

[8]). The first value, which will correspond to the N-atom carrying no formal charge is higher by ~ 1 eV than that observed in neutral I (399.2 eV). Furthermore the splitting between the above values ($\Delta E_b = 1.4$ eV) is much smaller than that between e.g. piperidine (397.8 eV) [9] and its hydrochloride (400.4 eV) [9]. This might indicate that the hydrogen bridge in IH^+ is not far from being symmetric. A rather flat double potential would also explain the large standard deviation of 0.15 Å found for the proton position in IH^+ from the X-ray crystallographic work [6].

Experimental evidence indicates that certain carboxylic acid salts have symmetrical hydrogen bonds in the crystalline state [5]. However, by changing over to the liquid state, these hydrogen bonds are not even approximately symmetrical. This might suggest, although it would be difficult to prove, that IH^+ has also an unsymmetrical hydrogen bond in solution, being already unsymmetrical in the crystal.

This work is part of project SR 2.477.71 of the *Schweizerischer Nationalfonds*. We thank Dr. W. Bremser of Varian, Darmstadt (W.-Germany), and Prof. C. K. Jørgenson and Mr. H. Berthou, University of Geneva, for the measurement of the ESCA spectra and CIBA-GEIGY S.A., Basel, for financial support.

BIBLIOGRAPHY

- [1] R. W. Adler, P. S. Bowman, W. R. S. Steele & D. R. Winterman, Chem. Commun. 1968, 723.
- [2] F. Gerson, E. Haselbach & G. Plattner, Chem. Phys. Letters 12, 316 (1971).
- [3] L. C. Allen, Theor. chim. Acta 24, 117 (1972).
- [4] R. E. Marsh et al., paper presented at the Winter Meeting of the Amer. Cryst. Association, University of New Mexico (1972).
- [5] D. Hadži, Chimia 26, 7 (1972).
- [6] M. R. Truter & B. L. Vickery, J. chem. Soc. (Dalton) 1972, 395.
- [7] K. Siegbahn et al., "ESCA", Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala (1967).
- [8] G. Malmsten, O. Nilsson, I. Thoren & J.-E. Bergmark, Physica Scripta 1, 37 (1970); D. T. Clark & D. B. Adams, Chem. Commun. 1971, 740.
- [9] K. Siegbahn et al., Arkiv Kemi 28, 257 (1967).

169. Zur Reaktionsweise von Enaminen mit Cycloproponen IV¹⁾ ²⁾ Einsatz von Ketenacetalen

von M. A. Steinfels³⁾ ⁴⁾ ⁵⁾, H. W. Krapf⁶⁾, P. Riedl⁶⁾, J. Sauer⁶⁾
und A. S. Dreiding³⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich
Fachbereich Chemie, Universität Regensburg,
Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg

(12. V. 72)

Summary. A new interpretation – based on a reevaluation of the spectroscopic properties of products **16** to **27** – is proposed for the reaction of diphenyl-cyclopropon-one **14** and -thione **15**

¹⁾ Aus den Dissertationen von H. W. Krapf (1970) und M. A. Steinfels (1972).

²⁾ Auszüge dieser Resultate wurden von M. A. Steinfels an der Herbsttagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, Sektion Organische Chemie, am 9. Oktober 1971 in Fribourg vorgetragen.

³⁾ Universität Zürich.

⁴⁾ Stipendiat des Fonds für Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie 1967–1969.

⁵⁾ Gegenwärtige Adresse: Friedrich Steinfels AG, Heinrichstrasse 255, CH-8023 Zürich.

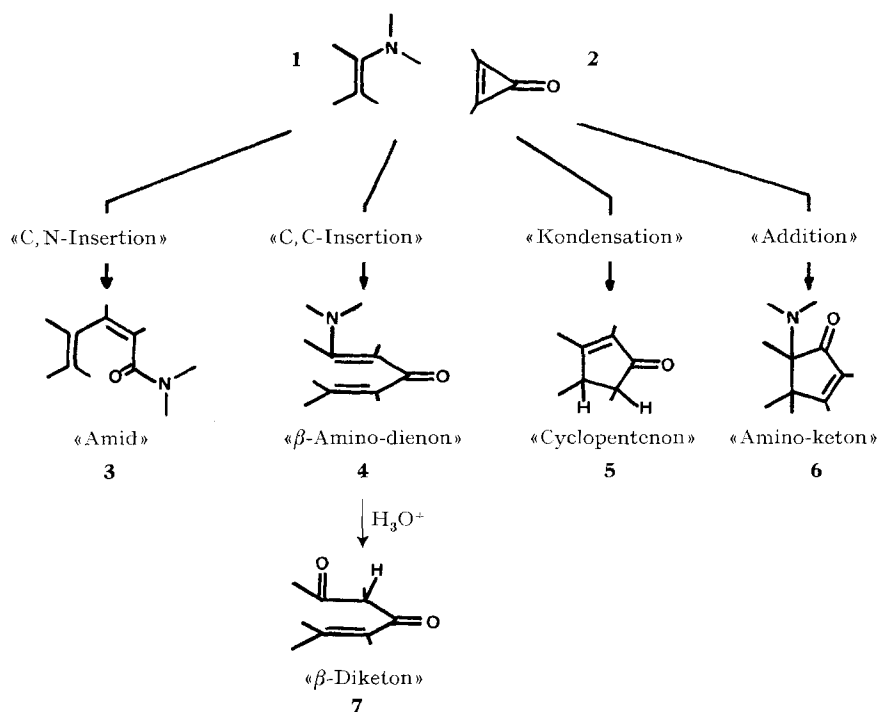
⁶⁾ Universität Regensburg.

with ketene-A,N-diacetals **8** to **13** ($A = R_2N, RO$ and RS) originally reported by *Sauer & Krappf*. It is concluded that the previous structural assignments (see the a-structures), made on the assumption of a prevailing "C,C-insertion" reaction, must be replaced as follows: 1) All the "secondary adducts" are, in fact, derivatives (amides and lactams) of 2,3-diphenyl-penta-2,4-dienoic acid and thioacid (structures **16b** to **24b**); 2) the "isomerization products", differ from the latter only in the configuration of the α,β -double bond (structures **25b** and **26b**); 3) the common "hydrolysis product" is α,β -diphenyl- γ -methyl- γ -hydroxy- Δ^α -butenolide (**27b**). The above cyclopropenone-keteneacetal reactions represent, therefore, cases of "C,N-insertion".

This is rationalized with a reaction scheme, in which the "acylide" structure of the "primary adducts" plays a role.

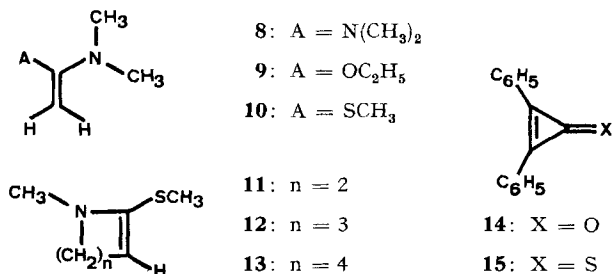
Einleitung. – Vor kurzem wurde gezeigt [1] [2], dass Cyclopropenone **2** mit Enaminen **1** auf vier verschiedene Weisen reagieren können. Die vier Reaktionstypen wurden «C,N-Insertion», «C,C-Insertion», «Kondensation» und «Addition» benannt. Die Strukturen der entsprechenden Produkte, der «Amide» **3**, der « β -Amino-dienone» **4** (isoliert als Hydrolysate, « β -Diketone» **7**), der «Cyclopentenone» **5** und der «Amino-ketone» **6** wurden durch ihre spektroskopischen Eigenschaften und durch Abbaureaktionen bewiesen.

Ciabattoni & Berchtold [3] hatten früher gewisse Produkte aus Diphenylcyclopropenon und Enaminen (meistens Hauptprodukte) als Resultat einer «C,C-Insertion» interpretiert. Es liess sich jedoch später nachweisen [2], dass diese Produkte aus einer «C,N-Insertion» entstanden waren.



In einer vorläufigen Publikation von *Sauer & Krappf* [4] und in der Dissertation von *Krappf* [5] wird von Umsetzungen acyclischer (**8** bis **10**) und cyclischer Keten-

acetale (**11–13**) mit Diphenylcyclopropen-on (**14**) und -thion (**15**) berichtet: In siedendem Benzol entstand eine Anzahl «Sekundäraddukte», welche sich zum Teil bei höherer Temperatur isomerisieren liessen. Daneben wurden auch noch Nebenprodukte und einige Folgeprodukte isoliert.



In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit einer Neuinterpretation dieser Resultate. Wir behandeln der Reihe nach die «Sekundäraddukte», die «Isomerisierungsprodukte» und das «Hydrolyseprodukt».

Die «Sekundäraddukte». – Als «Sekundäraddukte» bezeichnen wir diejenigen 1:1-Addukte von Diphenylcyclopropen-on oder -thion mit Ketenacetalen, welche in den warmen Lösungen gleich nach den z. T. ebenfalls isolierten «Primäraddukten»⁷⁾ entstanden sein dürften. Es handelt sich um die Substanzen **16** bis **24**, deren Smp. zusammen mit den zu ihrer Herstellung benützten Edukten in Tab. 1 (Mitte) aufgeführt sind. Entsprechend der in Analogie mit den Postulaten von *Ciabattoni & Berchtold* [3] angenommenen «C,C-Insertion» haben *Sauer & Krapf* [4] [5] diesen «Sekundäraddukten» die Strukturen **16a** bis **24a** zugeordnet⁸⁾.

Mehrere spektroskopische Eigenschaften der carbonylhaltigen Addukte **16** bis **21** lassen aber Zweifel an den Strukturzuordnungen aufkommen:

1) im IR.-Spektralbereich von 1500 bis 1700 cm⁻¹ ist jeweils nur *eine* Carbonylbande bei 1620 bis 1625 cm⁻¹ vorhanden. (Tertiäre β-Amino-enone weisen jedoch *eine* starke Bande bei 1600–1670 cm⁻¹ sowie eine *zweite* starke Bande bei 1535–1575 cm⁻¹ auf [6]);

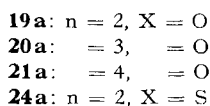
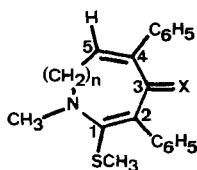
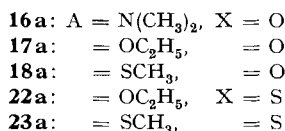
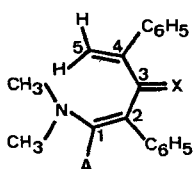
2) die NMR.-Signale der Vinylprotonen absorbieren bei zu hohem Feld für β-ständige Protonen α,β-ungesättigter Ketone wie z. B. **16a** bis **21a**. Die jeweils zu erwartende chemische Verschiebung solcher Protonen lässt sich nach der Methode von *Pascual, Meier & Simon* [7] berechnen. In Tab. 2 sind die für H-C(5) der **a**-Strukturen berechneten Werte (links) aufgeführt und den gefundenen (Mitte) gegenübergestellt. Die Abweichungen liegen zwischen 0,75 und 2,69 ppm. (Für thiocarbonylhaltige Strukturen wie **22a** bis **24a** lassen sich solche Berechnungen noch nicht ausführen);

⁷⁾ Die interessanten «Primäraddukte» liessen sich isolieren, wenn die Reaktion bei tieferer Temperatur durchgeführt wurde. Ihre Strukturen werden an anderer Stelle diskutiert (vgl. mit [1] und weiter unten).

⁸⁾ Im folgenden werden die früheren [4] [5] Strukturzuordnungen gesamthaft die **a**-Strukturen genannt. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Neuordnungen sind demnach die **b**-Strukturen (siehe weiter unten). Die **a**-Strukturen sind in allen Tabellen links, die **b**-Strukturen rechts aufgeführt.

Tabelle 1. «Sekundäraddukte» aus der Arbeit von Sauer & Krapf [4] [5]

Frühere Strukturzuordnung [4] [5] (a-Strukturen)	Edukte	Sekundäraddukte	Neue Strukturzuordnung (b-Strukturen)
16a	8 + 14	→ 16 , Smp. 147,5–149°	16b
17a	9 + 14	→ 17 , Smp. 100–102,5°	17b
18a	10 + 14	→ 18 , Smp. 119,5–122,5°	18b
19a	11 + 14	→ 19 , Smp. 150–153°	19b
20a	12 + 14	→ 20 , Smp. 160–163°	20b
21a	13 + 14	→ 21 , Smp. 179–180°	21b
22a	9 + 15	→ 22 , Smp. 103–105°	22b
23a	10 + 15	→ 23 , Smp. 126–128°	23b
24a	11 + 15	→ 24 , Smp. 189–190°	24b



3) die erstannlich grossen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen dieser Vinylprotonensignale in **16**, **17** und **18** (δ variiert von 3,91 bis 5,44 ppm), können nicht erklärt werden, wenn die Strukturen – entsprechend der **a**-Zuordnung – sich nur in den um sechs Bindungen entfernten Substituenten A unterscheiden würden. Das gleiche gilt für den Vergleich der Vinylprotonensignale der Produkte **22** (δ = 4,35 und 4,00 ppm) und **23** (δ = 5,16 und 5,47 ppm);

4) die aus der Temperaturabhängigkeit der NMR.-Spektren von **16**, **17** und **18** gemessenen freien Aktivierungsenthalpien der Torsion um die C,N-Bindung (ΔG = 18,2 bis 20,4 Kcal/Mol) liegen ausserhalb des Bereiches, welcher für einige β -Aminoenone gefunden wurde (ΔG^\ddagger = 13,8 bis \sim 15 Kcal/Mol [8]);

5) die Zuordnung **16a** erklärt nicht, warum eine Dimethylaminogruppe in **16** sich wesentlich schneller dreht als die andere.

Unser Vorschlag zur neuen Strukturzuordnung für die «Sekundäraddukte» **16** bis **24** aus der Reaktion der Ketenacetale **8** bis **13** mit Diphenylcyclopropanon **14** und -thion **15** beruht auf der Ähnlichkeit gewisser Eigenschaften mit den Hauptprodukten aus Cyclododecanon-Enamin und verschiedenen Cyclopropanonen [1], sowie mit den neuinterpretierten [2] *Ciabattoni*/*Berchtold*-Produkten aus verschiedenen Enaminen mit Diphenylcyclopropanon [3].

Tabelle 2. Gegenüberstellung der in den «Sekundäraddukten» gefundenen δ -Werte von Vinylprotonen (Mitte) mit den für die a-Strukturen (links) und die b-Strukturen (rechts) berechneten [7] Werten (Standardabweichung = $\pm 0,15$ ppm)

Formel nach Zuordnung von Kräpf & Sauer [4] [5]	δ -Werte, berechnet für die a-Strukturen	Abweichung von a-Struktur	δ -Werte gefunden (in CDCl ₃) für die Vinylprotonen	Abweichung von b-Struktur	δ -Werte, berechnet für die b-Strukturen	Formel nach unserer Neuordnung
H-C(5) cis zu C=O	H-C(5) trans zu C=O	$\Delta\delta$ (ber.-gef.) min. max.		$\Delta\delta$ (ber.-gef.)	H-C(5) cis zu N(CH ₃) ₂ OC ₃ H ₅ oder SCH ₃	H-C(5) trans zu N(CH ₃) ₂ OC ₃ H ₅ oder SCH ₃
16a	6,19	2,18 2,69	4,01 u. 3,91	0,07 0,14	4,08	4,05
17a	6,19	1,86 2,58	4,33 u. 4,02	0,12 0,06	4,21	4,08
18a	6,19	0,75 1,45	5,15 u. 5,44	0,12 0,12	5,03	5,32
19a		1,94	5,97	0,23	5,74	
20a		1,39	5,92	0,18	5,74	
21a		1,47	5,63-6,06	~0,1	5,74	
22b			4,35 u. 4,00	0,14 0,08	4,21	4,08
23b			5,16 u. 5,47	0,13 0,15	5,03	5,32
24b			5,7-6,0	~0,1	5,74	

Da die Inkremente für die Thiongruppe noch nicht bekannt sind, können für **22a** bis **24a** keine berechneten δ -Werte angegeben werden.

Wir erwähnen an dieser Stelle lediglich ihre IR.-Absorptionen bei 1610–1630 cm^{-1} und ihre UV.-Maxima bei 295–283 nm ($\epsilon = 10600\text{--}18600$) und 234–223 nm ($\epsilon = 16500\text{--}19800$).

Dementsprechend sind alle «Sekundäraddukte» als Derivate der 2,3-Diphenylpenta-2,4-dien-säure oder der entsprechenden -thiosäure aufzufassen, und zwar sind es entweder N,N-Dimethylamide oder N-Methylactame. In den folgenden Formeln **16a** bis **24a** werden diese Strukturen der «Sekundäraddukte» zusammen mit der neuen Interpretation ihrer Spektraleigenschaften dargestellt⁹⁾.

Offensichtlich sind die neuen Strukturzuordnungen (**b**-Strukturen) in recht gutem Einklang mit den angegebenen Eigenschaften der «Sekundäraddukte»: 1) für die konjugierte Dialkylamidfunktion spricht die IR.-Bande in jedem der sauerstoffhaltigen «Sekundäraddukte» im Bereich von 1620 bis 1625 cm^{-1} [9], sowie die oben erwähnte, im NMR.-Spektrum erkennbare, relativ starke Drehbehinderung [10] einer Dimethylaminogruppe in den acyclischen Beispielen; 2) die separaten Enamin-, Enoläther- und Enolthioäther-funktionen lassen sich durch einen Vergleich der NMR.-Signale der Vinylprotonen mit den für die **b**-Strukturen berechneten [7] Werten (siehe Tab. 2, rechts) aufzeigen: Die Abweichungen sind nur 0,06 bis 0,23 ppm, während sie bei den **a**-Strukturen 0,75 bis 2,65 ppm betragen; 3) die Struktur **16b** enthält sowohl eine drehbehinderte [10] Dimethylamidgruppe wie auch eine drehbare [11] Dimethyl-enaminogruppe; dies erklärt, warum eine $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe im NMR.-Spektrum bei Raumtemperatur anisochron, die andere jedoch isochron absorbiert¹⁰⁾.

Ein interessanter Aspekt der NMR.-Spektren der *cyclischen* «Sekundäraddukte» (**19**, **20**, **21** und **24**), welcher auch mittels der **b**-Strukturen noch nicht in den Rahmen eines bekannten Effektes gebracht werden konnte, ist, dass von den $2n$ Methylenprotonen jeweils *eines* bei deutlich tieferem Feld absorbiert als die übrigen. Es ist nicht von der Hand zu weisen, dass ein durch eine abgewinkelte Konformation hervorgerufener und auf nur ein Proton wirkender *trans*-annularer Proximitätseffekt wegen langsamen Umklappens nicht ausgemittelt wird.

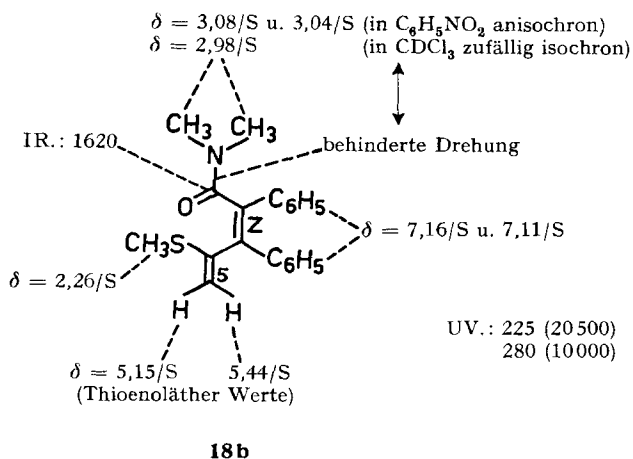
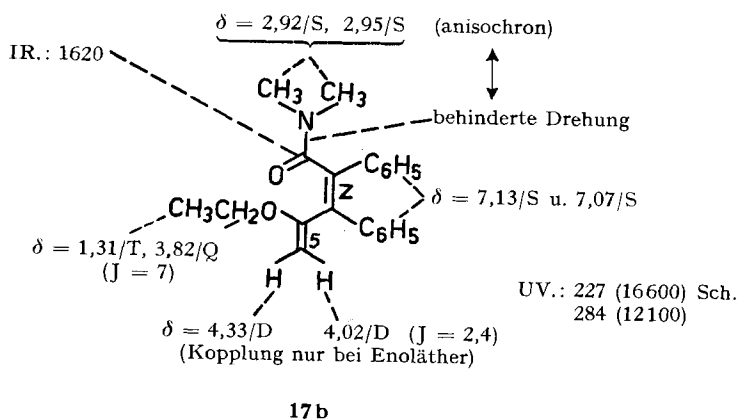
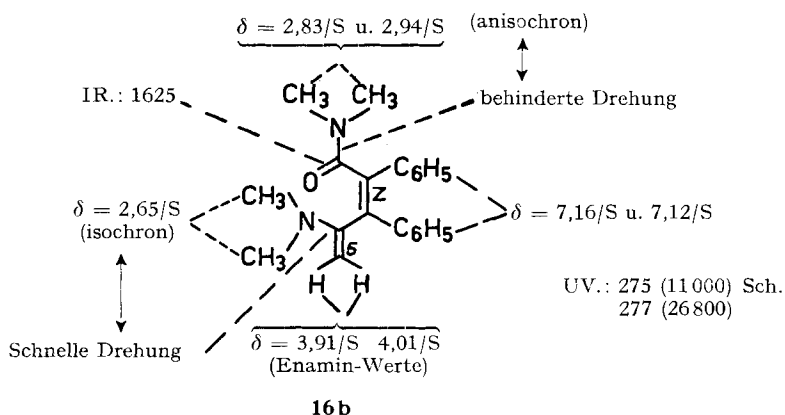
In Analogie mit den früher beschriebenen «Amiden» aus Diphenylcyclopropenon [1] [2], welche nur in einer isomeren Form entstanden waren, ziehen wir für die «Sekundäraddukte» der acyclischen Reihe dieselbe Konfiguration vor, nämlich die *Z*-Konfiguration mit *cis*-Lage der vicinalen Phenylgruppen. Diese Konfiguration ist schon in den Formeln **16b**, **17b**, **18b**, **22b** und **23b** wiedergegeben.

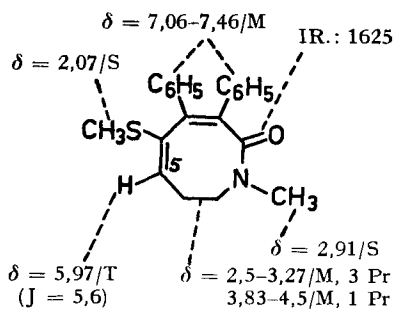
Die «Isomerisierungsprodukte». – Die «Isomerisierungsprodukte» entstanden [4] [5] beim Equilibrieren durch Erhitzen von zwei «Sekundäraddukten», so wie es in Tab. 3 zusammengefasst ist.

Die Isomeren **25** und **26** unterscheiden sich spektroskopisch nur geringfügig von den entsprechenden «Sekundäraddukten» **18** und **23**. In Analogie mit den Produkten aus der Reaktion von Di-*n*-propyl-cyclopropenon mit Enaminen [1] [2] schreiben wir die Isomerie der α,β -Doppelbindung in den ungesättigten Amiden (**b**-Strukturen)

⁹⁾ Bei den neben den Formeln aufgeführten Spektraldaten sind die folgenden Lösungsmittel und Einheiten nicht angegeben: IR. in KBr, cm^{-1} ; NMR. in CDCl_3 (**24b** in liq. SO_2), ppm (Hz); UV. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**24b** in Dioxan), nm (ϵ).

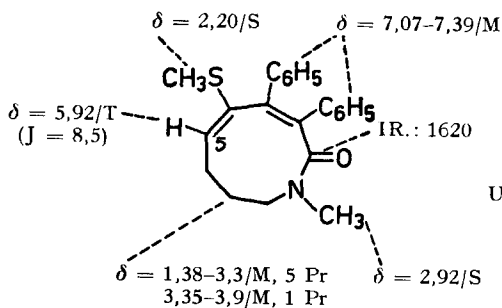
¹⁰⁾ Die hier vorgeschlagenen **b**-Strukturen für die «Sekundäraddukte» sind inzwischen durch partielle und totale Hydrolyse sowie Hydrierungsversuche experimentell gesichert worden [12]. Diese Resultate werden in Kürze in den Chemischen Berichten erscheinen.





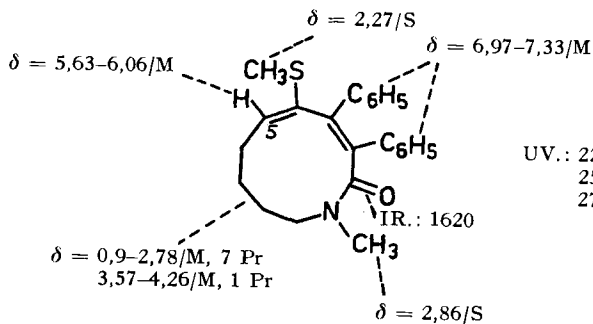
UV.: 228 (20800)
277 (11000)

19b



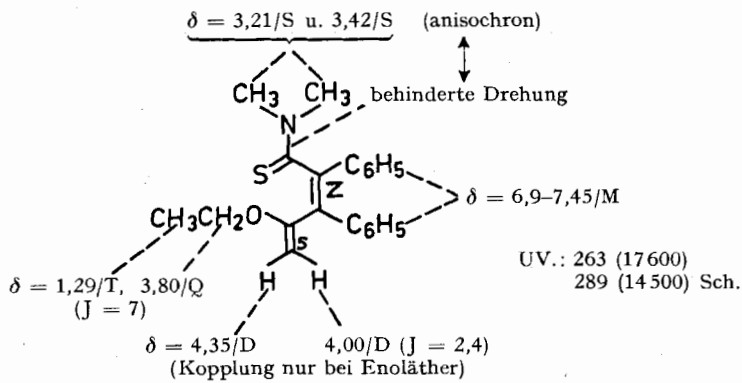
UV.: 229 (24700)
255 (12000) Sch.
278 (11600)

20b

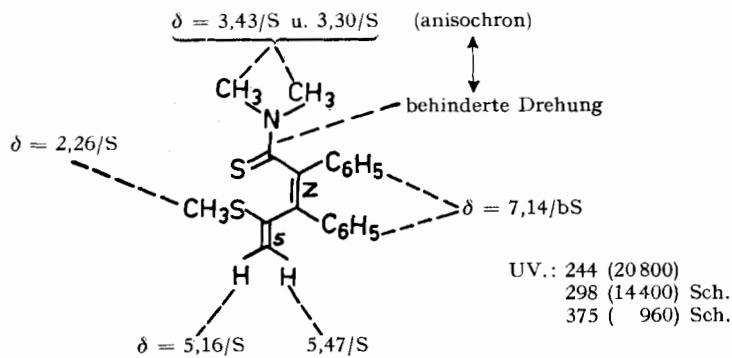


UV.: 227 (25300)
256 (12800) Sch.
273 (11500) Sch.

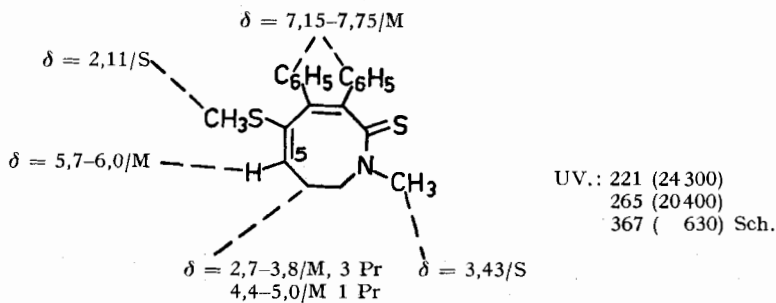
21b



22b



23b

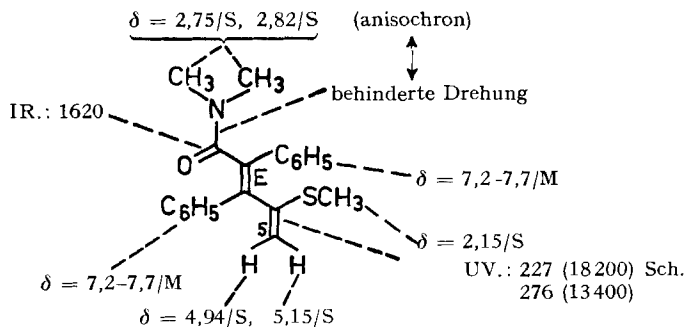
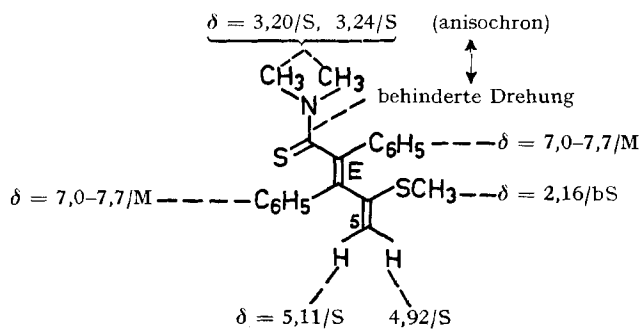


24b

Tabelle 3. «Isomerisierungsprodukte» aus der Arbeit von Sauer & Krapf [4] [5]

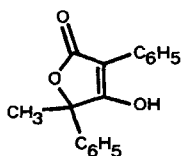
Edukte	Isomerisierungsprodukte	Frühere Strukturzuordnung [4] [5] (a-Strukturen)	Neue Strukturzuordnung (b-Strukturen)
18 (44%)	Nitrobenzol $\xrightarrow[158^\circ, 15 \text{ Min.}]{(56\%)} \mathbf{25}$, Smp. 146–147°	25a	25b
23 (55%)	$\xrightarrow[80^\circ, 1 \text{ Std.}]{\text{CDCl}_3} (45\%) \mathbf{26}$, im Gemisch	26a	26b

zu. Dementsprechend sind den zwei «Isomerisierungsprodukten» **25** und **26** die Strukturen **25b** und **26b** zuzuordnen. Im folgenden werden die beobachteten [4] [5] Spektraleigenschaften an diesen Formeln interpretiert.

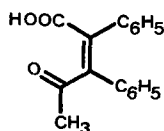
**25b****26b**

Das «Hydrolyseprodukt». – Bei der Hydrolyse von drei «Sekundäraddukten» und einem Isomerengemisch, nämlich **16**, **17**, **18** und **23/26**, erhielten Sauer & Krapf [4] [5] dasselbe Abbauprodukt **27**, $C_{17}H_{14}O_3$, Smp. 150–152°. Auf diese Weise haben sie die strukturelle Verwandtschaft dieser verschiedenen Addukte bestätigt. Es war jedoch damals nicht möglich, eine plausible, den a-Strukturen Rechnung tragende

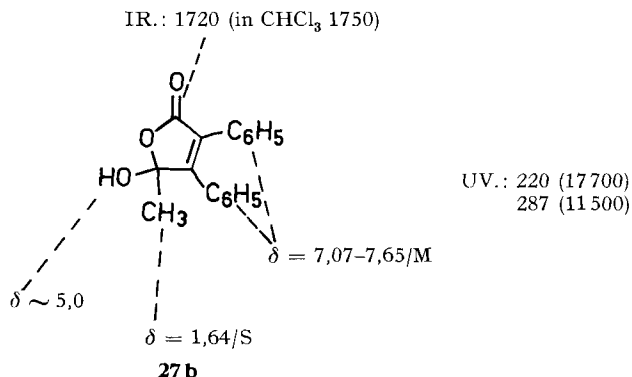
Hydrolysereaktion vorzuschlagen. Eine dennoch für das Abbauprodukt **27** in Betracht gezogene Tetrensäure-Struktur **27a** musste wegen Nichtidentität mit einem nach bekanntem Verfahren [13] synthetisierten Präparat verworfen werden.

**27a**

Für die **b**-Strukturen würde man ohne weiteres eine Hydrolyse der Amid- und der Enol-funktion erwarten. Die dabei entstehende *Z*-konfigurierte γ -Ketosäure **28** dürfte

**28**

spontan zur Pseudosäure **27b** cyclisieren. Wir schlagen somit vor, dass es sich beim Hydrolyseprodukt, Smp. 152°, um α,β -Diphenyl- γ -methyl- γ -hydroxy- Δ^{α} -butenolid **27b** handelt. Seine an der folgenden Formel angeführten Spektraleigenschaften lassen sich mit dieser Struktur zwanglos in Einklang bringen¹¹⁾.

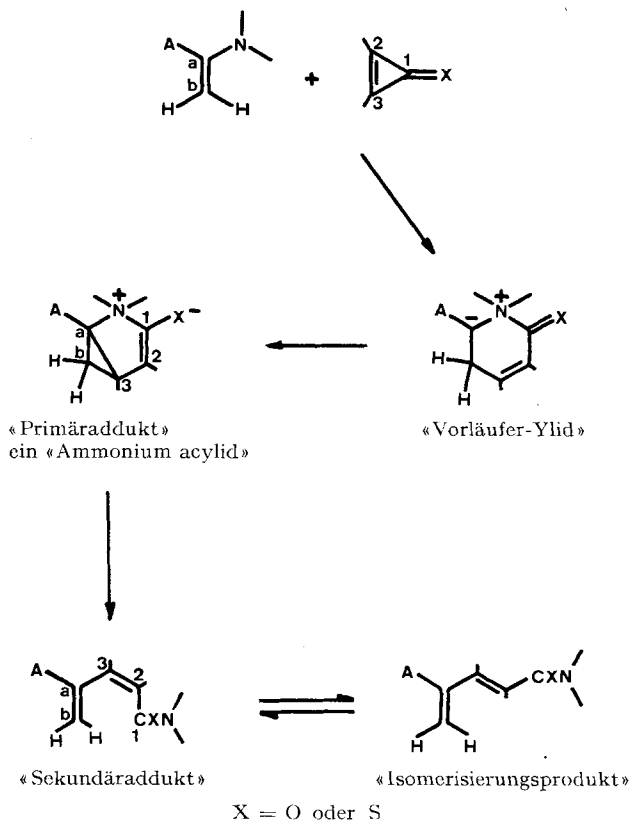


Reaktionsmechanistische Überlegungen. – Aus den hier neu abgeleiteten «Amid»-Strukturen für die «Sekundäraddukte» muss man schliessen, dass Keten-A,N-acetale mit Cycloproponen hauptsächlich über eine «C,N-Insertion» reagieren, d. h. dass die Kohlenstoffatome des Cycloproponens (C(1), C(2) und C(3)) sich zwischen das Ketenacetal- α -Kohlenstoffatom C_a und das Stickstoffatom einschieben

¹¹⁾ Eine unabhängige Synthese aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und Methylolithium hat inzwischen die Struktur **27b** bestätigt [12]; sie wird in Kürze in den Chemischen Berichten veröffentlicht.

(siehe Reaktionsschema). Die von *Sauer & Krapf* [4] [5] ebenfalls isolierten «Primäraddukte» sind also Zwischenprodukte der «C,N-Insertion» und nicht, wie damals angenommen, der «C,C-Insertion» (siehe Einleitung). Vor kurzem wurde ein vorläufiger Strukturvorschlag für diese polaren «Primäraddukte» unterbreitet [1]. Demnach würden diese zu einer neuen Klasse von polaren Strukturen gehören, welche allgemein als «Acylide» bezeichnet wurden (siehe das folgende Reaktionsschema)¹²⁾.

Reaktionsschema für «C,N-Insertion» bei Ketenacetalen:



Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. A. Steinfels & A. S. Dreiding*, *Helv. 55*, 702 (1972).
 [2] *V. Bilinski, M. A. Steinfels & A. S. Dreiding*, *Helv. 55*, 1075 (1972); *V. Bilinski & A. S. Dreiding*, *Helv. 55*, 1271 (1972).
 [3] *J. Ciabattoni & G. A. Berchtold*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1404 (1965); *J. Org. Chem.* **31**, 1336 (1966).

¹²⁾ Die für die «Acylide» vorgeschlagene Konstitution konnte für einen speziellen Vertreter durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden [14].

- [4] J. Sauer & H. Krapf, *Tetrahedron Letters* 1969, 4279.
[5] H. W. Krapf, Dissertation Universität München, 1970.
[6] N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank & D. J. Wallace, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3337 (1949); N. J. Leonard & J. A. Adamcik, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 595 (1959); G. Opitz & E. Tempel, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 68 (1966); Z. Horii, K. Morikawa, Y. Tamura & J. Ninomiya, *Chem. pharm. Bull.* 14, 1399 (1966); C. A. Grob & H. J. Wilkens, *Helv.* 50, 725 (1967); N. Sygiyama, M. Yamamoto & C. Kashima, *Bull. chem. Soc. (Japan)* 42, 1357 (1969).
[7] G. Pascual, J. Meier & W. Simon, *Helv.* 49, 165 (1966).
[8] R. R. Fraser & R. B. Swingle, *Tetrahedron* 25, 3469 (1969); R. Radeaglia, *Z. Physikal. Chem.* 235, 335 (1967).
[9] R. M. Silverstein & G. C. Bassler, «Spectrometric Identification of Organic Compounds», J. Wiley & Sons, Inc. New York, Second Edition 1968.
[10] W. E. Stewart & T. H. Siddall III, *Chem. Reviews* 70, 517 (1970).
[11] A. Mannschreck & U. Koelle, *Tetrahedron Letters* 1967, 863.
[12] H. W. Krapf, P. Riedl & J. Sauer, unveröffentlichte Resultate.
[13] L. J. Haynes & A. H. Stanners, *J. chem. Soc.* 1956, 4103.
[14] E. Carstensen-Oeser, unveröffentlichte Resultate.

170. Structure and spectra of murexide and of alkali purpurates: Crystal structure of lithium purpurate dihydrate

by H. B. Bürgi, S. Djurić, M. Dobler and J. D. Dunitz

Laboratorien für organische und anorganische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule,
8006 Zürich

(5. V. 72)

Summary. Crystals of lithium purpurate dihydrate are triclinic, $a = 6.715$, $b = 6.822$, $c = 14.038$ Å, $\alpha = 96.85$, $\beta = 100.94$, $\gamma = 67.41^\circ$, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$. From the results of a detailed three-dimensional analysis the lithium ion is found to be bonded to three atoms (two oxygen plus central nitrogen) of one purpurate anion, and also to an oxygen atom of a second purpurate anion and to a water molecule to complete a roughly square-pyramidal 5-coordination. The purpurate anion is markedly nonplanar, the two six-membered rings being twisted by 22° around the central C—N bonds. A molecular mechanics calculation, based on reasonable interatomic potential functions, reproduces the observed geometry of the lithium complex and indicates that with larger cations the degree of out-of-plane twisting should increase. The observed dependence of the characteristic long-wave absorption of purpurate complexes on ionic radius is explained qualitatively on the basis of simple HMO-theory.

Murexide, the ammonium salt of purpuric (5,5'-nitriolo-dibarbituric) acid, has been used for many years as an indicator for complexometric titrations [1]. In weakly acid media (water or methanol) the purpurate anion **1** forms 1:1 complexes with mono-, di-, and trivalent metal cations. Complexation is accompanied by characteristic spectral changes, the long-wave absorption band at $\lambda_{\max} = 522$ nm (aqueous solution of murexide) being displaced to shorter wavelength. The displacement and intensity of the band both become greater the smaller the radius of the complexed cation [2] [3], as shown in Table 1. From a comparison of the complexing abilities of compounds related to purpuric acid, Gysling & Schwarzenbach [4] concluded that the central N-atom is directly involved in coordination to the metal ion. Recently, Winkler [2]