

## Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 11. Mitt.<sup>1</sup>:

### Die Lichtabsorption geometrisch isomerer Arylmethyliden-pyrrolinone — Konformationsanalytische Studien\*

Von

Heinz Falk, Karl Grubmayr, Otmar Hofer und Franz Neufingerl

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Mai 1975)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XI.: The Light Absorption of the Geometrical Isomers of Arylmethylidene-pyrrolinones—Conformational Analysis*

By investigation of the geometrical isomers of several substituted arylmethylidene-pyrrolinones using lanthanide induced shift experiments in connection with a computer program, the ring current model, PPP—SCF—LCAO—MO—CI calculations and UV spectroscopy the following conclusions could be drawn: The light absorptions of *Z*- and *E*-isomers vary only in the case of different dihedral angles at the arylmethine bond. The dihedral angles in the *E*-isomers are determined by the substituent in 4-position of the lactam ring. Hydrogen makes no difference whereas methyl leads to a more twisted *E*-structure which therefore shows a marked hypsochromic shift of the intense long wavelength absorption band, as compared to the corresponding *Z*-isomer.

### Einleitung

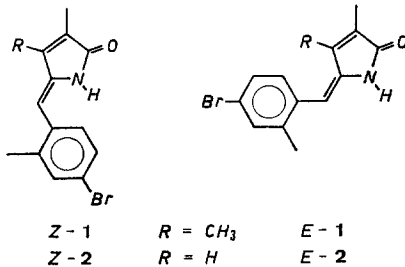
Ein wesentliches Ziel unserer Untersuchungen ist es, verbindliche Aussagen über die Korrelation von Isometrie und Lichtabsorption bei Gallenpigmenten machen zu können. Dazu sind wir vom Konzept überschaubarer Partialstrukturen ausgegangen<sup>2, 3</sup>, an Hand welcher gezielte Strukturänderungen und deren Auswirkungen auf die spektroskopischen Eigenschaften dieser Systeme studiert werden können. Ange-

\* Herrn Prof. Dr. E. Broda mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstage gewidmet.

sichts der kürzlich beschriebenen geometrischen Isomeren von Arylmethylen-3-pyrrolin-2-onen<sup>3, 4</sup> stellt sich eindringlich die Frage nach den Konsequenzen dieser Isomerie für die Lichtabsorption: Liegt der dominierende Faktor für eine Verschiedenheit der Absorptionsspektren in der Änderung des Chromophors durch die Isomerie (im Sinne der Dimensionsänderung eines ebenen Elektronengasmodells beim Übergang von *Z* nach *E*) oder in der durch die Geometrie von Konformationszuständen im Bereich der Aryl—Methin-Einfachbindung bedingten unterschiedlichen Konjugationsmöglichkeit? Mit der Lösung dieses Problems beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung.

### Methodisches

Für differenzierte Aussagen über die oben umrissenen Probleme mußten zunächst Modellverbindungen konzipiert werden, an denen eine konformationsanalytische Untersuchung optimale Chancen haben sollte. Zur Anwendung des bisher erfolgreich für diese Zwecke eingesetzten<sup>3, 4, 5</sup> Verfahrens (lanthanidinduzierte Verschiebung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im Verein mit einem Rechenprogramm<sup>6</sup> zur Behandlung des geometrischen Problems und einem Signifikanztest<sup>7</sup> zur Beurteilung der Ergebnisse) war zunächst die Anwesenheit von wenigstens zwei „rotationsempfindlichen“ Protonenarten zu fordern. Weiters sollte die Variation der Substituenten am Pyrrolinonring (Position 4) die Ausbildung verschiedenartiger Konformationszustände bei den *Z*- bzw. *E*-Isomeren ermöglichen. Schließlich sollten zwischen den Naturstoff-partialstrukturen und den Arylanaloga topologische Parallelen bestehen (eine der unsubstituierten ortho-Positionen des Arylrestes ist der pyrrolischen NH-Gruppe analog, die zweite ortho-Position sollte demnach mit einer Methylgruppe besetzt werden).

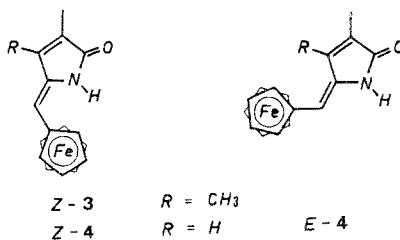


Diese Voraussetzungen werden von den in der Formelübersicht gezeigten Isomerenpaaren erfüllt. Sie wurden durch basische Kondensation<sup>8</sup> von 4-Brom-2-methylbenzaldehyd mit 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-

2-on (*Z*-1) und nachfolgende Photoisomerisierung<sup>3, 4</sup> (*E*-1), bzw. mit 3-Methyl-3-pyrrolin-2-on (*Z*- und *E*-2) erhalten. Ihre Konfiguration ermittelte man, wie kürzlich beschrieben<sup>3</sup>, durch Lanthaniden-Verschiebungsexperimente bzw. Messung des Nuclear *Overhauser* Effekts.

Die beiden Isomeren (*Z*- und *E*-2) werden im Verlaufe der kinetisch kontrollierten Synthese in einem Verhältnis von 60/40 gebildet, was die Vorstellungen über den Mechanismus<sup>3</sup> („steric approach control“ Modell) dieser Reaktion absichert.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß bei der Kondensation von Ferro-cen-aldehyd mit dem Dimethylpyrrolinon<sup>3</sup> ausschließlich das nicht photo-konvertierbare *Z*-Isomere (*Z*-3) erhalten wurde\*, wogegen im Falle des



Monomethyleduktes das *Z/E*-Verhältnis (*Z*- und *E*-4) 50/50 betrug. Da diese Derivate wegen der nicht-gyrosymmetrischen Struktur des Arylrestes (hier liegt sogar ein aromatischer *Fünfring* vor) zur Konformationsanalyse gut geeignet schienen, haben wir sie in die vorliegende Untersuchung mit einbezogen.

Eine weitere Aussage für die Konformationsanalyse der vorliegenden Systeme erhält man aus den Auswirkungen des Ringstromeffekts des Arylrestes, allerdings nur für die *E*-konfigurierten Derivate, da der aromatische Ring in den *Z*-Derivaten zu weit vom 4-ständigen Substituenten entfernt ist. Dieser Umstand gibt aber andererseits die Möglichkeit, die Verschiebung des 4-ständigen Substituenten im *Z*-Isomeren als Bezugsverschiebung einzusetzen. Dieses Verfahren sollte zumindest eine Abschätzung zum Vergleich der Konformationszustände bei *E*-1 und *E*-2, bzw. von solchen Arylderivaten, bei denen wegen der Rotationssymmetrie der Substituenten die Lanthanidenmethode nicht anwendbar ist, ermöglichen.

Schließlich ist die Gegenüberstellung von Absorptionsspektren und Rechenergebnissen eines semiempirischen, quantenchemischen Verfah-

\* Durch den Nachweis der thermischen Stabilität von *Z*- und *E*-4 konnte nunmehr bewiesen werden, daß bei *Z*-3 tatsächlich die Photoisomerisierung unterbunden ist. Dies gilt auch für die Verbindungen *Z*- und *E*-4.

rens (*PPP*—SCF—LCAO—MO—CI<sup>9</sup>) eine wertvolle Ergänzung, um die Korrelation dieser Spektren mit der Konfiguration bzw. den Konformationszuständen zu verstehen.

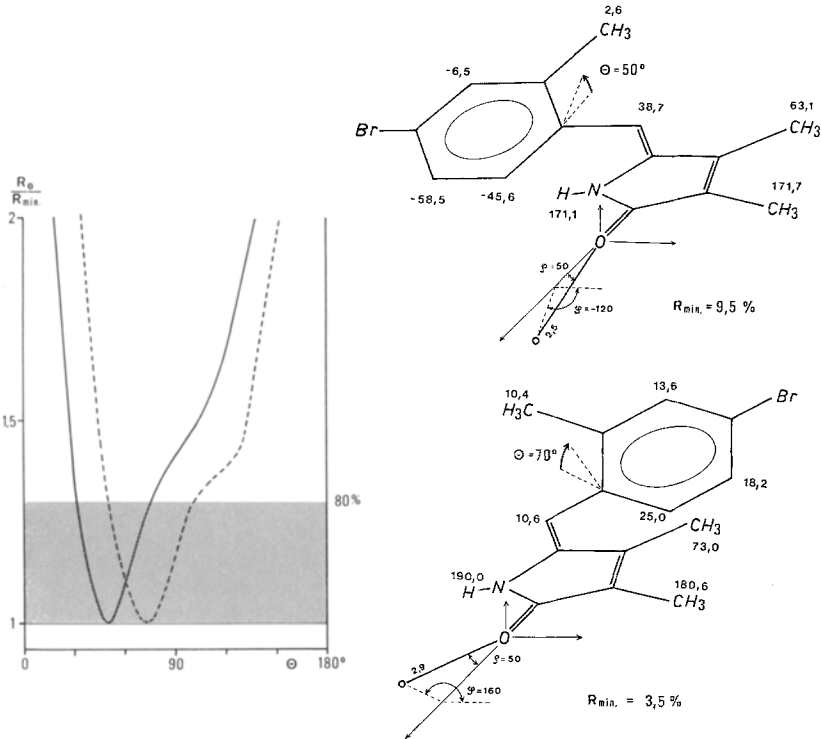


Abb. 1. Signifikanzprofil, wahrscheinlichste Konformation und Verschiebungswerte für *Z*- und *E*-1

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Konformationsanalyse mit Hilfe der Lanthaniden-Technik

In den Abb. 1—4 finden sich die Signifikanzprofile (vgl.<sup>3, 4, 5</sup>) für die Diederwinkel  $\theta$  an der Aryl—Methin-Bindung für die Verbindungen *E*- und *Z*-1, *E*- und *Z*-2, *Z*-3 und *E*- und *Z*-4 zusammen mit den Verschiebungswerten (Substrat:  $\text{Eu}(\text{dpm})_3 = 1 : 0,33$ ) und der so aufgefundenen optimalen Konformation. Die schattiert gezeichneten Zonen grenzen jenen Bereich ab, außerhalb dessen die Vertrauenswürdigkeit einer Konformationshypothese (bestimmt durch  $\theta$ ), verglichen mit der optimalen Konformation, kleiner als 20% ist.

Der Vergleich der Signifikanzprofile von *Z*- und *E*-1 (Abb. 1) zeigt gut das verschiedene Verdrillungsmaß in diesen beiden Isomeren. Ein Blick auf die Abb. 2 ergänzt diesen Eindruck: die 4-ständige Methylgruppe fehlt diesem Verbindungspaar, beide Isomeren weisen den glei-

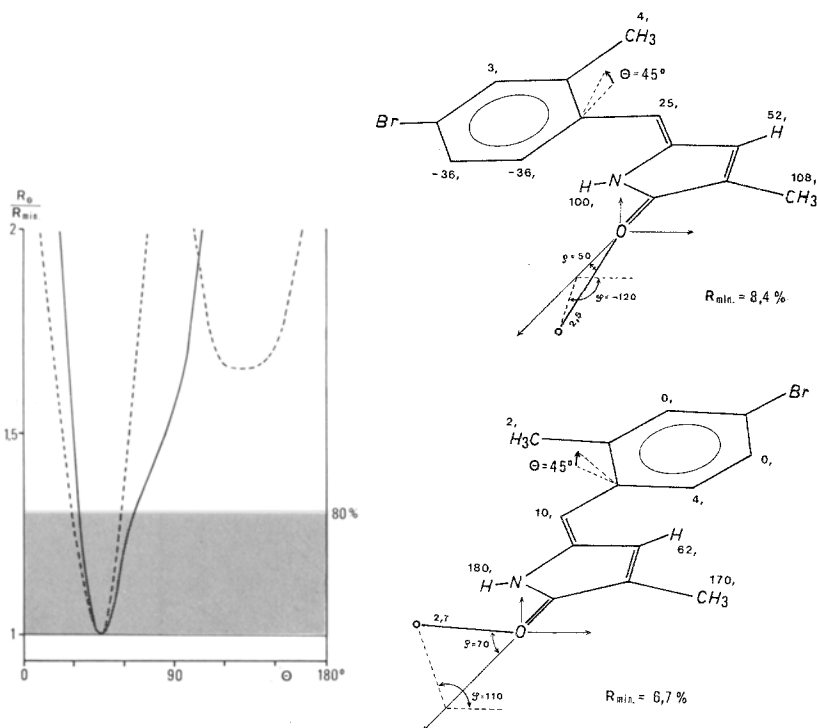


Abb. 2. Signifikanzprofil, wahrscheinlichste Konformation und Verschiebungswerte für *Z*- und *E*-2

chen Verdrillungsgrad um die Aryl-Methin-Bindung auf. Was den Vergleich der *Z*-Isomeren von **1** und **2** betrifft, scheint eine — allerdings geringfügige und in Hinblick auf die Messung kaum signifikante — unterschiedliche Verdrillung vorzuliegen. Die Methylgruppe des Arylrestes findet man in den *Z*-Derivaten in einer zum N-H des Lactams, bei den *E*-Isomeren zur 4-Position *transoiden* Anordnung; dies scheint uns wegen der zum Naturstoffsystem analogen Topologie bedeutsam.

In den Ferrocenderivaten *Z*-**3**, *E*- und *Z*-**4** findet man den gleichen Verdrillungsgrad. Er ist etwas größer als bei den Phenylderivaten; dies ist verständlich, wenn man an die vergleichsweise große Raumerfüllung des senkrecht zur Fünfringebene liegenden Eisen-Cyclopentadienat-Restes denkt (s. Abb. 3 und 4).

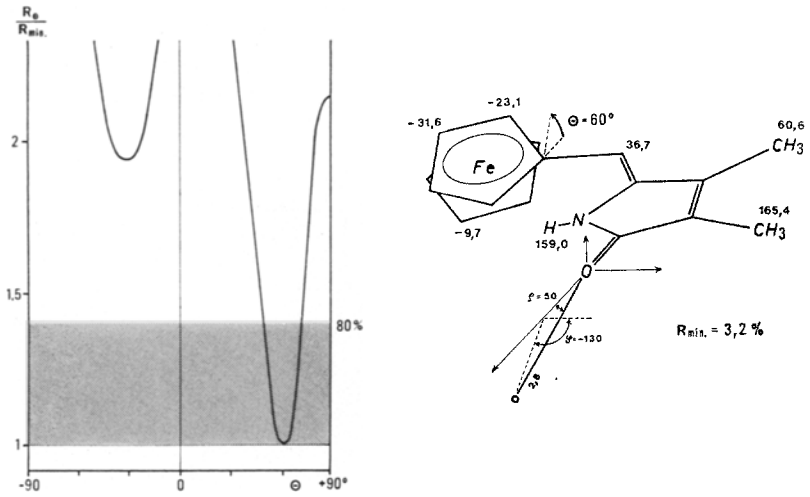


Abb. 3. Signifikanzprofil, wahrscheinlichste Konformation und Verschiebungswerte für Z-3

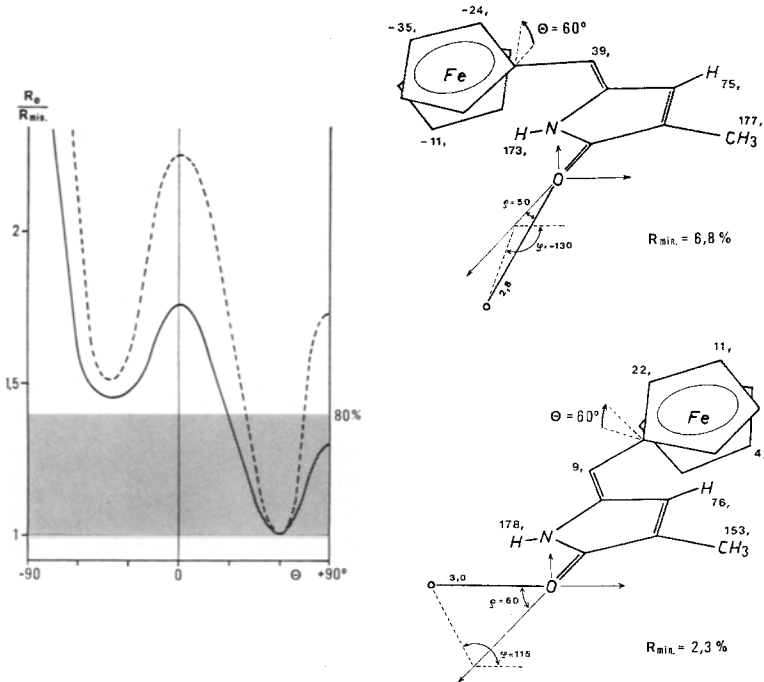
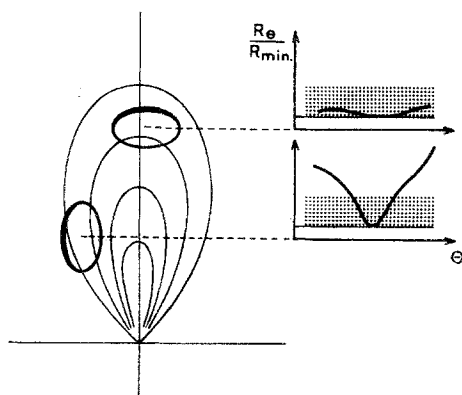


Abb. 4. Signifikanzprofil, wahrscheinlichste Konformation und Verschiebungswerte für Z- und E-4

Damit ist bewiesen, daß der unterschiedliche Verdrillungsgrad eines Arylrestes bei *Z*- und *E*-isomeren Arylmethylen-pyrrolinonen durch den Liganden an der Stellung 4 des Lactamringes bestimmt wird. H am C-4 ist dem H am N-1, das die zweite isomere Position an der Methyliendoppelbindung besetzt, hinsichtlich der Raumerfüllung so ähnlich, daß der Diederwinkel bei beiden Isomeren gleich groß ist — er ist ja ein Ausdruck für die Möglichkeit, die durch die Raumerfüllung der Liganden verursachte Spannung an der betreffenden Bindung zu entlasten. CH<sub>3</sub> in Stellung 4 weist eine zum H am N-1 sehr unterschiedliche Raumfüllung auf — die Spannungsentlastung manifestiert sich beim *E*-Isomer im größeren Diederwinkel.

An dieser Stelle ist ein Kommentar zur Bedeutung der Signifikanzprofile angebracht: Die oftmals große Ähnlichkeit dieser Profile mit dem Potentialverlauf für die Rotation von Gruppen darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß eine diesbezügliche Information bestenfalls indirekt ableitbar ist. Der Kurvenverlauf eines Signifikanzprofils gibt lediglich eine Information über die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Konformationshypothese gegenüber einer anderen ausgeschlossen werden kann; sie bezieht sich also, wie der Name sagt, auf die prozentuale Glaubwürdigkeit einer Aussage. Die Gestalt der Kurve wird im Wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt: dem Radius der Bahn, die die „Monitorprotonen“ bei der Rotation einer Gruppe einschlagen, und der relativen Richtung der Rotationsachse zur Hauptachse des Dipolfeldes — letztere ist ja durch die ortsfesten „Monitorprotonen“ des starren Molekülteils, in unserem Fall des Lactamringes, bestimmt. Dies sei in der beigegebenen Skizze verdeutlicht. In den oben diskutierten Fällen ist die Rotationsachse so zur Dipolachse orientiert



(vgl. Abb. 1—4), daß die Signifikanzprofile gut ausgebildet sind. Die einzige Information in bezug auf den Potentialverlauf bei der Rotation erhält man aus dem Umstand, daß gewisse, von der optimalen Konformation abweichende Konformationen unwahrscheinlich sind. So kann man z. B. planare Zustände gegenüber den optimal verdrillten mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausschließen, usw.

## 2. Konformationsanalyse mit Hilfe des Ringstromeffektes

Die als Ringstromeffekt bekannte<sup>10</sup> und über ein Leiterschleifenmodell beschreibbare<sup>11</sup> para- und dia-magnetische Verschiebung von Protonenresonanzsignalen in der räumlichen Umgebung des Phenylringes sollte im Fall der *E*-konfigurierten Derivate anwendbar sein. Dadurch könnte zumindest ein Vergleich der Verdrillungen der Aryl-

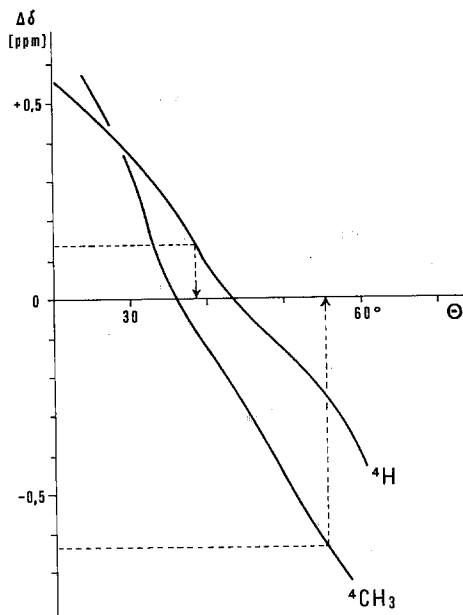


Abb. 5. Verschiebung des 4-ständigen „Monitorprotons“ in *E*-1 und *E*-2 in Abhängigkeit vom Diederwinkel  $\theta$

Methin-Bindungen möglich werden, die ja, wie im vorangegangenen Abschnitt evident geworden ist, von der Größe des 4-ständigen Substituenten bestimmt werden. In Abb. 5 ist der Verlauf der Verschiebung für das 4-ständige „Monitorproton“ gezeigt, der aus dem Ringstrommodell für die Abhängigkeit vom Diederwinkel  $\theta$  errechnet<sup>11, 12</sup> wurde; dabei vernachlässigte man allfällige Einflüsse von Substituenten auf die Form des Ringstromdipolfeldes, was aber für vergleichende Zwecke bedeutungslos ist. Die experimentell gefundenen Verschiebungen (bezogen auf das jeweilige *Z*-Isomere) von *E*-1 und *E*-2 machen einmal mehr den unterschiedlichen Verdrillungsgrad in diesen beiden Systemen deutlich: die 4-Methylgruppe am Lactamring zwingt dem System eine stärkere Verdrillung auf.

In dieses Bild fügen sich auch die früher beschriebenen<sup>3</sup> *E*-Arylmethylen-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-one (Aryl = *p*-Tolyl und *p*-Chlorphenyl)



ebenso wie die entsprechenden *E*-4-Desmethylderivate ein, die in anderem Zusammenhang Gegenstand einer späteren Mitt. sein werden. Die fehlende ortho-Methylgruppe des Arylrestes erlaubt in diesen Verbindungen eine Einebnung des Systems in der Größenordnung von  $10^\circ$ .

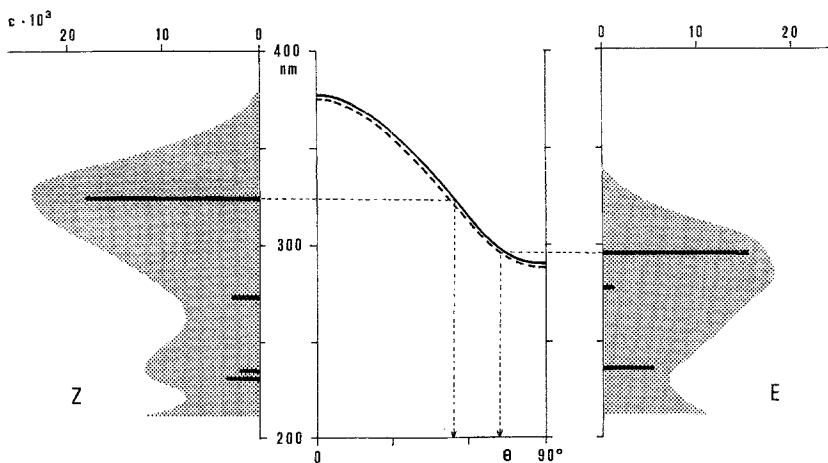


Abb. 6. UV-Spektren und PPP-Rechnergebnisse für *Z*- und *E*-1

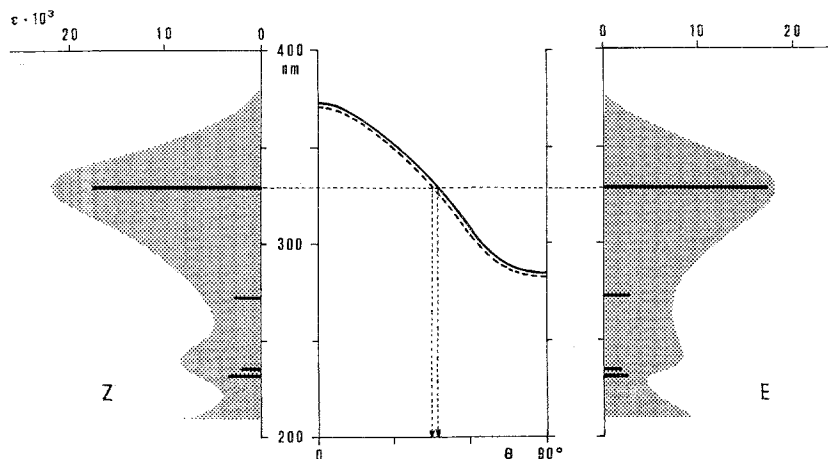


Abb. 7. UV-Spektren und PPP-Rechnergebnisse für *Z*- und *E*-2

### 3. PPP-Rechnungen: Korrelation von Lichtabsorptionseigenschaften mit Konfiguration und Konformation

Für die vorliegenden Systeme empfiehlt sich die Verwendung eines konventionellen Parametersatzes, der für die Beschreibung der Absorp-

tionsspektren von Arylverbindungen und Pyrrolderivaten geeignet ist\*. Berechnet man nun die Absorptionsspektren nach der *PPP*-Methode<sup>9</sup> für verschiedene Diederwinkel  $\theta$  an der Aryl—Methin-Bindung, so erhält man in allen Fällen Spektren vom selben Typ, die sich aber hinsichtlich der Lage der langwelligen Bande unterscheiden. Die Abb. 6 und 7 enthalten im zentral gelegenen Diagramm die Abhängigkeit der Lage dieser Bande vom Diederwinkel. Die Lichtabsorptionseigenschaften von *Z*- und *E*-Isomeren einer bestimmten Struktur unterscheiden sich danach bei gleichem Diederwinkel praktisch nicht! Die Gegenüberstellung der Rechenergebnisse mit den Absorptionsspektren der beiden Verbindungspare 1 und 2 (Abb. 6 und 7) verdeutlicht eindrucksvoll die Rolle der 4-ständigen Methylgruppe im Konformationsgeschehen und deren Auswirkung auf die Absorptionsspektren.

Zusammenfassend ergeben sich folgende wesentliche Aussagen:

- Die *Lichtabsorption* von *Z*- und *E*-Isomeren *gleichen Verdrillungsgrades* an der Aryl-Methin-Bindung *unterscheidet sich praktisch nicht* voneinander.
- Eine *4-ständige Alkylgruppe* (am Lactamring) führt beim *E*-Isomeren zu einer *stärkeren Verdrillung* der Aryl—Methin-Bindung, als beim *Z*-Isomeren. Dies hat eine *hypsochrome Verschiebung* der langwelligen Absorptionsbande zur Folge, welche von einer *Intensitätsverminderung* begleitet wird.
- Die Anwesenheit einer *ortho-Methylgruppe* am Arylrest des Moleküls (was ja, wie eingangs dargelegt, der Topologie natürlicher Systeme nahekommt) führt zu einer *geringfügig stärkeren Verdrillung* an der Aryl—Methin-Bindung, verglichen mit dem analogen Desmethylprodukt\*\*. Sie nimmt dabei eine relativ zum Lactamring *bevorzugte Lage* ein (*transoid* zu NH für *Z*, zu „4“ für *E*).

\* Parametersatz<sup>9, 13</sup>:  $H_{NN} = 29,0$ ,  $\beta_{CN} = -1,4$ ,  $\gamma_{NN} = 14,5$ ;  $H_{OO} = 17,3$ ,  $\beta_{Co} = -3,1$ ,  $\gamma_{OO} = 14,6$ ;  $H_{CC} = 11,3$ ,  $\beta_{CC} = -2,4$ ,  $\gamma_{CC} = 11,1$ ;  $H_{BrBr} = 24,6$ ,  $\beta_{BrC} = -1,6$ ,  $\gamma_{BrBr} = 11,0$ ; Methylgruppen:  $H_{CC} = 10,7$ ,  $\beta_{CC} = -1,7$ ,  $\beta_{CH_3} = -4,8$ ,  $H_{HH} = 13,6$ ,  $\gamma_{CC} = 8,6$ ,  $\gamma_{HH} = 12,8$  eV;  $Z_N = Z_{Br} = 2$ ,  $Z_C = Z_O = Z_{H_3} = 1$  e. Für die Berechnung der Elektronenabstoßungsintegrale wurde die Näherung von *Nishimoto Mataga* angewendet; dafür sowie für alle anderen Zwecke in dieser Mitt. verwendeten wir Standardgeometrien. Die Verdrillung an der Einfachbindung wurde über die Beziehung  $\beta_{CC}^{\theta} = \beta_{CC} \cdot \cos^2\theta$  berücksichtigt<sup>12</sup>. Die Konfigurationswechselwirkung wurde bis zu Übergängen um 150 nm erstreckt.

\*\* Dies folgt nicht nur aus der Anwendung des Ringstrommodells (s. S. 998), sondern ist auch aus der Gegenüberstellung der *UV*-Spektren von *E*- und *Z*-1 mit jenen der früher beschriebenen<sup>3</sup> *Z*- und *E*-*p*-Tolylmethyliden-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-one ableitbar (*Z*-Isomer: 337 nm,  $\epsilon = 24\,800$ ; *E*-Isomeres: 313 nm,  $\epsilon = 11\,700$ ); die zugehörigen *PPP*-Rechnungen bestätigen dies, da sie ja Verschiebungen aus Substituenteneinflüssen berücksichtigen.

## Dank

Für die sorgfältige Aufnahme der Lanthaniden-Verschiebungsspektren bzw. für die Darstellung des 4-Brom-2-methylbenzaldehyds danken wir Frl. *H. Martinek* bzw. Frl. *U. Herist* sehr herzlich. Das CARY-15-Spektrometer wurde aus Mitteln der Stiftung Volkswagenwerk angekauft. Die vorliegende Untersuchung wird finanziell von der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien unterstützt.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) bestimmte man mit Hilfe eines *Kofler*-Heiztischmikroskopes. Die UV- (in Äthanol, p. A., Merck), NMR-, IR- (KBr) und Massenspektren wurden auf einem CARY-15-, Varian A-60 A-, Perkin-Elmer-237- und Varian-MAT-CH-7-Spektrometer aufgenommen. Die in Abb. 1—5 eingetragenen LIS-Werte sind Verschiebungen in Hz ( $\pm 0,5$ ) bei einem Substrat/Tris[dipivalomethanato]Eu<sup>III</sup>-Verhältnis von 1/0,33 in CDCl<sub>3</sub>; die Verschiebungen waren bis weit über diesen Bereich hinaus der Reagenskonzentration direkt proportional. Die Trennung und Reinheitskontrolle der Derivate erfolgte durch präp. Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF<sub>254</sub>, Merck, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 30/1; die *Z*-Isomeren wanderten in jedem Fall rascher), vgl.<sup>3</sup>.

Bei der Darstellung und Photoisomerisierung haben wir uns an die früher gegebene<sup>3</sup> allgemeine Vorschrift gehalten. Die dazu nötigen Ausgangsmaterialien erhielt man wie folgt:

3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on stellte man nach<sup>14</sup> dar; 3-Methyl-3-pyrrolin-2-on wurde durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation von 3-Methylpyrrol<sup>15</sup> in Pyridin (in Analogie zu<sup>14</sup>) und anschließende dünnschichtchromatographische Trennung (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 15/1) vom isomeren Produkt, das entgegen den Angaben der Lit.<sup>16</sup> ebenfalls entstanden (ca. 20%) war, hergestellt. 4-Brom-2-methylbenzaldehyd erhielt man nach<sup>17</sup>, Ferrocenlaldehyd war Handelsware. Für alle neuen Produkte wurden korrekte Analysenwerte erhalten.

*Z*-3,4-Dimethyl-5-(4-brom-2-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on  
(*Z*-1; C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNO); Schmp.: 230—231°.

NMR (60 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 7,52 (breit, NH), 7,42 (*A*-Teil eines *AB*-Systems,  $J_{AB} = 7$  Hz), 7,25 (*B*-Teil eines *AB*-Systems,  $J_{AB} = 7$  Hz), 7,27 (singlettartig, CH<sub>aromat.</sub>), 6,04 (singlettartig, =CH—), 2,31 (s, CH<sub>3aromat.</sub>), 2,22 (s, CH<sub>3</sub><sup>4</sup>), 1,92 (singlettartig, CH<sub>3</sub><sup>3</sup>) ppm. (Für 100 MHz-Spektren solcher Verbindungen vgl.<sup>3</sup>).

MS (70 eV, 80°):  $M^+ = 292$  (Mittel der Br-Isotopen), Fragmentierung in Einklang mit der Struktur und deckungsgleich der des *E*-Isomeren.

IR: 1665 cm<sup>-1</sup> (C=O).

UV: s. Abb. 6.

*E*-3,4-Dimethyl-5-(4-brom-2-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on  
(*E*-1; C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNO); Schmp.: 198—201°

NMR (60 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 8,49 (breit, NH), 7,01 (*A*-Teil eines *AB*-Systems,  $J_{AB} = 8$  Hz), 7,27 (*B*-Teil eines *AB*-Systems,  $J_{AB} = 8$  Hz), 7,37

(singlettartig,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 6,32 (singlettartig,  $=\text{CH}-$ ), 2,24 (s,  $\text{CH}_3_{\text{aromat.}}$ ), 1,87 (singlettartig,  $\text{CH}_3^3$ ), 1,59 (s,  $\text{CH}_3^4$ ) ppm.

MS: (70 eV,  $80^\circ$ ):  $M^+ = 292$ , vgl. *Z*-Isomeres.

IR: 1 670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

UV: s. Abb. 6.

*Z*-3-Methyl-5-(4-brom-2-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on  
(*Z*-2;  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrNO}$ ); Schmp.:  $213^\circ$

NMR (60 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,90 (breit, NH), 7,30 (Schwerpunkt des nicht aufgelösten *AB*-Systems), 7,25 (singlettartig,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 6,75 (singlettartig,  $=\text{CH}^4-$ ), 5,95 (singlettartig,  $=\text{CH}-$ ), 2,29 (s,  $\text{CH}_3^{\text{aromat.}}$ ), 2,00 (singlettartig,  $\text{CH}_3^3$ ) ppm.

MS (70 eV,  $60^\circ$ ):  $M^+ = 278$ , Fragmentierung in Einklang mit der Struktur und deckungsgleich der des *E*-Isomeren.

IR: 1708  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

UV: s. Abb. 7.

*E*-3-Methyl-5-(4-brom-2-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on  
(*E*-2;  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrNO}$ ); Schmp.:  $179^\circ$

NMR (60 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,55 (breit, NH), 7,39 (Schwerpunkt des nicht aufgelösten *AB*-Systems), 7,28 (singlettartig,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 6,90 (singlettartig,  $=\text{CH}^4-$ ), 6,40 (singlettartig,  $=\text{CH}-$ ), 2,31 (s,  $\text{CH}_3^{\text{aromat.}}$ ), 2,03 (singlettartig,  $\text{CH}_3^3$ ).

MS (70 eV,  $60^\circ$ ):  $M^+ = 278$ , vgl. *Z*-Isomeres.

IR: 1696  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

UV: s. Abb. 7.

*Z*-3 wurde bereits beschrieben<sup>3</sup>.

*Z*-3-Methyl-5-(ferrocenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on  
*Z*-4;  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FeNO}$ ); Schmp.:  $240^\circ$  (Zers.)

NMR (60 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,75 (breit NH), 6,69 (singlettartig,  $=\text{CH}^4-$ ), 5,70 (singlettartig,  $=\text{CH}-$ ), 4,39 (Schwerpunkt des nicht aufgelösten *A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>*-Systems), 4,13 (s, 5H), 1,96 (singlettartig,  $\text{CH}_3^3$ ).

MS (70 eV,  $100^\circ$ ):  $M^+ = 293$ , Fragmentierung in Einklang mit der Struktur und deckungsgleich mit dem *E*-Isomeren.

IR: 1689  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

UV: 490 nm ( $\epsilon = 2\,000$ ), 337 (21 400), 272 (5 700).

*E*-3-Methyl-5-(ferrocenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on  
(*E*-4;  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FeNO}$ ); Schmp.:  $217^\circ$

NMR (60 MHz,  $\gamma$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 9,10 (breit, NH), 7,09 (singlettartig,  $=\text{CH}^4-$ ), 6,16 (singlettartig,  $=\text{CH}-$ ), 4,38 (Schwerpunkt des nicht aufgelösten *A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>*-Systems), 4,12 (s, 5H), 2,02 (singlettartig,  $\text{CH}_3^3$ ).

MS (70 eV,  $100^\circ$ ):  $M^+ = 293$ , vgl. *Z*-Isomeres.

IR: 1685  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

UV: 490 nm ( $\epsilon = 2\,000$ ), 341 (18 200), 272 (5 800).

## Literatur

- <sup>1</sup> 10. Mitt.: *H. Falk, O. Hofer* und *A. Leodolter*, Mh. Chem. **106**, 983 (1975).
- <sup>2</sup> *H. Falk, O. Hofer* und *H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 169 (1974).
- <sup>3</sup> *H. Falk, K. Grubmayr* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).
- <sup>4</sup> *H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig* und *O. Hofer*, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- <sup>5</sup> *H. Falk, S. Gergely* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 1004 (1974).
- <sup>6</sup> *M. R. Willcott III, R. E. Lenkinski* und *R. E. Davis*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1742 (1972); für die Überlassung eines PDIGM-Programmdecks danken wir Herrn Prof. Dr. *R. E. Davis* sehr herzlich.
- <sup>7</sup> *W. C. Hamilton*, Acta Cryst. **18**, 502 (1956); *R. E. Davis* und *M. R. Willcott III*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1744 (1972).
- <sup>8</sup> *H. Plieninger, H. Bauer* und *A. R. Katritzky*, Ann. Chem. **654**, 165 (1962).
- <sup>9</sup> *J. E. Bloor* und *N. Brearley*, Canad. J. Chem. **43**, 1761 (1965); QCPE-Programm Nr. 71/2.
- <sup>10</sup> Siehe z. B. *H. Suhr*, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 33. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1965.
- <sup>11</sup> *C. E. Johnson* und *F. A. Bovey*, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958); in jüngerer Zeit sind auch andere Feldformen publiziert worden [*C. W. Haigh* und *R. B. Mallion*, Org. Magn. Res. **4**, 203 (1972)]; da wir aber lediglich an einem Vergleich interessiert waren, haben wir das über die Tabellen in *J. W. Emsley, J. Feeney* und *L. H. Sutcliffe*, High Resolution NMR Spectroscopy, I, 595, Oxford: Pergamon Press, 1965, für uns bequem zu benützende *Johnson-Bovey*-Feldmodell gewählt. Das quantenchemisch begründete H. M.-Modell führt zum qualitativ selben Ergebnis.
- <sup>12</sup> Vgl. *H. Falk* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 115 (1975).
- <sup>13</sup> *C. Glier, F. Dietz, M. Scholz* und *G. Fischer*, Tetrahedron **28**, 5789 (1972).
- <sup>14</sup> *J. H. Atkinson, R. S. Atkinson* und *A. W. Johnson*, J. Chem. Soc. **1964**, 5999.
- <sup>15</sup> *J. Elguero, R. Jacquier* und *B. Shimizu*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 2996.
- <sup>16</sup> *P. Gardini* und *V. Bocchi*, Gazz. Chim. Ital. **102**, 91 (1972); *P. Gardini*, Ateneo Parmense, Sez. 1, Suppl. **39**, 27 (1968); Chem. Abstr. **72**, 132 425p. (1970).
- <sup>17</sup> *D. Meuche* und *S. Huneck*, Chem. Ber. **102**, 2493 (1969); *S. S. Vernekar, S. D. Jolad* und *S. Rajagopal*, Mh. Chem. **93**, 271 (1962).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. *H. Falk*  
Lehrkanzel für Organische Chemie  
Universität Wien  
Währinger Straße 38  
A-1090 Wien  
Österreich