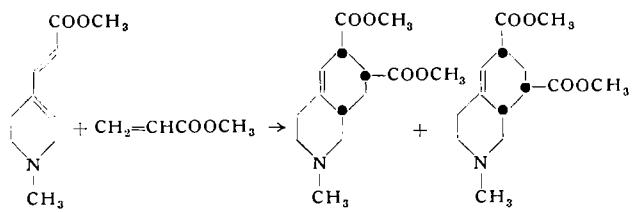


R_1 kann das Verhältnis der Isomeren stark beeinflussen, und in einzelnen Fällen konnte nur ein einziges Produkt gefaßt werden. Eine Ausnahme macht das 1-Methyl-3-cyan-pyridiniumjodid ($R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CN}$), bei dessen Reduktion in gleichen Mengen 1-Methyl-3-cyan-1,2,5,6-tetrahydropyridin und 1-Methyl-3-cyan-1,6-dihydropyridin entstehen. Letzteres zeigt eine erstaunliche Reaktionsfreudigkeit mit Dienophilen (z. B. Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril), wobei die erwarteten Diels-Alder-Addukte gebildet werden.

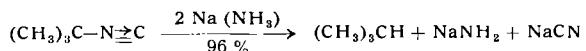
Die Anlagerung von Acrylsäure-methylester an β -[1-Methyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridyl-(4)]-acrylsäuremethylester führt zu einem Gemisch von isomeren bicyclischen Diestern, deren Struktur durch Umlagerungsreaktionen bewiesen werden konnte.



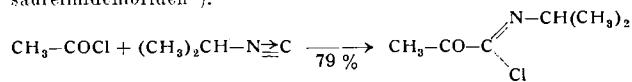
GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen am 29. Juni 1960 in Elberfeld

I. UGI, München: Neues über Isonitrile (nach Arbeiten mit F. Beck, F. Bodesheim, U. Fetzer, R. Meyr, K. Rosendahl, C. Steinbrückner und E. Wischhäfer).

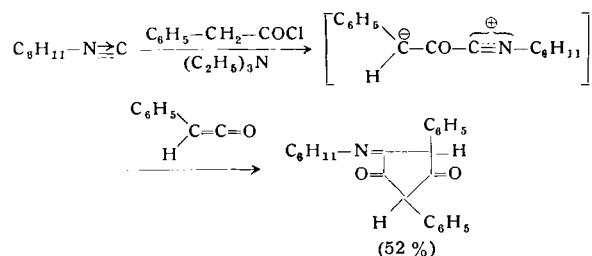
In flüssigem Ammoniak gelöste Alkali- und Erdalkalimetalle (Li, Na, Ca) spalten Isonitrite (tert.-Butyl-, n-Dodecyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, p-Tolyl-, 2,6-Dimethyl-phenyl-isocyanid) bei Sauerstoff-Aussetzung fast quantitativ.



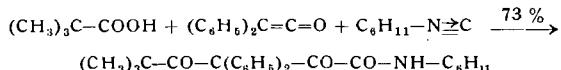
Carbonsäure-chloride (Acetyl-, Propionyl-, n- und iso-Butyryl-, Pivalyl-, Benzoyl- und Oxalylchlorid) werden von Isonitrilen (Isopropyl-, n- und tert.-Butyl- und Cyclohexyl-isocyanid) in 50 bis 80-proz. Ausbeute addiert unter Bildung von α -Ketocarbon-säureimidchloriden¹⁾.



Die Reaktionsgeschwindigkeit ihrer teilweise unter Fragmentierung verlaufender Hydrolyse und Aminolyse wurde mit einem von den Vorträgen entwickelten selbstregistrierenden Leitfähigkeitsgerät gemessen. Mit Ketenen (Phenyl-, p-Chlorphenyl-, p-Methoxyphenyl- und Diphenylketen) bzw. den entspr. Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin reagieren Isonitrile (Äthyl-, n-Butyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, 2,6-Dimethyl-phenyl-isocyanid) unter Bildung fünfgliedriger Ringe.



Als Ringschlußmechanismus ist eine dipolare 1,3-Addition²⁾ in Betracht zu ziehen. Läßt man die Reaktion in Gegenwart von Carbonsäuren (Chloressigsäure, Pivalinsäure, Brenztraubensäure, Malonsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Diphenylsäure) ablaufen, so resultieren α,γ -Diketo-carbonsäure-amide³⁾:

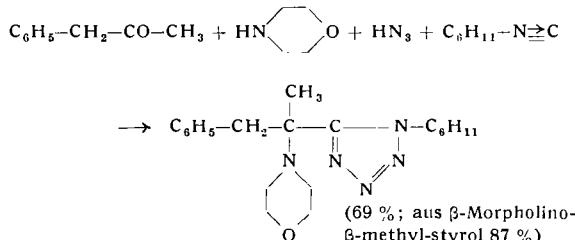


¹⁾ Vgl. J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 280, 297 [1894].

²⁾ R. Huisgen: Theoretische Chemie und Organische Synthese. Festschrift zur Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960.

³⁾ Im Zusammenhang mit diesem Reaktionstypus danke ich Prof. C. Stevens (Wayne, Mich.) für wertvolle Anregungen.

An der Bildung von 1-Cyclohexyl-5-[amino-alkyl]-tetrazolen (mit Cyclohexyl-isocyanid und Azid als nucleophilem Partner) wurden Grenzen und Möglichkeiten des Kondensations-Prinzips⁴⁾



studiert. Als Carbonylkomponente reagieren Formaldehyd, n- und iso-Butyraldehyd, Tetrahydro-benzaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Cyclohexanon und Phenylaceton; als Aminokomponente Ammoniak, Methylamin, Isopropylamin, n- und tert.-Butylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, m-Chloranilin, α -Aminopyridin, β -Alanin, Dimethylamin, Diacetylamin, N-Methylanilin, Pyrrolidin, Morphin, Piperazin, Hydrazin und Acylhydrazine; Kondensationsprodukte wie Dipiperidino-methan, Methylen-tert.-butylamin, n-Butyl-imino-cyclohexau, Aceton-isopropylimin, α -Morpholino-styrol, β -Morpholino- β -methyl-styrol, 2-Phenyl-4,4-dimethyl- Δ 3-thiazolin sowie 2-(1'-carboxy-1'-äthyl)-4,4-dimethyl- Δ 3-thiazolin können ebenfalls eingesetzt werden. [VB 358]

GDCh-Ortsverband Mülheim/Ruhr

am 1. Juli 1960

S. MEIBOOM, New York: Nuclear magnetic resonance studies of fast chemical reactions.

Die Geschwindigkeit von Protonenaustauschreaktionen mit Halbwertszeiten bis herab zu 10^{-3} sec kann auf zweierlei Weise mit Hilfe der Protonenresonanz-Spektroskopie untersucht werden: 1. Befinden sich die austauschenden Protonen in verschiedener Umgebung, so wird mit abnehmender Verweilzeit des Protons eine Linienverbreiterung eintreten, bis bei $\tau = 1/\delta$ (δ = Unterschied der chemischen Verschiebung in beiden Umgebungen) eine breite Linie erhalten wird, die bei weiter abnehmendem τ durch exchange narrowing immer schärfer wird. 2. Die durch ein Proton bewirkte Hyperfeinstruktur einer Nachbargruppe hängt in gleicher Weise von der Geschwindigkeit von Austauschreaktionen dieses Protons ab. Als Beispiel für 1. dient eine Mischung von H_2O_2 und H_2O , deren Protonenresonanz in Abhängigkeit von pH und Konzentration untersucht wurde⁵⁾. Als Beispiel für 2. dient die Doubletaufspaltung des N-Methyl-Signals in Methylacetamid durch das N-ständige Proton⁶⁾. In neuerer Zeit wurde die Protonenaustauschreaktion in reinem Wasser untersucht. Bei einer ^{17}O -Anreicherung auf 0,2% macht sich die Wechselwirkung mit dem ^{17}O -Kernspin ($s = 5/2$) durch eine geringfügige Linienverbreiterung des H_2O -Signals bemerkbar. Wegen der Kleinheit des Effektes mußte die Linienbreite nach einem anderen Verfahren bestimmt werden: Durch schnelle adiabatische Magnetisierung der Probe, die einmal über die ganze Signalbreite und das andere Mal bis zum Signalmaximum reicht, gewinnt man die Abklingzeit zweier Relaxationsprozesse T_1 und T (H_1), aus denen nach $\frac{1}{T}(\text{H}_1) - \frac{1}{T_1} = \Delta$ die Linienbreite bestimmt werden kann. Daraus gewinnt man für die Austauschreaktion die kinetische Beziehung

$$\frac{1}{\tau} = k_1 [\text{H}^+] + k_2 \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

wobei $k_1 = (10,6 \pm 4) \cdot 10^9 \text{ l/M} \cdot \text{sec}$ und $k_2 = (3,8 \pm 1,5) \cdot 10^9 \text{ l/M} \cdot \text{sec}$ sind. Die Linienbreite geht zwischen $\text{pH} = 5$ und 9 durch ein Maximum mit einem kleinen Minimum bei $\text{pH} = 7$. In Übereinstimmung damit befinden sich Messungen der zu einem Triplet aufgespaltenen ^{17}O -Resonanz. Interessant ist, daß nach unveröffentlichten Messungen die einfache Protoneurensonanz des Cyclohexans bei Abkühlung in Freon unter -71°C in ein Dublett aufspaltet, das bei weiterer Abkühlung weitere Hyperfeinstruktur zeigt. Cycloheptan zeigt auch bei -160°C noch keine Aufspaltung, während beim Cyclooctan ein Quartett beobachtet wird. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Aufspaltung errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 12 kcal/Mol für die Isomerisierung zwischen axialen und äquatorialen Protonenstellungen, die nicht mit der Sessel-Wannen-Isomerie zu verwechseln ist. [VB 351]

⁴⁾ I. Ugi u. C. Steinbrückner, Angew. Chem. 72, 267 [1960].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 2630 [1958].

⁶⁾ Ebenda 81, 62 [1959].