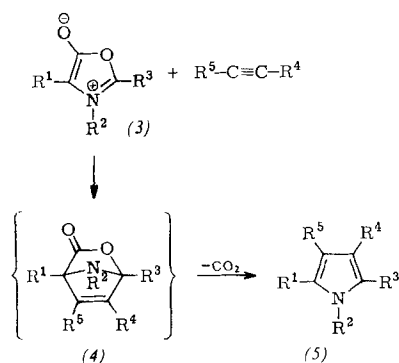


Schon bei 0 bis 70 °C gehen die mesoionischen Oxazolone (3) mit Carbonestern der Acetylenreihe Cycloadditionen ein, die unter Freisetzung von Kohlendioxyd zu N-substituierten Pyrrolen (5) führen. Bei 70 bis 100 °C treten auch phenylierte und alkylierte Acetylene in Reaktion.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%]	Fp [°C]
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	92	147–148
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	95	99–100
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	93	178–179
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	21	210–211
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	87	170–171
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	nC ₄ H ₉	H	81	Öl
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	80	87–88
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	80	82–84
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	83	94–95
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	90	94–95
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	(C ₆ H ₅ , CO ₂ C ₂ H ₅)		75	117–119
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	(C ₆ H ₅ , H)		77	144–145
H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	37	88–89
H	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	92	117–118
–(CH ₂) ₃ –		CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	76	102–103

(3) braucht nicht isoliert zu werden. Da die Cycloaddition rascher ist als die Dakin-West-Reaktion, setzt man die N-Acyl-N-alkyl- oder N-Acyl-N-aryl-aminosäure in Acetanhydrid mit dem Alkin um. Beispielsweise genügt es, Prolin in Acetanhydrid mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester eine Std. auf 130 °C zu erwärmen, um 76 % 1.2-Trimethylen-5-methyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-dimethylester zu erhalten.

Die Kinetik der Kohlendioxyd-Entbindung lehrt, daß sich der acetylenische Dipolarophil zunächst mit (3) vereinigt, vermutlich zum bicyclischen Addukt (4); die CO₂-Abgabe ist rasche Folgereaktion. Als 1.3-Dipol [4] gehört (3) in die Klasse der Azomethin-ylide, vgl. die Sextettgrenzformel (2a); das 1.3-dipolare System ist hier Teilstück eines aromatischen Ringes. Für die Azomethin-ylide hat H. Staudinger [5] die Bezeichnung „Nitrene“ vorgesehen. Die ersten Vertreter wurden jüngst beschrieben [6].

Eingegangen am 20. Dezember 1963 [Z 642]

[1] J. C. Earl u. A. W. Mackney, J. chem. Soc. (London) 1935, 899.

[2] Mesoionische Aromaten: W. Baker u. W. D. Ollis, Quart. Reviews (Chem. Soc. London) 11, 15 (1957).

- [3] H. D. Dakin u. R. West, J. biol. Chemistry 78, 91, 757 (1928); R. H. Wiley u. O. H. Borum, J. Amer. chem. Soc. 72, 1626 (1950); A. Lawson u. C. E. Searle, J. chem. Soc. (London) 1957, 1556.
 [4] Zur Klassifizierung: R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).
 [5] H. Staudinger u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 2, 554 (1919).
 [6] R. Huisgen, R. Grashey u. E. Steingruber, Tetrahedron Letters 1963, 1441.

Inversion des Triphenylamin-Moleküls

Von Dipl.-Phys. P. Knobloch
und Dipl.-Phys. M. Stockhausen

Physikalisches Institut der Universität Mainz

Aus der Relaxationszeit der Dipol-Orientierung in verdünnter Lösung lassen sich Schlüsse auf den Mechanismus ziehen, nach dem sich das elektrische Moment eines polaren Moleküls im elektrischen Feld einstellt. Starr mit dem Molekül verbundene Momente können sich nur durch Drehung des ganzen Moleküls, mit einer relativ langen Relaxationszeit, orientieren. Sind dagegen innere Bewegungen möglich, die eine schnellere Dipol-Orientierung ohne Mitbewegen des ganzen Moleküls erlauben, so ist die Relaxationszeit kleiner. Unsere Relaxationsmessungen [1] erlauben, direkte Aussagen über das unterschiedliche Verhalten des Triphenylamins und der Triaryl-Derivate der höheren Elemente der 5. Gruppe zu gewinnen. Für benzolische Lösungen erhielten wir die Ergebnisse in Tabelle 1:

Tabelle 1. Relaxationszeiten τ der Dipol-Orientierung und Dipolmomente μ von Triaryl-Derivaten der Elemente der 5. Hauptgruppe.

	τ [sec]	μ [Debye]
Triphenylarsin	77·10 ⁻¹²	1,18
Triphenylphosphin	60·10 ⁻¹²	1,52
Triphenylamin	≈ 0,7·10 ⁻¹²	0,66
Tribenzylamin	70·10 ⁻¹²	0,7

Die Relaxationszeiten der beiden ersten Substanzen in Tabelle 1 sind bei einer Orientierung durch Drehung des gesamten Moleküls in dieser Größe zu erwarten; dies konnte aus den Molekülvolumen an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial abgeschätzt werden [2]. Dagegen ist die wesentlich kürzere Relaxationszeit des Triphenylamins nur durch eine innere Beweglichkeit zu deuten. Es muß sich dabei um eine Inversion handeln, die durch Anordnung der N-Bindungen in einer, im Vergleich zu den beiden anderen Molekülen, flacheren Pyramide erleichtert wird. Auch das kleine Dipolmoment des Triphenylamins spricht für eine sehr starke Annäherung an die ebene Struktur, mit einem Valenzwinkel, der größer als der Tetraederwinkel ist. Diese Messungen stellen sicher, daß eine etwa mögliche Inversion im Arsin und Phosphin mindestens um den Faktor 100 unwahrscheinlicher als beim Amin sein müßte. Im übrigen zeigt sich am Tribenzylamin, daß die Inversion offenbar nur bei Bindung des Stickstoffs an ein aromatisches C-Atom auftritt [*].

Die Relaxationszeiten wurden aus der Mikrowellen-Absorption bestimmt. Dazu sind die verdünnten Lösungen (ca. 1 Mol%) in Benzol bei 20 °C bei verschiedenen Frequenzen zwischen 500 MHz ($\lambda = 60$ cm) und 115 GHz ($\lambda = 2,6$ mm) untersucht worden. Eingegangen am 8. Januar 1964 [Z 651]

[1] Meßapparaturen und Methode sind z.T. beschrieben in H. Kramer, Z. Physik 157, 134 (1959); F. Hufnagel u. G. Klages, Z. angew. Physik 12, 202 (1960).

[2] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. 15a, 723 (1960); F. Hufnagel, G. Klages u. P. Knobloch, Z. Naturforsch. 17a, 96 (1962); dort weitere Literatur.

[*] Dies ist folgendermaßen zu erklären: Dem Bindungszustand des Stickstoffs könnte eine sp²-Bastardisierung beigemischt sein, die durch mesomere Wechselwirkung der Phenylringe mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs energetisch begünstigt wird. Da die mesomere Zusatzenergie der Grenzstrukturen für die ebene Molekülform ein Maximum hat, erleichtert sie die Inversion.