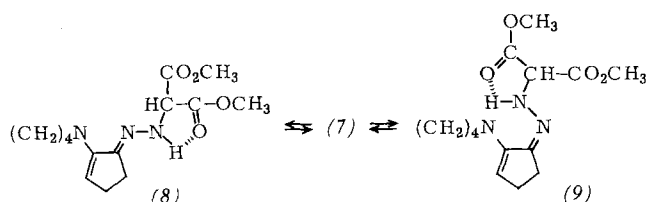
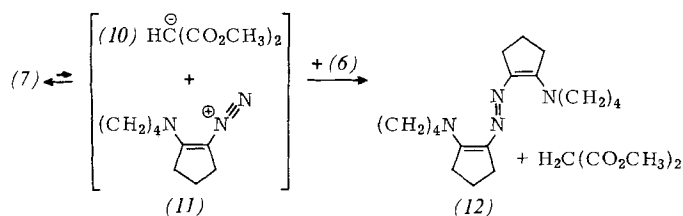


isolierbar. (7) entstand in Ether oder Cyclohexan bei 25°C mit 93% Ausbeute; ziegelrote Nadeln, Fp=89°C (Zers.), die bei -30°C lagerfähig sind; IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}^+}$ 1694, $\nu_{\text{C=O}}$ 1650 cm^{-1} . Die Farbe beruht auf intramolekularer Charge-transfer-Wechselwirkung; $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$ =477 nm (log ϵ =4.3). Die schwache Diazomalonester-Absorption bei 2135 cm^{-1} (in CHCl_3) wies auf ein Dissoziationsgleichgewicht von (7) mit den Reaktanden. Die Destillation von (7) bei 80–90°C/0.001 Torr erfolgt über Rückspaltung und Wiedervereinigung; von vorgelegtem 4-Nitrophenylazid wurde (6) unter Triazolin-Bildung abgefangen.



Die IR-Lösungsspektren sowie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (7) indizieren außerdem das Gleichgewicht mit den *syn*, *anti*-isomeren Enaminhydrazonen (8) und (9). Deren strukturelle Ähnlichkeit mit den Stereoisomeren von (5) ermöglichte die Zuordnung der NMR-Signale zum Zwitterion (7). In Pyridin bei 32°C lagen 43% (7) neben 57% (8)+(9) (im Verhältnis 1.4:1) vor; das Gleichgewicht ist temperaturabhängig [in CDCl_3 bei -49°C 40% (7), bei +28°C 15% (7)]. Das Auftreten zweier Estermethyl-Signale (δ =3.70 und 3.75 in Pyridin, 3.85 und 3.88 in CDCl_3) zeigt die begrenzte Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung^[2].

Auf ein weiteres Gleichgewicht wies die Umwandlung von (7) in Acetonitril zu orangefarbenen Kristallen $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (24% Ausb.), in denen das Azo-bis(enamin) (12) vorliegen dürfte. Wir vermuten eine mit Prototropie verbundene Dissoziation von (7) in das Anion (10) und das Kation (11), das sich mit (6) aus dem anderen Dissoziationsgleichgewicht zu (12) vereinigt. Malonsäure-dimethylester war nachweisbar. – Solche Azo-bis(enamine) wurden bei der Umsetzung von Dimesyl- und Bis(phenylsulfonyl)diazomethan mit substituierten α -Morpholinostyrolen beobachtet^[3].



Die Azokupplung der α -Diazocarbonylverbindungen mit *N*-(1-Cyclopentenyl)aminen ist durch die MO-Störungstheorie mit der Vereinigung der HOMO- und LUMO-Zentren mit den größten Atomorbitalkoeffizienten zu beschreiben (vgl. ^[1]). Nach den ^{13}C -NMR-Spektren hat C-2 in Cyclopentenylaminen eine etwas höhere Ladungsdichte als in Cyclohexenylaminen. Es war jedoch nicht vorauszusehen, daß dies so unterschiedliche Reaktionen mit α -Diazocarbonylverbindungen bewirkt: Azokupplung bei *N*-(1-Cyclopentenyl)- und 1,3-dipolare Cycloaddition bei *N*-(1-Cyclohexenyl)dialkylaminen.

Eingegangen am 6. Februar 1979 [Z 174b]

[1] R. Huisgen, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* 91, 346 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 4 (1979).

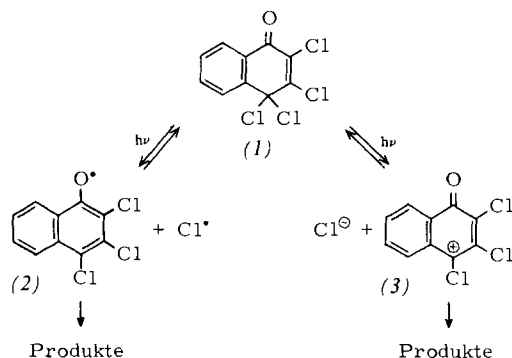
[2] R. Huisgen et al., noch unveröffentlicht.

[3] U. Schöllkopf, E. Wiskott, K. Riedel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 387.

Charakterisierung kurzlebiger Photoprodukte durch Impuls-Raman-Spektroskopie^[**]

Von Walter Hub, Siegfried Schneider und Friedrich Dörr^[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus der Ähnlichkeit der Transientenspektren im sichtbaren Spektralbereich, die man bei der Bestrahlung von 2,3,4,4-Tetrachlor-1-oxo-1,4-dihydronaphthalin („ β -TKN⁺“) (1) in kristallinem Zustand oder in fester Lösung messen kann, sowie aufgrund chemischer Nachweisreaktionen schlossen Scheibe und Feichtmayr^[1], daß die von Marckwald schon 1899 an dieser Verbindung erstmals beobachtete Phototropie ihre Ursache nicht in einer physikalischen Wechselwirkung hat (Kristallstruktur), sondern durch die Photodissoziation von (1) zu erklären ist. Das dabei gebildete Naphthoxyradikal (2) verschwindet wieder durch Rekombination mit einem Chlorradikal, durch Dimerisation oder aber in wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln durch die Anlagerung eines vom Lösungsmittel abstrahierten H-Atoms. – Im Gegensatz dazu glaubt Zweegers^[2] nachweisen zu können, daß bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge λ =353 nm im Lösungsmittel CCl_4 durch eine heterolytische Spaltung von (1) als wichtigstes Photoprodukt das Kation (3) entsteht.



Eine der Schwierigkeiten bei der Klärung dieses Problems ist, daß nach quantenmechanischen Modellrechnungen beide Produkte (2) und (3) zwei Banden ähnlicher Oszillatorenstärke im gleichen Spektralbereich aufweisen. Wie in vielen ähnlichen Fällen bedeutet dies, daß das transiente Elektronenspektrum, das man bei einem Blitzphotolyseexperiment erhält, keine sichere Entscheidungshilfe abgibt. Im Bereich der Schwingungsspektren sind dagegen allgemein viel charakteristischere Unterschiede auch bei ähnlichen Verbindungen zu erwarten.

Das Ziel unserer Arbeit war es daher, erstmalig das Raman-Spektrum eines transienten Photoprodukts mit hoher zeitlicher Auflösung zu registrieren, um so dessen Struktur eindeutig bestimmen zu können. Für diesen Zweck wird der Lichtimpuls eines N_2 -Lasers (Lambda Physik M 2000) auf die Reaktionszelle fokussiert. Ein Farbstofflaser (Zeiss 807103, 19000–21000 cm^{-1}) wird um die Zeit Δt ($\geq 0.2 \mu\text{s}$) verzögert gezündet und sein Strahl über einen Strahlteiler so eingekoppelt, daß

[*] Prof. Dr. F. Dörr, Dipl.-Chem. W. Hub, Univ.-Doz. Dr. S. Schneider
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. M. Sell, A. Geiger und Dr. J. R. Taylor danken wir für Hilfe bei der Entwicklung der elektronischen Komponenten.

er der Spur des N_2 -Photolyselasers folgt. Das durch das zum Abfragezeitpunkt noch vorhandene Photoprodukt erzeugte Ramanlicht wird über einen Doppelgitterspektrographen (Cordery UF 76) zerlegt und nach Verstärkung in einem Bildwandler (EMI 9912), der während des „Photoblitzes“ dunkelgesteuert wird^[3], mit einem optischen Vielkanalanalysator (PAR 1205) registriert. Die Spektren können unmittelbar ausgeschrieben oder zur weiteren Verarbeitung (z. B. Differenzbildung) an einen Rechner weitergeleitet werden.

Das Raman-Spektrum des Transienten aus (1) in CCl_4 (300 K) wurde im Zeitbereich 0.2 μ s (apparative Grenze) bis 100 ms nachgewiesen. Abbildung 1a zeigt das Spektrum, das man erhält, wenn der Abfragelaser (Farbstofflaser) 4.5 μ s nach dem N_2 -Photolyselaser gezündet wird; es enthält Beiträge vom Photoprodukt, von der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung und vom Lösungsmittel. Abbildung 1b zeigt das anschließend ohne Photolyselaser registrierte Spektrum; es entspricht bis auf die breite CCl_4 -Lösungsmittelbande bei 1539 cm^{-1} dem von (1). Abbildung 1c schließlich zeigt das Differenzspektrum, d. h. das Raman-Spektrum des photochemisch erzeugten Transienten in der Form, wie er 4.5 μ s nach dem Photolyseblitz vorliegt.

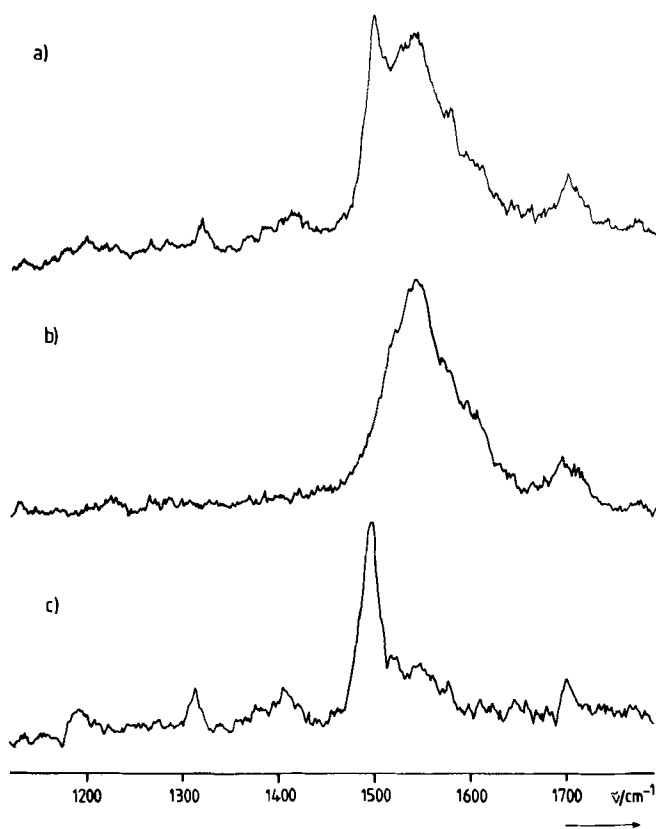


Abb. 1. Raman-Spektren einer 10^{-2} M-Lösung von (1) in CCl_4 : a) Abfragelaser ($\nu_l = 20576\text{ cm}^{-1}$) 4.5 μ s gegenüber dem Photolyselaser verzögert; b) ohne Photolyselaser; c) Differenzspektrum, das das Photoprodukt charakterisiert.

Von den Banden im Spektrum von (1) in CCl_4 ordnen wir die bei 1680 cm^{-1} der $C=O$ -Streckschwingung, die bei 1570 cm^{-1} der nichtaromatischen $C=C$ -Streckschwingung zu; die Banden bei 1600, 1296, 1260 und 1170 cm^{-1} sind für den Benzoyl-Teil charakteristisch. Nimmt man das Differenz-IR-Spektrum eines belichteten KBr-Preßlings gegen einen unbelichteten auf^[4], so beobachtet man neue Banden bei 1638 cm^{-1} [$\nu(C=O)$] sowie bei 1610, 1520, 1490, 1380 und 1284 cm^{-1} (Abklingdauer ≈ 2 h). Diese Banden ordnen wir dem Radikal (2) zu, da nach Modellrechnungen dessen Bindungsverhältnisse denjenigen eines substituierten Naphthalins ähnlich sind. Insbesondere entspricht die Reduzierung der

$C=O$ -Streckschwingungsfrequenz der kleineren π -Bindungsordnung dieser Bindung im Radikal. Im Raman-Spektrum des Photoprodukts in CCl_4 (Abb. 1c) dagegen zeigt sich bei keiner der dem Radikal zugeordneten Frequenzen eine stärkere Bande. Man beobachtet die stärkste Linie bei 1495 cm^{-1} , weitere bei 1190, 1320, 1400, 1575 und 1700 cm^{-1} . Wir schließen daraus, daß in KBr bzw. CCl_4 zwei verschiedene Photoprodukte dominieren. Mit der Zuordnung von Zweegers^[2] als Kation (3) vereinbar wäre eine gegenüber (1) erhöhte $C=O$ -Frequenz (1700 cm^{-1}), weil die Modellrechnung eine höhere π -Bindungsordnung ergibt. Die hohe Intensität der Linie bei 1495 cm^{-1} können wir noch nicht erklären; ob sie durch einen Resonanzeffekt zustandekommt, wird zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 187]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 17735-13-6 / (2): 23390-09-2 / (3): 69707-05-7.

[1] F. Feichtmayr, G. Scheibe, Z. Naturforsch. B 13, 51 (1958); G. Scheibe, Chem. Ing. Tech. 31, 321 (1959); G. Scheibe, F. Feichtmayr, J. Phys. Chem. 66, 2449 (1962).

[2] F. P. A. Zweegers, Dissertation, Universität Leiden 1978.

[3] F. Dörr, W. Hub, S. Schneider, J. R. Taylor, EMI Appl. Note: Application of a negative H.V.-square wave generator for gating image intensifier tubes.

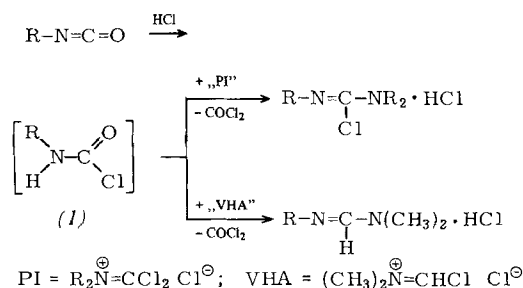
[4] W. Hub, Dissertation, Technische Universität München 1979.

N^2 -(Trichlorvinyl)amidine – neue 1,3-biselektrophile Reagentien^[**]

Von Didier Van Broeck, Zdenek Janousek, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Isocyanate und Vinylisocyanate verhalten sich gegenüber stark elektrophilen Iminiumsalzen in Gegenwart von Chlorwasserstoff wie maskierte primäre Amine bzw. Vinylamine. Die intermediär gebildeten instabilen Carbamoylchloride (1) werden von Phosgeniminiumchlorid [Dialkyl(dichlormethylen)ammoniumchlorid] (PI)^[1] oder vom Vilsmeier-Haack-Arnold-Reagens (VHA)^[2] elektrophil angegriffen und spalten Phosgen ab.



So reagiert Trichlorvinylisocyanat (3) glatt sowohl mit PI/HCl als auch mit VHA/HCl zu den neuen N^2 -(Trichlorvinyl)chloroformamidinen (2) bzw. zu N^1, N^1 -Dimethyl- N^2 -(Trichlorvinyl)formamidin (4). Ein nützlicher alternativer Weg zu (2) und (4) geht von Dichloracetonitril (5) aus^[3].

[*] Prof. Dr. H. G. Viehe, Lic. Chim. D. Van Broeck, Dr. Z. Janousek, Dipl.-Ing. R. Merényi
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-La-Neuve (Belgien)

[**] Phosgeniminium-Chemie, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: B. Stelander, J. P. Declercq, M. Van Meerse, G. Germain, H. G. Viehe, Bull. Soc. Chim. Belg. 86, 291 (1977).