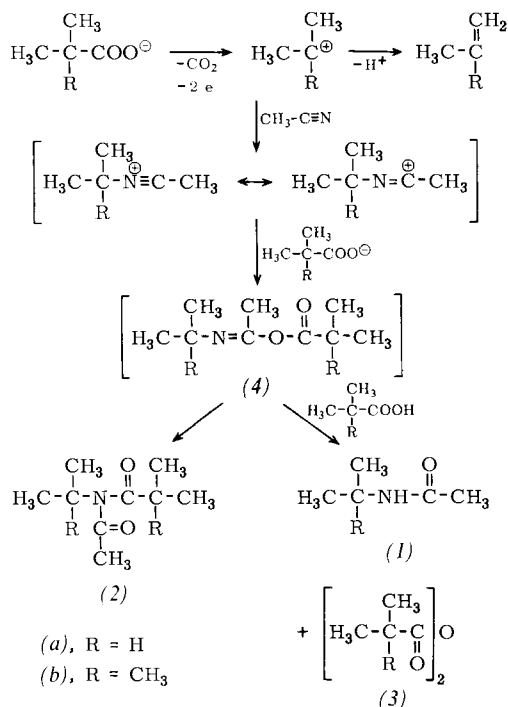


phatischen Reihe noch nicht synthetisiert werden konnte und von der es bisher nur cyclische Vertreter gibt^[2].

Die Iminosäureanhydride (4) gehen durch eine bekannte Umlagerungsreaktion^[3] in die Diacylamine (2) über; durch Reaktion der Iminosäureanhydride mit Isobutter-



säure oder Pivalinsäure läßt sich zwanglos die Bildung der Acetamide (1) und der Anhydride (3) im Verhältnis 1:1 erklären.

Bei der Elektrolyse der Pivalinsäure wurde das Umlagerungsprodukt (2b) nicht gefunden. Der Grund hierfür dürfte sterische Hinderung am Stickstoff sein.

Wenngleich es nicht gelang, Iminosäureanhydride des Typs (4) in Substanz zu isolieren^[4], so eröffnet doch die Elektrolyse bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit, diese Verbindungen in situ zu erzeugen und ihre Acylierungsstärke für OH-, NH₂- und SH-gruppenhaltige Verbindungen zu untersuchen.

Elektrolyse von Isobuttersäure in Acetonitril:

In einer gasdichten Umlaufapparatur mit zylindrischen Kohleelektroden wird eine Lösung von 132 g Isobuttersäure (1.5 mol) in 2100 ml wasserfreiem Acetonitril unter Zusatz von 2 g (0.02 mol) Triäthylamin bei -10°C, einer konstanten Stromdichte von 0.2 A/dm² und 6 bis 9 V Klemmenspannung elektrolysiert, bis gaschromatographisch nachweisbar die Isobuttersäure bis auf 20% der eingesetzten Menge verbraucht ist.

[1] L. Ebersson u. K. Nyberg, Acta. Chem. Scand. 18, 1567 (1964); J. M. Kornprobst, A. Laurent u. E. Laurent-Dieuzeide, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3657.

[2] Lactimester (Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 580), Azlactone (Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 372), Phthaliminoanhydrid.

[3] O. Mumm, H. Hesse u. H. Volquartz, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 388 (1915).

[4] Jedoch gelang die Isolierung von Amidotriazol-enolester H. Bauer et al., Angew. Chem. 83, 115 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 129 (1971).

Zur Aufarbeitung wird das Acetonitril im Vakuum über eine Vigreuxkolonne abdestilliert; der flüssige Rückstand (107 g) geht ohne Kolonne bei 0.1 Torr zwischen 25 und 42°C über. Erhalten werden 90.5 g Destillat bestehend aus 23.6% Isobuttersäure, 28.0% Amid (1a), 40.8% Anhydrid (3a) und 7.5% Diacylamin (2a).

Eingegangen am 30. April 1971 [Z 430]

Über den Nachweis der Kinkenbildung in langkettigen Alkylverbindungen

Von G. Lagaly und Armin Weiss^[*]

Seit einigen Jahren wird versucht, die Bewegungsvorgänge in Polymeren durch die Bildung und Umlagerung von Kinken und Jogs zu deuten^[1,2]. Unter Kinken und Jogs versteht man spezielle Rotationsisomere von Kohlenwasserstoffketten, die durch Einbau von *gauche*-Bindungen „kurbelwellenartig“ abgelenkt sind (Abb. 1)^[1]. Experimentelle Belege wurden aus Relaxationseigenschaften hergeleitet^[3-5]. Ein sicherer Nachweis der Kinkenbildung

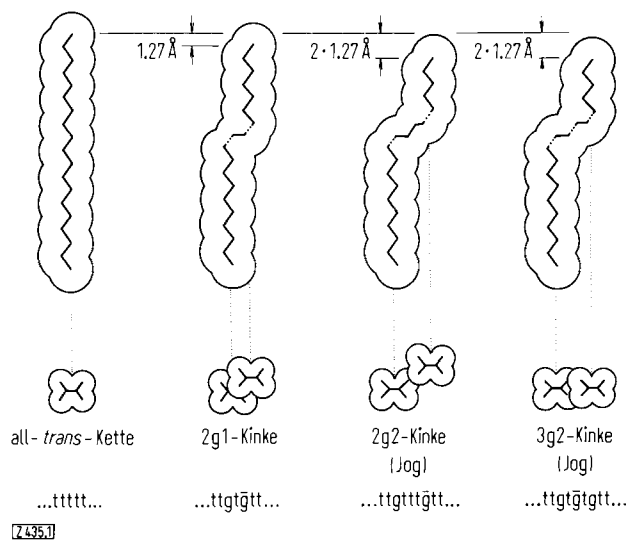


Abb. 1. Konformation von Alkylketten mit Kinken und Jogs.

könnte durch Messung der Verkürzung der Alkylkette erbracht werden. Je nach dem Kinktyp^[3] sollte die Kette um ganzzahlige Vielfache von 1.27 Å gegenüber der all-trans-Konformation verkürzt sein. Eine direkte Messung dieser Verkürzungen ist bei den bisher untersuchten Systemen (kristallisierte Polymere und Paraffine) jedoch nicht möglich gewesen, weil die Kinken in statistischer Verteilung oder, wie bei den Paraffinen, nur in „Kinkblöcken“^[1] zwischen den nicht verkürzten Alkylketten auftreten. Es ist uns nunmehr gelungen, die Verkürzung der Alkylketten durch derartige Kinkenbildungen nachzuweisen.

Als Modell wurden die n-Alkanol-Komplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten^[6] verwendet. In diesen Verbindungen bilden die Alkanol-Moleküle zusammen mit den n-Alkylammonium-Ionen bimolekulare Schichten zwischen den Silicatschichten, wobei die Alkylketten senkrecht zu den Silicatschichten angeordnet sind. Die Dicke der

[*] Dr. G. Lagaly und Prof. Dr. Armin Weiss
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

bimolekularen Zwischenschicht kann röntgenographisch am Schichtabstand genau gemessen werden. Veränderungen in der Länge der Alkylkette können daher direkt erkannt werden.

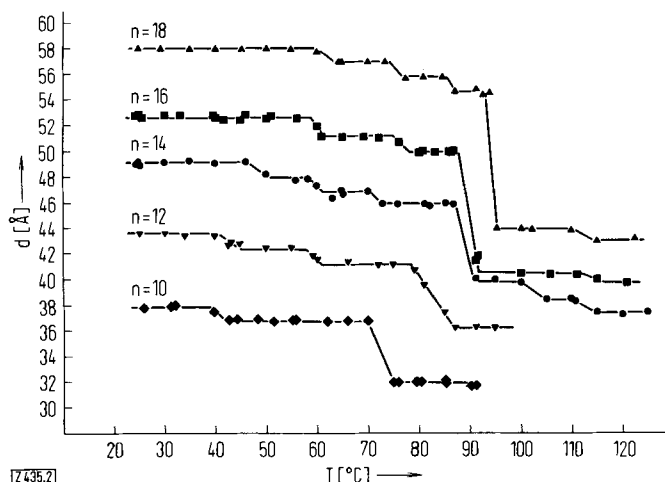


Abb. 2. Änderung des Schichtabstandes d der n -Alkanol-Komplexe der n -Alkylammonium-Beidellite mit der Temperatur. (n =Zahl der C-Atome in der Alkylkette des Alkanol-Moleküls sowie des Alkylammonium-Ions.)

Mit steigender Temperatur erniedrigt sich der Schichtabstand der Alkanol-Komplexe in deutlichen Stufen von 1.1–1.3 Å. Abbildung 2 zeigt als Beispiel die Schichtabstände der n -Alkanol-Komplexe der n -Alkylammonium-Beidellite. Die Alkylketten des Alkanols und Alkylammonium-Ions sind jeweils gleich lang. Die Änderungen sind dem Betrage nach reproduzierbar und reversibel. Hinsichtlich der Temperatur werden oft Hystereseeerscheinungen beobachtet. Die Höhe der Stufen entspricht genau dem Wert, den man für die Verkürzung der Alkylketten durch den Einbau von Kinken berechnet.

Man kann aus den Ergebnissen folgern, daß mit steigender Temperatur einfache („2gl“-)Kinken in die Alkylketten eingebaut werden. Die Zahl der Kinken scheint jedoch einen oberen Grenzwert zu haben; wird dieser überschritten, klappt die Struktur in eine „Hochtemperaturform“ um, wobei sich der Schichtabstand sehr stark erniedrigt. Man muß annehmen, daß sich an der Sprungtemperatur einfache Kinken in Kinken höherer Ordnung („Jogs“) umlagern. Mit weiter steigender Temperatur treten auch in den Kurven der Hochtemperaturform noch kleine Stufen auf.

Die beschriebenen Messungen zeigen, daß man auch in bimolekularen Filmen langkettiger Alkylverbindungen Kinkenbildungen und Kinkenumlagerungen diskutieren muß^[7].

Eingegangen am 8. April 1971 [Z 435]

[1] W. Pechhold u. S. Blasenbrey, Kolloid-Z. Z. Polymere 216/17, 235 (1967); 241, 955 (1970).

[2] H. Hässler u. H. J. Bauer, Kolloid-Z. Z. Polymere 230, 194 (1969).

[3] W. Pechhold, Kolloid-Z. Z. Polymere 228, 1 (1968).

[4] K. H. Illers, Kolloid-Z. Z. Polymere 231, 622 (1969).

[5] R. Hosemann, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 755 (1970).

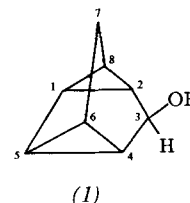
[6] G. Lagaly u. Armin Weiss, Kolloid-Z. Z. Polymere 216/17, 356 (1967); 237, 266, 364 (1970); 238, 485 (1970); 243, 48 (1971).

[7] G. Lagaly u. Armin Weiss, Kolloid-Z. Z. Polymere, im Druck.

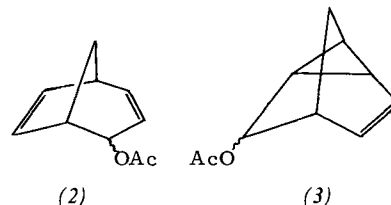
Energieprofil der Acetolyse von *exo*-Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]oct-3-yl-*p*-nitrobenzoat über C₈H₉-Kationen^[**]

Von Wolfgang Lotsch und Andrew S. Kende^[*]

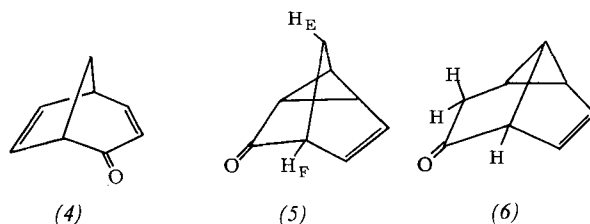
Untersuchungen über die Äquilibration und Deuterium-Markierung tautomerer C₈H₉-Kationen, die sich vom *exo*-Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]oct-3-yl-*p*-nitrobenzoat (1), R = *p*-Nitrobenzoyl^[1], ableiten, gestatten die Konstruktion eines Energieprofils, das die bei der Äquilibration auftretenden Kohlenstoffgerüste miteinander verknüpft.



Die Acetolyse von reinem (1) in Eisessig mit einem Äquivalent Natriumacetat ergab nach 5.5 Std. Kochen unter Rückfluß mit 93% Ausbeute ein Acetatgemisch, das durch Vakuumdestillation bei 35°C gereinigt wurde. Die präparative Gaschromatographie^[2] des Destillates lieferte 60% eines Epimerengemisches von bicyclischem Acetat (2), 37% epimeres tricyclisches Acetat (3) und ca. 3% eines nicht identifizierten Nebenproduktes, das mit *exo*- oder *endo*-(1), R = Acetyl (Nachweisbarkeitsgrenze ca. 0.1%), nicht identisch war.



Das Epimerengemisch (2) (69% *exo* und 31% *endo*)^[3] wurde verseift und durch Chromtrioxid/Pyridin in Methylenchlorid^[4] zu einem ungesättigten Keton (4) mit der Ketonbande im IR-Spektrum bei 1690 cm⁻¹ (CCl₄) und dem Molekülion im Massenspektrum bei $m/e=120$ oxidiert. Die Struktur (4) wurde weiterhin durch IR- und NMR-Vergleich mit authentischem Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on^[5] gesichert. Ähnlich wurden die tricyclischen Acetate (3) (59% *exo* und 41% *endo*)^[6] zu einem Keton (5) mit der Ketonbande bei 1740 cm⁻¹ (CCl₄) und dem Molekülion bei $m/e=120$ oxidiert. Dieses Keton wurde durch Spinentkopplung bei 90 MHz, die deutlich die



[*] Dr. W. Lotsch und Prof. Dr. A. S. Kende
University of Rochester, Department of Chemistry
Rochester, New York 14627 (USA)

[**] A. S. K. dankt dem Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) für teilweise Unterstützung dieser Arbeit. W. L. ist dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.