

5-Formyl-6,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydropterin (III) [2]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR.:  $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$ : vgl. [2]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR.  $[\text{1,85N NaOD}]$ : C(4) und C(2): 169,5, 161,0; C(5'): 164,3; C(8a): 154,3; C(4a): 92,4; C(6) und C(7): 50,3, 45,0; C(6') und C(7'): 16,4, 10,4.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 50. Mitt.: *W. Frick, R. Weber & M. Viscontini*, *Helv.* 57, 2658 (1974).
- [2] *J. H. Bieri & M. Viscontini*, *Helv.* 57, 1651 (1974).
- [3] *U. Ewers, H. Günther & L. Jaenicke*, *Chem. Ber.* 107, 876 (1974).
- [4] *G. Müller & W. v. Philipsborn*, *Helv.* 56, 2680 (1973).
- [5] *U. Ewers, H. Günther & L. Jaenicke*, *Chem. Ber.* 106, 3951 (1973); *ibid.* 107, 3275 (1974).
- [6] *J. H. Bieri & M. Viscontini*, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [7] *A. Ehrenberger, P. Hemmerich, F. Müller, T. Okada & M. Viscontini*, *Helv.* 50, 411 (1967); *M. Viscontini T. Okada*, *Helv.* 50, 1492 (1967); *ibid.* 50, 1845 (1967). *Übersichtsartikel*: *M. Viscontini*, *Fortschritte der chem. Forschung*, 9, 605 (1968); *M. Viscontini*, *Chemistry and Biology of Pteridines*, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Pteridines*, *International Acad. Print. Tokyo* 1970, Seite 217.
- [8] *J. A. Pople & D. L. Beveridge*, «Approximate Molecular Orbital Theory», *Mc Graw-Hill*, *New York* 1970.
- [9] *J. Kuhn*, *Dissertation*, *Universität Zürich*, 1971.
- [10] *J. M. Broomhead*, *Acta Cryst.* 4, 92 (1951).
- [11] *T. A. Hamor & J. M. Robertson*, *J. chem. Soc.* 1956, 3586.
- [12] *E. Haselbach & A. Schmelzer*, *Helv.* 54, 1299 (1971).
- [13] *J. A. Blair & A. J. Pearson*, *J. chem. Soc. Perkin II* 1974, 80.
- [14] *G. R. Gapski, J. M. Whiteley & F. M. Huennekens*, *Biochemistry* 10, 2930 (1971).
- [15] *H. J. X. Mager, R. Addink & W. Berends*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 86, 833 (1967).

## 129. 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien-tricarboneisen

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>von **Walter Fink**<sup>2)</sup>

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(1. IV. 75)

*Summary.* 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclohexa-2,4-diene is isomerized by iron pentacarbonyl to 1,1-dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclohexa-2,5-diene. However, iron pentacarbonyl with 1,1-dimethyl-1-sila-cyclohexa-2,4-diene yields 1,1-dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-diene-tricarboneisen-iron.

Über Silacyclopentadien-tricarboneisen-Komplexe (dargestellt durch Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  oder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit 2,5-Diphenyl-[1] bzw. 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-silacyclopentadienen [2]) wurde mehrfach berichtet. Ein Silacyclohexa-2,4-dien-tricarboneisen-Komplex blieb bislang unbekannt.

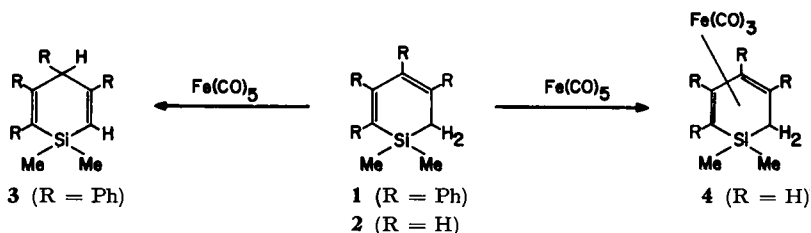
1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**1**) ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) [3] wurde mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  oder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Benzol (Hexan) bei Temperaturen von 25–200° umgesetzt. Ein Tricarboneisen-Komplex von **1** liess sich weder isolieren, noch NMR.-spektroskopisch nachweisen. Bis ca. 170° erfolgt keine Reaktion; **1** wird unverändert zurückerhalten. Über 170° wird **1** unter dem Einfluss der Eisencarbonyle<sup>3)</sup> langsam

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

<sup>2)</sup> Experimentell mitbearbeitet von *H. U. Kellenberger*.

<sup>3)</sup> Andere Metallcarbonyle z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , bewirken ebenfalls die Isomerisierung von **1** zu **3**.

Schema 1



(NMR.-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **3** nach 120 Std./188–190° ca. 40%) zu farblosem 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (**3**) (R = Ph) [Smp. 177–178°; NMR. (Chloroform- $d_1$ )<sup>4</sup>): 0,06 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 5,50 (s, 1 aliphatisches H); 6,22 (s, 1 olefinisches H); 7,0 (m, 20 arom. H); MS.<sup>5</sup>): 428 ( $M^+$ , 65), 135 ( $M^+ - C_6H_5Si(CH_3)_2$ , 100)] isomerisiert. Der Übergang **1**→**3** lässt sich thermisch bis 200° nicht erzwingen.

Anders verhält sich 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**2**) (R = H) [Sdp. 46–47°/30 Torr,  $n_D^{20}$  1,4761; NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,11 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>); 1,43 (d,  $J_{5,6} = 3,0$  Hz, C(6)H<sub>2</sub>); 5,55–6,1 (m, C(2)H + C(4)H + C(5)H); 6,39–6,8 (m,  $J_{2,3} = 14,2$  Hz,  $J_{3,4} = 2,6$  Hz, C(3)H); MS.: 124 ( $M^+$ , 27), 109 ( $M^+ - CH_3$ , 100), 81 (26)], das, ausgehend vom bekannten 1,1-Dichlor-1-silacyclohex-2-en [4] über die Stufe des 1,1-Dimethyl-1-silacyclohex-2-en [Sdp. 81–83°/170 Torr,  $n_D^{20}$  1,4522]<sup>6</sup>), dessen Bromierung mit N-Bromsuccinimid (in CCl<sub>4</sub>) zu 1,1-Dimethyl-4-brom-1-silacyclohex-2-en [Sdp. 80–82°/12 Torr,  $n_D^{20}$  1,5157]<sup>7</sup>) und anschliessender Dehydrobromierung mit DBU (1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en) in Diäthyläther synthetisiert wurde.

**2** reagiert mit Fe(CO)<sub>5</sub> in Benzol bei 150–160°/13 Std. (Ausb. 69%) zu 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien-tricarbonylisen (**4**) (R=H) [Sdp. 59°/0,55 Torr,  $n_D^{20}$  1,5794; NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,0 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-exo); 0,18 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-endo); 0,81 (m,  $J_{6,6'} = 16,16$  Hz,  $J_{5,6'} = 3,35$  Hz,  $J_{4,6'} = 0,95$  Hz, C(6')H); 1,67 (m,  $J_{6',6} = 16,05$  Hz,  $J_{5,6} = 4,7$  Hz, C(6)H); 1,72 (m,  $J_{2,3} = 8,8$  Hz,  $J_{2,4} = \sim 1$  Hz, C(2)H); 3,15 (m,  $J_{4,5} = 7$  Hz,  $J_{3,5} = 1,4$  Hz,  $J_{5,6} = 4,9$  Hz,  $J_{5,6'} = 3,30$  Hz, C(5)H); 5,18 (m,  $J_{3,4} = 4,65$  Hz,  $J_{4,5} = 7,01$  Hz,  $J_{2,4} = \sim 1$  Hz,  $J_{4,6} = \sim 1$  Hz, C(4)H); 5,76 (m,  $J_{2,3} = 8,8$  Hz,  $J_{3,4} = 4,6$  Hz,  $J_{3,5} = 1,35$  Hz, C(3)H)].

Im Massen-Spektrum von **4** tritt der Pik für  $M^+$  bei  $m/e$  264 (<5) auf. Fragment-Ionen des stufenweisen CO-Abbaus finden sich bei  $m/e$  236(18), 208 (21) und 180 (32). Vom C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>SiFe<sup>+</sup>-Ion ( $m/e$  180) gehen zwei Abbaureihen aus, von denen die eine unter CH<sub>4</sub>-Eliminierung zum Ion C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>SiFe<sup>+</sup>,  $m/e$  164 (100) führt, die andere unter Abspaltung von Eisen zum 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien-Ion,  $m/e$  124(25) und weiter zu C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Si<sup>+</sup>,  $m/e$  109 (23).

<sup>4</sup>) <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren (60 MHz): chem. Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Zuordnung) gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ).

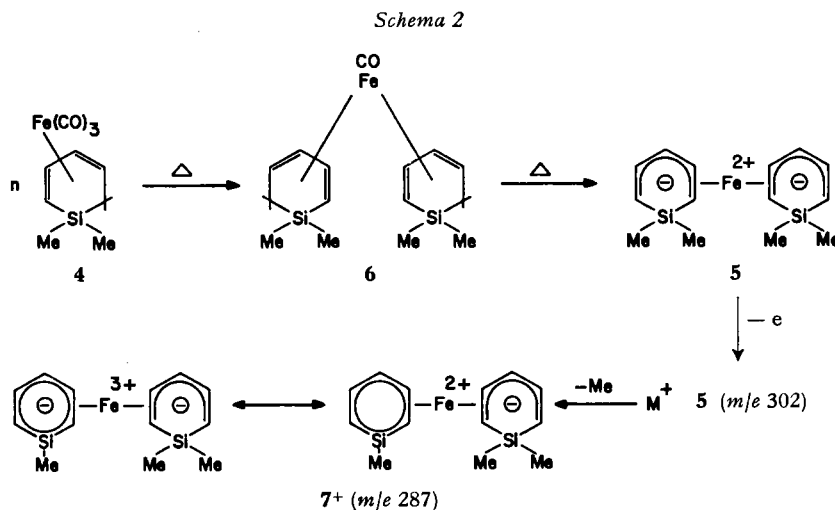
<sup>5</sup>) Massenspektren (70 eV): Angaben in  $m/e$  (rel. %).

<sup>6</sup>) NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>); 0,45–1,08 (m, C(6)H<sub>2</sub>); 1,48–2,28 (m, C(5)H<sub>2</sub> + C(4)H<sub>2</sub>); 5,57 ( $d \times t$ ,  $J_{2,3} = 13,9$  Hz,  $J_{2,4} = 1,8$  Hz, C(2)H); 6,63 ( $d \times t$ ,  $J_{2,3} = 13,9$  Hz,  $J_{3,4} = 2,75$  Hz, C(3)H); MS.: 126 ( $M^+$ , 23), 111 ( $M^+ - CH_3$ , 100), 83 (52).

<sup>7</sup>) NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,07 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,14 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,45–1,35 (m, C(6)H<sub>2</sub>); 1,91–2,56 (m, C(5)H<sub>2</sub>); 4,72 (m, C(4)H); 5,69 (m,  $J_{2,3} = 13,8$  Hz, C(2)H); 6,71 ( $d \times d$ ,  $J_{2,3} = 13,75$  Hz,  $J_{3,4} = 4,35$  Hz, C(3)H).

Fragment-Ionen mit  $m/e$ -Werten  $> 264$  ( $M^+$ ) werden bei  $m/e$  302 ( $\sim 5$ ) und  $m/e$  287 ( $\sim 5$ ) registriert. Beim Teilchen mit  $m/e$  302 handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das Molekel-Ion des Bis(1,1-dimethyl-1-silacyclohexadienyl)eisens (5) (Mol. Gew.: Ber. 302, 0609, Gef. 302, 0608), das durch thermische Zersetzung von 4 – wahrscheinlich über die Stufe 6 – gebildet wird.

$M^+$  5 geht durch Abspaltung von Methyl (Stabilisierung!) in 7 über (Mol.-Gew.: Ber. 287,0375, Gef. 287,0374).



#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) W. Fink, *Helv.* 57, 167 (1974); b) J. C. Brunet & N. Demey, *Ann. Chim.* 8, 123 (1973).  
 [2] J. C. Brunet, B. Resibois & J. Bertrand, *Bull. Soc. chim. France* 1969, 3424.  
 [3] G. Märkl & P. L. Merz, *Tetrahedron Letters* 1971, 1303.  
 [4] R. Benkeser & R. F. Cunico, *J. organometal. Chemistry* 4, 284 (1965).

## 130. Neuartige Merocyanine vom Typ des «Bindons»

von Dieter Schelz

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(20. III. 75)

**Summary.** The title compounds (new type of merocyanines) were obtained from the reaction of heterocyclic enamines with indan-1,3-dione, biindantrione, 2-(3-methoxy-inden-1-yliden)-indan-1,3-dione, or 2-(3-chloro-inden-1-yliden)-indan-1,3-dione respectively. The enamines were obtained from the corresponding quaternary salts and reacted *in situ*.

Vom [1<sup>1,2'</sup>-Biindan]-1',3,3'-trion («Bindon») lassen sich zwei prinzipiell verschiedene Typen von Merocyaninen (2 und 3) ableiten, wobei 2 der Ketoform 1a, 3 der Enolform 1b entspricht (Schema 1).