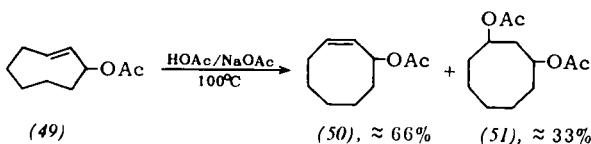


Ist $n > 4$, so überwiegt bei den Zwischenstufen offenbar der Allylcharakter. Jedenfalls entstehen nunmehr nur noch monocyclische Solvolyseprodukte (vgl. Tabelle 7). Primär bilden sich wohl *trans*-2-Cycloalken-1-yl-acetate; diese erleiden aber unter Acetolysebedingungen *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung oder nehmen – analog (45) – an der Doppelbindung Eisessig auf.

Tatsächlich geht nach Whitham^[45] *trans*-2-Cycloocten-1-yl-acetat (49) beim Erhitzen in Eisessig/Natriumacetat – also unter den Bedingungen der Tosylat-Solvolyse – in das *cis*-Isomere (50) und in *cis*-1,3-Cyclooctenyl-diacetat (51) über.



[45] Wir danken Prof. Whitham für diesen Kontrollversuch. Zur Bildung von *trans*-2-Cycloocten-1-ol bei der Hydrolyse des *exo*-Bicyclo[5.1.0]octylbromids vgl. G. H. Whitham u. M. Wright, Chem. Commun. 1967, 294.

Warum (45) und (49) Eisessig gerade unter Bildung von *cis*-1,3-Diacetaten aufnehmen, ist ein interessantes Randproblem, das noch der theoretischen Deutung harrt. Dagegen lässt sich die *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung (49) \rightarrow (50) zwanglos als synchron verlaufende intramolekulare Allylverschiebung deuten, wie sie von Goering^[46] in anderen Fällen nachgewiesen worden ist.

Anerkennung und Dank möchte ich, auch im Namen von Prof. P. v. R. Schleyer, den folgenden Herren für ihre begeisterte Mitarbeit aussprechen: Dr. A. Lerch, Dr. W. Pitteroff, Dr. J. Paust, Dipl.-Chem. K. Fellenberger, Dr. M. Patsch, Dr. H. Schumacher, Dr. E. Ruban und Dipl.-Chem. A. Al-Azrak (Heidelberg bzw. Göttingen) sowie Dr. G. W. van Dine und T. Su (Princeton). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.-G. danke ich für die Förderung dieser Arbeiten.

Eingegangen am 8. September 1967 [A 643]

[46] H. L. Goering u. W. J. Kimoto, J. Amer. chem. Soc. 87, 1748 (1965); H. L. Goering u. E. F. Silversmith, ibid. 77, 1129 (1955); H. L. Goering u. J. D. Doi, ibid. 82, 5850 (1960).

ZUSCHRIFTEN

Zur Identifizierung des $n-\sigma^*$ -Überganges im Elektronenanregungsspektrum von 2-Butanon

Von H.-H. Perkampus^[*]

Bei der Carbonylgruppe sind drei Elektronenübergänge zu diskutieren^[1]. Von diesen ist der langwellige $n-\pi^*$ -Übergang in seinen spektroskopischen Eigenschaften seit langem bekannt^[2]. Dagegen besteht über den Elektronenübergang im Bereich von 50000–56000 cm⁻¹ immer noch Unklarheit. In

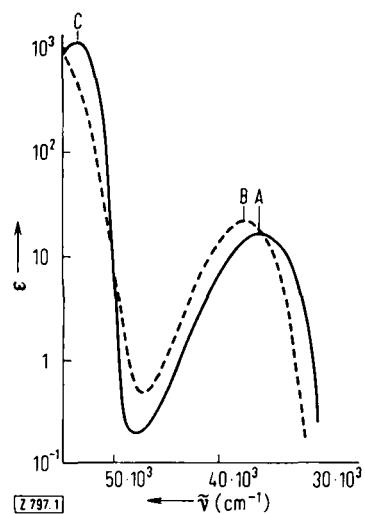


Abb. 1. Elektronenanregungsspektrum von 2-Butanon.
— n-Heptan; $c = 2,94 \cdot 10^{-3}$, $2,26 \cdot 10^{-2}$ und $2,26 \cdot 10^{-1}$ M
--- Wasser; $c = 5,04 \cdot 10^{-3}$ und $5,04 \cdot 10^{-2}$ M.
A: $\tilde{\nu} = 36100$ cm⁻¹ ($\epsilon = 17$), B: $\tilde{\nu} = 37500$ cm⁻¹ ($\epsilon = 21$), C: $\tilde{\nu} = 53700$ cm⁻¹ ($\epsilon = 1250$).

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit dem Zeiss-Spektrophotometer PMQ II (Doppelmonochromator MM 12 mit CaF₂-Prismen, Suprasil-Kästen der Schichtdicken 0,10 und 1,00 cm) ausgeführt, das mit trockenem Stickstoff gespült wurde. Das spektrale Auflösungsvermögen betrug bei 54000 cm⁻¹ 70 cm⁻¹; der Streulichtanteil des Gerätes lag bei 55000 cm⁻¹ unterhalb 1%.

vielen Monographien und Büchern wird dieser Übergang im nahen Vakuum-UV einem N-V-Übergang, also einem $\pi-\pi^*$ -Übergang analog einer Äthylendoppelbindung zugeordnet^[3]. Nach McMurry^[4] ist es hingegen ein erlaubter $n-\sigma^*$ -Übergang, dessen Oszillatorkröße etwa 0,02 betragen soll. Der $\pi-\pi^*$ -Übergang liegt dann bei höheren Wellenzahlen ($\tilde{\nu} > 60000$ cm⁻¹)^[1], wie aus Messungen im Vakuum-UV hervorgeht^[5].

Eine Entscheidung, ob der zweite Übergang ein $n-\sigma^*$ - oder $\pi-\pi^*$ -Übergang ist, sollte sich aber mit Hilfe der Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren treffen lassen^[6]. Aus der Abbildung, die das UV-Spektrum von 2-Butanon in n-Heptan und Wasser als Lösungsmittel zeigt, ist eindeutig zu erkennen, daß der zweite Elektronenübergang wie der $n-\pi^*$ -Übergang beim Wechsel vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel eine hypsochrome Verschiebung erfährt. Da man für einen $\pi-\pi^*$ -Übergang aber im allgemeinen eine bathochrome Verschiebung erwarten sollte^[6], folgt daraus eine Übereinstimmung mit der Zuordnung von McMurry^[4]. Die Oszillatorkröße in n-Heptan ergibt sich für diesen $n-\sigma^*$ -Elektronenübergang zu $f = 0,018$.

Ähnliche hypsochrome Verschiebungen wurden kürzlich von H. Wolf in den CD-Spektren gesättigter Lactame für den zweiten Elektronenübergang festgestellt^[7].

Eingegangen am 8. März 1968 [Z 797]

[*] Prof. Dr. H.-H. Perkampus
Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität 33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[1] I. N. Murrell: Elektronenspektren organischer Moleküle. Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1967, S. 77ff u. 184ff.

[2] G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2619 (1926); M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 (1950).

[3] H. H. Jaffé u. M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York-London 1962; D. J. Cram u. G. S. Hammond: Organic Chemistry. 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1964; J. D. Roberts u. M. C. Caserio: Organic Chemistry. W. A. Benjamin, New York 1965.

[4] H. L. McMurry, J. chem. Physics 9, 231 (1941).

[5] J. S. Lake u. A. J. Harrison, J. chem. Physics 30, 361 (1959).

[6] C. Sandorfy: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 178.

[7] H. Wolf, persönliche Mitteilung.

Neue Bor-Heterocyclen

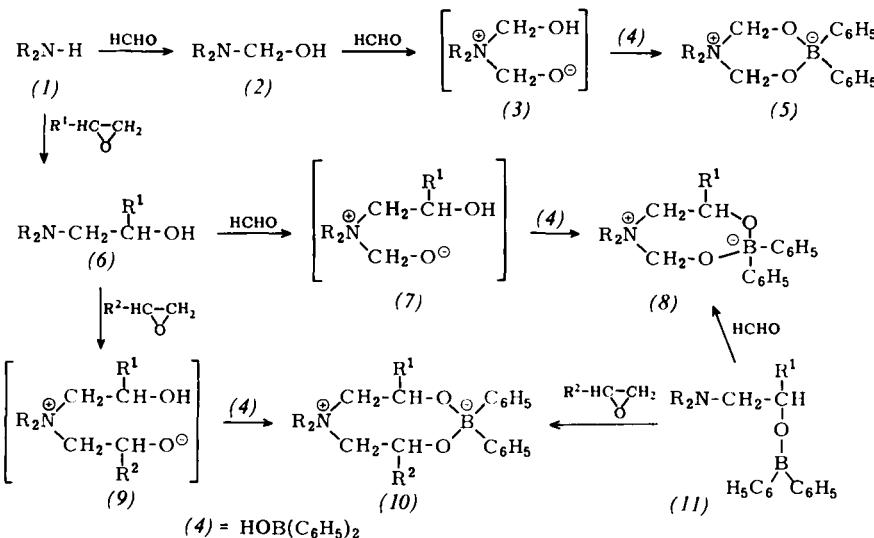
Von W. Kliegel^[*]

Bei der Umsetzung von sekundären Aminen (1) mit Formaldehyd läßt sich die hypothetische^[1] zweite Reaktionsstufe, das betainartige Formaldehyd-Addukt (3) des Hydroxymethylamins (2), durch Veresterung mit Hydroxydiphenylboran (4) abfangen. Dabei können freie Elektronen des negativ geladenen Sauerstoffatoms in das leere Orbital des Boratoms aufgenommen werden und die Fixierung des Aldehydmoleküls im Ring bewirken.

Äthanolische Lösungen von (1) werden mit zwei Moläquivalenten wäßriger Formaldehyd-Lösung und einem Moläquivalent (4)^[2] kurz zum Sieden erhitzt. Die schwerlöslichen^[3] Verbindungen (5) kristallisieren aus den Reaktionslösungen analysenrein aus.

In gleicher Weise reagieren N-(2-Hydroxalkyl)dialkylamine (6) mit Formaldehyd und (4) zu siebengliedrigen Heterocyclen (8).

Werden anstatt Formaldehyd Epoxide in die Reaktion eingesetzt, bilden sich entsprechende Achtringe (10).



	Zers.-P. (°C)		Zers.-P (°C)
(5a), R ₂ = -(CH ₂) ₃ -	157	(8b), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	106 [a]
(5b), R ₂ = -(CH ₂) ₄ -	135	R ¹ = H	
(5c), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	125	(8c), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	164
(5d), R ₂ = -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	96	R ¹ = CH ₃	
(5e), R = C ₂ H ₅	114	(10a), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = H	203 [a]
(5f), R = n-C ₃ H ₇	100	R ² = CH ₃	
(8a), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = H	154	(10b), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = R ² = H	229

[a] Liegt als Hydrat vor

(8) und (10) können auch gefaßt werden, wenn man entsprechend Ester aus (4) und Aminoalkoholen (11)^[4] mit Formaldehyd bzw. Epoxiden umsetzt, nachgewiesen an den Beispielen (8a) und (10a), wo auf beiden Reaktionswegen identische Produkte entstehen. Die Ausbeuten variieren zwischen 30 und 70%. Die farblosen, sehr beständigen Substanzen zersetzen sich beim Erhitzen. Bei der Pyrolyse von (5) und (8) entweicht Formaldehyd^[5].

Die Unlöslichkeit der Heterocyclen in schwach polaren Lösungsmitteln, IR- und NMR-Spektren^[6] sowie Elementar-

analysen stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Betain-Struktur.

Eingegangen am 10. April 1968 [Z 798]

[*] Dr. W. Kliegel

Institut für Pharmazeutische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Beethovenstraße 55

[1] P. A. S. Smith: Open-Chain Organic Nitrogen-Compounds. W. A. Benjamin, New York 1965, Bd. 1, S. 27.

[2] Hydroxydiphenylboran wurde eingesetzt als: a) Hydrat; s. H. J. Roth u. H. N. El Din, Arch. Pharmaz. 295, 679 (1962); b) Oxybis(diphenylboran); s. R. Neu, Chem. Ber. 87, 802 (1954); c) Amidoäthoxydiphenylboran; glatte Umesterung; s. dazu F. Umland, Angew. Chem. 79, 583 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 574 (1967); d) Triphenylboran: Dephenylierung unter Einfluß von Aminoalkoholen oder Chelatbildnern; s. dazu z. B. H. J. Roth, R. Brandes u. Ch. Schwenke, Arch. Pharmaz. 297, 766 (1964); R. Köster u. G. W. Rotermund, Liebigs Ann. Chem. 689, 40 (1965).

[3] Nur in stark polaren Lösungsmitteln wie Essigsäure, Trifluoresigsäure, z.T. auch in Pyridin oder Acetonitril in der Wärmelöslich.

[4] B. Skowronska-Serafinowa, B. Ustupska-Stefaniak u. M. Makosza, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 35, 723 (1961); Chem. Abstr. 55, 23396 (1961).

[5] Auffangen der Pyrolyse-Gase in Wasser; Formaldehyd-Nachweis mit Chromotropsäure nach F. Feigl: Spot Tests in Organic Analysis. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 350.

[6] ¹H-NMR-Spektrum von (5a) in CF₃COOH/CDCl₃/TMS: die Methylen-Protonen der acetalähnlichen Gruppierung -O-CH₂-[⊕]NR₂-CH₂-O- geben ein 4-Protonen-Singulett bei δ = 5,13 ppm; von (8a) im gleichen Lösungsmittelgemisch: 2-Protonen-Singulett der Methylen-Protonen der Gruppe -O-CH₂-[⊕]NR₂- bei δ = 5,15 ppm.

Zur Kenntnis des dritten Mechanismus (AE_a) der nucleophilen aromatischen Substitution^[11]

Von Th. Kauffmann, R. Nürnberg und K. Udluft^[*]

Bei der Umsetzung der 5-Halogen-pyrimidine (1) und (2) bei 130 °C (Autoklav) mit Diäthylamin entsteht neben 5-(4) jeweils 4-Diäthylamino-pyrimidin (5); mit Piperidin bildet sich das Cine-Substitutionsprodukt (7a)^[3,4]. Der dadurch nahegelegte EA-Mechanismus über (3) wird durch die Beob-