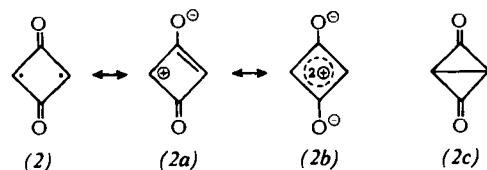
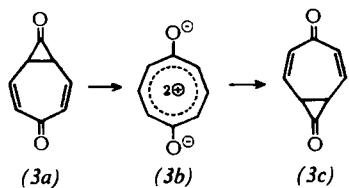


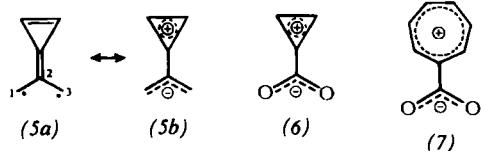
Die Rechnung zeigt für (2)–(4) keine Diradikal-Struktur, sondern eine Ladungsverteilung, die für polare Resonanzstrukturen wie (2a) und (2b) charakteristisch ist. Jedes dieser Moleküle sollte intensiv farbig sein; substituierte Derivate von (2) sind starke Chromophore^[7,8].



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 Triplet, 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 Cyclopropenyliumcarboxylats (6) ist ein Singulett mit einem ${}^3\text{B}_2$ -Zustand 0,97 eV darüber. Analog ergibt sich ein Singulett-Grundzustand für das Cycloheptatrienylcarboxylat (7) mit einem ${}^3\text{B}_2$ -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. Manecke u. J. Gauger, Tetrahedron Letters 1967, 3509; 1968, 1339.

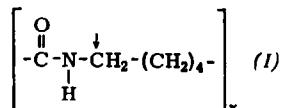
[8] D. G. Farnum, B. Webster u. A. D. Wolf, Tetrahedron Letters 1968, 5003.

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

Konformationsabhängige Thermooxidation *N*-vicinaler Methylengruppen in Polyamiden

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

Bei der Thermooxidation 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).

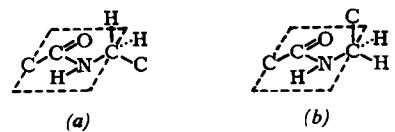
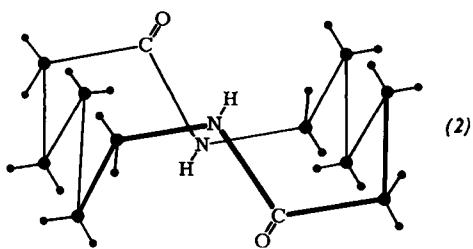


Abb. 1. *trans*- (a) und *gauche*-Konformation (b) der *N*-vicinalen CH_2 -Gruppe. Das gestrichelte Parallelogramm kennzeichnet die Ebene der Amidgruppe.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurden (1) und 1,8-Diaza-cyclotetradecan-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



statistische Verteilung von *gauche*- und *trans*-Konformationen der α -Methylengruppen vorliegt, während die Konformation des bei 348°C schmelzenden (2) stabil bleibt^[6]. Durch Oxidation und anschließende Hydrolyse erhält man u.a. homologe Reihen von aliphatischen Mono- und Di-carbonsäuren, Aldehyden, Aminen und ω -Aminosäuren^[1, 2].

Um den Einfluß des möglicherweise unterschiedlichen Oxidationsgrades auszuschalten, wurde als Maß für die Reaktivität der *N*-vicinalen Methylengruppen das Verhältnis von Adipinsäure zu *n*-Butylamin gewählt. Letzteres ist mit Sicherheit kein Folgeprodukt einer *N*-vicinalen Oxidation. *n*-Butylamin, das als Amid gebunden ist, entsteht ausschließlich durch Kettensspaltung infolge Abspaltung des α -Kohlenstoffatoms des Grundbausteins.

Die Adipinsäure wurde nach Ätherextraktion der Hydrolysate als Dimethylester und das Butylamin nach Wasserdampfdestillation der Hydrolysate als Trifluoracetamid gaschromatographisch bestimmt.

Das Verhältnis von Adipinsäure zu Butylamin im Hydrolysat von thermooxidiertem (1) ist wesentlich größer als im Hydrolysat von thermooxidiertem (2) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Verhältnis der Abbauprodukte Adipinsäure und *n*-Butylamin.

	Thermooxidation (1)	Photooxidation (2)	Photooxidation (1)
Adipinsäure (c_1) ($\mu\text{ mol}/113\text{ g}$)	12000	3000	5000
<i>n</i> -Butylamin (c_2) ($\mu\text{ mol}/113\text{ g}$)	10	160	300
c_1/c_2	1200	19	17

Ein weiterer Hinweis für die Konformationsabhängigkeit der Reaktivität *N*-vicinaler Methylengruppen kann aus der Photooxidation^[7] von (1) abgeleitet werden. Danach ist im Hydrolysat des photooxidierten (1) das Verhältnis von Adipinsäure zu Butylamin von gleicher Größenordnung wie in dem von thermooxidiertem (2). Bei der Photooxidation, deren Sekundärreaktionen prinzipiell wie die Thermooxidation ablaufen^[8], ist abhängig vom Ordnungszustand des Polymeren ein konstantes Verhältnis von *trans*- und *gauche*-ständigen *N*-vicinalen Methylengruppen gegeben, da unter den Versuchsbedingungen die Rotationen der Methylengruppen eingefroren sind. Nur die ungeordneten Bereiche, in denen überwiegend *N*-vicinale Methylengruppen mit *gauche*-Konformation vorliegen, sind für Sauerstoff zugänglich.

Die Untersuchungen zeigen, daß die in *trans*-Konformation zur Amidgruppe stehenden *N*-vicinalen Methylengruppen etwa 60-mal reaktiver als die *gauche*-ständigen *N*-vicinalen Methylengruppen sind.

Eingegangen am 9. Januar 1969,
in veränderter Form am 10. Februar 1969 [Z 938]

[*] Dipl.-Chem. H. Krüßmann, Priv.-Doz. Dr. G. Valk, Dr. G. Heidemann und Text.-Ing. S. Dugal Textilforschungsanstalt Krefeld 415 Krefeld, Frankenring 2

- [1] G. Valk, H. Krüßmann u. P. Diehl, Makromolekulare Chem. 107, 158 (1967).
- [2] G. Valk u. H. Krüßmann, Angew. Chem. 79, 1021 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1008 (1967).
- [3] G. Heidemann u. H. Zahn, Makromolekulare Chem. 62, 123 (1963).
- [4] I. Dale, Angew. Chem. 78, 1070 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1000 (1966).

[5] G. Heidemann u. H. J. Nettelbeck, Faserforsch. u. Textiltechn. 18, 183 (1967).

[6] G. Heidemann, Vortrag VII. Europ. Kongreß über Molekülspektroskopie, Budapest, 22.–27. Juli 1963.

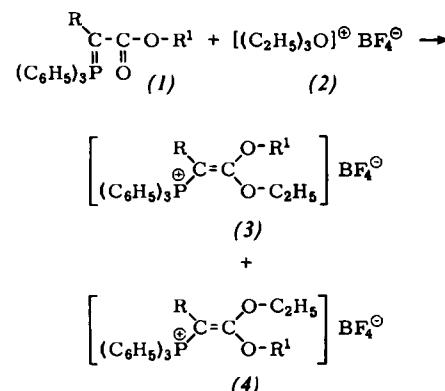
[7] E. Boasson, B. Kamerbeek, A. Algera u. G. H. Kroes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 624 (1962).

[8] H. Krüßmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1969.

O-Alkylierung von Alkoxy carbonylalkylen-triphenylphosphoranen

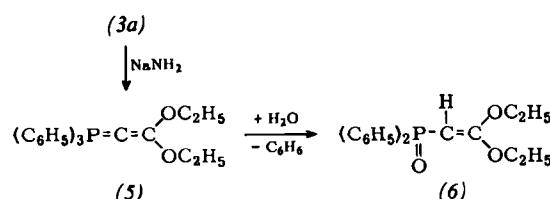
Von H. J. Bestmann, R. Saalfrank und J. P. Snyder [*]

Alkoxy carbonylalkylen-triphenylphosphorane (1) werden von Alkylhalogeniden *C*-alkyliert^[1]. Wir haben nun gefunden, daß bei der Umsetzung von (1) mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat (2) eine *O*-Alkylierung zu den bisher unbekannten 1-substituierten 2-Äthoxy-2-alkoxyvinyl-triphenylphosphonium-tetrafluoroboraten (3) und (4) eintritt.



Ist $\text{R}^1 \neq \text{C}_2\text{H}_5$, so entsteht ein Gemisch der geometrischen Isomeren (3) und (4), wie es unsere $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen nahelegen^[2]. Für (1) mit $\text{R}=\text{H}$ und $\text{R}^1=\text{CH}_3$ erhält man z.B. ein Gemisch von 67% (3) [$^1\text{H-NMR}$: $\tau = 5,93$ ($\text{O}-\text{CH}_3$, S) und 33% (4) [$^1\text{H-NMR}$: $\tau = 6,50$ ($\text{O}-\text{CH}_3$, S)]. Wir stellen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch fest, daß bei allen untersuchten Beispielen die Protonen derjenigen $\text{O}-\text{R}$ -Gruppe, die in *cis*-Stellung zum Triphenylphosphinrest steht, durch die Phenylringe abgeschirmt werden und bei höheren τ -Werten erscheinen als die entsprechenden Protonen der *trans*-ständigen $\text{O}-\text{R}$ -Gruppierung.

Die Verbindung (3a) läßt sich mit Natriumamid in das schwach gelbe, kristalline Ylid (5) überführen [$\text{Fp} = 83^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 8,95$ ($6\text{H} \sim \text{CH}_3$, T); 5,63 ($4\text{H} \sim \text{CH}_2$, Q); 2,85, M; 2,00 (aromatische Protonen, zusammen 15H), M], das mit Wasser unter Abspaltung von Benzol das Phosphinoxid (6) ergibt ($\text{Fp} = 164^{\circ}\text{C}$).



R	R^1	(3)		Ausb. (%)
		Fp ($^{\circ}\text{C}$)		
(a) H	C_2H_5	105		68
(b) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	C_2H_5	178		97
(c) C_6H_5	C_2H_5	182		99
(d) $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}_2$	C_2H_5	151		98
(e) $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{C}$	C_2H_5	107		95
(f) Br	C_2H_5	178 (Zers.)		98