

verwenden, da es mit Natriumhalogeniden im Molverhältnis 1:1 Additionsverbindungen eingeht, in denen das Hydrazid weitgehend desaktiviert ist.

| Halogenid                 | Temp.<br>°C | erhalten       | Ausb. %        |
|---------------------------|-------------|----------------|----------------|
| Brom-mesitylen            | 25          | Mesitylen      | 82             |
| o-, m-, p-Brom-anisol     | 20          | Anisol [2]     | 58; 30 bzw. 38 |
| 1-bzw. 2-Brom-naphthalin  | 0           | Naphthalin [3] | 75 bzw. 52     |
| 1-bzw. 2-Chlor-naphthalin | 0           | Naphthalin [3] | 65 bzw. 75     |
| 1-bzw. 2-Fluor-naphthalin | 25; 0       | Naphthalin [3] | 39 bzw. 60     |
| 9-Brom-anthracen          | 0           | Anthracen      | 90             |
| 2,3-Dibrom-cumaron        | 0           | Cumaron        | 85             |
| 2,3-Dibrom-thionaphthen   | 45          | Thionaphthen   | 74             |
| 4-Brom-isochinolin        | 0           | Isochinolin    | 57             |
| 1-Chlor-ferrocen          | 30          | Ferrocen       | 97             |

Tabelle 1  
Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 222]

[1] Vgl. Angew. Chem. 73, 540 (1961).

[2] Daneben entstehen durch Substitution nach dem Arin-Mechanismus Hydrazino-anisole.

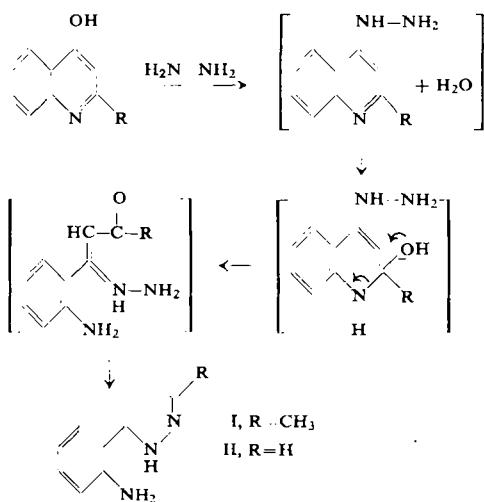
[3] Daneben entstehen durch Substitution nach dem additiven Mechanismus Hydrazino-naphthaline.

## Pyrazolo[1.5-c]chinazolin, ein neuer Heterocyclus

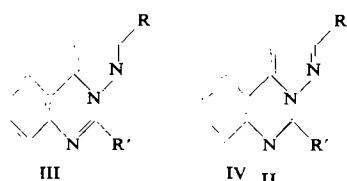
Von Dr. G. deStevens und Dr. H. M. Blatter

Chemical Research Division, CIBA Pharmaceutical Company, Summit, New Jersey, USA

3-Methyl-5-(o-aminophenyl)-pyrazol (I) lässt sich in einer fünfstufigen Synthese aus o-Nitrobenzoylchlorid und Acetessigester darstellen [1]. Wir erhielten diese Verbindung sowie das methylfreie Derivat (II) in einem Schritt und mit guter Ausbeute durch Umsetzung von 2-Methyl-4-hydroxychinolin bzw. 4-Hydroxychinolin [2] mit Hydrazin. Damit sind uns vielseitig verwendbare Zwischenprodukte für die Synthese einer neuen Klasse von Heterocyclen leicht zugänglich geworden.



(I) und (II) kondensieren glatt mit Säurechloriden, Säureanhydriden und Orthoformiaten zu Pyrazolo[1.5-c]chinazolinen (III). Bei der Kondensation mit Aldehyden und Ketonen entstehen 1,2-Dihydropyrazolo[1.5-c]-chinazoline (IV).



Als Lösungsmittel für die Kondensation mit Säurechloriden diente gewöhnlich Dioxan mit einem Äquivalent Natriumhydroxyd. Zur Kondensation mit Aldehyden kocht man die Komponenten in Äthanol. Beispiele für (III) und (IV) zeigt die Tabelle [\*]. Kondensationen von Säuren und Aldehyden mit anderen heterocyclischen Amino-amiden und -imiden, die zu neuen tricyclischen und tetracyclischen Systemen führen, werden untersucht.

|     | R               | R'                              | Ausb.<br>[%] | Fp [°C] | $\lambda_{\max} [\text{m}\mu] (\epsilon)$ |
|-----|-----------------|---------------------------------|--------------|---------|---|
| III | CH <sub>3</sub> | H                               | 68           | 93–94   | 255 (37480)<br>317 (3760)                 |
|     | H               | H                               | 78           | 83–84   | 255 (36090)<br>318 (3680)                 |
|     | H               | CH <sub>3</sub>                 | 70           | 91      | 253 (31580)<br>315 (4670)                 |
| IV  | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 72           | 125–127 | 255 (39760)<br>300 (8180)                 |
|     | H               | H                               | 15           | 150     | 230 (28100)<br>(327 (4355))               |
|     | H               | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 42           | 116     | 224 (19822)<br>(318 (2787))               |
|     | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 40           | 105–106 | 228 (25920)<br>(328 (4480))               |

Eingegangen am 22. Februar 1962 [Z 218]

[\*] Eine große Zahl weiterer Derivate wird in einer ausführlichen Veröffentlichung beschrieben werden.

[1] E. Koenig u. J. Freund, Chem. Ber. 80, 143 (1947).

[2] G. Alberti, Gazz. chim. ital. 87, 772 (1957).

## Experimentelle Methode zur Abschätzung von $\pi$ -Elektronendichten, $\pi$ -Momenten und atomaren Dipolmomenten aromatischer Heterocyclen

Von Dipl.-Chem. W. Seiffert, Doz. Dr. H. Zimmermann und Prof. Dr. G. Scheibe

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Die Protonenresonanzspektren aromatischer Heterocyclen in verd. Lösung unpolarer Lösungsmittel (4 Mol-% in Hexan) können zur Abschätzung der  $\pi$ -Elektronendichten im Molekülgrundzustand herangezogen werden. Zunächst wird nach dem Ringstrommodell von Waugh und Fessender [1] ein Bezugsspektrum berechnet. Es gilt für ein Molekül mit der fiktiven  $\pi$ -Elektronendichte  $q = 1$  pro Ringatom, wie sie beispielsweise bei Benzol vorliegt. Tritt bei Vergleich mit dem experimentell bestimmten Spektrum ein Unterschied in der chemischen Verschiebung eines Protonensignals gegenüber dem entspr. Signal des Bezugsspektrums auf, so ist diese Differenz  $\Delta\delta$  auf eine verschieden große Abschirmung des Wasserstoffkerns im Molekül gegenüber dem Modell mit  $q = 1$  zurückzuführen.  $\Delta\delta$  ist damit ein Maß für die Abweichung der  $\pi$ -Elektronendichte von  $q = 1$  an dem Kohlenstoffatom im Ring, welches das entspr. Wasserstoffatom trägt. Der Proportionalitätsfaktor zwischen  $\Delta\delta$  und der  $\pi$ -Elektronendichte kann bestimmt werden aus der chemischen Verschiebung der Signale des Cyclopentadienyl-Anions, Troponium-Kations und Benzols. Die  $\pi$ -Elektronendichte pro Kohlenstoffatom beträgt für Benzol  $q = 1$ , für das Cyclopentadienyl-Anion  $q \approx 6/5$  und für das Troponium-Kation  $q \approx 6/7$ . Damit kann man eine Eichkurve angeben, die den quantitativen Zusammenhang zwischen  $1-q$  und  $\Delta\delta$  darstellt [2].

Mit dieser Eichung konnte für Pyrimidin aus den gemessenen  $\Delta\delta$ -Werten auf  $1-q$  und damit auf die  $\pi$ -Elektronendichte-Verteilung im Grundzustand geschlossen werden. Tabelle 1 zeigt die experimentell bestimmten Dichten und die quanten-

mechanisch berechneten Werte. Die  $\pi$ -Elektronendichte der Stickstoffatome wurde bestimmt aus der Bedingung  $\sum_i (1 - q_i) = 0$  ( $i$  Zahl der Atome).

| Ringatom | $q_i$ (ber.)     |                  |                  | $q_i$ (exp.) |
|----------|------------------|------------------|------------------|--------------|
|          | $\delta_N = 0,6$ | $\delta_N = 0,5$ | $\delta_N = 0,4$ |              |
| 1 N      | 1,244            | 1,200            | 1,160            | 1,204        |
| 2 C      | 0,811            | 0,842            | 0,875            | 0,831        |
| 3 N      | 1,244            | 1,200            | 1,160            | 1,204        |
| 4 C      | 0,844            | 0,873            | 0,898            | 0,875        |
| 5 C      | 1,011            | 1,011            | 1,007            | 1,011        |
| 6 C      | 0,844            | 0,873            | 0,898            | 0,875        |

Tabelle 1. Berechnete und gemessene  $q$ -Werte für Pyrimidin

Die  $\pi$ -Elektronendichten in Spalte 2 wurden von Löwdin mit dem Elektronegativitätsfaktor  $\delta_N = 0,6$  [3], die Werte in Spalte 4 von Hameka und Liquori mit  $\delta_N = 0,4$  berechnet [4].  $q$  unterscheidet sich umso weniger von eins, je kleiner  $\delta_N$  gewählt wird. Unsere experimentellen Werte sprechen für  $\delta_N \approx 0,5$ .

Das  $\pi$ -Moment, das sich aus den experimentell ermittelten Werten von  $q_i$  ergibt, beträgt 1,0 D. Das resultierende  $\sigma$ -Moment des Pyrimidins errechnet sich aus den CH-Bindungsmomenten zu 0,6 D, wenn angenommen wird, daß die CC- und CN-Bindungsmomente null sind. Dieser Wert wurde für das CN-Bindungsmoment gefordert [4]. Die Literaturwerte für das CN-Moment sind im allgem. zu groß, da sie Anteile des atomaren Dipolmoments des N-Atoms enthalten können. Aus dem Dipolmoment des Pyrimidins von 2,42 D [3] läßt sich das atomare Dipolmoment der Stickstoffatome zu ca. 0,8 D abschätzen. Existiert ein von null verschiedenes C-N-Bindungsmoment, so stellt der Betrag von 0,8 D die obere Grenze des atomaren Moments des freien Elektronenpaares am Stickstoff dar.

Eingegangen am 26. Februar 1962 [Z 232]

- [1] J. Amer. chem. Soc. 79, 846 (1957).
- [2] Dieses Verfahren wurde unabhängig von uns von H. Spiesecke und W. G. Schneider (Tetrahedron Letters 14, 468 (1961)) auf Azulen angewandt.
- [3] J. chem. Physics 19, 1323 (1951).
- [4] Molec. Physics 1, 9 (1958).

## Protonenresonanz- und IR-Spektren substituierter Chinoline

Von Dipl.-Chem. W. Seiffert

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Die chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonenresonanz ist durch die magnetische Abschirmung des Wasserstoffkerns und damit durch die Elektronenanordnung in seiner Umgebung bestimmt. Bei Valenz- und Deformationsschwingungen besteht zwischen der Elektronengruppierung in den Bindungen der beteiligten Atome und der Energie eine Abhängigkeit. Man könnte daher einen Zusammenhang zwischen CH-Schwingungsenergien und chemischen Verschiebungen entsprechender Protonen vermuten. Dieser sollte am ehesten für die *out of plane*-Deformationsschwingungen von CH-Gruppen aromatischer Verbindungen zu finden sein, die zwischen zwei substituierten C-Atomen oder einem substituierten C-Atom und einer Anellierungsstelle im Molekül liegen. Dann ist im IR nur eine Schwingungsbande zu erwarten, deren Frequenz einem experimentell bestimmten  $\delta$ -Wert des Protons eindeutig zugeordnet werden kann.

Es wurden die IR-Spektren von 35 substituierten Chinolinen, Chinolinjodäthylaten und Chinoliniumperchloraten untersucht und die CH-Banden der *out of plane*-Schwingungen mit der üblichen Methode zugeordnet [1]. Bei 15 Chinolinbasen wurden in flüssigem Zustand oder in unterkühlter Schmelze Protonenresonanzspektren gemessen und gedeutet ( $H_0 =$

25 MHz). Dabei zeigt sich, daß zwischen der chemischen Verschiebung einzelstehender Ringwasserstoffatome und der Deformationsenergie ihrer *out of plane*-Schwingungen ein linearer Zusammenhang besteht (Abb. 1).

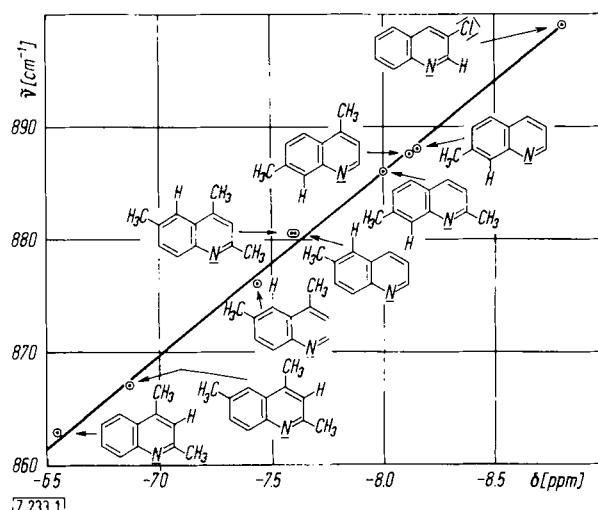


Abb. 1. Chemische Verschiebung (Tetramethylsilan als interner Standard) und CH-Deformationsfrequenz substituierter Chinoline

In reiner flüssiger Phase ist die chemische Verschiebung  $\delta$  durch die magnetische Abschirmung verursacht, welche die Elektronen des eigenen Moleküls und die der Nachbarmoleküle hervorrufen. Aus Abb. 1 geht hervor, daß sich bei *out of plane*-CH-Schwingungen schwach abgeschirmte Protonen in einer etwas steileren Potentialmulde bewegen als stark abgeschirmte. Die Potentialkurven können aus den CH-Schwingungsfrequenzen bestimmt werden.

In verdünnten Lösungen inerter Lösungsmittel (z. B. Hexan) werden die Protonen vorwiegend durch die Elektronen des eigenen Moleküls abgeschirmt. Die Spektren solcher Lösungen können deshalb zur Abschätzung der  $\pi$ -Elektronendichten im Ring herangezogen werden. Dieses Verfahren ist von Spiesecke und Schneider unabhängig von uns auf Azulen angewandt worden [2]. Für den Heteroring der Chinoline ergibt sich, übereinstimmend mit dem chemischen Verhalten, Elektronenmangel in 2- und 4-Stellung, Elektronenüberschuß in 3-Stellung. Vergleicht man mit den IR-Frequenzen, so kommt dem Wasserstoffatom in 3-Stellung eine geringere Deformationsenergie als dem Proton in 2-Stellung zu.

Eingegangen am 26. Februar 1962 [Z 233]

- [1] Vgl. L. J. Bellamy: The IR Spectra of Complex Molecules, Methuen, London 1958; H. H. Perkampus u. E. Baumgarten, Z. Elektrochem. 64, 951 (1960).
- [2] H. Spiesecke u. W. G. Schneider, Tetrahedron Letters 14, 468 (1961).

## Darstellung von 1,3-Divinylparabansäure-4-imid und 1,3-Divinylparabansäure

Von Priv.-Doz. Dr. Rolf C. Schulz [\*] und Dr. H. Hartmann

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Die Umsetzung von Vinylisocyanat [1] mit flüssigem Cyanwasserstoff in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol oder Petroläther) bei 0°C in Gegenwart von wenig Pyridin führt nicht zu dem erwarteten 1:1-Additionsprodukt [2] N-Vinylcyanamid, sondern zum 1,3-Divinylparabansäure-4-imid (I, Ausb. 79 %, Kp 87–89 °C/0,3–0,4 Torr, Fp 36 °C (nach Sublimation); Molekulargewicht nach Rast: 160,  $\lambda_{\text{max}} = 247 \mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 3,89$ ), 222  $\mu\text{m}$  ( $\log \epsilon = 4,38$ )) [3].

Die Elementaranalyse trifft auf die Formel I zu, nicht aber auf N-Vinylcyanamid. Das Fehlen der C–N-Valenzschwingung bei 4,5  $\mu$  schließt eine acyclische Struktur aus. Be-