

Daß sich in analoger Weise aus Mononitrilen (d. h.  $n = \infty$ ) offenkettige Amidine bilden können, zeigt die Umsetzung von Benzonitril mit unterschüssigem  $\text{LiAlH}_4$ ; neben den von Soffer<sup>[7]</sup> erhaltenen Produkten (Benzylamin, Benzylidenbenzylamin, Triphenyltriazin) konnten wir *N*<sup>1</sup>-Benzyl-benzamidin [ $K_p = 170^\circ\text{C}/0.8$  Torr;  $F_p = 77^\circ\text{C}$  ( $77-78^\circ\text{C}$  in<sup>[4]</sup>)] isolieren; da  $k_1 < k_2$  ist, beträgt die Ausbeute allerdings nur 2.5%.

Bei der Reaktion von Dinitrilen mit  $\text{LiAlH}_4$  bilden sich offenkettige und cyclische Anionen, die mit nicht angegriffenen Nitrilgruppen intermolekular kondensieren können<sup>[5,8]</sup>. So

	$F_p$ (°C)	$K_p$ (°C/0.4 Torr)	IR (cm <sup>-1</sup> ) (N—H)	IR (cm <sup>-1</sup> ) (C≡N)	IR (cm <sup>-1</sup> ) (C=C)	NMR ( $\delta$ ) (H)	NMR ( $\delta$ ) (R)	$J_{R-H}$ (Hz)
<i>cis</i> -(2a)	8	67–68	3470, 3360	2180	1595	6.79	3.88	8.3
<i>trans</i> -(2a)						7.03	4.20	13.5
<i>cis</i> -(2b)	70–71	70	3470, 3350	2170	1600	6.79	1.66	1
<i>trans</i> -(2b)						6.95	1.73	1

entstehen zu über 50% Oligo- und Polymere, deren Bildung man durch Verdünnung,  $\text{LiAlH}_4$ -Überschuß und kurze Reaktionszeiten einschränken kann.

Die Amidine wurden durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Analysen charakterisiert. – Im monomeren Zustand scheinen cyclische Amidine vom untersuchten Typ überwiegend in der tautomeren Form (2) mit endocyclischer Doppelbindung vorzuliegen, da bei allen  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ -Lösungsspektren mit steigender Verdünnung nur die Intensität der Banden bei 3500 und 3400 cm<sup>-1</sup> wächst, die sich nach Moritz<sup>[9]</sup> den Valenzschwingungen der NH<sub>2</sub>-Gruppe zuordnen lassen.

### 2-Amino-1-pyrrolin (2b)

Zu einer Suspension von 26 g (0.72 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 1.6 l Äther/THF (6:1) wird eine Lösung von 26 g (0.325 mol) (1b) in 250 ml Äther/THF (4:1) getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch nacheinander mit 25 ml H<sub>2</sub>O, 25 ml NaOH (20%) und 75 ml H<sub>2</sub>O versetzt und die filtrierte Lösung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. 12 g rohes (2b) kristallisieren nach dem Einengen aus und lassen sich durch Vakuumdestillation reinigen; Ausbeute an Reinkristall: 8 g (30%).

Eingegangen am 1. April 1969 [Z 986a]

[\*] Dipl.-Chem. H. U. Sieveking und Prof. Dr. W. Lüttke  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

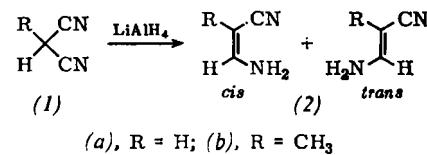
- [1] Ya. Slobodin u. A. P. Kjetrov, Ž. obšč. Chim. 33, 2819 (1963).
- [2] R. Kwock u. P. Pranc, J. org. Chemistry 32, 738 (1967).
- [3] T. B. Grave, J. Amer. chem. Soc. 46, 1460 (1924).
- [4] A. W. v. Hofmann u. S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1585 (1892).
- [5] P. A. Barrett, R. P. Linstead u. G. A. P. Tuey, J. chem. Soc. (London) 1939, 1809; L. H. Peebles u. J. Brandrup, Makromolekulare Chem. 98, 189 (1966).
- [6] G. Hesse u. R. Schrödel, Liebigs Ann. Chem. 607, 24 (1957).
- [7] L. M. Soffer u. M. Katz, J. Amer. chem. Soc. 78, 1705 (1956).
- [8] C. R. Hauser u. W. J. Humphlett, J. org. Chemistry 15, 359 (1950).
- [9] A. G. Moritz, Spectrochim. Acta 20, 1559 (1964).

### Enaminonitrile und Pyridine durch Reduktion geminaler Dinitrile mit $\text{LiAlH}_4$

Von H. U. Sieveking und W. Lüttke<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu längerkettigen  $\alpha, \omega$ -Dinitrilen bilden Malonsäuredinitril (1a) und Methylmalonsäuredinitril (1b) bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  kein cyclisches Amidin<sup>[1]</sup>. Statt dessen stabilisieren sich die primär gebildeten Iminonitrile durch Tautomerisierung, wobei in etwa 40-proz. Ausbeute als einzige monomere Produkte die bisher noch nicht beschriebenen Enaminonitrile (2a) bzw. (2b) entstehen.

Durch die Metallierung aller aciden Protonen von (2) entsteht ein Anion, das wegen seiner negativen Ladung gegen weiteren Hydridangriff relativ stabil ist<sup>[2]</sup>, vor allem, da ein schwerlöslicher Komplex gebildet wird.

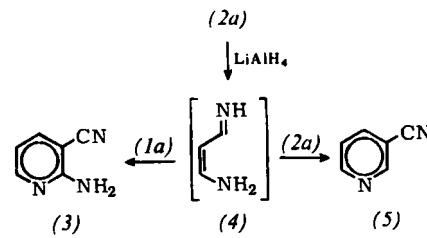


Primär entstand aus (1a) und (1b) ein *cis-trans*-Isomerengemisch, aus dem sich allerdings nur die stabileren *cis*-Enaminonitrile isolieren ließen, da sich bei der Destillation die *trans*- in die *cis*-Form umlagerte<sup>[3,4]</sup>.

Die Strukturen von (2a) und (2b) ließen sich besonders durch ihre NMR-Spektren aufklären, wobei die H—R-Kopplungs-constanten sowie die chemischen Verschiebungen eine Zuordnung der tautomeren Formen erlaubten; wie bei den 3-Aminoacrylsäureestern<sup>[4]</sup> trat Kopplungsaufspaltung durch die NH<sub>2</sub>-Gruppe auf ( $J_{\text{H}-\text{NH}_2} = 10$  Hz).

(2a) und (2b) – sehr nützliche Ausgangsverbindungen für die Synthese substituierter Heterocyclen – verhielten sich in vieler Hinsicht wie 3-Aminocrotonsäurenitril<sup>[5]</sup>. So ließ sich analog Polonowski<sup>[6]</sup> durch Umsatz mit Thioharnstoff Thio-cytosin bzw. Methylthiocytosin darstellen; anders als 3-Aminocrotonsäurenitril reagierte (2a) sogar mit dem weniger nucleophilen Harnstoff unter Bildung von Cytosin, das nun in zwei Stufen zugänglich ist. Mit Phenylhydrazin erhielten wir aus (2a) analog Mohr<sup>[7]</sup> über das Phenylhydrazone 1-Phenyl-5-aminopyrazol.

Neben (2a) ließ sich bei der Reduktion von (1a) mit  $\text{LiAlH}_4$  das sonst schwerer zugängliche 2-Aminonicotinsäurenitril (3) ( $F_p = 132.5-134^\circ\text{C}$ ) in 10-proz. Ausbeute isolieren<sup>[8]</sup>; bei langer Reaktionsdauer und  $\text{LiAlH}_4$ -Überschuß entstanden auch 2% Nicotinsäurenitril (5), das durch sein typisches NMR-Spektrum und sein Molekülion im Massenspektrum erkannt werden konnte. Formal läßt sich die Bildung dieser Produkte durch die Kondensation von (1a) bzw. (2a) mit 3-Imino-1-propen-1-amin (4) beschreiben, das durch Weiterreduktion des Enamins (2a) intermediär entstanden sein könnte<sup>[2,5,9]</sup>.



Aus (1b) wurden keine Pyridinderivate erhalten, da hier das bewegliche, zur Aromatisierung nötige  $\alpha$ -H-Atom fehlt.

**$\beta$ -Aminoacrylnitril (2a) und 2-Aminonicotinsäurenitril (3)**  
Zu 10 g (0.26 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 1.2 l Äther/THF (4:1) wird eine Lösung von 20 g (0.30 mol) (1a) in 100 ml Äther/THF (1:2) gegeben und die Mischung wie bei<sup>[1]</sup> behandelt. Aus 13.2 g Rohprodukt kristallisieren 1.8 g (3) aus; Umkristallisation aus Äther/Aktivkohle ergibt 1.2 g (7%) reines (3). Die Mutterlauge, die zu ca. 90% aus (2a) (*cis:trans* = 1:1) besteht, wird mit einer 10-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert, wobei 8 g (40%) *cis-trans*-(2a) (5:1) erhalten werden; nochmalige Destillation ergibt 5 g des reinen *cis*-Isomeren.

Eingegangen am 1. April 1969 [Z 986b]

- [\*] Dipl.-Chem. H. U. Sieveking and Prof. Dr. W. Lüttke  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2
- [1] Vgl. H. U. Sieveking u. W. Lüttke, *Angew. Chem.* 81, 431 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 6 (1969).
- [2] J. J. Conn u. A. Taurins, *Canad. J. Chem.* 31, 1211 (1953).
- [3] E. Bullock u. B. Gregory, *Canad. J. Chem.* 43, 332 (1965).

- [4] R. Huisgen et. al., *Chem. Ber.* 99, 2526, 2547 (1966).
- [5] E. v. Meyer, *J. prakt. Chem.* [2] 90, 27 (1914).
- [6] M. Polonowski, M. Pesson u. H. Schmitt, *Bull. Soc. chim. France* 15, 392 (1948).
- [7] E. Mohr, *J. prakt. Chem.* [2] 79, 14 (1948).
- [8] E. G. Taylor u. A. J. Crovetti, *J. org. Chemistry* 19, 1633 (1954).
- [9] A. Dornow u. E. Neuse, *Chem. Ber.* 84, 296 (1951).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Zur Möglichkeit kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen an paramagnetischen Verbindungen

Von K. E. Schwarzhans<sup>[\*]</sup>

Ursprünglich wurde angenommen, daß – genauso wie die Elektronenresonanzspektroskopie (ESR) nur zur Untersuchung paramagnetischer Verbindungen geeignet ist – sich die Kernresonanzspektroskopie (NMR) nur zum Studium diamagnetischer Substanzen anwenden läßt. Vor etwa zehn Jahren erstellte dann McConnell<sup>[1]</sup> ein Konzept, welches zeigte, daß auch von paramagnetischen Verbindungen NMR-Spektren erhalten werden können, und zwar praktisch immer dann, wenn die Elektronenrelaxationszeiten kleiner als  $10^{-6}$  Sekunden sind. Betrachtet man nun das NMR-Spektrum einer paramagnetischen Verbindung, so fallen zunächst die anomal großen Verschiebungen der Resonanzsignale verglichen mit den Spektren vergleichbarer diamagnetischer Substanzen auf. Nach McConnell beruhen diese anomalen Signalverschiebungen auf der Delokalisierung ungepaarter Elektronen über das gesamte Molekül. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der paramagnetischen Vertreter der Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexe der 3d-Elemente zeigten sich jedoch Widersprüche zwischen dem McConnell-Modell und dem Experiment. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Substanzklasse lassen sich aber zwanglos deuten, wenn man neben der Elektronendelokalisierung eine direkte Übertragung ungepaarter Elektronen aus teilweise besetzten d-Orbitalen des zentralen Metallions in s-Orbitale der Wasserstoffatome der Liganden annimmt. Dieses Postulat wurde an den  $^1\text{H}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren einer großen Zahl substituierter Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexe sowie Bis(salicylaldehydato)- und Bis(salicylideminato)-Komplexe des Kobalts<sup>II</sup> und Nickels<sup>II</sup> mit Pyridin und den Picolinen als Axialliganden überprüft. Immer wurde eine in Größe und Vorzeichen starke Abhängigkeit der Signalverschiebung im NMR-Spektrum von der Stellung des jeweils gemessenen Kernes im Molekül beobachtet. Es traten hierbei Signalverschiebungen von bis zu 1 % der Resonanzfrequenz auf. Extrem ausgedrückt kann man bei starker direkter Elektronenübertragung, z. B. in den untersuchten Bis-

(cyclopentadienyl)metall-Komplexen, vom Vorliegen einer Metall-Wasserstoff-Kohlenstoff-Brücke sprechen. Dies wird durch die Ergebnisse von Ronova<sup>[2]</sup>, die bei Elektronenbeugungsuntersuchungen an Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexen eine Abwinkelung der Cyclopentadienylprotonen aus der Ringebene zum Metall hin gefunden hat, gestützt.

[GDCh-Ortsverband Berlin,  
am 17. Februar 1969]

[VB 198]

- [2] I. A. Ronova u. N. V. Alekseev, *Ž. strukturnoj Chim.* 7, 886 (1966).

### Der Aufbau von Legierungsschmelzen und sein Zusammenhang mit einigen ihrer Eigenschaften

Von S. Steeb<sup>[\*]</sup>

Durch Röntgenweitwinkeluntersuchungen an geschmolzenen Metallen und Legierungen wurden Elektronenverteilungskurven gewonnen, denen vier Ergebnisse entnommen werden konnten: die Klasseneinteilung der Schmelze, die Teilkoordinationszahlen, der Cowleysche Nahordnungsparameter und schließlich als neueste Entwicklung die quantitative Aufteilung gewisser Legierungsschmelzen in ihre Strukturbestandteile.

Zu Messungen der Kleinwinkelstreuung verwendeten wir unsere neue Technik an bis zu  $800^\circ\text{C}$  heißen Schmelzen. Für geschmolzenes Aluminium stimmt die über die Kleinwinkelstreuung ermittelte isotherme Kompressibilität mit der aus Schallgeschwindigkeitsmessungen erhaltenen überein ( $2.387 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ). Die Kleinwinkeluntersuchungen an geschmolzenen Al-Sn-Legierungen ergeben das Vorliegen von Sn-Clustern.

Nach neueren Theorien können aus den Röntgenbeugungsdaten auch die Kompressibilität<sup>[1]</sup> und der elektrische Widerstand<sup>[2]</sup> von Legierungen berechnet werden.

[GDCh-Ortsverband Berlin,  
am 11. Februar 1969]

[VB 199]

- [\*] Dr. S. Steeb  
Max-Planck-Institut für Metallforschung,  
Institut für Sondermetalle  
7 Stuttgart 1, Seestraße 92
- [1] N. W. Ashcroft u. D. C. Langreth, *Physic. Rev.* 156, 685 (1967).
- [2] T. E. Falal u. J. M. Ziman, *Philos. Mag.* 11, 153 (1965).

[\*] Dr. K. E. Schwarzhans  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der  
Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] H. M. McConnell u. D. B. Chesnut, *J. chem. Physics* 28, 107 (1958).