

rischen Akademie der Wissenschaften (Leibniz-Rechenzentrum München) unterstützt.

[2] R. Gompper u. H.-U. Wagner, Tetrahedron Letters 1968, 165.

[3] Nach eigenen weiterführenden SCF-Cl-Berechnungen ist am niedrigsten angeregten Singulett-Zustand diese Elektronenkonfiguration zu über 96% beteiligt.

[4] R. Gompper, H.-U. Wagner u. E. Kutter, Chem. Ber. 101, 4123 (1968).

[5] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).

[6] E. Grigat, R. Pütter u. E. Mühlbauer, Chem. Ber. 98, 3777 (1965); D. Martin u. S. Rackow, ibid. 98, 3662 (1965).

[7] Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 548 (1939); 47, 52 (1941); Z. physik. Chem. 47, 245 (1940).

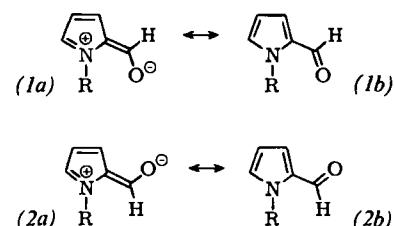
[8] Nach SCF-Cl-Berechnungen hat der niedrigste angeregte Singulettzustand ein erheblich kleineres Dipolmoment als der Grundzustand.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Konformationsstudien in der Pyrrolchemie

Von R. A. Jones^[*]

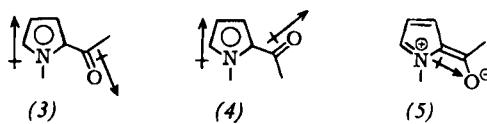
Durch die starke Beteiligung der zwitterionischen Grenzformen (1a) und (2a) an der Struktur des 2-Formylpyrrols ist die Rotation um die C—C-Bindung zwischen der Formylgruppe und dem Pyrrolring behindert, so daß zwei Konformere existieren können.



Eine Untersuchung^[1] des Dipolmoments von 2-Formylpyrrol [(1) oder (2), R = H] weist darauf hin, daß das Konformere (1) stabiler ist. Weitere Hinweise ergeben sich aus IR-^[2] und NMR-Untersuchungen^[3]. Die NMR-Spektren zeigen, daß das Formylproton mit dem Proton an C-5 koppelt^[4]. Die „Zick-Zack“-Regel^[5,6] fordert das Vorwiegen der Struktur (1). Eine Kopplung mit dem Proton an C-4 wird nicht beobachtet.

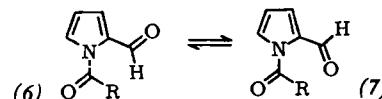
Der spektroskopische Vergleich der 1-Alkyl-2-formylpyrrole^[7] [(1) oder (2), R = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, tert.-C₄H₉] zeigt, daß die vorwiegende Konformation dieser Verbindungen nahezu gleich bleibt, obwohl die Größe der Alkylgruppe zunimmt. Die IR- und UV-Spektren sind nur mit einer geringen Verdrehung der Carbonylgruppe aus der Ebene des Pyrrolrings zu vereinbaren. Die Auswirkung dieser Änderung auf die Kopplungskonstante zwischen dem Formylproton und dem Proton an C-5 ist nicht bekannt^[6], man würde eine Verkleinerung der Kopplungskonstante erwarten. Da es keine Kopplung zwischen dem Formylproton und dem Proton an C-4 gibt, muß man schließen, daß auch 1-Butyl-2-formylpyrrol in der Form (1) vorliegt.

Man kann diese Ergebnisse durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung [(3) und (4)] erklären. Demnach ist das System (3)



energiärmer als das System (4). Untersuchungen des Dipolmoments zeigen, daß auch das „Resonanz-Moment“ (5) wichtig ist; genaue Zahlenwerte liegen noch nicht vor^[8]. Die Formylgruppe von 1-Formylpyrrol ist bei 40 °C frei drehbar^[9].

Spektroskopische Untersuchungen von 1-Äthoxycarbonyl-2-formylpyrrol und 1-Acetyl-2-formylpyrrol zeigen, daß zwischen (6) und (7) ein Gleichgewicht besteht. Das Konformere (6) überwiegt zu 70%. Diese Ergebnisse sind mit der Annahme einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Einklang.



[Organisch-chemisches Colloquium der Universität Marburg, am 4. September 1969] [VB 213]

[*] Dr. R. A. Jones

School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich (England)

- [1] A. Marinangelli, Ann. Chimica 44, 219 (1954).
- [2] R. A. Jones u. A. G. Moritz, Spectrochim. Acta 21, 295 (1965).
- [3] G. J. Karabatos u. F. M. Vane, J. Amer. chem. Soc. 85, 3886 (1963).
- [4] S. Gronowitz, A.-B. Hörfeldt, B. Gestblom u. R. A. Hoffman, Ark. Kemi 18, 133 (1961).
- [5] C. N. Banwell u. N. Sheppard, Discuss. Faraday Soc. 34, 115 (1962).
- [6] S. Sternhall, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 23, 236 (1969).
- [7] R. A. Jones u. P. H. Wright, Tetrahedron Letters 1968, 5495.
- [8] C. F. Candy, M. Sc. Thesis, University of East Anglia 1969.
- [9] T. Matsuo u. H. Shosenji, J. chem. Soc. (London) D 1969, 501.

RUNDSCHAU

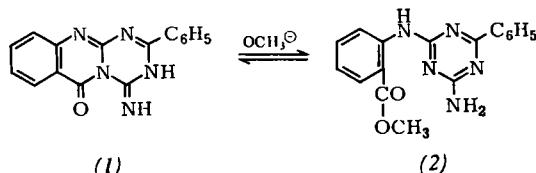
Das ESR-Spektrum des Acetonyl-Radikals CH₃-CO-[•]CH₂ untersuchten G. Golde, K. Möbius und W. Kaminski. Das Radikal wurde durch Photolyse einer wäßrigen Acetonlösung unter Zusatz von H₂O₂ erzeugt. Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums zeigt, daß die Rotation der [•]CH₂-Gruppe um die C—C-Bindung behindert ist: eine Analyse der Linienform bei mehreren Temperaturen ergab die Arrhenius-Parameter E_A = 9.4 ± 0.5 kcal/mol und ¹⁰log k = 12.9 ± 0.3 für diese Rotationsbewegung. Dieses Ergebnis

läßt sich durch eine gewisse Delokalisierung der Spindichte des Radikalelektrons in den Rest des Moleküls deuten. / Z. Naturforsch. 24a, 1214 (1969) / -Hz. [Rd 106]

Übergangsmetallkomplexe durch gleichzeitige Kondensation verdampfter Atome der Elemente Cr, Fe, Co und Ni mit überschüssigem Liganden bei -196 °C stellte P. L. Timms in Gramm-Mengen mit guten Ausbeuten dar. So reagieren Cr, Fe, Co und Ni mit PF₃ zu Cr(PF₃)₆, Fe(PF₃)₅ neben (PF₃)₃

Fe(PF₂)₂Fe(PF₃)₃, Co₂(PF₃)₈ und Ni(PF₃)₄. Kokondensation von Cr und Benzol führt mit 60% Ausbeute zu Dibenzolchrom, von Fe und Ni mit Cyclopentadien zu Ferrocen bzw. π -Cyclopentadienyl- π -cyclopentenyl-nickel. Fe und Benzol ergeben ein bei -50°C explodierendes, hochreaktives Produkt, das in Gegenwart von H₂ zu Cyclohexan, von Cyclopentadien zu Ferrocen abreagiert. / Chem. Commun. 1969, 1033 / -HB [Rd 103]

Das Triazino[2,1-*b*]chinazolin-System synthetisierten erstmals J. T. Shaw und J. Ballantine. Die säurekatalysierte Cyclisierung von K-Dicyanbenzamidin mit Anthranilsäuremethylester (Erhitzen in trockenem Methanol in Gegenwart von Pyridin und Benzolsulfinsäure unter Rückfluß) liefert

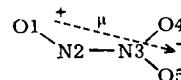


Verbindung (1), ein Derivat des neuen Ringsystems, Fp = 342–343 °C (DMF). NaOCH₃ spaltet (1) zum Ester (2), der durch Erhitzen über seinen Festpunkt wieder in (1) übergeht. Von (1) sind mehrere Tautomere möglich. NH- und Phenylgruppe könnten vertauscht sein. / Chem. Commun. 1969, 1040 — Ma. [Rd 111]

Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Blacetyl im Dampfzustand bei kleinen Drucken untersuchten C. S. Parmenter und H. M. Poland, um Aufschluß über die Kinetik des Singulett-Triplett-Übergangs zu erhalten. Die Quantenausbeuten der beiden Emissionen waren bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 4358 Å zwischen 0.1 und 40 Torr unabhängig vom Druck; daraus folgt, daß unter diesen Bedingungen Stöße nicht zum Übergang ins Triplett-System beitragen. Die Phosphoreszenz-Quantenausbeute fiel unterhalb 0.1 Torr ab; es wurde nachgewiesen, daß dies weitgehend oder ausschließlich auf strahlungloser Desaktivierung von Triplettmolekülen durch Wandstöße beruht. Die nicht durch Fluoreszenz desaktivierten angeregten Singulett-Moleküle gehen mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-8} s^{-1} sämtlich in den Triplett-Zustand über; direkte strahlungslose Desaktivierung des angeregten Singuletts zum Grundzustand ist zu vernachlässigen. / J. chem. Physics 51, 1551 (1969) / —Hz. [Rd 105]

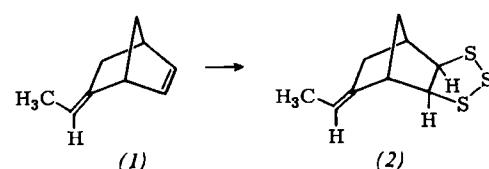
Die Molekülgeometrie von Distickstofftrioxid ermittelten A. H. Brittain, A. P. Cox und R. L. Kuczkowski aus dem Mikrowellenspektrum. Die Hauptschwierigkeit der Messungen lag darin, daß N_2O_3 bei den in der Mikrowellenspektro-

skopie verwendeten Drucken von 10^{-2} bis 10^{-1} Torr noch bei -78°C zu etwa 99.5% in NO und NO_2 dissoziiert ist. Aus den Spektren von zum Teil ^{15}N - und ^{18}O -haltigem N_2O_3 wurden folgende Daten erhalten: $\text{N}2-\text{N}3 = 1.864 \text{ \AA}$;



$N_2-O_1 = 1.142 \text{ \AA}$; $N_3-O_4 = 1.202 \text{ \AA}$; $N_3-O_5 = 1.217 \text{ \AA}$; $O_1-N_2-N_3 = 105.1^\circ$; $O_4-N_3-N_2 = 112.7^\circ$; $O_5-N_3-N_2 = 117.5^\circ$. Das Molekül ist eben, die Frequenz der Torsionsschwingung um N_2-N_3 beträgt $124 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$. Das Dipolmoment beträgt 2.12 D und ist um 9.1° gegen die Richtung N_2-N_3 geneigt; das negative Ende des Dipols liegt bei der Nitrogruppe. / Trans. Faraday Soc. 65, 1963 (1969) / -Hz.

Eine selektive, stereospezifische Einführung von Schwefel in Olefine wie Norbornen beschreiben T. C. Shields und A. N. Kurtz. Wird Schwefel durch NH₃ oder Anilin in Gegenwart eines Amids wie DMF als Promotor aktiviert und anschließend mit Norbornen 5-Äthylidennorbornen (1) oder ähn-



lichen Verbindungen auf 110 °C erhitzt, so erhält man *exo*-3,4,5-Trithiatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan bzw. das 8-Äthyliden-derivat (2) in 86- bzw. 71-proz. Ausbeute. Als Solvens können bis zu 99-proz. DMSO oder überschüssiges Amid dienen. Die Addition verläuft ausschließlich an der Doppelbindung des Ringes. / J. Amer. chem. Soc. 91, 5415 (1969) — Ma [Rd 112]

Über neue Lumineszenzexperimente an Azulen berichtet P. M. Rentzeis. Azulen und seine Derivate nehmen unter allen organischen Verbindungen insofern eine Sonderstellung ein, als sie unter normalen Bedingungen nur aus dem zweiten angeregten Singulettzustand fluoreszieren. Durch Verwendung extrem kurzer Laserimpulse (einige 10^{-12} s) zur Anregung wurde nun auch Emission aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 (Maximum bei ca. 750 nm) und dem niedrigsten Tripletzustand T_1 (Maximum bei ca. 1100 nm) gefunden. Die Fluoreszenz aus S_1 hat eine Abklingdauer unter 10^{-10} s und eine Quantenausbeute von etwa 10^{-7} . Die Phosphoreszenz aus T_1 war nur bei 77°K mit einer Abklingdauer von 10^{-6} s zu beobachten. / Chem. Physics Letters 3, 717 (1969) / -Hz. [Rd 117]

LITERATUR

Photoluminescence of Solutions. Von C. A. Parker. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1968. 1. Aufl., XVI, 544 S., 188 Abb., 53 Tab., geb. Dfl. 85.—.

Anders als bei der Absorptionsspektralphotometrie sind Emissionsmethoden auf dem Gebiet der Molekülspektroskopie längst noch nicht zum Allgemeingut des Analytikers geworden. Diese Tatsache ist offenbar durch den vergleichsweise größeren experimentellen Aufwand (besonders im Hinblick auf quantitative Aussagen) bedingt. Während durch die Verwendung von Lasern die Messung von Raman-Spektren einem breiteren Interessentenkreis zugänglich werden wird, sind die Anwendungsmöglichkeiten der Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie in der Analytik

und zur Molekülstrukturbestimmung noch weitgehend ungenutzt. Diesem Nachteil kann das vorliegende Buch abhelfen. Das Werk ist in folgende Kapitel gegliedert: 1. Basic Principles and Definitions (68 S.). Es werden die Grundzüge der Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Polarisationserscheinungen und Streueffekte beschrieben. 2. Kinetics of Photoluminescence (58 S.). Im wesentlichen werden Abkling- und Löschprozesse sowie die verzögerte Fluoreszenz behandelt. 3. Apparatus and Experimental Methods (174 S.). In diesem Kapitel gibt der Autor eine vordelige und ausführliche Darstellung der zur Lumineszenzmessung erforderlichen Meßmethodik. Es werden eingehend sämtliche apparativen Elemente von Lumineszenz-Spektrometern besprochen. Im