

der Kettenmoleküle als Punkte. Die Rostebenen sind parallel zur b-Achse angeordnet. Der nächste Abstand für zwei identische Rostebenen im orthorhombischen Gitter wurde aus den Röntgenreflexen zu 10,9 Å berechnet.

In Analogie zum Seidenfibroin ist anzunehmen, daß auch im Gitter der Poly-β-aminobuttersäure erst die übernächste Rostebene mit der ersten identisch ist, wie es die Zeichnung andeutet. Die Elementarzelle enthält dann vier β-Aminosäure-Einheiten. Die hieraus berechnete Kristalldichte stimmt mit der beobachteten gut überein.

Die Elementarzelle des Seidenfibroins^[18,19] enthält acht α-Aminosäureeinheiten. Der Unterschied in den Elementarzellen besteht im wesentlichen darin, daß beim Seidenfibroin erst eine Dipeptideinheit der Abmessung 7,0 Å zur Identität in der Polypeptidkette führt, während bei Poly-β-aminobuttersäure bereits nach einer Einheit des Bausteins, also im Abstand von 4,6 Å, die Identität wiederkehrt.

6. Herstellung von Fäden

Die Poly-β-amide ähneln im Aufbau der Naturseide. Auch das Molekulargewicht kann dem des Seidenfibroins (200 000–300 000) angepaßt werden^[20]. Die Aufgabe, aus den als Pulver anfallenden Poly-β-amiden Fäden zu spinnen, war allerdings nicht leicht zu lösen. Die Verarbeitung aus der Schmelze ist wegen der hohen, im Zersetzungsbereich liegenden Schmelzpunkte nicht möglich. Die geringe Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln erschwert die Verarbeitung nach dem Trockenspinnverfahren. Die Beobachtung, daß die Poly-β-amide mit wenigen Ausnahmen in Ameisensäure oder in der Mischung Calciumisothiocyanat-Methanol gut löslich sind, ermöglichte aber die

[18] R. Brill, Z. physik. Chem. B 53, 61 (1943).

[19] R. E. Marsh, R. B. Corey u. L. Pauling, Acta crystallogr. 8, 62 (1955); Biochim. biophysica Acta 16, 1 (1955).

[20] G. Braunitzer u. D. Wolff, Z. Naturforsch. 10b, 404 (1955).

Ausarbeitung eines Spinnprozesses, der dem in der Technik für die Herstellung von Kunstseide oder Zellwolle benutzten Verfahren ähnlich ist.

Die Spinnlösungen enthalten 15–30 % Poly-β-amid. Das Fällbad besteht aus Wasser, dem gegebenenfalls ein Salz zur Beeinflussung des Koagulationsvorgangs zugefügt wird. Die Fäden können um das siebenfache verstreckt werden. Nach dieser Methode konnten einige der aus den Lactamen leicht zugänglichen Poly-β-amide zu Fäden versponnen und auf ihre Eignung als Faserrohstoffe geprüft werden.

Tabelle 4. Vergleich von Fäden aus Poly-β-amiden, Naturseide und Nylon 6.

	Poly-β- valin	Poly-β-amino- buttersäure	Naturseide	Nylon 6
Kristallit-Fp (°C)	296	340	—	215
Dichte (g/cm ³)	1,11	1,16	1,37	1,14
Reißfestigkeit (g/den)	2–3	3,2–5,6	3,3–5,5	4,5–8,3
Bruchdehnung (%)	30–35	7–25	13–25	15–46
Feuchtigkeits- aufnahme (%)	4,5	8,6	9	4–4,5

In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der Fäden aus zwei Poly-β-amiden, Naturseide und Nylon 6 zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, daß die Fäden aus Poly-β-aminobuttersäure, die im Aufbau dem Seidenfibroin am nächsten kommen, der Naturseide auch in ihren Eigenschaften am meisten ähneln.

Gegenwärtig werden Fasern und Fäden aus Poly-β-amiden hergestellt und zu Geweben der verschiedensten Strukturen verarbeitet, um die praktische Verwendung zu prüfen. Die Erprobung dieser Waren wird zeigen, ob Poly-β-amid-Fasern oder -Fäden erfolgreich mit den herkömmlichen Fasern in Wettbewerb treten können.

Ich danke den Herren Dr. H. Biener, Dr. E. Duch, Dr. E. Höroldt, Dr. H. Jensen, Dr. W. Rupp, Dr. H. Scherer und Dr. E. Schmidt für Mitarbeit und wertvolle unveröffentlichte Beiträge.

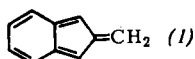
Eingegangen am 14. November 1967 [A 627]

ZUSCHRIFTEN

Isobenzofulvene

Von K. Hafner und W. Bauer[*]

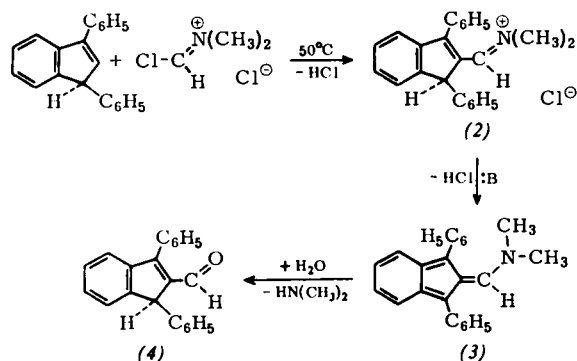
Die bisher unbekannten Isobenzofulvene (Benzo[c]fulvene) beanspruchen als Isostere des Isobenzofurans, -thiophens und Isoindols sowie der noch hypothetischen Nonafulvene (Cyclononatetraen-fulvene) Interesse. Wie das Fulven sollte das Isobenzofulven (1) durch Elektronendonatoren am exocyclischen C-Atom stabilisiert werden^[1].



Wir konnten diese Vermutung mit der Synthese des N,N-Dimethyl-N-(1,3-diphenyl-2-indenylidenmethyl)amins (3) bestätigen^[2].

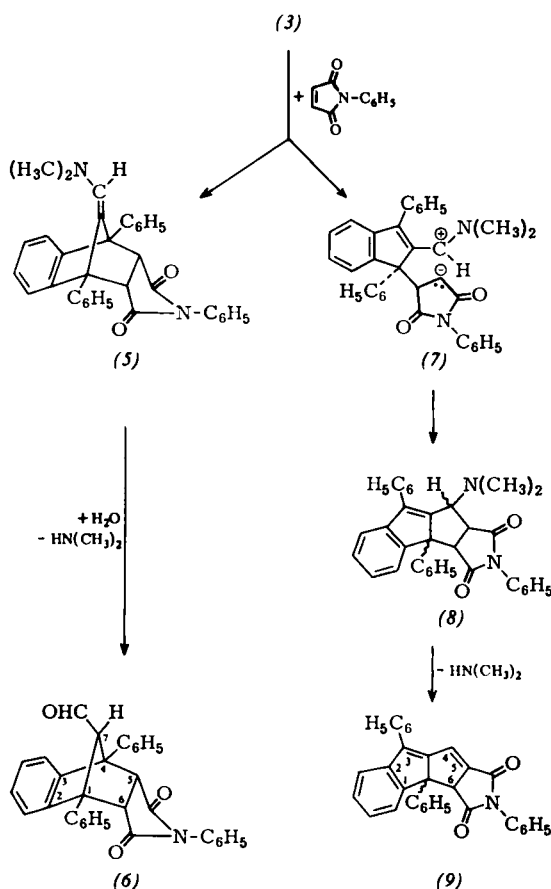
1,3-Diphenylinden^[3] reagiert mit Chlormethylen-dimethyliminium-chlorid in Chloroform bei 50 °C (ca. 8 Tage) zum N,N-Dimethyl-N-(1,3-diphenyl-2-indenylmethyl)iminium-chlorid (2) mit 83 % Ausbeute [hellgelbe Kristalle, Zers.-P. > 75 °C; UV-Spektrum in CH₂Cl₂: λ_{max} = 248 nm (ε = 9800), 270 (3200), 328 (11 000), 379 (15 400)]. Die Umsetzung einer Suspension von (2) in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) mit Diisopropyläthylamin bei –35 °C liefert eine tiefblaue Lösung, aus der nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum (3) als dunkelblaue, glänzende Prismen vom Fp = 145–147 °C (aus Äther) gewonnen wird [Ausbeute: 82 %; UV-Spektrum in Tetrahydrofuran: λ_{max} = 250 nm (ε = 14 900), 260 (14 900), 339 (24 800), 403 (26 500), 593 (35 400)]. Das die Struktur von (3) beweisende NMR-Spektrum (in CDCl₃ bei 37 °C) zeigt neben einem Singulett bei τ = 2,01 (Proton am exocyclischen C-Atom) und einem Multiplett zentriert bei τ = 2,63 für die zehn Phenylprotonen und vier Protonen des anellierten Benzolrings zwei Singuletts bei τ = 6,89 und 7,36 für die beiden Methylgruppen der tertiären

Aminogruppe; im NMR-Spektrum von (3) bei 59 °C fallen die beiden Signale zu einem breiten Singulett bei $\tau = 7,12$ zusammen.



Das Massenspektrum von (3) weist neben dem Molekülion bei $m/e = 323$ charakteristische Zerfallsprodukte bei $m/e = 246$ ($M^+ - C_6H_5$), 279 ($M^+ - N(CH_3)_2$), 308 ($M^+ - CH_3$) auf [4].

Während (3) in Substanz bei Raumtemperatur unter Luftausschluß längere Zeit beständig ist, reagieren Lösungen von (3) in indifferenten, aprotischen Solventien rasch mit Luftsaauerstoff unter Bildung gelber Harze; in Gegenwart von Wasser erleidet (3) Hydrolyse zum 1,3-Diphenylindene-2-carbaldehyd (4) [Ausbeute: 88 %; schwachgelbe Prismen vom Fp = 94–96 °C; UV-Spektrum in *n*-Hexan: $\lambda_{\max} = 234$ nm ($\epsilon = 18700$), 239 (18500), 260 (8250), 265 (8100), 270 (7900), 307 (13500); NMR-Spektrum in $CDCl_3$: Singulett bei $\tau = 0,14$ (CHO), Multiplett zentriert bei $\tau = 2,65$ (aromatische Protonen), Singulett bei $\tau = 5,0$ (H-1)]. Mit *N*-Phenylmaleinimid vereinigt sich (3) bei 0 °C in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) unter Bildung eines grün-gelben Gemisches, aus dem durch Schichtchromatographie [Kieselgel PF_{254} , CCl_4 -Cyclohexan-Isopropanol (30:30:1)] die durch Hydrolyse bzw. Dimethylamin-Eliminierung aus den primär

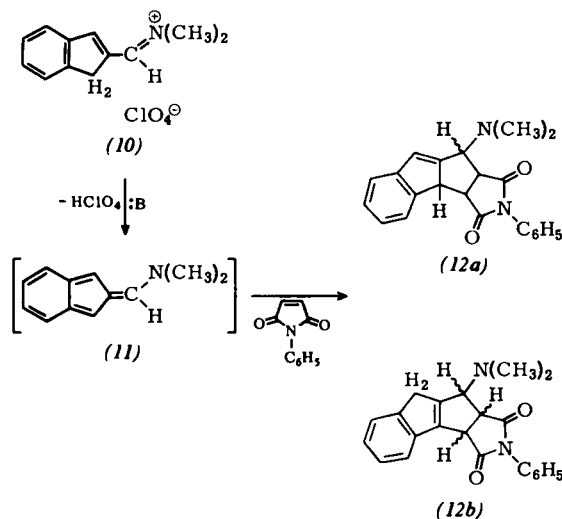


gebildeten 1:1-Addukten (5) und (8) hervorgehenden Produkte (6) [Fp = 238–240 °C; UV-Spektrum in Dioxan: $\lambda_{\max} = 258$ nm ($\epsilon = 1295$), 264 (1015), 301 (75); NMR-Spektrum in $CDCl_3$: Dublett bei $\tau = 0,59$ ($J = 1,3$ Hz) (CHO), Multipletts zentriert bei $\tau = 2,10$ (vier Protonen des anellierten Benzolrings) und bei $\tau = 3,0$ (15 aromatische Protonen der drei Phenylgruppen), Singulett bei $\tau = 5,39$ (H-5, H-6), Dublett bei $\tau = 5,81$ ($J = 1,3$ Hz) (H-7)] und (9) [Fp = 205–207 °C; UV-Spektrum in Dioxan: $\lambda_{\max} = 222$ nm ($\epsilon = 28400$), 254 (22700), 375 (15800); NMR-Spektrum in $CDCl_3$: Multiplett zentriert bei $\tau = 2,47$ (19 aromatische Protonen und H-4), Dublett bei $\tau = 6,0$ ($J = 2,6$ Hz, Allylkopplung) (H-6)] isoliert werden konnten.

Bei der Verbindung (6) kann mit Hilfe der vorliegenden Daten keine Entscheidung zugunsten des *exo*- oder *endo*-Isomeren getroffen werden. In Analogie zur Bildung entsprechender Diels-Alder-Addukte *N*-substituierter Isoindole [5] dürfte auch bei der Umsetzung von (3) zunächst das *endo*-Addukt (5) oder dessen Folgeprodukt (6) entstehen.

Für die neben der Diels-Alder-Reaktion von (3) mit *N*-Phenylmaleinimid ablaufende 1,3-Cycloaddition zu (8) ist ein Zweistufenmechanismus wahrscheinlich: Einer primären Michael-Addition unter Bildung der dipolaren Zwischenstufe (7) folgt deren intramolekulare Cyclisierung zum Addukt (8), das sich unter Abspaltung von Dimethylamin zu (9) stabilisiert. Eine synchrone, zu (8) führende *cis*-Addition (1,3-dipolare Cycloaddition) [6] ist mit den Regeln von Hoffmann und Woodward nicht vereinbar [7].

Analog dem Aldiminiumsalz (2) reagiert das *N,N*-Dimethyl-*N*-(2-indenylmethyl)iminium-perchlorat (10) [8] mit Diisopropyläthylamin unter Deprotonierung. Das dabei zu erwartende *N,N*-Dimethyl-*N*-(2-indenylidenmethyl)amin (11) konnte infolge zu geringer thermischer Stabilität bisher nicht in Substanz isoliert werden.



Mit *N*-Phenylmaleinimid liefert das in Lösung gelbbraune (11) (UV-Spektrum in CH_2Cl_2 : $\lambda_{\max} = 364, 376$ nm) bei –40 °C ein farbloses 1:1-Addukt vom Fp = 215–216 °C. Das UV-Spektrum (in *n*-Hexan) [$\lambda_{\max} = 211$ nm ($\epsilon = 28000$), 217 (26000), 223 (23200), 258 (10100), 262 (9940), 267 (9000), 280 (3000), 286 (1100)] entspricht dem eines äquimolaren Gemisches aus *N,N*-Dimethyl-*N*-(2-indenylmethyl)amin und *N*-Phenylsuccinimid und weist damit auf die Bildung eines 1,3-Adduktes der Konstitution (12a) oder (12b) hin; das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des Adduktes [Multipletts zentriert bei $\tau = 2,55$ (9H), 5,80 (3H), 6,64 (2H) und ein Singulett bei $\tau = 7,68$ (6H)] steht mit einem Epimerengemisch von (12b) in Einklang.

Eingegangen am 26. Januar 1968 [Z 716]

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Chem. W. Bauer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* 75, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 123 (1963); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß u. C. König, *Liebigs Ann. Chem.* 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* 678, 39 (1964); eine quantenchemische Berechnung von (1) führte A. J. Sadlej, *Acta phys. Polon.* 27, 859 (1965), durch.

[2] Der Verbindung (3) liegt das 1,3-Diphenyl-2H-inden zugrunde, dessen 2,2-Dimethylderivat K. Alder u. M. Fremery, *Tetrahedron* 14, 190 (1961), bereitet.

[3] K. Ziegler, K. Richter u. B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* 443, 161 (1925).

[4] Wir danken Herrn Dr. D. Jung für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Herrn Dr. N. Neuner-Jehle für die massenspektrometrische Untersuchung von (3).

[5] R. Kreher u. J. Seubert, *Angew. Chem.* 78, 984 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 967 (1966).

[6] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 633 (1963).

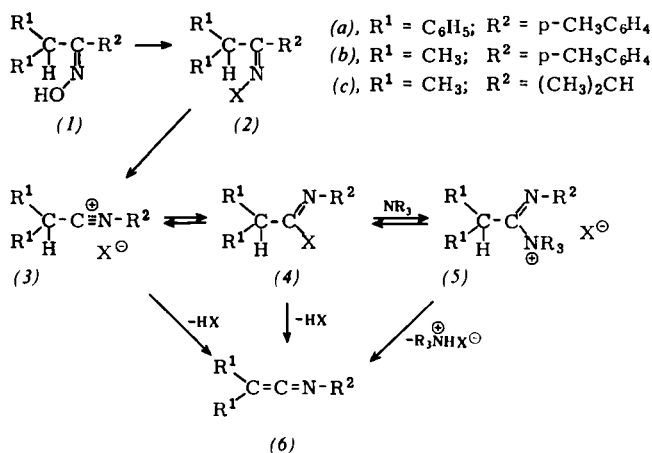
[7] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4388 (1965), und frühere Mitteilungen.

[8] Z. Arnold, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 30, 2783 (1965); (10) läßt sich bei der Vilsmeier-Formylierung des Indens als Zwischenstufe mit ca. 50% Ausbeute isolieren.

Ketenimine durch Beckmann-Umlagerung

Von S. Hünig und W. Rehder^[*]

Die Beckmann-Umlagerung von Oximen (1) wird dadurch ausgelöst, daß die Oxim-OH-Gruppe in eine nucleofuge Abgangsgruppe X verwandelt wird^[1]. Aus (2) entsteht^[2] das schon früh vermutete^[3] Nitrilium-Ion (3), das im Gleichgewicht mit dem Imidsäurederivat (4) stehen kann. (4) – und damit (3) – geht unter HX-Eliminierung in das Ketenimin (6) über, wie die Synthese von (6) aus Imidchloriden (4), X = Cl, mit Triäthylamin in siedendem Toluol beweist^[4]. Möglicherweise wirkt dabei auch (5) mit^[5].



Aus allen Beckmann-Umlagerungen, die sich in aprotischen Solventien in Gegenwart einer genügend starken, schwach nucleophilen Base durchführen lassen, sind also Ketenimine (6) zu erwarten, die sich durch ihre intensive IR-Bande bei ca. 2000 cm^{-1} ^[4] zu erkennen geben.

Diese Bedingungen gelten z.B. für Oximsulfonate (2), $X = RSO_3$ ^[5,6]. Die sterisch abgeschirmte OH-Gruppe in (1a)–(1c) ist mit Benzolsulfonylchlorid nur schwer, mit Methansulfonylchlorid + Triäthylamin infolge der Sulfenzwischenstufe^[7] selbst bei $-15^\circ C$ in Toluol innerhalb 15 min unter Bildung von (2a)–(2c), $X = CH_3SO_3$, zu verestern^[8]. Beim Erwärmen mit überschüssigem Triäthylamin in Toluol auf $100^\circ C$ läuft die Beckmann-Umlagerung bis zur Bildung von (6) ab. Aus (1a) in Toluol entsteht so in 20 min eine Lösung mit 95% (6a), aus (1b) in 90 min eine Lösung mit 83% (6b) und aus (1c) in 55 min eine Lösung mit 80–90% (6c)

(Vergleich der Intensitäten der IR-Banden von (6a) und (6b)^[4] mit Eichlösungen). Die bisher unbekannte Verbindung (6c) zählt zu den wenigen rein aliphatischen Ketenimininen^[4b,9]. Aufarbeitung eines Ansatzes von 3,3 mmol (1a) nach^[10] liefert 38% (6a) vom $F_p = 79-80^\circ C$.

Als Ausgangsmaterial dienten die reinen R^1R^2CH -syn-Oxime (1), deren Konstitution durch Beckmann-Umlagerung zu den entsprechenden Toluididen und durch die niedrige Frequenz des NMR-C–H-Signals^[11] gesichert ist. (1a): $F_p = 190$ bis $191^\circ C$ aus Methanol, $\delta = 6,25$ ppm (Sing.) in DMSO; (1b): $F_p = 96-97^\circ C$ aus n-Pentan^[12], $\delta = 3,57$ ppm (Sept.) in CCl_4 .

Wir teilen diese Ergebnisse^[13] mit, da inzwischen die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (6) durch Einsatz von Triphenylphosphindibromid, dessen Reaktion mit Benzaldoxim bekannt war^[14], verwirklicht wurde^[15].

Eingegangen am 30. Januar 1968 [Z 739]

[*] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. W. Rehder
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Vgl. P. A. Smith in P. de Mayo: *Molecular Rearrangements*. Interscience, New York 1963, Part 1, S. 483; W. Z. Heldt u. L. G. Donaruma, *Org. Reactions* 11, 1 (1960).

[2] C. A. Grob, A. P. Fischer, W. Raudenbusch u. J. Zergenyi, *Helv. chim. Acta* 47, 1003 (1964).

[3] W. A. Waters: *Physical Aspects of Organic Chemistry*. van Nostrand, New York 1936; L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1940.

[4a] C. L. Stevens u. J. C. French, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 657 (1953).

[4b] C. L. Stevens u. J. C. French, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4398 (1954).

[5] Derartige Addukte sind bei der Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanoxim-benzolsulfonat in Gegenwart von Pyridin nachgewiesen worden: S. Hünig, W. Gräßmann, V. Meuer u. E. Lücke, *Chem. Ber.* 100, 3024 (1967).

[6a] M. Kuhara: Beckmann Rearrangement. Kyoto University, Kyoto, Japan 1926.

[6b] P. Oxley u. W. F. Short, *J. chem. Soc. (London)* 1948, 1514.

[6c] R. Huisgen, J. Witte u. I. Ugi, *Chem. Ber.* 90, 1844 (1957).

[7] G. Opitz, *Angew. Chem.* 79, 161 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 107 (1967).

[8] Vgl. auch W. E. Truce u. A. R. Naik, *Canad. J. Chem.* 44, 297 (1966).

[9] L. A. Singer u. G. A. Davis, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 598 (1967).

[10] C. L. Stevens u. R. J. Grasser, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6057 (1957).

[11] A. C. Huitric, D. B. Roll u. J. R. de Boer, *J. org. Chemistry* 32, 1661 (1967).

[12] Analog zu (1b), $R^2 = C_6H_5$; H. M. Kissman u. J. Williams, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 5323 (1950).

[13] W. Rehder, Diplomarbeit, Universität Würzburg, Dezember 1967, nach Vorversuchen von W. Gräßmann, Dissertation, Universität Würzburg, 1965.

[14] L. Horner, H. Oediger u. H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 636, 26 (1959).

[15] M. Masaki, K. Fukui u. M. Ohta, *J. org. Chemistry* 32, 3564 (1967).

Neue Metallkomplexe des Tetracyanäthylens

Von M. Herberhold^[*]

$Ni(CO)_4$ setzt sich mit Tetracyanäthylen (TCNE) in einer Redoxreaktion^[1,2] zum Salz $Ni^{2+}(TCNE^-)_2$ um^[1]. Bestrahlt man jedoch die gelbe Lösung von TCNE in Benzol in Gegenwart eines Hexacarbonylmetalls $M(CO)_6$, so entstehen unter Ersatz eines CO-Liganden die Monosubstitutionsprodukte $(TCNE)M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$). Diese photochemische Substitution, durch die hier erstmals TCNE-Komplexe mit Metallen der VI. Nebengruppe dargestellt werden konn-