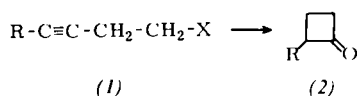
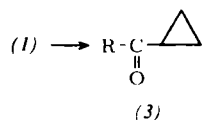


Ionisierungsstärke (z.B. Ameisensäure oder Trifluoressigsäure) solvolysiert, so tritt eine vollständige Umlagerung zu 2-Alkyl-cyclobutanonen (2) ein.



Durch Änderung der Reaktionsbedingungen kann die Umlagerung in eine andere Richtung geleitet werden: solvolysiert man (1) unter Zusatz katalytischer Mengen Hg-Salze, so werden überwiegend Cyclopropylketone (3) isoliert:



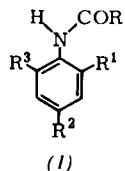
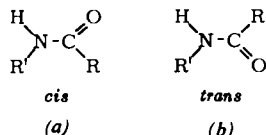
(1) (R = H) wird nicht mehr ausschließlich unter Cyclisierung solvolysiert: neben den Cyclobutanonen werden die strukturellen Ester gebildet.

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Hanack, Dr. I. Herterich, V. Vött und H. Ehrhardt  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

### Cis-trans-Isomerie bei N-monosubstituierten Amidinen

Von H. Kessler[\*]

N-monosubstituierte Amide liegen vorwiegend in der trans-Form (b) vor<sup>[1]</sup>. Die cis-Form (a) ist am Gleichgewicht nur zu < 1% beteiligt (die Aktivierungsenergie der Gleichgewichtseinstellung (a) ⇌ (b) beträgt ca. 15–23 kcal/mol). Lediglich in Formamiden (R=H) ist (a) bevorzugt.



R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
oder t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Die Lage des Gleichgewichts und die Höhe der Aktivierungsbarriere (a) ⇌ (b) wurde an kernsubstituierten Aniliden NMR-spektrometrisch untersucht. Im Unterschied zu Acetanilid (R = CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H) findet man in ortho-substituierten Acetaniliden erhebliche Mengen (a)<sup>[2]</sup>; der Anteil von (a) wächst mit der Größe der ortho-Substituenten (für 2,4,6-Tri-tert.-butyl-acetanilid ist im Gleichgewicht (a):(b) = 45:55).

Gleichzeitig steigt mit zunehmender sterischer Hinderung die freie Aktivierungsenthalpie der Gleichgewichtseinstellung. Sie reicht im Falle des Tri-tert.-butyl-acetanilides mit 24 kcal/mol aus, um (a) und (b) durch Dünnschichtchromatographie bei 0°C in Substanz zu isolieren und damit erstmals cis- und trans-Form eines N-monosubstituierten Amides zu trennen.

Bei Vergrößerung der Reste R (von H bis t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) wird der Anteil von (a) immer kleiner.

Die beobachteten Effekte werden mit einer Verdrehung der Benzolring- und der Amidbindungsebene durch die ortho-Substituenten erklärt. In der verdrehten Form ist der sterische Einfluß des Phenylrings vermindert.

[\*] Dr. H. Kessler  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] L. A. La Planché u. M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 86, 337 (1964); I. D. Rae, Canad. J. Chem. 44, 1334 (1967).  
[2] H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).

### Polarimetrische Untersuchung einfacher und gemischter Metall-Aminosäure-Komplexe

Von M. R. Pâris (Vortr.) und M. Petit-Ramel[\*]

Wenn ein optisch aktiver Ligand von einem Metallion koordiniert wird, ändert sich das optische Drehvermögen. Die spezifische Drehung einer Spezies ist eine additive Eigenschaft (in gleicher Weise wie z.B. die Absorption). Die pH-Abhängigkeit des Drehvermögens erlaubt die Bestimmung der Stabilitätskonstanten und der spezifischen Drehung jedes aufeinanderfolgend gebildeten Komplexes. Dazu werden pH-Wert und Drehung von Lösungen (HClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> mit konstanter Ionenstärke 0,5), die ursprünglich das Metallion und den (die) Komplexbildner enthalten, im Verlauf fortschreitender Neutralisation mit NaOH simultan gemessen. Zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten und der spezifischen Drehung wurden erstmals in der Polarimetrie angewendet: die graphische Methode nach Fronaeus-Yatsimirskii und die Methode der kleinsten Quadrate. Untersucht wurden bisher die einfachen Komplexe von Cu, Zn, Cd und Ni mit D-Alanin, D-Valin und L-Prolin sowie gemischte Komplexe von Cu mit den genannten Aminosäuren und Glycin, das kein Drehvermögen aufweist.

[\*] Dr. M. R. Pâris und M. Petit-Ramel  
Chaire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences de l'Université de Lyon  
F-69 Villeurbanne, 43 Boulevard du 11 Novembre (Frankreich)

### Spezifische Fragmentierung von Cyclohexadienonen

Von A. Rieker[\*]

Aliphatische para-Chinoläther vom Typ (1) zerfallen bei der Pyrolyse, bei der Säurespaltung und im Massenspektrometer in Isobutylen, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol (3) und para-Hydroxy-phenyläther (2) als Hauptprodukte der Reaktion. Aromatische para-Chinoläther der Art (4)

