther **3**. Auf diese Weise gelingt es nicht, einen experimentellen Nachweis für einen aromatischen Charakter bei diesen Chelatkomplexen abzuleiten; man muß vielmehr daraus schließen, daß sie keinen solchen Bindungscharakter besitzen.

Dieses Ergebnis wird durch Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ der ¹H-NMR-Signale für die H-Atome in 1,8- und 4,5-Stellung der 3-(9-Anthryl)acetylaceton-Derivate **2** bestätigt. Die $\Delta\delta$ -Werte der Komplexe mit Li, K, Be und Pd liegen um 0.1 ppm, wie beim freien Liganden (Tab. 2), während man für Aromaten, z. B. Mesitylen $\Delta\delta = 0.75$ ppm beobachtet³⁾.

Auch bei den Enaminoketonchelaten **4** und **5** und dem Pd-Komplex von **4** liegen die $\Delta\delta$ -Werte in der gleichen Größe (Tab. 1 und 2).

Chelatkomplexe sind naturgemäß besonders stabil, einmal durch den Entropieeffekt, zum anderen trägt bei diesen hier sicher die Mesomerie-Stabilisierung durch die symmetrische Delokalisierung der π -Elektronen im β -Diketonenolat zur Festigkeit des Komplexes bei. Eine zusätzliche Stabilisierung durch aromatischen Charakter und ein Ringstromeffekt im Magnetfeld sind jedoch bei diesen 6-Ring-Metallchelaten theoretisch schwer verständlich. Dazu müßte sich mindestens ein Orbital des Metallatoms an der cyclischen Delokalisierung beteiligen können. Bei einem Ring aus Atomen sehr unterschiedlicher Elektronegativität muß ein Elektron beim Herumführen oberhalb oder unterhalb des Ringes Potentialmulden und -schwellen überwinden, was der Ausbildung des Ringstromeffektes entgegen wirkt.

Im Difluorborchelate **7** von **1** bestätigt der $\Delta\delta$ -Wert von 0.23 das Fehlen eines Ringstromeffektes, wie es bereits von Balaban¹²⁾ aus dem NMR-Spektrum des Acetylacetonderivates gefolgert wurde. Der etwas hohe Wert wird im Anthrylderivat **9** mit $\Delta\delta$ 0.40 noch verstärkt und ist wohl auf den polaren Einfluß der stark elektronenanziehenden $BF_2-\delta(-)$ -Gruppe zurückzuführen. Im Diphenylborat **8** wird $\Delta\delta = 0.44$ durch den Anisotropieeffekt der stark verdrillten Phenylgruppen am Bor auf die *o*-Methylgruppen verursacht. Schätzt man die Größe dieser Verschiebung nach höherem Magnetfeld nach Johnson und Bovey¹³⁾ ab, so kommt man tatsächlich auf ca. 0.25 ppm für diesen zusätzlichen Effekt.

Daß alle Komplexe von **1** und **2** dem gleichen Chelattyp **D** angehören, erkennt man an der ersten intensiven und breiten IR-Bande im $\nu_{C=O}$ -Bereich, die auch als Maß für die Polarität der Metall-Sauerstoffbindung gelten kann. Beim Enoläther **3b** liegt sie, wie für

¹²⁾ A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabás, M. Paraschir und E. Romas, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3917; A. Trestianu, H. Niculescu-Majewska, I. Bally, A. Barabás und A. T. Balaban, *Tetrahedron* **24**, 2499 (1968).

¹³⁾ C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).

ein α,β -ungesättigtes Keton erwartet, bei 1695 cm^{-1} , im H-Brückenchelate bei 1600 cm^{-1} , bei den Komplexen der Alkalimetalle um 1592 und nimmt dann bis zum Pd auf 1548 cm^{-1} ab.

Nach dem eindeutigen Ergebnis an den hier untersuchten Fällen mag man geneigt sein, dieses auf alle nur denkbaren Chelate zu übertragen. Das experimentelle Material ist bisher jedoch gering, und es ist notwendig, andere möglichst unterschiedliche Metalle und Liganden mit dieser Methode zu studieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung der Spektrometer, dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. U. I. Záhorsky für die Aufnahme aller Massenspektren. Das Diphenylborderivat **8** wurde uns freundlicherweise von Frau Dr. I. Bally, Bukarest, zur Verfügung gestellt, wofür wir ebenfalls herzlich danken.

Experimenteller Teil

Apparate und allgemeine Angaben siehe l. c.³⁾.

3-(Mesityl)acetylaceton (1): Eine innige Mischung aus 5.86 g (10 mmol) fein gepulvertem Tris-[3-(brom)acetylacetonato]chrom¹⁴⁾, 12.30 g (50 mmol) Jodmesitylen¹⁵⁾ und 75 g aktiviertem Kupferpulver¹⁶⁾ wurde in einem Reagensglasautoklaven 4 h auf 240°C erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wurde zerkleinert und 3 h mit 0.5 Liter 50proz. Schwefelsäure gekocht. Nach Kühlung saugte man ab und wusch den Filterkuchen mit Wasser neutral; danach extrahierte man ihn 3 h im Heißextraktor mit Benzol. Das saure Filtrat wurde ebenfalls mit Benzol ausgeschüttelt und die organische Phase mit Wasser gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Die vereinigten Benzolphasen dampfte man i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand (ca. 8 g) mit Benzol an grobem Kieselgel S (Riedel-de Haën), wobei die erste Zone 5.3 g Gemisch aus Jodmesitylen (4.1 g , Schmp. 27°C) und Bimesityl (480 mg (8%), Schmp. $99-100^\circ\text{C}$) ergab. Die zweite Zone lieferte nach Umkristallisieren aus n-Hexan 3.59 g (55%) **1** vom Schmp. $76-77^\circ\text{C}$. Zur Analyse sublimierte man bei 70°C i. Hochvak., Schmp. 83°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31

Gef. C 77.23 H 8.14 Mol.-Masse 218 (MS)

Beim Erhitzen im offenen Kolben sinkt die Ausbeute auf $36-40\%$. Mit Bis[3-(brom)acetylacetonato]kupfer anstelle des Chrom-Komplexes konnte kein **1** und nur sehr geringe Mengen Bimesityl nachgewiesen werden.

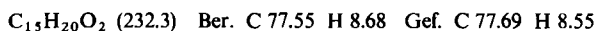
3-Mesityl-4-methoxy-3-penten-2-on (3): Eine Lösung von 218 mg **1** in 5 ml absol. Äthanol wurde mit einem Überschub äther. Diazomethanolösung bei 0°C aufbewahrt, bis nach 8 d vollständiger Umsatz erfolgt war. Das NMR-Spektrum zeigte ein Isomerenverhältnis **3a** : **3b** = $1:4$ an. Durch Chromatographie an basischem Al_2O_3 mit über Na getrocknetem Benzol wurde nur das *trans*-Isomere **3b** rein erhalten, das in CDCl_3 bereits in Stunden wieder zum Gleichgewichtsgemisch

¹⁴⁾ J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz und C. C. Heindel, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 531 (1961).

¹⁵⁾ H. O. Wirth, O. Königstein und W. Kern, Liebigs Ann. Chem. **634**, 98 (1960).

¹⁶⁾ Nach H. Brockmann und R. Cölln (R. Cölln, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1954) wurde Elektrolyt-Kupferpulver (E. Merck, Darmstadt) in Eisessig suspendiert, nach 15 min dekantierte man die grünblaue Lösung und wiederholte den Vorgang mit frischem Eisessig. Darauf schlammte man wiederholt mit viel reinem Aceton auf und dekantierte bis das Aceton farblos blieb und der Eisessig verdrängt war. Zuletzt sammelte man das tizianrote Kupferpulver auf einer Nutsche ohne Luft hindurchzusaugen und trocknete es i. Vak. über konz. Schwefelsäure. Bei längerem Stehenlassen an der Luft nimmt es wieder eine stumpfere, bräunliche Farbe an.

isomerisiert. Sublimation i. Hochvak. und Kristallisation aus n-Pentan lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 62–63°C in ca. 50proz. Ausb.

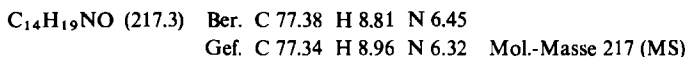


4-Amino-3-mesityl-3-penten-2-on (4)

a) 218 mg **1**, 1.0 g Natriumsulfat, 600 mg Acetamid und 3 ml Glycolmonobutyläther wurden in einer abgeschmolzenen Glasampulle 12 h auf 210–220°C erhitzt. Nach dem Öffnen filtrierte man vom Natriumsulfat ab, wusch mit Aceton nach und dampfte die Lösung i. Vak. ab. Den Rückstand chromatographierte man mit Benzol/Essigester (3 : 1) an feinem Kieselgel und erhielt aus der Hauptzone nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 178 mg (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 133–134°C.

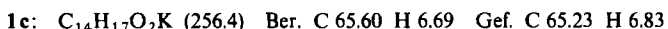
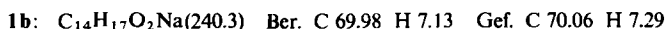
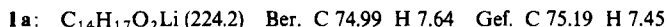
b) Bei der analogen Reaktion mit 400 mg Formamid³⁾ wurden neben 18 mg Ausgangsmaterial und 70 mg (31%) 5-Mesityl-4,6-dimethylpyrimidin, 102 mg (47%) **4** erhalten, Schmp. 133–134°C.

c) Erhitzte man 218 mg **1** mit 105 mg Formamidinacetat in einer Ampulle 12 h auf 190–200°C, so isolierte man nach analoger Aufarbeitung 193 mg Rohprodukt, das aus Methanol/Wasser 176 mg (81%) **4** vom Schmp. 133–134°C ergab.

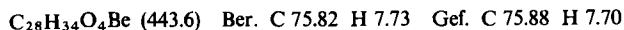


Hydrolyse: 10 mg **4** wurden in 2 ml methanol. Salzsäure in einer Ampulle 4 h auf 130°C erhitzt, der Abdampfrückstand bestand laut DC zu etwa gleichen Teilen **1** und **4**.

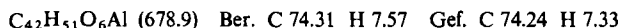
[3-(Mesityl)acetylacetonato]lithium (1a), -natrium (1b) und -kalium (1c): 218 mg **1** wurden mit je 1.0 ml 1 N Metallmethylat-Lösung in Methanol und 2.0 ml absol. Äther 12 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich farblose kristalline Pulver abschieden. Diese wurden abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet und zeigten keine charakteristischen Schmp.; Ausb. 173 (77%), 204 (85%) und 171 mg (67%).



Bis[3-(mesityl)acetylacetonato]beryllium (1d): Eine Lösung von 218 mg **1** und 103 mg Berylliumnitrat · 4 H₂O in 10 ml Methanol wurde unter Rühren tropfenweise mit 2 N NH₃ auf pH 7.0 gebracht. Nach 12 h Rühren wurde mit Chloroform extrahiert, der Chloroformextrakt getrocknet (Na₂SO₄), verdampft und der Rückstand (170 mg) aus Ligroin (100–140°C) umkristallisiert: 99 mg (45%) farblose Kristalle, die sich > 280°C zersetzen.



Tris[3-(mesityl)acetylacetonato]aluminium (1e): Die analoge Umsetzung von 196 mg **1** mit 112 mg Aluminiumnitrat · 9 H₂O in 5 ml Methanol lieferte nach Extraktion mit Benzol 215 mg Rohprodukt, das aus Ligroin (100–140°C) 110 mg (54%) schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 285–288°C ergab. Zur Analyse wurde bei 220°C i. Hochvak. sublimiert.



Tris[3-(mesityl)acetylacetonato]kobalt (1f): Eine gerührte Mischung aus 196 mg **1** und 35.4 mg Kobalt(II)-carbonat in 5 ml Dioxan wurde bei 90°C innerhalb von 15 min mit 5 ml 10proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Die sich grün färbende Lösung wurde noch 30 min bei 90°C, dann 12 h bei Raumtemp. gerührt und dann mehrmals mit Benzol extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Benzols lieferte das Rohprodukt (166 mg) beim Umkristallisieren aus Ligroin (100 bis

140°C) 92 mg (43%) tiefgrüne, glänzende Kristalle; Schmp. 282°C. Zur Analyse wurde bei 220°C i. Hochvak. sublimiert.

$C_{42}H_{51}O_6Co$ (710.8) Ber. C 70.97 H 7.23 Gef. C 71.15 H 7.32

Bis[3-(mesityl)acetylacetonato]kupfer (1g): Eine Lösung von 218 mg **1** in 5 ml Methanol und 10 ml gesätt. Kupfer(II)-acetat-Lösung wurde 4 h gerührt und dann mit Chloroform extrahiert. Der Abdampfrückstand aus der getrockneten Chloroformlösung ergab aus Äthanol 139 mg (56%) olivgrüne Kristalle vom Schmp. 274°C.

$C_{28}H_{34}O_4Cu$ (498.1) Ber. C 67.51 H 6.88 Gef. C 67.66 H 6.95

Bis[3-(mesityl)acetylacetonato]palladium (1h): Zur Suspension von 88.5 mg Palladium(II)-chlorid in 3 ml heißem Wasser gab man unter Rühren eine Lösung von 218 mg **1** in 5 ml Methanol und anschließend 1.0 ml 1 N NaOH und rührte den Ansatz 12 h bei 50°C. Dann wurde mit Benzol extrahiert und der Rückstand der getrockneten Benzolphase (235 mg) aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert, wobei 147 g (55%) gelbe Kristalle vom Schmp. >250°C anfielen.

$C_{28}H_{34}O_4Pd$ (540.9) Ber. C 62.17 H 6.34 Gef. C 62.25 H 6.37

[3-(Mesityl)acetylacetonato]thallium(1) (1i): Zu einer Lösung von 436 mg **1** in 15 ml trockenem n-Pentan gab man unter Rühren 752 mg Thalliumäthanolat und erwärmte auf 40–50°C, wobei nach 10 min ein farbloser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, mit kaltem Pentan gewaschen und aus Methanol umkristallisiert; 692 mg (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 214 bis 215°C.

$C_{14}H_{17}O_2Tl$ (421.7) Ber. C 39.88 H 4.06 Gef. C 39.90 H 4.18

Bis(4-amino-3-mesityl-3-penten-2-onato)kupfer (4-Cu): Eine Lösung von 130 mg **4** in 2.5 ml Methanol wurde mit 2.5 ml gesätt. Kupfer(II)-acetat-Lösung versetzt und 12 h gerührt. Der Komplex wurde mit Methylenchlorid extrahiert und aus Äthanol umkristallisiert: 107 mg (72%) grüne, glitzernde Kristalle, die ab 250°C dunkel werden und sich >290°C zersetzen.

$C_{28}H_{36}N_2O_2Cu$ (492.2) Ber. C 67.78 H 7.31 N 5.65 Gef. C 67.99 H 7.45 N 5.60

Bis(4-amino-3-mesityl-3-penten-2-onato)palladium (4-Pd): 43.5 mg **4**, 11.7 mg mit einem Tropfen Wasser angefeuchtetes Palladium(II)-chlorid und 0.5 ml 1 N NaOH wurden in 2.0 ml Methanol 12 h gerührt und der Ansatz mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand der getrockneten Benzollösung lieferte aus Benzol/n-Hexan 23 mg (43%) gelbe Kristalle, die sich um 300°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

$C_{28}H_{36}N_2O_2Pd$ (539.0) Ber. C 62.40 H 6.73 N 5.20 Gef. C 61.96 H 6.84 N 4.74

3-(9-Anthryl)acetylaceton (2): Eine innige Mischung aus 12.85 g (50 mmol) 9-Bromanthracen¹⁷⁾, 5.85 g (10 mmol) Tris[3-(brom)acetylacetonato]chrom¹⁴⁾ und 75 g Kupferpulver¹⁶⁾ wurde wie bei **1** umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der Hydrolyse fielen 8.2 g braunschwarzes Rohprodukt an, das mit Benzol an Kieselgel (<0.08 mm) chromatographiert wurde. Die erste Zone lieferte 6.92 g (54%) 9-Bromanthracen zurück, die zweite bestand aus 1.4 g **2**, das bei 150°C/12 Torr sublimiert wurde; 1.29 g (15.5%) schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 171–175°C. Zur Analyse wurde nochmals sublimiert, Schmp. 182°C. Im DC der ersten Zone ließ sich noch etwas Anthracen, aber kein Bianthryl nachweisen.

$C_{19}H_{16}O_2$ (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84

Gef. C 82.36 H 5.76 Mol.-Masse 276 (MS)

4-Amino-3-(9-anthryl)-3-penten-2-on (5): 276 mg **2**, 1.0 g Natriumsulfat und 400 mg Formamid wurden mit 3.0 ml Glycolmonobutyläther in einer abgeschmolzenen Glasampulle 15 h auf 210 bis

¹⁷⁾ D. C. Nonhebel, J. Chem. Soc. 1963, 1218.

220°C erhitzt. Die Aufarbeitung und Trennung erfolgte wie bei 4 Ansatz a) und b) und ergab neben 63 mg (22.5%) 5-(9-Anthryl)-4,6-dimethylpyrimidin³⁾ nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser, Sublimation i. Hochvak. und erneutem Umkristallisieren 104 mg (38%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 228–229°C.

$C_{19}H_{17}NO$ (275.3) Ber. C 82.88 H 6.22 N 5.09 Gef. C 82.88 H 6.33 N 5.27

Hydrolyse: 10 mg 5 erhitzte man in 1 ml methanol. Salzsäure 4 h auf 130°C. Im DC des Abdampfrückstandes erkannte man gleiche Mengen 2 und 5.

[3-(9-Anthryl)acetylacetonato]lithium (2a) und -kalium (2b): Aus 138 mg 2 erhielt man wie bei 1a und 1c 102 mg (72%) 2a und 118 mg (75%) 2b als farblose Pulver ohne charakteristischen Schmp.

$C_{19}H_{15}O_2Li$ (282.3) Ber. C 80.85 H 5.36 Gef. C 79.47 H 5.21

$C_{19}H_{15}O_2K$ (314.4) Ber. C 72.58 H 4.81 Gef. C 72.22 H 4.65

Bis[3-(9-anthryl)acetylacetonato]beryllium (2c): Aus 138 mg 2 wurden analog zu 1d 77 mg (34%) farblose Kristalle vom Schmp. 364°C (Benzol/n-Hexan) erhalten.

$C_{38}H_{30}O_4Be$ (559.7) Ber. C 81.55 H 5.40 Gef. C 81.16 H 5.47

Bis[3-(9-anthryl)acetylacetonato]kupfer (2d): Analog zu 1g erhielt man aus 138 mg 2 nach Umkristallisieren aus Benzol/n-Hexan 64.5 mg (42%) grüne Kristalle vom Schmp. 316°C.

$C_{38}H_{30}O_4Cu$ (614.2) Ber. C 74.30 H 4.93 Gef. C 73.69 H 4.88

Bis[3-(9-anthryl)acetylacetonato]palladium (2e): 138 mg 2 lieferten analog zu 1h aus Benzol/n-Hexan 42 mg (26%) gelbe Kristalle, die sich >250°C zersetzen.

$C_{38}H_{30}O_4Pd$ (657.1) Ber. C 69.46 H 4.60 Gef. C 68.68 H 4.69

Difluoro[3-(mesityl)acetylacetonato]borat (7): Eine Lösung von 218 mg 1 in 1.5 ml trockenem Benzol wurde bei Raumtemp. mit BF_3 gesättigt. Beim Einengen i. Vak. fielen 233 mg bräunliche Kristalle aus, die aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. bei 110°C sublimiert 152 mg (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 168–169°C lieferten.

$C_{14}H_{17}BF_2O_2$ (266.3) Ber. C 63.15 H 6.44 B 4.13 F 14.27

Gef. C 63.22 H 6.33 B 4.04 F 14.10

[3-(9-Anthryl)acetylacetonato]difluoroborat (9): Aus 276 mg 2 erhielt man analog zu 7 223 mg braunes Rohprodukt, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/n-Hexan 170.3 mg (52.5%) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 241–242°C ergab.

$C_{19}H_{15}BF_2O_2$ (324.1) Ber. C 70.41 H 4.67 B 3.33 F 11.72

Gef. C 70.27 H 4.73 B 3.36 F 11.80

[3-(Mesityl)acetylacetonato]diphenylborat (8): Das von Bally aus 1 und Diphenylborsäure in Methylenechlorid mit wasserfreier Perchlorsäure erhaltene Rohprodukt¹²⁾ lieferte aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 123–124°C.

NMR ($CDCl_3$): m 7.70–7.42 (4), m 7.35–7.18 (6), s 6.84 (2), s 2.26 (3, p- CH_3), s 1.92 (6, 2 CH_3 am acac), s 1.82 (6, 2 o- CH_3).

$C_{26}H_{27}BO_2$ (382.3) Ber. C 81.68 H 7.12 Gef. C 81.85 H 7.14