

mechanisch berechneten Werte. Die π -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 π -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 δ_N gewählt wird. Unsere experimentellen Werte sprechen für $\delta_N \approx 0,5$.

Das π -Moment, das sich aus den experimentell ermittelten Werten von q_i ergibt, beträgt 1,0 D. Das resultierende σ -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 δ 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 δ -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).

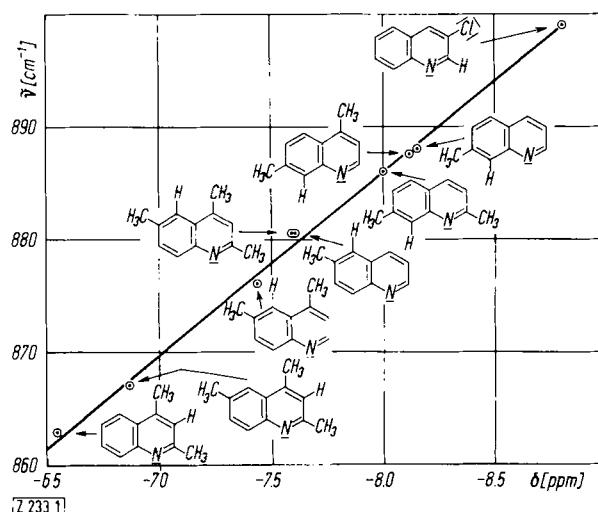


Abb. 1. Chemische Verschiebung (Tetramethylsilan als interner Standard) und CH-Deformationsfrequenz substituierter Chinoline

In reiner flüssiger Phase ist die chemische Verschiebung δ 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 π -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

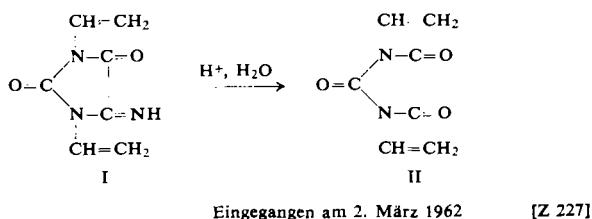
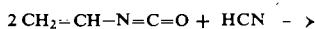
Von Priv.-Doz. Dr. Rolf C. Schulz [*] und Dr. H. Hartmann

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 μm ($\log \epsilon = 4,38$)) [3].

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

weisend für I ist außerdem die Hydrolyse mit verd. wässrigen Säuren, wobei nahezu quantitativ Divinylparabansäure (II) entsteht (Fp 116–117 °C nach Sublimation; $\lambda_{\max} = 308 - 310 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2,75$), 247 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,80$), 214–215 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,39$)).



[*] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

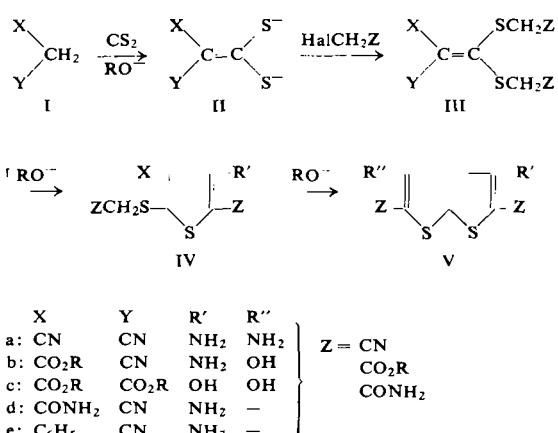
- [1] R. Hart, Bull. Soc. chim. belges 65, 291 (1956).
 [2] S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, 205ff. (1949); W. Dieckmann u. H. Kämmerer, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2977 (1905); 40, 3737 (1907).
 [3] Weitere UV-Spektren von N-Vinylverbindungen siehe R. C. Schulz u. H. Hartmann, Mh. Chemie 92, 303 (1961).

Neue Thiophene und Thieno[2.3-b]thiophene

Von Doz. Dr. R. Gompper und cand. chem. E. Kutter

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T.H. Stuttgart

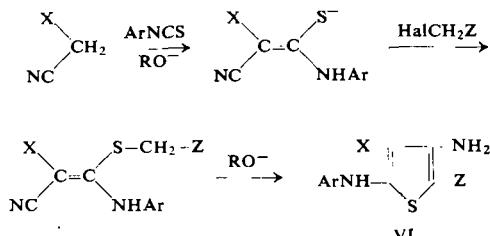
Die aus methylen-aktiven Verbindungen (I) und Schwefelkohlenstoff über die Salze (II) von Dithiocarbonsäuren mit Halogenessigsäurederivaten zugänglichen Ketenmercaptale (III) lassen sich [1,2] leicht in Amino- und Hydroxy-thiophene (IV) umwandeln. Es ist uns nun gelungen, aus IV oder auch direkt aus I ohne Isolierung von II, III und IV die Thieno[2.3-b]thiophene V in guten Ausbeuten herzustellen.



Mit der Synthese des Dihydroxy-thieno[2.3-b]thiophens Vc ist zugleich der Nachweis erbracht, daß die aus Malonester durch einseitige Cyclisierung gewonnene Verbindung das Hydroxy-thiophen IVc darstellt und nicht das 2-(Dicarbäthoxy-methylen)-4-carbäthoxy-5-keto-1,3-dithia-cyclohexan [3]. Die Amino-thiophene IV und die Amino-thieno[2.3-b]thiophene V verhalten sich wie aromatische Amine; sie lassen sich z. B. diazotieren, selbstverständlich auch acylieren und mit Aldehyden kondensieren. Obwohl Va formal mit dem 1,8-Diamino-naphthalin vergleichbar ist, bestehen wegen der abweichenden Bindungswinkel doch Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit. Beim Erhitzen mit Orthoameisensäure-ester entsteht z. B. aus Va das N,N'-Bis-äthoxymethylen-Derivat.

Mit Schwefelsäure läßt sich Vc in das 3,4-Dihydroxy-thieno[2.3-b]thiophen (Vc; Z = H) überführen, das, nach dem IR-Spektrum zu schließen, überwiegend in der Diketoform vorliegt und ähnliche Reaktionen wie das 3-Hydroxy-thiophen zeigt.

Setzt man in die Reaktionsfolge I → IV statt Schwefelkohlenstoff Senföle ein, so erhält man die 2,4-Diamino-thiophene VI in guten Ausbeuten:



Eingegangen am 5. März 1962 [Z 226]

[1] Angew. Chem. 73, 537 (1961).

[2] W. Töpfl, Dissertation T. H. Stuttgart 1961.

[3] Brit. Pat. 597446 (1948); C. A. 42, 4604 (1948).

Säurekatalysierte Fragmentierung von Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylester

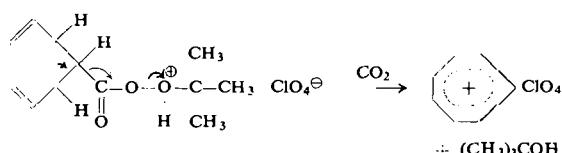
Ein neuartiger Peresterzerfall

Von Dr. C. Rüchardt und cand. chem. H. Schwarzer

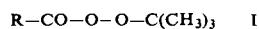
Institut für Organische Chemie der Universität München

Versetzt man eine Lösung von Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylester bei -30°C mit 2 Mol-Äquivalent 70-proz. Perchlorsäure, so entwickelt sich 67 % CO_2 . Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30°C hinterbleiben beim Aufnehmen in Essigester 60 % kristallines Tropylium-perchlorat, das durch den Explosionspunkt bei 280°C , durch die charakteristische Fällungsreaktion mit Natrium-tetraphenylborat und das IR-Spektrum [1] charakterisiert wurde. In der Mutterlauge lassen sich gaschromatographisch 33 % tert.-Butanol nachweisen.

Die Ergebnisse werden am besten durch eine elektrophile Fragmentierung [2] des Peresters gedeutet. Ähnliche Fragmentierungen unter Bildung von Tropyliumsalzen hat K. Conrow [1] beschrieben.



Während Zerfallsreaktionen von Perestern I unter radikalischer [3] oder ionischer [4] Spaltung der Peroxydbindung, sowie unter gleichzeitiger radikalischer Spaltung der Peroxyd- und der R-CO-Bindung [5] bekannt sind, handelt es sich hier um das erste Beispiel einer ionischen Perester-Fragmentierung. Ob die Reaktion auch bei anderen Perestern möglich ist, wird bearbeitet, ebenso die Umsetzung von Perestern, deren Rest R als Carbonium- oder Carbanion aromatischen Charakter besitzt.



Die Darstellung des Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylesters (Fp 5 bis 8 °C, Zers.; CO-Bande bei 1765 cm^{-1} [6]) geschah aus dem Säurechlorid und tert.-Butylhydroperoxyd mit stöchiometrischen Mengen Pyridin in Petroläther bei -50°C , die Reinigung durch Chromatographie an neutralem