

Das gebildete Nitrosamin lässt sich leicht abtrennen und zum sekundären Amin reduzieren. Bei Abwesenheit von 2-Nitropropan bleibt das tertiäre Amin unverändert. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus zeigen, daß (1) das Amin zum Aminoxid (2) oxidiert und dabei in 2-Nitropropan-2-ol (3) übergeht, das in Aceton und HNO_2 zerfällt. Letztere fängt das nach Umlagerung des Aminoxids (2) zum Carbinolamin (4) gebildete sekundäre Amin als Nitrosamin ab.

Die relativen Abspaltungsgeschwindigkeiten der Alkylgruppen betragen

$$k_{\text{CH}_3}/k_{\text{C}_2\text{H}_5}/k_{\text{n-C}_3\text{H}_7}/k_{\text{i-C}_3\text{H}_7}/k_{\text{t-C}_4\text{H}_9} = 100:62:57:(6 \text{ bis } 25):0$$

und entsprechen etwa dem Zahlenverhältnis α -ständiger Protonen. Bemerkenswert ist, daß sterisch stark gehinderte Amine wie das Äthyl-diisopropylamin (Hünig-Base) und sogar das Äthyl-t-butyl-isopropyl-amin^[5], die keinen Bromcyan-Abbau geben^[5], mit besonders hoher Ausbeute entalkyliert werden. Amine, deren Stickstoffatom Bestandteil eines fünfgliedrigen Ringes ist, werden nicht abgebaut, und bei aromatischen Aminen überwiegt die Kernnitrosierung.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem thermostatierbaren Doppelwandkolben fügt man zu einer O_2 -gesättigten Mischung aus 100 ml Pyridin, 5 g (0.05 mol) CuCl und 0.1 mol tert. Amin 30 ml (ca. 0.3 mol) 2-Nitropropan und schüttelt bei 50 °C unter O_2 . Nach 2 bis 3 Std. (0.1 bis 0.15 mol O_2 -Aufnahme) wird der Kolbeninhalt auf eine Mischung aus 1 kg Eis und 180 ml konz. HCl gegossen, mit CHCl_3 extrahiert, der über Na_2SO_4 getrocknete Auszug eingedampft, der Rückstand im Kugelrohr destilliert und schichtchromatographisch (Kieselgel G) getrennt. Die quantitative Zusammensetzung des Nitrosamin-Gemisches wurde gaschromatographisch bestimmt.

Eingegangen am 24. August 1970 [Z 271 b]

[*] Prof. Dr. B. Franck und Dr. J. Conrad
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

Dr. P. Misbach, jetzige Anschrift:
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim, Lembkestraße 5

[1] F. Möller in *Houben-Weyl*: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Band 11/1. Thieme, Stuttgart 1957, S. 961 bis 993; E. H. White u. D. J. Woodcock in S. Patai: The Chemistry of the Amino Group. Interscience, New York 1968, S. 407.

[2] I. de Paolini u. G. Ribet, *Gazz. chim. ital.* 62, 1041 (1932); L. Horner u. W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.* 597, 48 (1955).

[3] R. Wegler u. W. Frank, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69, 2071 (1936).

[4] G. A. Russel, *Pure Appl. Chem. (London)* 15, 200 (1967); P. Misbach, Diplomarbeit, Universität Kiel 1966.

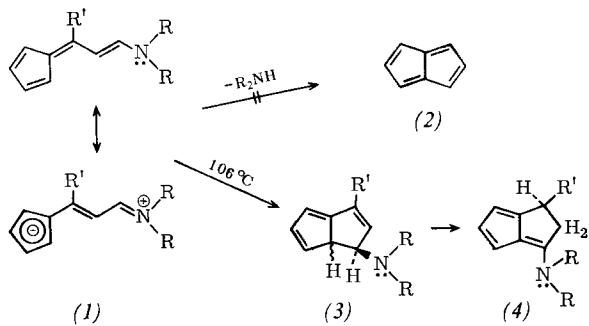
[5] J. Conrad, Dissertation, Universität Kiel 1970.

Einfache Synthese des 1,2-Dihydro-pentalens und seiner Substitutionsprodukte

Von Reinhard Kaiser und Klaus Hafner [*]

Während die Thermolyse von 6-(4-Amino-1,3-butadienyl)-fulvenen Azulene liefert^[1], führt die entsprechende Reaktion von 6-(2-Amino-vinyl)fulvenen (1) erwartungsgemäß nicht zum gewünschten, thermisch vermutlich sehr labilen Pentalen (2)^[2]. Überraschenderweise lassen sich jedoch Fulvene vom Typ (1) leicht zu 1,2-Dihydro-pentalenen, von denen bisher nur wenige mehrfach substituierte Vertreter bekannt wurden^[3], cyclisieren.

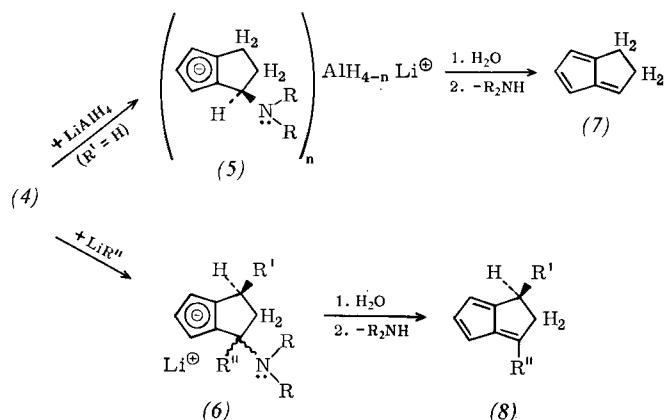
Bei Versuchen zur Darstellung stabilisierter Pentalene^[4,5] aus substituierten 6-Vinyl-fulvenen^[4] fanden wir, daß sich *N,N*-Dialkyl-Derivate von (1) in siedendem Piperidin in 3-Dialkylamino-1,2-dihydro-pentalene (4) überführen lassen



	2 R	R'	Fp (°C)	Ausb. (%)
(4a)	2 CH ₃	H	121–122	71
(4b)	—(CH ₂) ₅ —	H	99–100	75
(4c)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —	CH ₃	102–103	62
(4d)	—(CH ₂) ₅ —	CH ₃	83–84	70

[4a], hellgelbe Nadeln; $\lambda_{\text{max}} = 314 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.43$) in n-Hexan; NMR-Spektrum (in CDCl_3): Multiplets zentriert bei $\tau = 3.09$ (H-5), 3.79 (H-4), 4.09 (H-6), breites Singulett bei $\tau = 6.75$ ($\text{N(CH}_3)_2$), Multiplett zentriert bei $\tau = 6.97$ (H₂-1, H₂-2)]. Dabei folgt einer intramolekularen Michael-Addition eine basenkatalysierte Isomerisierung der Zwischenstufe (3) zu den thermodynamisch stabileren bicyclischen 6-Amino-fulven-Derivaten (1,2-Dihydro-pentalenen) (4).

Gleich dem 6-Dimethylamino-fulven^[6] addieren auch die bicyclischen Fulvene (4) Lithiumtetrahydridoaluminat bzw.



	R'	R''	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
(8a)	H	CH ₃	—	30–33/10 ⁻²	84
(8b)	H	C ₆ H ₅	61–62	—	82
(8c)	CH ₃	CH ₃	—	45–47/10 ⁻²	81
(8d)	CH ₃	C ₆ H ₅	36–37	—	81

[*] Dipl.-Chem. R. Kaiser und Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.* 606, 79 (1957).

[2] K. H. Vöpel, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1958; K. Hafner, W. Bauer u. W. Aus der Fünten, unveröffentlichte Versuche.

[3] E. Cioranescu, A. Bucur, G. Mihailescu, G. Mateescu u. D. Nețicescu, *Chem. Ber.* 95, 2325 (1962); E. LeGoff, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3975 (1962); L. Horner, H. G. Schmelzer, *H. U. v. d. Eltz u. K. Habig*, *Liebigs Ann. Chem.* 661, 44 (1963); T. J. Katz, M. Rosenberger u. R. K. O'Hara, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 249 (1964), synthetisierten das 1,5-Dihydro-pentalen, das mit Butyllithium das Dilithium-pentalendiid liefert.

[4] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* 75, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 123 (1963).

[5] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, *Angew. Chem.* 79, 414 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 451 (1967).

[6] E. Sturm u. K. Hafner, *Angew. Chem.* 76, 862 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 749 (1964).

Alkyl- sowie Aryllithium in Äther bei 20 °C unter Bildung der Metallverbindungen (5) bzw. (6). Durch Hydrolyse bei 0 °C und anschließende Amin-Eliminierung bei 25 °C lassen sich aus (5) 1,2-Dihydro-pentalen (7) [gelbes, luftempfindliches und thermisch labiles Öl, $K_p = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr; $\lambda_{\max} = 378$ (2.68), 272 (3.70), 263 (4.04), 258 (4.08), 255 (4.09), 250 (4.04) nm ($\log \epsilon$) in n-Hexan; NMR-Spektrum (in CCl_4): Multipletts zentriert bei $\tau = 3.29$ (H-3, H-5), 3.96 (H-4), 4.18 (H-6), 6.93 (H₂-2), 7.39 (H₂-1)] und aus (6) die entsprechenden 1,2-Dihydro-pentalene (8) gewinnen.

Die Konstitution der isolierten Verbindungen (4), (7) und (8) wurde durch Elementaranalyse, UV-, NMR- und Massenspektren gesichert. Versuche zur Überführung von (3), (7) und (8) in die entsprechenden Pentalene werden zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 7. August 1970 | Z 252]

Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare in Pyridazin, Pyrimidin und Pyrazin^[1]

Von Rolf Gleiter, Edgar Heilbronner und Volker Hornung^[*]

Im Orbitaldiagramm der Abbildung 1 sind die Niveaus $\epsilon(\psi_j)$ der obersten besetzten Orbitale ψ_j des Benzols (1), Pyridins (2), Pyridazins (3), Pyrimidins (4) und Pyrazins (5) miteinander korreliert. Die Orbitalenergien $\epsilon(\psi_j)$ ent-

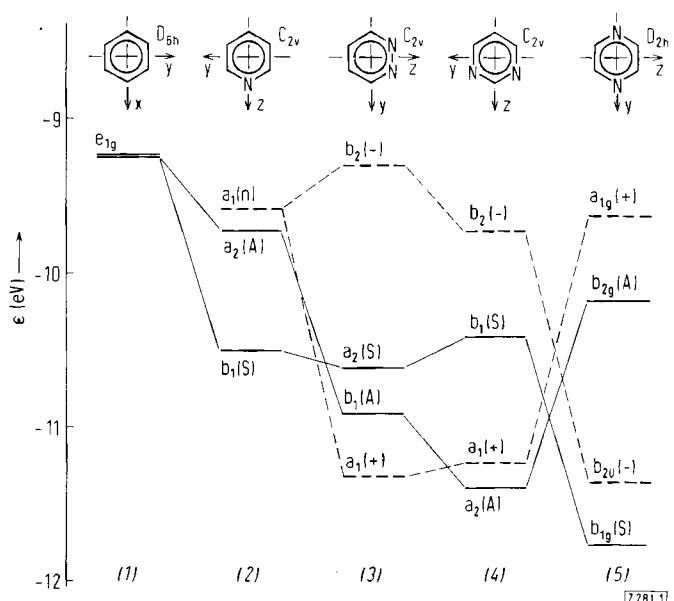


Abb. 1. Korrelationsdiagramm. Es sei darauf hingewiesen, daß sich (S) und (A) nicht auf die wahre Symmetrie des Moleküls beziehen, sondern ausschließlich das Stammorbital in (1) kennzeichnen aus welchem das betreffende π -Orbital hervorgeht.

sprechen den vertikalen Ionisationspotentialen $I_V(J)$ (Tabelle 1), die aus hochauflösten Photoelektron(PE)-Spektren^[2] erhalten wurden: $\epsilon(\psi_j) = -I_V(J)$. (Frühere Messungen vgl. z. B.^[4].) Die Bezeichnung der Orbitale ψ_j legt in der üblichen Nomenklatur das Symmetrieverhalten

des Orbitals bezüglich der Symmetrieroberungen der Gruppe des Moleküls fest. Die Buchstaben S und A kennzeichnen das Verhalten der beiden entarteten π -Orbitale $e_S = (2\Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_3 - 2\Phi_4 - \Phi_5 + \Phi_6)/\sqrt{12}$ und $e_A = (\Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_5 - \Phi_6)/2$ des Benzols bei der Spiegelung an der x,z-Ebene. Sie werden in Abbildung 1 lediglich verwendet, um die π -Orbitale der Systeme (2) bis (5) mit denjenigen „Stamm-Orbitalen“ des Benzols zu korrelieren, aus denen sie hervorgegangen sind. Aus den als lokalisiert gedachten Atomorbitalen n_1 und n_2 der beiden einsamen Elektronenpaare in (3), (4) und (5) sind zunächst die symmetriegerechten Linearkombinationen $n_+ = (n_1 + n_2)/\sqrt{2}$ und $n_- = (n_1 - n_2)/\sqrt{2}$ (in ZDO-Näherung) zu bilden. Diejenigen Molekülorbitale ψ_j , zu denen n_+ oder n_- vornehmlich beitragen, sind in Abbildung 1 mit (+) bzw. (-) gekennzeichnet.

Die Zuordnung der einzelnen Banden der PE-Spektren zu π - bzw. zu n/σ -Ionisationsprozessen stützt sich sowohl auf die charakteristischen Bandenformen von π - bzw. n/σ -Banden als auch auf Modellrechnungen. Aus der Feinstruktur der beiden n -Banden von (5) läßt sich schließen, daß die erste n -Band (I_V(1) = 9.63 eV) einem Ionisationsprozeß entspricht, bei welchem das Photoelektron einem Orbital (a_{1g}) entstammt, welches die Linearkombination n_+ enthält, während dem n_- enthaltenden Orbital (b_{2g}) die dritte Bande (I_V(3) = 11.35 eV) zugeordnet werden muß^[5].

Für die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen n_1 und n_2 zweier einsamer Elektronenpaare kommen primär zwei Mechanismen in Frage: a) Direkte Überlappung ("through space"), b) Wechselwirkung mit anderen bindenden und/oder antibindenden σ -Orbitalen des Moleküls ("through bond")^[6]. Mechanismus a) führt stets zur Sequenz $\epsilon(\psi_-) > \epsilon(\psi_+)$, während Mechanismus b), je nach der relativen Stellung der beiden Orbitale n_1 , n_2 im Molekül, zur gleichen oder zur entgegengesetzten Sequenz führen kann.

An den Molekülen (3), (4) und (5) findet man experimentell die folgenden Werte für die Aufspaltungen

$$\Delta_{\text{exp.}} = \epsilon(\psi_-) - \epsilon(\psi_+) = I_V(\psi_+) - I_V(\psi_-)$$

die mit denjenigen theoretischen Größen verglichen werden, die sich aufgrund des EHT-Modells^[7] berechnen lassen.

	ψ_-	ψ_+	$\Delta_{\text{exp.}}$ (eV)	$\Delta_{\text{theor.}}$ (eV)
(3)	b ₂ (n ₋)	a ₁ (n ₊)	2.00	0.99
(4)	b ₂ (n ₋)	a ₁ (n ₊)	1.50	0.80
(5)	b _{2u} (n ₋)	a _{1g} (n ₊)	-1.72	-1.67

Wie auch qualitativ leicht einzusehen, nimmt der Beitrag zu Δ , der auf den Mechanismus a) zurückzuführen ist, wegen des wachsenden Abstandes zwischen n_1 und n_2 in der Reihenfolge (3), (4), (5) ab. Im Gegensatz dazu wirkt sich der Mechanismus b) in allen drei Fällen in etwa gleich aus. Da $\psi(n_+)$ vornehmlich mit den tieferliegenden, bindenden σ -Orbitalen gleichen Symmetrieverhaltens in Wechselwirkung tritt, $\psi(n_-)$ hingegen mit den antibindenden, wird durch den Mechanismus b) $\epsilon(\psi(n_+))$ angehoben und $\epsilon(\psi(n_-))$ gesenkt. Dies führt in (5) zur Inversion der Orbitale $\psi(n_+)$, $\psi(n_-)$ relativ zu (3) und (4) und somit zu einem negativen

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale $I_V(J)$ (in eV) [3].

	$I_V(1)$	$I_V(2)$	$I_V(3)$	$I_V(4)$
(1) (D _{6h})	9.24 e _{1g} (π)			
(2) (C _{2v})	9.59 a ₁ (n) [a]	9.73 a ₂ (π , A) [a]	10.50 b ₁ (π , S)	
(3) (C _{2v})	9.31 b ₂ (n ₋)	10.61 a ₂ (π , S)	10.9 [b] b ₁ (π , A)	11.31 a ₁ (n ₊)
(4) (C _{2v})	9.73 b ₂ (n ₋)	10.41 b ₁ (π , S)	11.23 a ₁ (n ₊)	11.39 a ₂ (π , A)
(5) (D _{2h})	9.63 a _{1g} (n ₊)	10.18 b _{2g} (π , A)	11.35 b _{2u} (n ₋)	11.77 b _{1g} (π , S)

[a] Partiell aufgelöste Doppelbande; der Anstieg zeigt typische n -Bandenstruktur.

[b] Unsicherer Wert wegen Überlappung mit den Bändern 2 und 4.