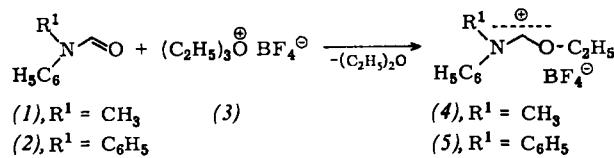


- [5] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2045 (1965).
- [6] Die von der Rührgeschwindigkeit abhängige Reaktionszeit beträgt bei  $-40^{\circ}\text{C}$  3–6 Std.
- [7] Zusammenfassung: F. Sonheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, G. di Maio, J. Mayer, M. V. Sargent u. R. Wolowsky, Spec. Publ. No. 21 (Chem. Soc., London), S. 75.
- [8] J. A. Pople u. K. G. Untch, J. Amer. chem. Soc. 88, 4811 (1966).
- [9] NMR-Spektrum von Cyclopropyllithium: D. Seydel u. H. M. Cohen, J. organometallic Chem. 1, 15 (1963/64).
- [10] (2) konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

## C–N-Spaltung bei *O*-alkylierten Formamiden<sup>[1,2]</sup>

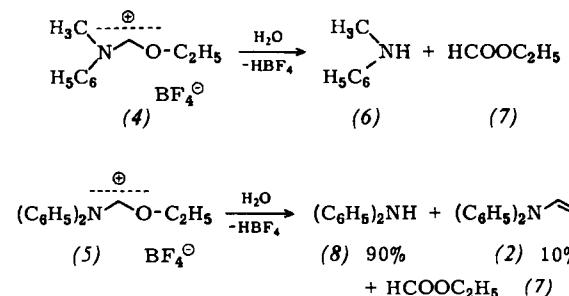
Von H. G. Nordmann und F. Kröhnke<sup>[\*]</sup>

Wir stellten aus *N*-Methylformanilid (1) und Diphenylformamid (2) durch Alkylierung mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat (3) die *O*-alkylierten Formamide (Äthoxy-*N*-methylanilino- bzw. Äthoxy-*N,N*-diphenylaminomethylum-tetrafluoroborat) (4) bzw. (5) her<sup>[3,4]</sup>.

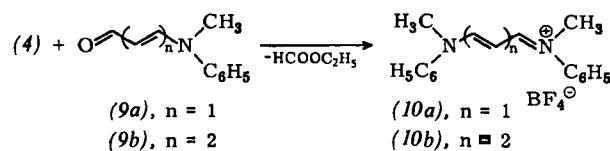


(4) und (5) sind kristalline, gegen Luftfeuchtigkeit relativ unempfindliche Substanzen, die sich aus Acetonitril/Äther umkristallisieren lassen. Ihre Struktur wurde durch Analysen und NMR-Spektren gesichert. Charakteristisch ist die durch Einführung der positiven Ladung hervorgerufene Verschiebung des Formyl-H-Signals von 8.27 ppm nach 8.48 ppm [(1)  $\rightarrow$  (4)] und von 8.55 ppm nach 8.82 ppm [(2)  $\rightarrow$  (5)] ( $\delta$ -Werte; in  $\text{CDCl}_3$ ; TMS als innerer Standard).

(4) reagiert mit überschüssigem Wasser bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu *N*-Methylanilin (6) und Ameisensäureäthylester (7); (5) ergibt dabei Diphenylamin (8), Diphenylformamid (2) und Ameisensäureäthylester (7) (Analytik: NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie),



(4) und (5) übertragen den Aminrest bei Raumtemperatur in Methylenechlorid praktisch quantitativ auf vinyloge Säureamide (9) und ähnliche Carbonylverbindungen. Auf diese Weise lassen sich z. B. symmetrische vinylogen Amidiniumsalze (10) darstellen.



Die obigen Ergebnisse stehen im Einklang mit der leichten hydrolytischen C–N-Spaltung bei *O*-alkylierten und *O*-acylierten vinylogen Säureamiden sowie bei vinylogen Formimidchloriden. Diese C–N-Spaltung ist die Grundlage für die

Bildung symmetrischer vinyloger Amidiniumsalze aus vinylogen Säureamiden in alkylierendem oder acylierendem Medium (= „Symmetrie-Reaktion“) sowie für die Synthese von  $\beta$ -Chlor-vinylaldehyden<sup>[2]</sup>.

Entsprechend liefert das Hydrochlorid des Dimethylformamidacetals (11) unter hydrolytischer C–N-Spaltung nach Meerwein<sup>[4]</sup> quantitativ das Hydrochlorid des abgespaltenen Amins.

Demgegenüber fand Bredereck<sup>[5]</sup>, daß das Dimethylformamid-acetal (12) — das bei der Dissoziation in einem inerten Lösungsmittel ebenfalls ein *O*-alkyliertes Formamid wie (4) oder (5) bildet — bei der Hydrolyse überwiegend C–O-Spaltung, d. h. Entalkylierung zum Dimethylformamid erfährt.



### Äthoxy-*N*-methylanilino-methylium-tetrafluoroborat (4)

19 g (100 mmol) (3) werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung mit 14.86 g (110 mmol = 13.50 ml) (1) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Aus der sich bildenden Ätherschicht kristallisiert (4) innerhalb von 30 min aus (Eiskühlung). Man saugt die Substanz ab und wäscht sie mit wasserfreiem Äther, bis sie farblos und trocken ist. Sie muß im Exsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufbewahrt werden. Ausbeute: 25.1 g (100%). Zur Reinigung wird (4) bei Raumtemperatur in trockenem Acetonitril gelöst, mit Aktivkohle behandelt und bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit wasserfreiem Äther gefällt [2 ml Acetonitril/10 ml Äther/1 g (4)]. Farblose, schmale Blättchen,  $\text{Fp} = 104\text{--}106^{\circ}\text{C}$  (unscharf; im zugeschmolzenen Röhrchen). — Ähnlich wurde (5) dargestellt: farblose Stäbchen vom  $\text{Fp} = 92\text{--}94^{\circ}\text{C}$  (unscharf).

### Methyl/[3-(*N*-methylanilino)propenyliden]phenylammonium-tetrafluoroborat (10a)

2.51 g (10 mmol) (4) werden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Man gibt 1.61 g (10 mmol) (9a) hinzu und röhrt 2 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur. Die erhaltene orange Lösung wird mit Eis gekühlt und unter Anreiben mit 50 ml Äther versetzt. Dabei kristallisiert gelbes (10a) aus; es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 3.10 g (92%). Zur Reinigung löst man (10a) bei Raumtemperatur in Acetonitril und versetzt unter Anreiben mit Äther bis zur bleibenden Trübung [6 ml Acetonitril/100 ml Äther/1 g (10a)]. Zitronengelbe Stäbchen,  $\text{Fp} = 149$  bis  $151^{\circ}\text{C}$ .

Eingegangen am 25. August 1969 [Z 103]

[\*] Dr. H. G. Nordmann und Prof. Dr. F. Kröhnke  
Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] Neuartige Cyanine, 8. Mitteilung. — 7. Mitteilung: H. G. Nordmann u. F. Kröhnke, Angew. Chem. 81, 747 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 756 (1969).

[2] H. G. Nordmann, Dissertation, Universität Gießen 1968, dort weitere Literatur.

[3] H. Meerwein, P. Börner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrödt u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 (1956).

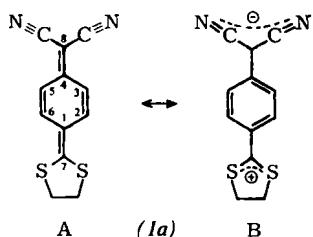
[4] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[5] H. Bredereck, G. Simchen u. S. Rebsdat, Chem. Ber. 101, 1872 (1968).

### Azachinodimethane<sup>[1]</sup>

Von H.-U. Wagner und R. Gompper<sup>[\*]</sup>

Die „push-pull“-substituierten Chinodimethane vom Typ (1) zeichnen sich durch intensive, langwellige Absorptionsbanden im Sichtbaren aus<sup>[2]</sup>. Nach dem einfachen HMO-Modell entspricht diesen Banden ein Elektronenübergang vom höchsten besetzten Molekülorbital,  $\Psi^1$ , in das tiefste



unbesetzte,  $\Psi^{-1}$ . Dieser Übergang ist in Richtung der zweizähligen Symmetriechse des Moleküls polarisiert und mit einer Ladungsverschiebung vom Dicyanmethylenteil in den Dimercaptomethylenteil des Moleküls verbunden<sup>[3]</sup>. Auch an den Positionen 2 und 3 kehrt sich die Polarisierung um: Bei Übergang von  $\Psi^1$  nach  $\Psi^{-1}$  nimmt an Position 2 die Elektronendichte zu, an Position 3 dagegen ab (Abb. 1).

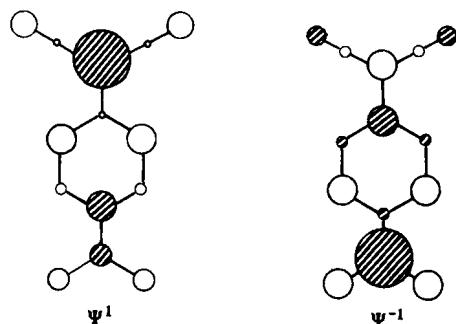
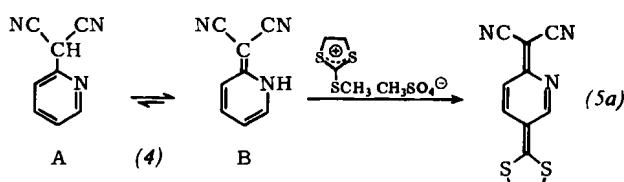
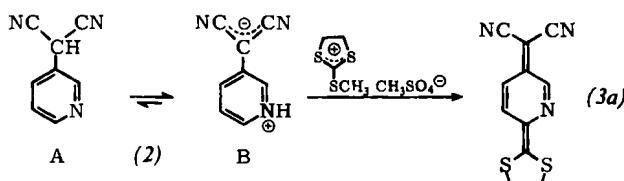


Abb. 1. Molekülorbitaldiagramme. Die Durchmesser der Kreise entsprechen den Koeffizienten der Linearkombination. HMO-Parameter:  $h_N = 0.8$ ,  $h_S = 1.0$ ,  $k_{C\equiv N} = 0.8$ ,  $k_{C-S} = 0.7$ ,  $k_{C\equiv N} = 1.8$ . Die Schraffierung bedeutet negatives Vorzeichen. Die Äthylenbrücke im Dithiolanring wird im  $\pi$ -Verfahren nicht berücksichtigt.

Demnach ist bei Ersatz des Kohlenstoffs durch den elektronegativeren Stickstoff in Position 2 zu erwarten, daß  $\Psi^{-1}$  stärker abgesenkt wird als  $\Psi^1$ . Die geringere Energiedifferenz sollte sich durch eine bathochromic Verschiebung der längstwellige Bande anzeigen. Das Umgekehrte gilt für Position 3.

Die gesuchten Azachinodimethane vom Typ (3) und (5) lassen sich aus den Pyridylmalodinitrilen (2) bzw. (4) und einem Dithiolanyliumsalz herstellen [vgl. Synthese von (1a) <sup>[4, 5]</sup>].



Die Pyridylmalodinitrile (2) und (4) wurden aus den entsprechenden Acetonitrilen mit Cyanäureestern synthetisiert (vgl. die Cyanierung von Malodinitril <sup>[6]</sup>). Nach den IR-Spektren liegen (2) und (4) (fest in KBr) in den tautomeren Formen B vor. Beide Verbindungen zeigen intensive NH-Banden bei  $3150-3100\text{ cm}^{-1}$  und sehr starke Cyanbanden [(2) bei 2190 und 2140, (4) bei 2200 und  $2170\text{ cm}^{-1}$ ]. Diese zweifach aufgespaltenen Cyanbanden, die auch bei (1a) und den in Tabelle 1 enthaltenen Azachinodimethanen gefunden werden, sind charakteristisch für stark konjugierte Dicyanmethylengruppen (vgl. <sup>[4]</sup>). Die hohen Festpunkte [(2) bei  $246-248^\circ\text{C}$ , (4) bei  $245-250^\circ\text{C}$ , vgl. Phenylmalodinitril,

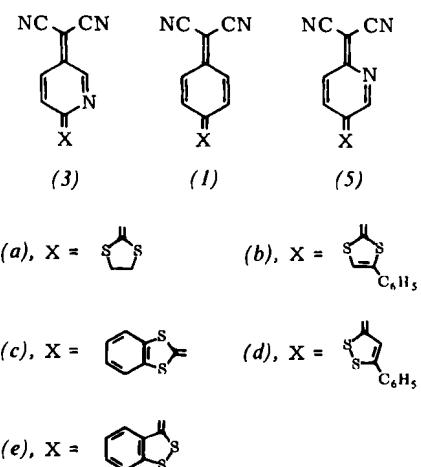


Tabelle 1. Längstwellige Bande von Azachinodimethanen vom Typ (3) und (5) sowie von Chinodimethanen vom Typ (1) [a].

	(3) $\lambda$ (nm)	(1) $\lambda$ (nm)	(5) $\lambda$ (nm)
(a)	610 [b]	590	585 [b]
	560	555	540
	520	510	505
(b)	675	660	640
	620	610	590
	575		555
(c)	665	640	635
	610	585	580
	565	545	540
(d)	770	700	670
	720		645
	760	750	710
(e)	690		670
	640		

[a] Gemessen in Chloroform. Die Löslichkeit ist so extrem gering, daß auf die Bestimmung der Extinktion verzichtet werden mußte. Die Banden zeigen meist ausgeprägte Schwingungsteilbänder. Die Zahlen geben die Maxima der einzelnen Teilbänder an.

[b]  $\lg \epsilon$  etwa 4.7.

$\text{Fp} = 68^\circ\text{C}$ ] weisen auf eine hohe Polarität der Verbindungen hin.

Die Umsetzung von (2) und (4) mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanylium-methylsulfat gelingt durch kurzes Rückflußerhitzen in Pyridin. Die Azachinodimethane (3a) und (5a) fallen schon in der Hitze als blauschwarze, sehr feine Nadelchen aus. Analog wurden die Azachinodimethane (3b) bis (3e) und (5b) bis (5e) (s. Tabelle 1) hergestellt. Die Struktur der neuen Verbindungen ergibt sich aus den Elementaranalysen, IR- und UV-Spektren.

Wie Tabelle 1 zeigt, führt Aza-Substitution in Position 2 zur erwarteten bathochromen Verschiebung, in Position 3 zur hypsochromen. Nach den HMO-Modellen für die Chinodimethane mit  $\pi$ -cyclischem Donorteil X sollten die Verschiebungen bei diesen Systemen etwas größer sein als bei (3a) und (5a). Da jedoch die Lage der Maxima stark von der Bandenform abhängt und der 0-0-Übergang nicht zweifelsfrei zu bestimmen ist, lassen sich diese feineren Unterschiede nicht quantitativ erfassen. Alle Systeme zeigen schwach negative Solvatochromie (Längstwellige Banden:  $\lambda_{\text{CHCl}_3} - \lambda_{\text{CH}_3\text{CN}}$  etwa  $10-30\text{ nm}$ ). Nach Förster <sup>[7]</sup> deutet dies auf eine Abnahme der Polarität bei Elektronenanregung hin, d.h. am angeregten Zustand ist die unpolare Grenzstruktur A stärker beteiligt als am Grundzustand. Auch nach dem HMO-Modell ergibt sich, daß sich durch Übergang eines Elektrons in das umgekehrte polarisierte Molekülorbital  $\Psi^{-1}$  die Gesamtpolarität des Moleküls vermindert <sup>[8]</sup>.

Ein eingegangen am 22. September 1969 [Z 105]

[\*] Dr. H.-U. Wagner und Prof. Dr. R. Gompper  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Baye-

rischen Akademie der Wissenschaften (Leibniz-Rechenzentrum München) unterstützt.

[2] R. Gompper u. H.-U. Wagner, Tetrahedron Letters 1968, 165.

[3] Nach eigenen weiterführenden SCF-Cl-Berechnungen ist am niedrigsten angeregten Singulett-Zustand diese Elektronenkonfiguration zu über 96% beteiligt.

[4] R. Gompper, H.-U. Wagner u. E. Kutter, Chem. Ber. 101, 4123 (1968).

[5] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).

[6] E. Grigat, R. Pütter u. E. Mühlbauer, Chem. Ber. 98, 3777 (1965); D. Martin u. S. Rackow, ibid. 98, 3662 (1965).

[7] Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 548 (1939); 47, 52 (1941); Z. physik. Chem. 47, 245 (1940).

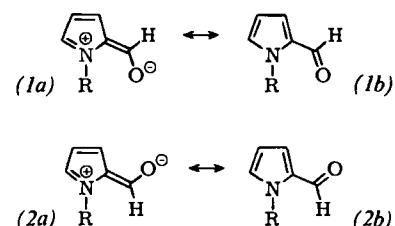
[8] Nach SCF-Cl-Berechnungen hat der niedrigste angeregte Singulettzustand ein erheblich kleineres Dipolmoment als der Grundzustand.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Konformationsstudien in der Pyrrolchemie

Von R. A. Jones<sup>[\*]</sup>

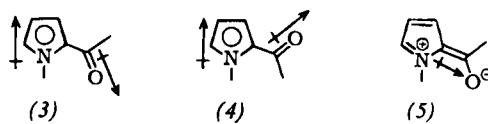
Durch die starke Beteiligung der zwitterionischen Grenzformen (1a) und (2a) an der Struktur des 2-Formylpyrrols ist die Rotation um die C—C-Bindung zwischen der Formylgruppe und dem Pyrrolring behindert, so daß zwei Konformere existieren können.



Eine Untersuchung<sup>[1]</sup> des Dipolmoments von 2-Formylpyrrol [(1) oder (2), R = H] weist darauf hin, daß das Konformere (1) stabiler ist. Weitere Hinweise ergeben sich aus IR-<sup>[2]</sup> und NMR-Untersuchungen<sup>[3]</sup>. Die NMR-Spektren zeigen, daß das Formylproton mit dem Proton an C-5 koppelt<sup>[4]</sup>. Die „Zick-Zack“-Regel<sup>[5,6]</sup> fordert das Vorwiegen der Struktur (1). Eine Kopplung mit dem Proton an C-4 wird nicht beobachtet.

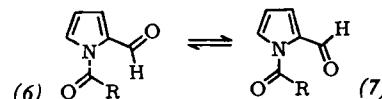
Der spektroskopische Vergleich der 1-Alkyl-2-formylpyrrole<sup>[7]</sup> [(1) oder (2), R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] zeigt, daß die vorwiegende Konformation dieser Verbindungen nahezu gleich bleibt, obwohl die Größe der Alkylgruppe zunimmt. Die IR- und UV-Spektren sind nur mit einer geringen Verdrehung der Carbonylgruppe aus der Ebene des Pyrrolrings zu vereinbaren. Die Auswirkung dieser Änderung auf die Kopplungskonstante zwischen dem Formylproton und dem Proton an C-5 ist nicht bekannt<sup>[6]</sup>, man würde eine Verkleinerung der Kopplungskonstante erwarten. Da es keine Kopplung zwischen dem Formylproton und dem Proton an C-4 gibt, muß man schließen, daß auch 1-Butyl-2-formylpyrrol in der Form (1) vorliegt.

Man kann diese Ergebnisse durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung [(3) und (4)] erklären. Demnach ist das System (3)



energiärmer als das System (4). Untersuchungen des Dipolmoments zeigen, daß auch das „Resonanz-Moment“ (5) wichtig ist; genaue Zahlenwerte liegen noch nicht vor<sup>[8]</sup>. Die Formylgruppe von 1-Formylpyrrol ist bei 40 °C frei drehbar<sup>[9]</sup>.

Spektroskopische Untersuchungen von 1-Äthoxycarbonyl-2-formylpyrrol und 1-Acetyl-2-formylpyrrol zeigen, daß zwischen (6) und (7) ein Gleichgewicht besteht. Das Konformere (6) überwiegt zu 70%. Diese Ergebnisse sind mit der Annahme einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Einklang.



[Organisch-chemisches Colloquium der Universität Marburg, am 4. September 1969] [VB 213]

[\*] Dr. R. A. Jones

School of Chemical Sciences, University of East Anglia  
Norwich (England)

- [1] A. Marinangelli, Ann. Chimica 44, 219 (1954).
- [2] R. A. Jones u. A. G. Moritz, Spectrochim. Acta 21, 295 (1965).
- [3] G. J. Karabatos u. F. M. Vane, J. Amer. chem. Soc. 85, 3886 (1963).
- [4] S. Gronowitz, A.-B. Hörfeldt, B. Gestblom u. R. A. Hoffman, Ark. Kemi 18, 133 (1961).
- [5] C. N. Banwell u. N. Sheppard, Discuss. Faraday Soc. 34, 115 (1962).
- [6] S. Sternhall, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 23, 236 (1969).
- [7] R. A. Jones u. P. H. Wright, Tetrahedron Letters 1968, 5495.
- [8] C. F. Candy, M. Sc. Thesis, University of East Anglia 1969.
- [9] T. Matsuo u. H. Shosenji, J. chem. Soc. (London) D 1969, 501.

## RUNDSCHEAUF

Das ESR-Spektrum des Acetonyl-Radikals CH<sub>3</sub>—CO—<sup>•</sup>CH<sub>2</sub> untersuchten G. Golde, K. Möbius und W. Kaminski. Das Radikal wurde durch Photolyse einer wäßrigen Acetonlösung unter Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugt. Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums zeigt, daß die Rotation der <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>-Gruppe um die C—C-Bindung behindert ist: eine Analyse der Linienform bei mehreren Temperaturen ergab die Arrhenius-Parameter E<sub>A</sub> = 9.4 ± 0.5 kcal/mol und <sup>10</sup>log k = 12.9 ± 0.3 für diese Rotationsbewegung. Dieses Ergebnis

läßt sich durch eine gewisse Delokalisierung der Spindichte des Radikalelektrons in den Rest des Moleküls deuten. / Z. Naturforsch. 24a, 1214 (1969) / —Hz. [Rd 106]

Übergangsmetallkomplexe durch gleichzeitige Kondensation verdampfter Atome der Elemente Cr, Fe, Co und Ni mit überschüssigem Liganden bei -196 °C stellte P. L. Timms in Gramm-Mengen mit guten Ausbeuten dar. So reagieren Cr, Fe, Co und Ni mit PF<sub>3</sub> zu Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Fe(PF<sub>3</sub>)<sub>5</sub> neben (PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>