

Tabelle 1. Aus Olefinen und Trijod- bzw. Chlordijodmethan synthetisierte 1,1-Dijod-cyclopropane (1) und 1-Chlor-1-jod-cyclopropane (2).

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aufarb. [a]	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C Torr]	Stabilität	NMR(CCl ₄) TMS = 10.τ	MS [m.e.]
(1a)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	KR	4	50/0.1	2 Wochen bei -30 °C	8.91(3H,t), 8.66(3H,s), 8.1-8.5(4H,m)	M(100%), M-C ₂ H ₅ (39%), M-J(40%), M-J ₂ (44%)
(1b)	(CH ₃) ₃ C	H	H	H	KR DSC	[b]	[b]	sehr instabil, auch in Lösung	8.88(9H,s), 8.2-8.5(3H,m)	M(100%), M-J(27%)
(1c)	—(CH ₂) ₄ —	H	H	SC	[b]	[b]		sehr instabil, auch in Lösung	7.5-8.9(m)	M(2%), CH ₂ J ₂ (100%), M-J(2%)
(1d)	C ₆ H ₅	H	H	H	KR[c]	21	80/0.03	>6 Monate bei -30 °C Zers. 130 °C	7.1-8.0(3H,ABC), 2.8(5H,s)	M(4%), M-J(32%), M-J(8%), M-J ₂ (100%)
(1e)	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	KR	59	95/0.07	>4 Monate bei -30 °C unzers. bei 100 °C	7.1-8.1(3H,ABC), 2.7-2.9(4H,A ₂ B ₂)	M(13%), M-Cl(2%), M-J(20%), M-J ₂ (100%)
(1f)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	CCl ₄	20	170	sehr stabil, un- zers. bei 185 °C	7.43(2H,s), 2.5-2.9(10H,m)	M-J(37%), M-J ₂ (77%)
(1g)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	SC, CCl ₄	2	102-104	>2 Wochen bei 20 °C	7.07(2H,s), 2.7(10H,s)	M ber. 445.9216, gef. 445.9121 M-J ₂ (86%)
(2a)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	KR	65[d]	50/2	>3 Monate bei -30 °C	8.95, 8.94(3H,t), 8.70, 8.69(3H,s), 8.2-8.6(4H,m)	M(5%), M-C ₂ H ₅ (13%), CHClJ(100%), M-J(10%)
(2b)	(CH ₃) ₃ C	H	H	H	KR	56[d]	55/0.3	3 Monate bei -30 °C	8.85, 8.83(9H,s), 8.7-9.1(3H,s)	M(0.4%), CHClJ(100%), M-J(0.3%)
(2c)	—(CH ₂) ₄ —	H	H	KR	53[d]	55/0.2	2 Wochen bei -30 °C	7.5-9.0(m)	M(36%), M-C ₂ H ₅ (100%), M-J(30%)	
(2d)	C ₆ H ₅	H	H	H	KR	49[d]	55/0.2	>3 Monate bei 20 °C	6.9-8.3(3H,ABC), 2.8(5H,s)	M(9%), M-J(42%), M-HJ-Cl(100%)
(2e)	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	SC	[b]	[b]	2 Wochen bei -30 °C, verharzt schnell a. d. Luft	6.9-8.3(3H,ABC), 2.6-2.9(4H,m)	M(19%), M-Cl(5%), M-J(83%), M-HJ-Cl(51%)
(2f)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	CCl ₄	59	140	sehr stabil, un- zers. bei 170 °C	7.73(2H,AB), 7.67(J=7 Hz), 2.5-2.9(10H,m)	M(0.5%), M-J(100%), M-J-Cl(100%)

[a] KR = Kugelrohrdestillation, DSC = Dickschichtchromatographie, SC = Säulenchromatographie an Al₂O₃, CCl₄ = Umkristallisieren aus CCl₄.

[b] Nicht bestimbar.

[c] Nach Ausfrieren vom HClJ oder Polymerem mit Petroläther bei -30 °C.

[d] Isomerengemisch.

CH₂Cl₂ werden langsam unter starkem Rühren 30 ml 50-proz. Natronlauge getropft und 3 h auf 50 °C erwärmt. Danach wird mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung bis pH=5 angesäuert, mit Wasser verdünnt, die wäßrige Phase abgetrennt und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ im Kühlschrank wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand wie in Tabelle 1 angegeben aufgearbeitet.

Eingegangen am 22. Oktober 1973 [Z 940]

[1] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 112, 197.

[2] J. P. Oliver u. V. V. Rao, J. Org. Chem. 31, 2696 (1966).

[3] M. Mąkosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[4] P. Weyrstahl, R. Matthias u. G. Blume, Tetrahedron Lett. 1973, 611.

[5] J. Hine, J. Amer. Chem. Soc. 80, 824 (1958).

Korrelation der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Carbonyl- und Thiocarbonyl-Gruppen^{**}

Von Hans-Otto Kalinowski und Horst Kessler^[*]

Empirische Korrelationen zwischen Strukturparametern und spektralen Daten haben sich sowohl für den praktisch arbeitenden Spektroskopiker als auch für den Theoretiker als nützlich erwiesen. Die von uns gefundene lineare Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen von ¹³C=O- und ¹³C=S-Gruppen erlaubt die Vorhersage dieser Verschiebungen mit Abweichungen von nur wenigen ppm (vgl. Tabelle 1).

[*] Dr. H.-O. Kalinowski und Prof. Dr. H. Kessler
Institut für Organische Chemie der Universität,
Laboratorium Niederrad
6 Frankfurt (Main) 70, Theodor-Stern-Kai 7

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

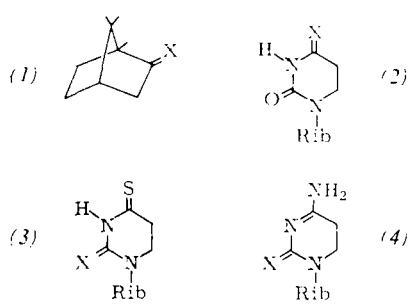


Tabelle 1. $\delta^{13}\text{C}$ -Daten für Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen.

Verbindung $X=C=S$	Solvans	$\delta_{\text{C}-\text{O}}$	$\delta_{\text{C}-\text{S}}$	$\delta_{\text{C}-\text{S}}$ ber. [a]	$\Delta\delta^{\text{O,S}}$	Lit. gef.
$X=C=X$		124.2	192.8		68.6	[2]
(1)	CCl_4	215.6 [b]	269.0	266.0	53.4	[3]
$\text{RR}'\text{C}=\text{X}$						
$\text{R}=\text{R}'=p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	CDCl_3	194.2	233.3	235.0	39.1	
$\text{R}=\text{R}'=p\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	CDCl_3	193.0	230.6	233.3	37.6	
$\text{R}=\text{R}'=\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CDCl_3	165.7	194.0	193.7	28.3	
$\text{R}=\text{R}'=\text{NHCH}_3$	CDCl_3	160.5	182.7	186.1	22.2	
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{NH}_2$		172.7	207.2	203.9	34.5	[4]
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{NHC}_6\text{H}_5$		169.5	200.4	199.2	30.9	[4]
$\text{R}=\text{Cl}, \text{R}'=\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CDCl_3	149.5	175.1	170.0	25.6	
$\text{R}=\text{H}, \text{R}'=\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CDCl_3	162.4	188.1	188.9	25.7	
$\text{R,R}'-\text{CH}_3-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_3$	CDCl_3	161.3	182.9	187.3	21.6	
$\text{R,R}'=\text{CH}_3-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\text{CH}_3$	CDCl_3	156.7	179.6	180.7	22.9	
$\text{R}-\text{N}^+\text{C}=\text{X}$						
$\text{R}=\text{CH}_3$		121.4	128.6	129.4	7.2	[4]
$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$		122.5	130.7	130.9	8.2	[4]
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$	CDCl_3	125.2	135.7	135.0	10.5	
$\text{R}=o\text{-C}_6\text{H}_4\text{H}_5$		123.6	132.3	132.6	8.7	[4]
(2)	DMSO	164.9 [c]	191.3 [c]	192.5	26.4	[5]
(3)	DMSO	144.3 [c]	174.0 [c]	169.9	29.7	[5]
(4)	DMSO	157.1 [c]	181.1 [c]	181.2	24.0	[5]

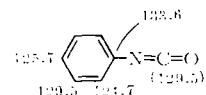
[a] Berechnet nach Gl. (1).

[b] Originalwerte umgerechnet mit $\delta^{\text{TMS}} = 193.4 + \delta^{\text{CS}}$.

[c] Originalwerte umgerechnet mit $\delta^{\text{TMS}} = 128.7 + \delta^{\text{CS}}$.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten chemischen Verschiebungen lassen sich durch Gl. (1) wiedergeben (Korrelationskoeffizient $r=0.997$)^[1]:

$$\delta_{\text{C}-\text{S}} = 1.45 \delta_{\text{C}-\text{O}} - 46.5 \text{ ppm} \quad (1)$$



Der Nutzen dieser Gleichung soll am Beispiel von Phenylisocyanat gezeigt werden. Für diese Verbindung wurde die abgebildete Zuordnung angegeben^[4, 6]. Das Signal der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe sollte demnach mit demjenigen von C-3 und C-5 zusammenfallen. Die nach Gl. (1) aus dem Wert für Phenylisothiocyanat berechnete chemische Verschiebung beträgt jedoch 125.0 ppm. Das Off-resonance-Spektrum zeigt deutlich, daß das CO-Signal von den Signalen von C-2, C-6 und C-4 überdeckt wird ($\delta_{\text{C}-\text{O}} = 125.2 \text{ ppm}$)^[11].

Auch zur Untersuchung von Tautomeriegleichgewichten kann Gl. (1) herangezogen werden: Bei Essigsäure - Thioessigsäure (178.1 bzw. 194.5 ppm) kann die Abweichung vom berechneten Wert für $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{OH}$ (211.9 ppm) in Übereinstimmung mit anderen spektroskopischen Studien^[8] - als Hinweis auf das Vorliegen der Thioessigsäure in der Thiol-Form gesehen werden.

Aus Tabelle 1 erkennt man, daß die Differenz zwischen den gefundenen chemischen Verschiebungen von ${}^{13}\text{C}-\text{O}$ und ${}^{13}\text{C}-\text{S}$ ($\Delta\delta^{\text{O,S}}$) mit zunehmender Donorwirkung der Substituenten abnimmt. Dies gilt im Prinzip auch für die Differenz^[7] der n,π^* -Energien zwischen $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{S}$ -Verbündungen. Leider existieren bisher zu wenige gesichert zugeordnete n,π^* -Übergänge, um eine eindeutige Korrelation dieser Art zu ermöglichen.

Die chemischen Verschiebungen von ${}^{13}\text{C}$ werden im wesentlichen durch die paramagnetische Abschirmung σ_p bestimmt^[9] [Gl. (2)].

$$\sigma_p = - \frac{\text{const}}{\Delta E} \left(\frac{1}{r^3} \right)_{2p} [Q_{AA} + \sum Q_{AB}] = - \frac{\Lambda}{\Delta E} \quad (2)$$

r = mittlerer Radius des 2p-Orbitals von Kohlenstoff

Q_{AA}, Q_{AB} = Ladungsdichte und Bindungsordnungsterme

Λ = Zusammenfassung aller Terme außer ΔE

ΔE = mittlere Anregungsenergie aller besetzten Orbitale

Die Änderung der geringsten Anregungsenergie ($\text{HO} \rightarrow \text{LUMO}; n,\pi^*$ für die $\text{C}=\text{X}$ -Gruppe) dürfte den größten Einfluß auf σ_p haben. Für substituierte Benzophenone und Thiobenzophenone wurde

$$\Delta(n,\pi^*)^S / \Delta(n,\pi^*)^O = 1.54^{[10]}$$

gefunden. Nimmt man an, daß die Übereinstimmung des Anstieges in dieser Korrelation und des Anstieges in Gl. (1) nicht zufällig ist, so gilt mit Gl. (2):

$$\frac{\Delta\sigma_p^S}{\Delta\sigma_p^O} = \frac{\Delta A^O \Delta E^S}{\Delta A^S \Delta E^O} = \frac{\Delta(n,\pi^*)^S}{\Delta(n,\pi^*)^O} \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung, daß ΔE durch die Energie des n,π^* -Übergangs angenähert und der diamagnetische Einfluß auf die ${}^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung vernachlässigt werden kann, gilt Gl. (4), d. h. beim Übergang von Carbonyl- zu entsprechenden Thiocarbonylverbindungen ändern sich in Gl. (2) alle

$$\Delta A^O / \Delta A^S = 1 \quad (4)$$

Terme außer AE in der gleichen Richtung oder bleiben unverändert. Wir führen zur Zeit MO-Berechnungen durch, um diese Vorhersage zu prüfen.

Eingegangen am 18. Oktober 1973 [Z 939]

- [1] Die Werte für CO₂ und CS₂ wurden für die Korrelation nicht benutzt, da sie zwei Sauerstoff- bzw. Schwefelatome enthalten und CO₂ in der Gasphase gemessen wurde.
- [2] R. Ettinger, P. Blume, A. Patterson u. P. C. Lauterbur, J. Chem. Phys. 33, 1597 (1960).
- [3] P. I. Demarco, D. Dodrell u. E. Wonkert, Chem. Commun. 1969, 1418.
- [4] G. C. Levy u. G. L. Nelson: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. Wiley Interscience, New York 1972.
- [5] A. J. Jones, D. M. Grant, M. W. Winkley u. R. K. Robins, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4079 (1972).
- [6] L. F. Johnson u. W. C. Jankowski: Carbon-13 NMR Spectra. Wiley Interscience, New York 1972.
- [7] Eine direkte Beziehung zwischen ¹³C-chemischer Verschiebung und n,π*-Anregung ist nicht anzunehmen, da die Strukturvariation beide Faktoren unterschiedlich beeinflusst. Diese Parameter werden durch den Vergleich von C-X-Verbindungen jeweils gleicher Struktur konstant gehalten.
- [8] M. J. Janssen in S. Patai: The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters. Interscience, London 1969, S. 705.
- [9] J. A. Pople, Mol. Phys. 7, 301 (1963); M. Karplus u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. 38, 2803 (1963).
- [10] D. S. Blackwell, C. C. Liao, R. O. Loutfy, P. de Mayo u. S. Paszy, Mol. Photochem. 4, 171 (1971).
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (7. Dezember 1973): Die Zuordnung aller ¹³C-Signale wird auch durch das gekoppelte ¹³C-Spektrum bestätigt.

Substituierte 5-Dialkylaminopyrazole aus Hydrazonen und Phosgen-Imoniumsalzen^[1]

Von Thérèse van Vyve und Heinz Günther Viehe^[*]

Phosgen-Imoniumsalze (Dichlormethylen-ammoniumsalze) (2) reagieren leicht mit Nucleophilen wie Aminen, Alkoholen^[2], Amiden^[3] und Verbindungen mit aktivierten CH-Bindungen^[4]. Wie wir fanden, setzen sich *N*-monosubstituierte Hydrazone (1) mit Phosgen-Imoniumsalzen wie Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid (2a) zu substituierten 5-Dialkylaminopyrazolen (4) um^[5].

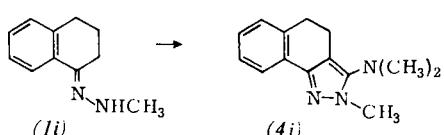
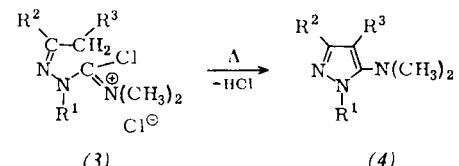
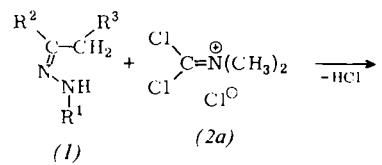


Tabelle 1. Aus Hydrazonen (1) und Phosgen-Imoniumsalz (2a) dargestellte Pyrazole (4). Alle Pyrazole ergaben korrekte Massenspektren.

(4)	R ¹	R ²	R ³	Ausb.	NMR (CDCl ₃) [δ, ppm] (δ, TMS = 0)	IR (Film) [cm ⁻¹]
a	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	81	1.25 (3H-t), 2.2 (3H-s), 2.8 (2H-quad.), 3.1 (6H-s), 4.03 (3H-s), 14.0 (1H ⁺) [a]	2980, 2940, 2880, 1650, 1570, 1530, 1450, 1430
b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	87	1.00 (3H-m), 1.6 (3H-s), 2.3 (2H-m), 3.1 (6H-s), 6.9-7.3 (5H 2m)	2980, 2940, 2880, 1640, 1620, 1600, 1560, 1460, 1430, 1410, 1330
c	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	70	1.1 (3H-t), 2.1 (3H-s), 2.45 (2H-m), 2.75 (6H-s), 3.6 (3H-s)	2960, 2940, 2870, 1640, 1565, 1540, 1490, 1450, 1410, 1380
d	CH ₃	C ₆ H ₅	H	24	2.6 (6H-s), 3.65 (3H-s), 6.00 (1H-s), 7.1 7.9 (5H 2m)	2990, 2940, 2860, 2790, 1660, 1550, 1515, 1480, 1450
e	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	-	66	2.5 (6H-m), 2.7 (6H-s), 3.55 (3H-s)	2940, 2850, 2780, 1650, 1580, 1490, 1450, 1420, 1380
f	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	-	82	1.7 (4H-m), 2.5 (4H-m), 2.65 (6H-s), 3.5 (3H-s)	2920, 2840, 2780, 1660, 1610, 1580, 1565, 1510, 1440, 1420, 1380
g	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-	84	1.7 (6H-m), 2.55 (4H-m), 2.75 (6H-s), 3.5 (3H-s)	2910, 2840, 2780, 1660, 1570, 1490, 1440, 1380
h	CH ₃	-(CH ₂) ₆ -	-	84	1.45 (8H-m), 2.55 (4H-m), 2.7 (6H-s), 3.55 (3H-s)	2980, 2920, 2850, 2780, 1570, 1480, 1440
i	[b]			76	2.75 (6H-s), 2.8 (4H-s), 3.65 (3H-s), 7.1 u. 7.7 (4H 2m)	3050, 2930, 2840, 2780, 2680, 1610, 1580, 1560, 1490, 1450, 1380
j	[e]			37	1.7 1.9 (4H), 2.40 2.70 (11H), 3.05 3.42 (4H), 3.75 (3H)	2930, 1650, 1565, 1445, 1380, 1284, 1141, 1009

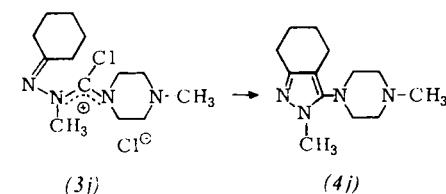
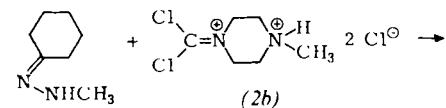
[a] Hydrochlorid.

[b] Siehe Formel: Fp = 44.9 °C.

[c] Dargestellt mit (2b); siehe Formel.

Zunächst reagiert (1) mit (2) an der sekundären Aminogruppe unter Bildung der neuartigen Semicarbazone-Derivate (3), welche anschließend spontan oder beim Erhitzen zu (4) cyclisieren. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Bei der Umsetzung von Cyclohexanon-methylhydrazone mit 1-Dichlormethylen-4-methylpiperazin-1,4-diylium-dichlorid (2b) bleibt die Reaktion auf der Stufe des Semicarbazon-Deri-



vats (3j) stehen; beim längeren Erhitzen mit POCl₃ entsteht das Pyrazol-Derivat (4j). (3j) lässt sich in das Semicarbazon und Thiocarbazon überführen.

[*] Dipl.-Chem. T. van Vyve und Prof. Dr. H. G. Viehe
Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis Pasteur, 1 B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)