

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

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

[3] Nach eigenen weiterführenden SCF-CI-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).

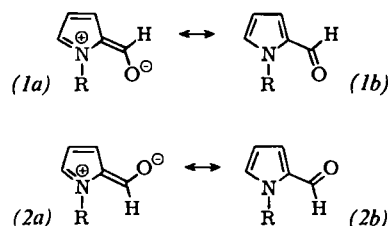
[8] Nach SCF-CI-Berechnungen hat der niedrigste angeregte Singulettzustand ein erheblich kleineres Dipolmoment als der Grundzustand.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Konformationsstudien in der Pyrrolchemie

Von R. A. Jones<sup>[\*]</sup>

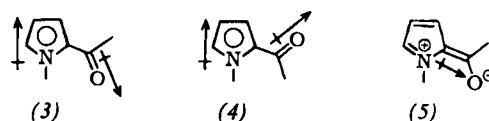
Durch die starke Beteiligung der zwitterionischen Grenzformen (1a) und (2a) an der Struktur des 2-Formylpyrrols ist die Rotation um die C—C-Bindung zwischen der Formylgruppe und dem Pyrrolring behindert, so daß zwei Konformere existieren können.



Eine Untersuchung<sup>[1]</sup> 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-<sup>[2]</sup> und NMR-Untersuchungen<sup>[3]</sup>. Die NMR-Spektren zeigen, daß das Formylproton mit dem Proton an C-5 koppelt<sup>[4]</sup>. Die „Zick-Zack“-Regel<sup>[5,6]</sup> fordert das Vorwiegen der Struktur (1). Eine Kopplung mit dem Proton an C-4 wird nicht beobachtet.

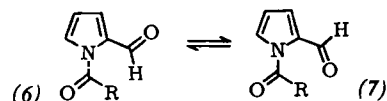
Der spektroskopische Vergleich der 1-Alkyl-2-formylpyrrole<sup>[7]</sup> [(1) oder (2), R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] zeigt, daß die vorwiegende Konformation dieser Verbindungen nahezu gleich bleibt, obwohl die Größe der 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<sup>[6]</sup>, 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)



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

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. Marinangeli, *Ann. Chimica* 44, 219 (1954).

[2] R. A. Jones u. A. G. Moritz, *Spectrochim. Acta* 21, 295 (1965).

[3] G. J. Karabatsos u. F. M. Vane, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3886 (1963).

[4] S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, 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. Steinhall, *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  $\text{CH}_3\text{—CO—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  untersuchten G. Golde, K. Möbius und W. Kaminski. Das Radikal wurde durch Photolyse einer wäßrigen Acetonlösung unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erzeugt. Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums zeigt, daß die Rotation der  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe um die C—C-Bindung behindert ist: eine Analyse der Linienform bei mehreren Temperaturen ergab die Arrhenius-Parameter  $E_a = 9.4 \pm 0.5$  kcal/mol und  $^{10}\log k = 12.9 \pm 0.3$  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  $-196^\circ\text{C}$  stellte P. L. Timms in Gramm-Mengen mit guten Ausbeuten dar. So reagieren Cr, Fe, Co und Ni mit  $\text{PF}_3$  zu  $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ ,  $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$  neben  $(\text{PF}_3)_5$ -