

stem, $J_{AB} = 8 \text{ Hz}$, 1-H, 8-H und 2-H, 7-H), 1.94 (s, 9-H, 10-H), 2.57 (d, $J = 16 \text{ Hz}$, 11-H, 22-H), 2.87–3.09 (m, 6 äußere H), 3.21 (br. s, 4-H, 5-H), 4.50 (~dd, $J = 16 \text{ Hz}$, 12-H, 21-H), 4.78 (m, 15-H, 18-H).

Dieses Spektrum ist aus folgenden Gründen bemerkenswert: Die Signale lassen sich nicht nach „aromatischen“ und „olefinischen“ Protonen einteilen, sondern es sind die Signale aller inneren Protonen nach höherer Feldstärke und die aller äußeren Protonen nach niedrigerer Feldstärke verschoben. Diese auf einen diamagnetischen Ringstrom im makrocyclischen System hinweisende Beobachtung wird bei einem Vergleich mit den entsprechenden ^1H -NMR-Absorptionen der nicht cyclisch-konjugierten Vorstufe (4) besonders deutlich^[71] (Abb. 1).

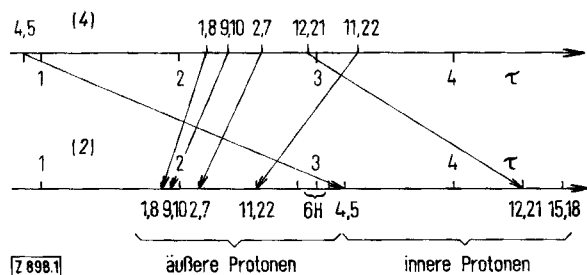
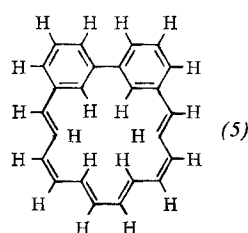


Abb. 1. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von (4) und (2).

Auffallend ist die entgegengesetzte Verschiebung der Signale der benachbarten Protonenpaare 11-H, 22-H und 12-H, 21-H in α - bzw. β -Stellung zur Phenanthren-Einheit und vor allem die starke Verschiebung des Signals von 4-H, 5-H über alle äußeren Protonen – auch des „olefinischen“ Molekülteils – hinaus nach höherer Feldstärke, während diese Protonen bei Phenanthrenen einschließlich des makrocyclischen (1)^[2] sonst gerade bei niedrigster Feldstärke absorbieren.

Wegen der Bedeutung dieses Befundes wurde die Zuordnung der beiden 2H-Singulets bei $\tau = 1.94$ und 3.21 zu 9-H, 10-H bzw. 4-H, 5-H durch die Synthese eines in 9,10-Stellung deuterierten (2) überprüft: 4,4'-Dimethyltolan wurde katalytisch (Pd/BaSO₄ + Pyridin, Essigester) zu α,β -Dideuteriostilben deuteriert; photochemische Cyclodehydrierung ergab 9,10-Dideuterio-3,6-dimethylphenanthren, das nach der für (2) angegebenen Reaktionsfolge in das in 9,10-Stellung selektiv deuterierte (2) überführt wurde. Das Signal bei $\tau = 1.94$ tritt nicht auf, womit die Zuordnung des Singulets bei $\tau = 3.21$ zu 4-H, 5-H bewiesen ist.

Von (2) unterscheidet sich Dibenzo[ab,de]cyclooctadecen (5) dadurch, daß hier wegen der *m*-Verknüpfung der beiden Benzolringe eine durchlaufende cyclische Konjugation nicht möglich ist. Die Synthese von (5), ausgehend von 3,3'-Dimethylbiphenyl über 3,3'-Bis(1-hexen-5-ynyl)biphenyl, erfolgte analog der (2)-Synthese. (5)^[4] bildet dunkelrote, extrem luftempfindliche Kristalle (Fp = 160°C, Zers.). Das ^1H -NMR-Spektrum (CS₂, 100 MHz) entspricht dem Vorliegen eines aromatischen und eines olefinischen Molekülteils. Vor allem tritt bei (5) die Absorption der beiden



inneren aromatischen Protonen, die 4-H, 5-H von (2) entsprechen, bei niedrigster Feldstärke ($\tau = 1.56$) auf. Da die geometrischen Verhältnisse innerhalb des achtzehngliedrigen Rings bei (2) und (5) ähnlich sind, ist dadurch auszuschließen, daß die starke Abschirmung von 4-H, 5-H in (2) durch lokale Anisotropieeffekte der Doppelbindungen zustandekommt. Nimmt man die Induktion eines diamagnetischen Ringstroms als Aromatizitätskriterium an, so folgt daraus, daß das makrocyclische System von (2) im Gegensatz zu (1) und (5) eine annulenoide Aromatizität aufweist. Der Vergleich mit der sehr viel stärkeren Abschirmung der inneren Protonen im monocyclischen [18]Annulen zeigt jedoch, daß der Annulen-Charakter bei (2) durch die Kondensation mit dem Phenanthren-System beträchtlich abgeschwächt ist und daß also ein Grenzfall von benzoider und nicht-benzoider Aromatizität vorliegt.

Eingegangen am 26. Juli 1973 [Z 898]

[1] Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, 21. Mitteilung. – 20. Mitteilung: H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner u. A. Nissen, Chem. Ber. 104, 1159 (1971).

[2] H. A. Staab, H. Bräunling u. K. Schneider, Chem. Ber. 101, 879 (1968).

[3] Zur Erleichterung der Diskussion ihrer ^1H -NMR-Spektren wurden die C-Atome des Phenanthren-Teils von (2) und (4) wie bei Phenanthrenen numeriert.

[4] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichte erhalten; die spektroskopischen Daten sind mit den angenommenen Strukturen im Einklang.

[5] F. Bohlmann u. R. Mieth, Chem. Ber. 100, 3861 (1967).

[6] Wir danken Herrn Dr. W. Brügel, BASF Ludwigshafen, für die Aufnahme dieses Spektrums.

[7] Bei diesem Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, daß 12-H, 21-H und in geringerem Maße auch 4-H, 5-H unter dem entschirmenden Anisotropieeinfluß der Diacetylen-Gruppierung stehen, der aber diese Signale nicht um mehr als 0.5 ppm nach niedrigerer Feldstärke verschiebt, wie aus dem Spektrum von (3) hervorgeht.

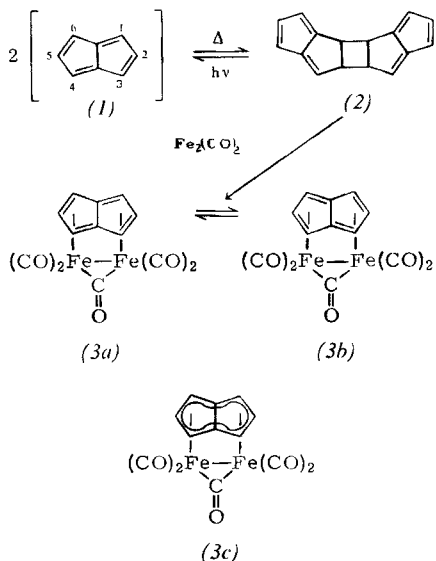
Synthese von Carbonylisen-Komplexen des Pentalens und seiner Derivate

Von Wolf Weidemüller und Klaus Hafner^[*]

Pentalen (1) und seine methylierten Derivate zeichnen sich – gleich dem Cyclobutadien^[1] – durch eine extreme Dimerisierungstendenz, selbst bei -100°C , aus^[2,3]. Als einziges Alkyl-Derivat konnte bisher nur das aus sterischen Gründen nicht mehr zur Dimerisation befähigte 1,3,5-Tri-tert.-butyl-pentalen isoliert werden^[4]. Einige dimere Pentalene ließen sich durch Photolyse in einer Matrix bei -196°C in die entsprechenden, UV-spektroskopisch nachweisbaren Monomeren überführen^[3].

Wir fanden nun, daß die Spaltung des Pentalen-Dimeren (2) auch unter dem Einfluß von Übergangsmetallen gelingt. Durch Umsetzung von (2)^[5] mit Fe₂(CO)₉ bei 50°C (in Methylcyclohexan unter Kohlenmonoxid im verschlossenen Reaktionsgefäß) gewinnt man den Pentalen-pentacarbonylisen-Komplex (3) als bei Raumtemperatur unter N₂ beständige, braungelbe Kristalle^[6] [Ausb. 9%, Zers.-P. = 140°C; 100-MHz- ^1H -NMR (C₆D₆): A₂B-System bei $\tau = 4.54$ (t, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 2-H, 5-H) und $\tau = 6.77$ (d, $J = 2.5$, 1-H, 3-H, 4-H, 6-H); IR (KBr): 2030, 1985, 1945 cm⁻¹ (endständiges CO), 1750 cm⁻¹ (Brücken-CO)]. Analog läßt sich ein entsprechender Komplex des 1,3-Dimethyl-pentalens aus dessen Dimeren^[3] als grüne Kristalle vom Fp = 136°C in 21-proz. Ausbeute darstellen [100-

[*] Dipl.-Chem. W. Weidemüller und Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2



MHz-¹H-NMR (C₆D₆): A₂B-System bei $\tau=5.61$ (t, J=2.5 Hz, 5-H) und $\tau=6.93$ (d, J=2.5 Hz, 4-H, 6-H); $\tau=6.00$ (s, 2-H) und $\tau=8.87$ (s, 2CH₃); IR (KBr): 2020, 1980, 1940 cm⁻¹ (endständiges CO), 1750 cm⁻¹ (Brücken-CO)]. Ebenso wie die IR-Spektren gleichen auch die Massenspektren der Komplexe denen der aus den entsprechenden 1,2-Dihydro-pentalenen^[7] und Fe(CO)₅ gewonnenen 1-Dimethylamino- und 1-Phenyl-Derivate^[8] von (3) und zeigen neben den Signalen der Molekülionen (M⁺ = 354 bzw. 382) Bruchstück-Massenlinien, die einem Zerfall unter schrittweisem Abbau der fünf Carbonylgruppen und der beiden Eisenatome entsprechen.

Die NMR-Spektren der Komplexe erlauben keine Entscheidung zwischen den Strukturen (3a) \rightleftharpoons (3b) mit rasch oszillierendem und (3c) mit delocalisiertem π -Elektronensystem im Pentalen-Liganden. Einen mit (3) vergleichbaren, durch dehydrierende transannuläre Cyclisierung von Cyclooctatetraen erhaltenen Bis(trimethylgermyl-dicarbonylnickelium)-Komplex von (1) beschrieben kürzlich Stone et al.^[9]. Die dafür aufgrund einer Röntgen-Strukturanalyse vorgeschlagene Bindungsanordnung steht nicht im Widerspruch zu einer Struktur vom Typ (3c).

Eingegangen am 21. September 1973 [Z 912]

[1] C. Y. Lin u. A. Krantz, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1111; S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, *ibid.* 1972, 1268; O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, J. Amer. Chem. Soc. 95, 614 (1973); G. Maier u. B. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1973, 861.

[2] R. Bloch, R. A. Marty u. P. deMayo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3071 (1971); Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2031; K. Hafner, *Pure Appl. Chem. Suppl.* 2, 1 (1971).

[3] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, *Angew. Chem.* 85, 362 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 337 (1973).

[4] K. Hafner u. H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85, 626 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 575 (1973).

[5] Die *syn,cis*-Konfiguration von (2) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert (H. J. Lindner, unveröffentlicht).

[6] Von den beschriebenen Komplexen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[7] R. Kaiser u. K. Hafner, *Angew. Chem.* 82, 877 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 892 (1970).

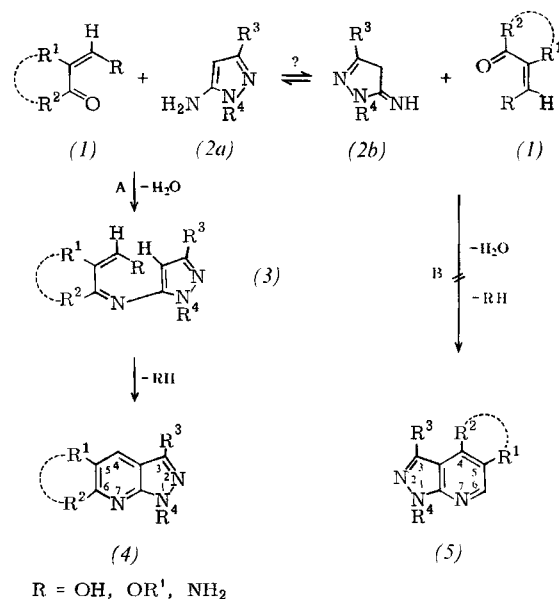
[8] D. F. Hunt u. J. W. Russell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7198 (1972); J. Organometal. Chem. 46, C22 (1972); Pentalen-nickel- bzw. -kobalt-Komplexe bereiteten A. Miyake u. A. Kanai (*Angew. Chem.* 83, 851 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 801 (1971)) bzw. T. J. Katz u. N. Acton (J. Amer. Chem. Soc. 94, 3281 (1972), und T. J. Katz, N. Acton u. J. McGinnis (*ibid.* 94, 6205 (1972)) aus dem Pentalen-Dianion.

[9] A. Brookes, J. Howard, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone u. P. Woodward, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 587.

Neue Variante zur Synthese von 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridinen^[**]

Von Jochen Häufel und Eberhard Breitmaier^[*]

Eine vielseitig anwendbare Methode zur Synthese von 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridinen (4) besteht in der Cyclokondensation von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 5-Aminopyrazolen (2) in Eisessig^[1]. Wie wir fanden, lassen sich anstelle der 1,3-Dicarbonylverbindungen auch 2-Hydroxymethylencycloalkanone, 2-Alkyl-3-alkoxy- sowie 2-Alkyl-3-aminoacroleine (1), R = OH, OR', NH₂, einsetzen. Diese Kondensation ermöglicht die Darstellung zahlreicher, bisher nicht zugänglicher 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridine (4) (Tabelle 1).



Der Ringschluß zu (4) kann auf zwei Wegen (A und B) erfolgen, je nachdem, ob die 5-Aminopyrazole (2) als Enamine (2a) oder als Imine (2b) reagieren. Die Entscheidung zwischen Weg A und B läßt sich nur mit (1), R² ≠ H, treffen.

Tabelle 1. Beispiele für neue 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridine (4) [a].

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Variante	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]
—(CH ₂) ₄ —	CH ₃	C ₆ H ₅	A	70	86	
—(CH ₂) ₄ —	H	C ₆ H ₅	A	65	103	
—(CH ₂) ₄ —	H	C ₂ H ₅	C	54	101/0.1	
—(CH ₂) ₅ —	CH ₃	C ₆ H ₅	—	56	118	
—(CH ₂) ₅ —	CH ₃	CH ₃	B	80	104	
—(CH ₂) ₆ —	CH ₃	C ₆ H ₅	—	52	117	
—(CH ₂) ₁₀ —	CH ₃	C ₆ H ₅	A	65	95	
CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅	A	75	92
CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	B	78	122
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	B	67	78
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C	62	55/0.1
n-C ₃ H ₇	H	H	C ₂ H ₅	C	87	84/0.05
n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₂ H ₅	B	57	33
n-C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅	C	51	110/0.9

[a] Die Massen-, ¹³C-NMR-, ¹H-NMR- und UV-Spektren sämtlicher Verbindungen waren mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

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

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.