

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  $\text{HNO}_2$  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  $\alpha$ -ständiger Protonen. Bemerkenswert ist, daß sterisch stark gehinderte Amine wie das Äthyl-diisopropylamin (Hünig-Base) und sogar das Äthyl-*t*-butyl-isopropylamin<sup>[5]</sup>, die keinen Bromcyan-Abbau geben<sup>[5]</sup>, 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 thermostatisierbaren Doppelwandkolben fügt man zu einer  $\text{O}_2$ -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  $\text{O}_2$ . Nach 2 bis 3 Std. (0.1 bis 0.15 mol  $\text{O}_2$ -Aufnahme) wird der Kolbeninhalt auf eine Mischung aus 1 kg Eis und 180 ml konz. HCl gegossen, mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, der über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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, Orleans-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.

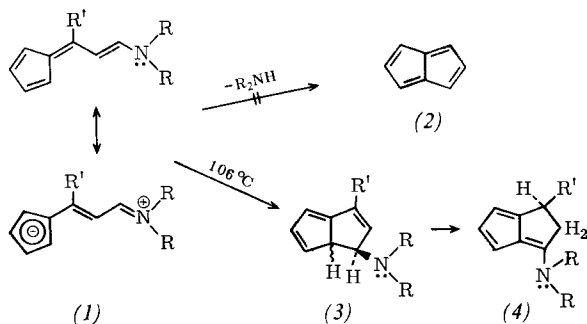
[5] J. Conrad, Dissertation, Universität Kiel 1970.

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

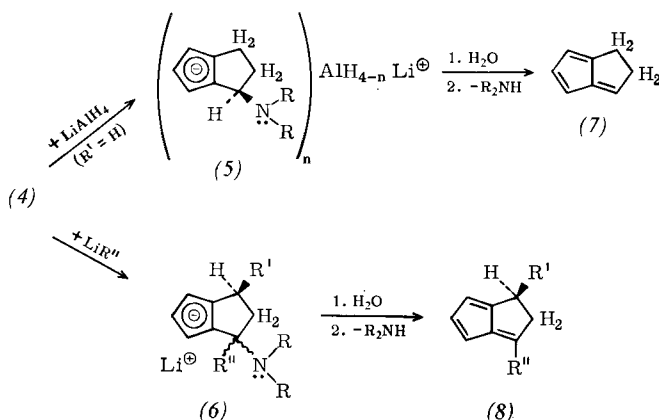
Bei Versuchen zur Darstellung stabilisierter Pentalene<sup>[4,5]</sup> aus substituierten 6-Vinyl-fulvenen<sup>[4]</sup> fanden wir, daß sich *N,N*-Dialkyl-Derivate von (1) in siedendem Piperidin in 3-Dialkylamino-1,2-dihydro-pentalene (4) überführen lassen



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

[(4a), hellgelbe Nadeln;  $\lambda_{\text{max}} = 314 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4.43$ ) in *n*-Hexan; NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ): Multipletts zentriert bei  $\tau = 3.09$  (H-5), 3.79 (H-4), 4.09 (H-6), breites Singulett bei  $\tau = 6.75$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), Multiplett zentriert bei  $\tau = 6.97$  (H<sub>2</sub>-1, H<sub>2</sub>-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<sup>[6]</sup> addieren auch die bicyclischen Fulvene (4) Lithiumtetrahydridoaluminat bzw.



	R'	R''	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
(8a)	H	CH <sub>3</sub>	—	30–33/10 <sup>-2</sup>	84
(8b)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61–62	—	82
(8c)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	45–47/10 <sup>-2</sup>	81
(8d)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	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 Fünften, unveröffentlichte Versuche.

[3] E. Cioranescu, A. Bucur, G. Mihai, G. Mateescu u. D. Ne-nitzescu, *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,  $K_p = 15^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr;  $\lambda_{\text{max}} = 378$  (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  $\text{CCl}_4$ ): Multipletts zentriert bei  $\tau = 3.29$  (H-3, H-5), 3.96 (H-4), 4.18 (H-6), 6.93 ( $\text{H}_2$ -2), 7.39 ( $\text{H}_2$ -1) und aus (6) die entsprechenden 1,2-Dihydro-pentale (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<sup>[1]</sup>

Von *Rolf Gleiter, Edgar Heilbronner und Volker Hornung*<sup>[\*]</sup>

Im Orbitaldiagramm der Abbildung 1 sind die Niveaus  $\epsilon(\psi_j)$  der obersten besetzten Orbitale  $\psi_j$  des Benzols (1), Pyridins (2), Pyridazins (3), Pyrimidins (4) und Pyrazins (5) miteinander korreliert. Die Orbitalenergien  $\epsilon(\psi_1)$  ent-

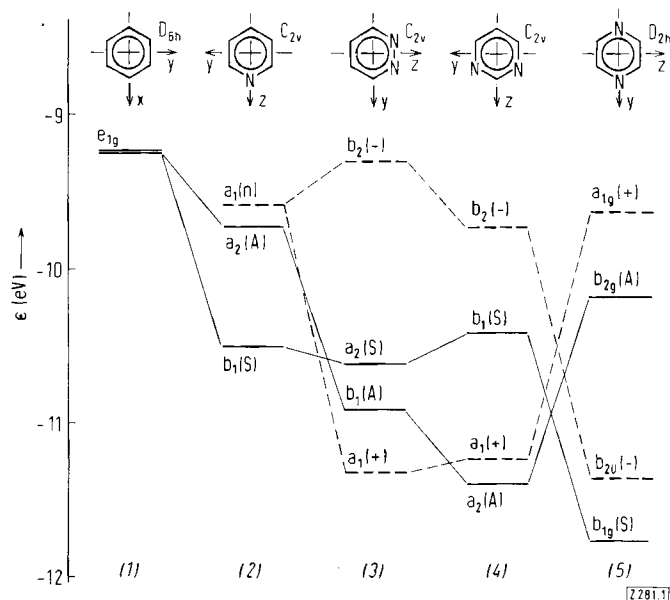


Abb. 1. Korrelationsdiagramm. Es sei darauf hingewiesen, daß sich (S) und (A) *nicht* auf die wahre Symmetrie des Moleküls beziehen, sondern ausschließlich das Stammorbital in (1) kennzeichnen aus welchem das betreffende  $\pi$ -Orbital hervorgeht.

sprechen den vertikalen Ionisationspotentialen  $I_V(J)$  (Tabelle 1), die aus hochaufgelösten Photoelektron(PE)-Spektren<sup>[2]</sup> erhalten wurden:  $\epsilon(\psi_J) = -I_V(J)$ . (Frühere Messungen vgl. z. B.<sup>[41]</sup>). Die Bezeichnung der Orbitale  $\psi_J$  legt in der üblichen Nomenklatur das Symmetrieverhalten

**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 $e_1 g(\pi)$			
(2) ( $C_{2v}$ )	9.59 $a_1(n, [a])$	9.73 $a_2(\pi, A, [a])$	10.50 $b_1(\pi, S)$	
(3) ( $C_{2v}$ )	9.31 $b_2(n_-)$	10.61 $a_2(\pi, S)$	10.9 [b] $b_1(\pi, A)$	11.31 $a_1(n_+)$
(4) ( $C_{2v}$ )	9.73 $b_2(n_-)$	10.41 $b_1(\pi, S)$	11.23 $a_1(n_+)$	11.39 $a_2(\pi, A)$
(5) ( $D_{2h}$ )	9.63 $a_1 g(n_+)$	10.18 $b_{2g}(\pi, A)$	11.35 $b_{2u}(n_-)$	11.77 $b_{1g}(\pi, S)$

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

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

des Orbitals bezüglich der Symmetrieeoperationen der Gruppe des Moleküls fest. Die Buchstaben S und A kennzeichnen das Verhalten der beiden entarteten  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\psi_j$ , zu denen  $n_+$  oder  $n_-$  gekennzeichneten, sind in Abbildung 1 mit (+) bzw. (–) gekennzeichnet.

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

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  $\sigma$ -Orbitalen des Moleküls ("through bond")<sup>[6]</sup>. Mechanismus a) führt stets zur Sequenz  $\epsilon(\psi_-)$  über  $\epsilon(\psi_+)$ , 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

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

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

	$\psi_-$	$\psi_+$	$\Delta_{\text{exp.}} (\text{eV})$	$\Delta_{\text{theor.}} (\text{eV})$
(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  $\Delta$ , 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  $\sigma$ -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