

Die Diskrepanzen zwischen den Ausbeuten an (*3a*) und Brombenzol zeigen, daß sich *o*-Nitrophenyllithium schon oberhalb  $-80^{\circ}\text{C}$  merklich zersetzt. Dabei findet sich kein Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol.

Eingegangen am 5. Oktober 1966 [Z 341]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

[2] Vgl. z.B. R. D. Topsom u. J. Vaughan, J. chem. Soc. (London) 1957, 2842.

[3] P. Buck, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1966.

[4] Th. Severin u. M. Adam, Chem. Ber. 97, 186 (1964).

## Aminolyse von C—C-Bindungen

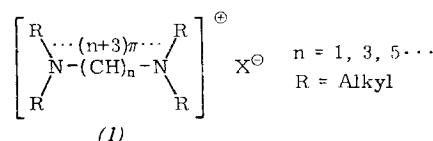
Von Dipl.-Chem. H. E. Nikolajewski und Dr. S. Dähne

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

und von Prof. Dr. B. Hirsch und Dr. E.-A. Jauer

Institut für Farbenchemie  
der Technischen Universität Dresden

Annähernd im idealen Polymethinzustand<sup>[1]</sup> vorliegende Polymethincyanin-Farbstoffe (*1*) besitzen infolge ihrer stark alternierenden  $\pi$ -ElektronendichteVerteilung entlang der



Kette polare C—C-Bindungen. Wir haben gefunden, daß sich diese aminolytisch spalten lassen. Es entstehen Polymethincyanine mit kürzeren Ketten.

Die Geschwindigkeit der Aminolyse nimmt mit steigender Kettenlänge stark zu. Undecamethincyanine (*1*), n = 11, und Nonamethincyanine (*1*), n = 9, werden durch stark basische sekundäre Amine bereits bei Raumtemperatur, Heptamethincyanine (*1*), n = 7, dagegen erst bei mehrständigem Kochen der alkoholischen Lösung merklich gespalten. Das Pentamethincyanin (*1*), n = 5, läßt sich unter diesen Bedingungen nicht zum Trimethincyanin (*1*), n = 3, abbauen.

Kocht man beispielsweise das Dimethyl-(9-dimethylamino-2,4,6,8-nonatetraenyliden)ammonium-perchlorat (*1*), n = 9, R = CH<sub>3</sub>, X = ClO<sub>4</sub><sup>[2]</sup>, 30 min mit einem Überschuß von 8-proz. alkoholischer Dimethylamin-Lösung unter Rückfluß, so wechselt die Farbe der Lösung von tiefblau nach orange-violett, und beim Abkühlen fällt nahezu reines Dimethyl-(7-dimethylamino - 2,4,6 - heptatrienyliden)ammonium - perchlorat (*1*), n = 7, R = CH<sub>3</sub>, X = ClO<sub>4</sub>, in grünen Nadeln aus (Ausbeute 65 %).

Die Reaktion läßt sich als nucleophile Substitution an einer positiven Methingruppe unter Abspaltung von Enamin deuten. Bei Verwendung von stabilen Enaminen<sup>[3]</sup> oder von 1,1-Bisdimethylamino-äthylen<sup>[4]</sup> können in Umkehrung der Aminolyse langkettige Polymethine aufgebaut werden.

Eingegangen am 30. September 1966 [Z 342]

[1] S. Dähne u. D. Leupold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 618 (1966).

[2] H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch u. E.-A. Jauer, Chimia 20, 176 (1966).

[3] H. E. Nikolajewski, S. Dähne u. B. Hirsch, unveröffentlicht.

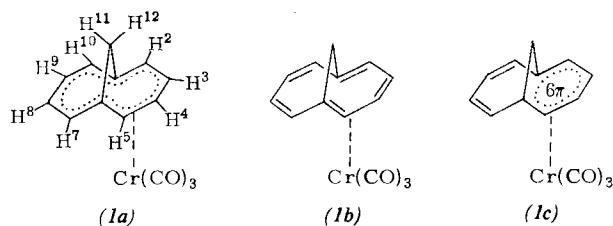
[4] Ch. Jutz u. E. Müller, Angew. Chem. 78, 747 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 724 (1966).

## Zur Struktur des Tricarbonyl-1,6-methano-cyclodecapentaen-chroms

Von Dr. H. Günther und Dr. W. Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Bestimmung vicinaler Kopplungskonstanten zwischen Protonen an benachbarten C—C-Bindungen gestattet es in einzelnen Fällen, cyclisch konjugierte olefinische (lokalisierte) von aromatischen (delokalisierten)  $\pi$ -Elektronensystemen zu unterscheiden<sup>[1,2]</sup>. Beim kürzlich synthetisierten Tricarbonyl-1,6-methanocyclodecapentaen-chrom (*1*)<sup>[3]</sup> interessierte uns die Frage, ob der Ligand weiterhin ein delokalisiertes 10- $\pi$ -Elektronensystem (*1a*) besitzt oder ob eine Struktur mit fixierten Doppelbindungen (*1b*) oder eine Kombination von delokalisiertem 6- $\pi$ -Elektronensystem und isoliertem Dien (*1c*) vorliegt.



Chemische Verschiebungen [ppm] [a]

$\tau_2 = \tau_5$	$\tau_3 = \tau_4$	$\tau_7 = \tau_{10}$
3,799	5,671	3,232
$\tau_8 = \tau_9$	$\tau_{11}$	$\tau_{12}$
3,584	11,769	11,138

Kopplungskonstanten [Hz]

$J_{2,3} = J_{4,5}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4} = J_{3,5}$	$J_{2,5}$	
7,05	7,31	0,37	1,18	
$J_{7,8} = J_{9,10}$	$J_{8,9}$	$J_{7,9} = J_{8,10}$	$J_{7,10}$	
8,16	9,22	0,24	1,56	
$J_{2,11} = J_{5,11}$	$J_{2,12} = J_{5,12}$	$J_{7,11} = J_{10,11}$	$J_{7,12} = J_{10,12}$	$J_{11,12}$
0,91	< 0,4	< 0,3	1,08	8,90

[a] Bezogen auf Tetramethylsilan (= 10,0 ppm) als inneren Standard; Spektren wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 60 MHz mit einem Varian-A-60-A-Spektrometer aufgenommen.

Die Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von (*1*) (vgl. Tabelle) bestätigt die unsymmetrische Anordnung der Metallcarbonylgruppe<sup>[3]</sup>. Das Spektrum läßt sich als Überlagerung eines AA'XX'- und eines AA'BB'-Systems behandeln. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen stützt sich auf die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Methylen- und  $\alpha$ -ständigen Ringprotonen (wobei  $J_{\text{anti}} > J_{\text{syn}}$  gilt<sup>[1,4]</sup>) sowie auf Doppelresonanz-Experimente<sup>[5]</sup>. Der Befund  $\tau_{11} > \tau_{12}$  ist nur mit der anti-Stellung von Tricarbonylchrom- und Methylengruppe vereinbar.

Die vicinalen Kopplungskonstanten der mit dem Metall koordinierten Molekülhälften zeigen keine nennenswerte Alternation, wie man sie etwa beim Tricarbonyl-cycloheptaen-molybdän beobachtet<sup>[6]</sup>. Die mit der Komplexbildung verbundene Abnahme um ca. 2 Hz gegenüber den analogen Größen im freien 1,6-Methanocyclodecapentaen (*2*)<sup>[1]</sup> entspricht den bei anderen Metallkomplexen gemachten Erfahrungen<sup>[7]</sup>. Die vicinalen Kopplungskonstanten der nicht koordinierten Molekülhälften, die ebenfalls nur wenig alternieren, sind den Werten für (*2*)<sup>[1]</sup> ähnlich. Für (*1b*) und (*1c*) sollte dagegen  $J_{7,8} > J_{8,9}$  sein, wie Untersuchungen an cycli-