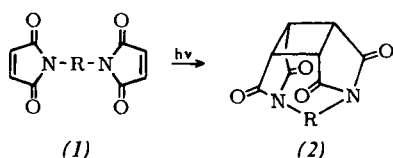


Systeme in diesen Beispielen besonders bedeutsam für die Leichtigkeit der Cycloaddition sein^[4].

Bei den meisten intramolekularen Photodimerisationen bildet sich durch C₄-Cycloaddition ein fünf- oder sechsgliedriger Ring^[2]. Wir berichten über die Photocyclomerisation von Dimaleiminiden (1), in denen die reagierenden Doppelbindungen durch eine Alkylkette getrennt sind, zu den Tetracyclen (2). Die Reaktion wird in CH₃CN oder CH₂Cl₂ durchgeführt. IR-, NMR- und besonders Massenspektren dienten zum Strukturbeweis (Tabelle). Statt der charakteristischen –CH=CH-Absorptionen von (1) treten in (2) Absorptionen auf, die dem Cyclobutanring zugeschrieben werden können. In den UV-Spektren der Produkte (2) fehlte die Absorption des –CH=CH–CO-Systems bei ≈ 300 nm.

Derartige Cyclomerisationen zwischen weit entfernten Teilen eines Moleküls scheinen auch bei der UV-Bestrahlung von Dinucleotiden, die Pyrimidinbasen enthalten, einzutreten^[7].

Wenn die beiden Maleiminidringe wie im *m*-Phenylendimaleiminid durch einen starren Phenylring verbunden sind, tritt wie erwartet keine intramolekulare Cyclisierung ein, sondern die Verbindung polymerisiert.



	R	(1)				(2)				
		Fp (°C)	IR (ν, cm ⁻¹) [a]	NMR (δ) [b]	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (ν, cm ⁻¹) [a]	NMR (δ) [b]	M+	MW [c]
a	(CH ₂) ₃	174,5	3085, 680, 840	6,73	100	350	3040	—	234	
b	(CH ₂) ₄	206	3094, 690, 840	6,89	85	350	3020	3,80	248	
c	(CH ₂) ₅	107	3080, 695, 835	6,75	98	349	3010	3,80	262	264
d	(CH ₂) ₆	144 [d]	3090, 695, 835	6,74	95	291	3000	3,80	276	280
e	(CH ₂) ₇	85,5	3080 690, 860	6,76	80	269	2980	3,80	290	
f	CH ₂ OCH ₂	129,5 [e]	3100, 698, 840	6,81	100	320 (Zers.)	3040	—	236	

[a] In KBr. [b] Signale der vier Cyclobutanprotonen, alle Signale Singulett. Alle Aufnahmen in CDCl₃, außer (1b) und (2b), die in [D₆]-DMSO aufgenommen wurden; (2a) und (2f) sind nicht genügend löslich. [c] Molekulargewicht mit einem Mechrolab-301-A-Dampfdruck-Osmometer in CHCl₃ gemessen. [d] 136–141 °C [5]. [e] 128–132 °C [6].

Die Cyclodimerisation von *N,N'*-Hexamethylendimaleiminid (1d) zu 5,12-Diazatetracyclo[10.2.1.12⁵.03¹⁴]hexadecan-4,13-15,16-tetraon (2d) wurde eingehender untersucht. Eine Steigerung der (1d)-Konzentration von 5 · 10⁻³ mol/l auf das Zehnfache führte zu einer Verminderung der Ausbeute von 95 auf 85%; der Rest war polymeres Material. Die Zugabe von Benzophenon als Sensibilisator verringerte die Ausbeute auf 80%, während die Anwesenheit von Sauerstoff die Reaktion nicht hemmte. Besonders überraschend sind die Leichtigkeit und die Geschwindigkeit der Reaktion. *N*-Butylmaleiminid dimerisiert unter den gleichen Bedingungen ohne Sensibilisator nur in 15 % Ausbeute.

Eingegangen am 29. Januar 1969 [Z 936]

[*] Dr. F. C. De Schryver, Dr. I. Bhardwaj und Lic. Sc. J. Put
Laboratorium voor Macromoleculaire Scheikunde
Universiteit te Leuven
Naamse straat 96, Leuven (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Center of High Polymer Research, von Gevaert-Agfa und von der National Science Foundation unterstützt.

[1] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. belges 71, 781 (1962).

[2] R. Steinmetz, Fortschr. chem. Forsch. 3, 445 (1967).

[3] W. L. Dilling, Chem. Reviews 66, 373 (1966).

[4] P. E. Eaton, Accounts chem. Res. 1, 52 (1968).

[5] R. C. Cotter, C. K. Sauer u. J. M. Whelan, J. org. Chemistry 26, 10 (1961).

[6] P. O. Tawney, R. H. Snyder, E. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stiteler u. A. R. Williams, J. org. Chemistry 26, 15 (1961).

[7] J. G. Burr, Advances in Photochemistry 6, 193 (1968), und dort zit. Lit.

Formale Diradikale mit Singulett-Grundzustand^[1]

Von R. Gleiter und Roald Hoffmann^[*]

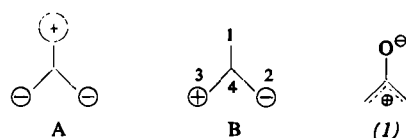
Moleküle, für die sich als klassische Valenzstrukturen nur diradikalische Strukturen formulieren lassen, treten im allgemeinen in Theorie und Experiment im Triplett-Grundzustand auf. Hier sollen zwei neue Möglichkeiten mitgeteilt werden, wie man den Singulettzustand solcher formaler Diradikale stabilisieren kann^[2].

Wenn man für Trimethylenmethan, ein typisches Kohlenstoff-Diradikal, eine D_{3h}-Geometrie annimmt, erhält man ein entartetes Paar nichtbindender π-Orbitale, die mit nur zwei Elektronen besetzt werden. Wie Rechnungen^[3] und Experimente^[4] zeigen, scheint der Grundzustand dieses Systems ein Triplett zu sein. Von den beiden nichtbindenden Orbitalen A und B hat A einen großen Koeffizienten an C-1, B aus Symmetriegründen dagegen nicht^[5].

Ersetzt man im Trimethylenmethan C-1 und die beiden daran gebundenen H-Atome durch Sauerstoff, so wird die Entartung der Orbitale aufgehoben, indem B konstant bleibt,

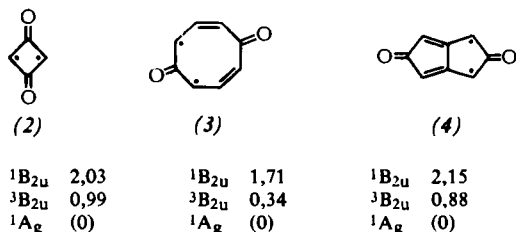
während A stabilisiert wird. Durch diese Substitution erhält man Oxallyl (1), das sich als geöffnetes Cyclopropan auffassen läßt. Frühere Berechnungen zeigten^[2b], daß zwar sein niedrigster Singulettzustand im Vergleich zu dem des Trimethylenmethans beträchtlich stabilisiert ist, der niedrigste Triplett-Zustand aber trotzdem um 0,1 eV stabiler ist und somit den Grundzustand darstellt.

Um zu Diradikalen mit Singulett-Grundzustand zu gelangen, prüfen wir die Molekülorbitale sehr vieler Kohlenstoff-Diradikale. Dabei achteten wir besonders auf Moleküle, bei

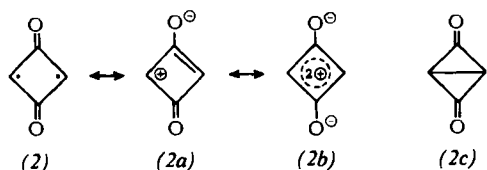


denen in einem der beiden nichtbindenden Orbitale die Koeffizienten an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen wesentlich größer als im andern sind. Diese Kohlenstoffatome ersetzen wir dann durch Sauerstoff und führten Pariser-Parr-Pople-Rechnungen mit Konfigurationswechselwirkung aus^[6].

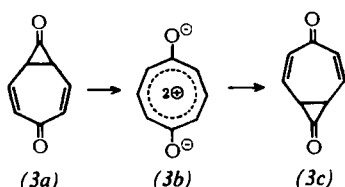
Auf diese Weise fanden wir die Moleküle (2)–(4) mit Singulett-Grundzuständen sowie andere Moleküle, bei denen der niedrigste Singulett- und Triplettzustand sehr eng beieinander liegen. Unter den Formeln sind die ersten beiden angeregten Zustände relativ zum Grundzustand (in eV) angegeben:



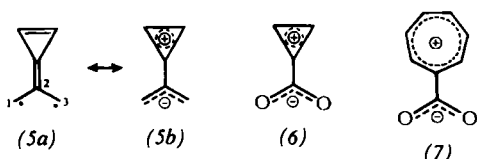
Die Rechnung zeigt für (2)–(4) keine Diradikal-Struktur, sondern eine Ladungsverteilung, die für polare Resonanzstrukturen wie (2a) und (2b) charakteristisch ist. Jedes dieser Moleküle sollte intensiv farbig sein; substituierte Derivate von (2) sind starke Chromophore^[7,8].



Es ist noch nicht bekannt, ob diese planaren Moleküle stabiler als die nichtebenen bicyclischen Isomeren [z.B. (2) → (2c)] sind. Einige Rechnungen nach der erweiterten Hückel-Methode deuten an, daß (2) etwas stabiler ist als (2c); wir messen diesem Ergebnis aber nicht allzu große Bedeutung bei. Sehr interessant wäre die Stabilisierung von (3) als erstes Beispiel einer Cope-Umlagerung mit negativer Aktivierungsenergie.



Mit (2)–(4) verwandt sind Moleküle wie (5). Die klassische Valenzstruktur (5a) ergibt ein Diradikal. Die Resonanzstruktur (5b) jedoch läßt einen Singulett-Grundzustand vermuten; einfache Hückelrechnungen ergeben eine Differenz von 0,704 β zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem Niveau^[9].



Für die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes reicht diese Differenz nicht aus, denn nach unseren SCF-Rechnungen ist der Grundzustand von (5) ein Triplett, das etwa 1,1 eV unter dem niedrigsten Singulett liegt.

Wir bemerkten jedoch, daß das höchste besetzte Orbital von (5) ein nichtbindendes Allylorbital mit großen Koeffizienten an C-1 und C-3 ist, während das niedrigste unbesetzte Orbital im dreigliedrigen Ring lokalisiert ist. Der Ersatz von C-1 und C-3 durch Sauerstoff führte zur gewünschten selektiven Stabilisation des höchsten besetzten Molekülorbitals.

Der Grundzustand des Cyclopropenylumcarboxylats (6) ist ein Singulett mit einem 3B_2 -Zustand 0,97 eV darüber. Analog ergibt sich ein Singulett-Grundzustand für das Cycloheptatrienylumcarboxylat (7) mit einem 3B_2 -Zustand 0,97 eV darüber.

Eingegangen am 27. Januar 1969 [Z 937]

[*] Dr. R. Gleiter und Prof. Dr. Roald Hoffmann
Cornell University
Department of Chemistry
Ithaca, N.Y. 14850 (USA)

[1] Das benutzte SCF-CI-Programm stammt von A. Imamura. — Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem National Institute of Health und der Chevron Research Corporation unterstützt.

[2] a) R. Hoffmann, A. Imamura u. G. D. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 89, 5215 (1967); b) R. Hoffmann, ibid. 90, 1475 (1968); c) R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, ibid. 90, 1499 (1968); d) R. Gleiter u. R. Hoffmann, ibid. 90, 5457 (1968); e) Tetrahedron 24, 5899 (1968).

[3] D. P. Chong u. J. W. Linnett, J. chem. Soc. (London) 1965, 1798; W. T. Borden, Tetrahedron Letters 1967, 259.

[4] P. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 88, 2587 (1966); P. Dowd u. K. Sachdev, ibid. 89, 715 (1967).

[5] Zur Unterscheidung der beiden entarteten Orbitale genügt hier die C_s -Symmetrie.

[6] Einzelheiten über unser SCF-Programm s. [2a]. Wir berücksichtigen neben allen einfach und doppelt angeregten auch noch viele höher angeregte Zustände. Die endgültigen Ergebnisse für (3) z.B. resultieren aus 70 Konfigurationen, die von etwa 800 geprüften den größten Beitrag leisteten. Obwohl Pariser-Parr-Pople-Rechnungen im allgemeinen für π -Systeme recht zuverlässig sind, sehen wir die Ergebnisse nur als qualitativ an, da wir keine weiteren Vergleiche für diese Radikale haben.

[7] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965); Liebigs Ann. Chem. 699, 153 (1966); H.-E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem. 78, 937 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 894 (1966); Angew. Chem. 79, 581 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 553 (1967); Angew. Chem. 80, 541 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 530 (1968); W. Ziegenbein u. H.-E. Sprenger, Angew. Chem. 78, 937 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 893 (1966); G. Mancke u. J. Gauger, Tetrahedron Letters 1967, 3509; 1968, 1339.

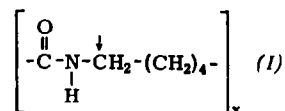
[8] D. G. Farnum, B. Webster u. A. D. Wolf, Tetrahedron Letters 1968, 5003.

[9] E. Heilbronner u. P. A. Straub: Hückel Molecular Orbitals. Springer-Verlag, Berlin 1966.

Konformationsabhängige Thermoxydation N-vicinaler Methylengruppen in Polyamiden

Von H. Krüßmann, G. Valk, G. Heidemann und S. Dugal^[*]

Bei der Thermoxydation von Polycaprolactam (1) wird wie bei niedermolekularen Alkylamiden bevorzugt die N-vicinale Methylengruppe (Pfeil) angegriffen^[1,2].



Diese Gruppe ist durch eine Wechselwirkung (Hyperkonjugation) zwischen ihren Protonen und dem 4π -Elektronensystem der Carbonsäureamidgruppe ausgezeichnet^[3], die besonders intensiv sein sollte, wenn die N-vicinale Methylengruppe in trans-Konformation zur Amidgruppe steht (Abb. 1).

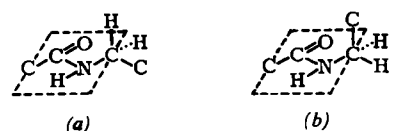


Abb. 1. trans- (a) und gauche-Konformation (b) der N-vicinalen CH_2 -Gruppe. Das gestrichelte Parallelogramm kennzeichnet die Ebene der Amidgruppe.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurden (1) und 1,8-Diazacyclotetradecan-2,9-dion [Cyclo-bis(ϵ -aminocaproyl)] (2) bei 200–220 °C thermisch oxidiert. (1) und (2) bestehen aus den gleichen Grundbausteinen; im Gegensatz zu (1) enthält (2) aber nur gauche-ständige α -Methylengruppen^[4,5]. Unter den Reaktionsbedingungen ist die Rotation der α -Methylengruppen von (1) nicht mehr eingefroren, so daß sowohl in den geordneten als auch in den ungeordneten Bereichen eine