

Die Diskrepanzen zwischen den Ausbeuten an (3a) und Brombenzol zeigen, daß sich *o*-Nitrophenyllithium schon oberhalb -80°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

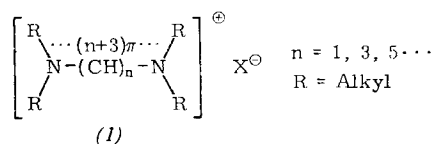
Von Dipl.-Chem. H. E. Nikolajewski und Dr. S. Dähne

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^[1] vorliegende Polymethincyanin-Farbstoffe (1) besitzen infolge ihrer stark alternierenden π -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 mehrstündigem 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), $n = 9$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$ ^[2], 30 min mit einem Überschuß von 8-proz. alkoholischer Dimethylamin-Lösung unter Rückfluß, so wechselt die Farbe der Lösung von tiefblau nach orangeviolett, und beim Abkühlen fällt nahezu reines Dimethyl-(7-dimethylamino-2,4,6-heptatrienyliden)ammonium-perchlorat (1), $n = 7$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$, 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^[3] oder von 1,1-Bisdimethylamino-äthylen^[4] 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.

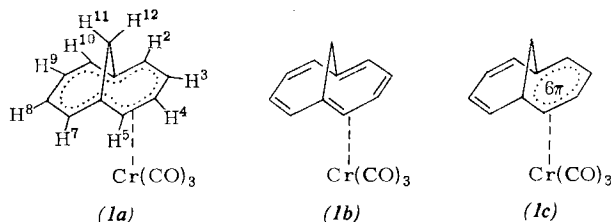
[4] Ch. Jutz u. E. Müller, Angew. Chem. 78, 747 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 724 (1966).

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) π -Elektronensystemen zu unterscheiden^[1,2]. Beim kürzlich synthetisierten Tricarbonyl-1,6-methanocyclodecapentaen-chrom (1)^[3] interessierte uns die Frage, ob der Ligand weiterhin ein delokalisiertes 10- π -Elektronensystem (1a) besitzt oder ob eine Struktur mit fixierten Doppelbindungen (1b) oder eine Kombination von delokalisiertem 6- π -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
$\tau_8 = \tau_9$	τ_{11}	τ_{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_6D_6 bei 60 MHz mit einem Varian-A-60-A-Spektrometer aufgenommen.

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von (1) (vgl. Tabelle) bestätigt die unsymmetrische Anordnung der Metallcarbonylgruppe^[3]. 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 α -ständigen Ringprotonen (wobei $J_{\text{anti}} > J_{\text{syn}}$ gilt^[1,4]) sowie auf Doppelresonanz-Experimente^[5]. 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 Molekülhälfte zeigen keine nennenswerte Alternation, wie man sie etwa beim Tricarbonyl-cycloheptatrien-molybdän beobachtet^[6]. Die mit der Komplexbildung verbundene Abnahme um ca. 2 Hz gegenüber den analogen Größen im freien 1,6-Methanocyclodecapentaen (2)^[1] entspricht den bei anderen Metallkomplexen gemachten Erfahrungen^[7]. Die vicinalen Kopplungskonstanten der nicht koordinierten Molekülhälfte, die ebenfalls nur wenig alternieren, sind den Werten für (2)^[1] ähnlich. Für (1b) und (1c) sollte dagegen $J_{7,8} > J_{8,9}$ sein, wie Untersuchungen an cycli-