

statistische Verteilung von *gauche*- und *trans*-Konformationen der α -Methylengruppen vorliegt, während die Konformation des bei 348°C schmelzenden (2) stabil bleibt^[6]. Durch Oxidation und anschließende Hydrolyse erhält man u.a. homologe Reihen von aliphatischen Mono- und Di-carbonsäuren, Aldehyden, Aminen und ω -Aminosäuren^[1, 2].

Um den Einfluß des möglicherweise unterschiedlichen Oxidationsgrades auszuschalten, wurde als Maß für die Reaktivität der *N*-vicinalen Methylengruppen das Verhältnis von Adipinsäure zu *n*-Butylamin gewählt. Letzteres ist mit Sicherheit kein Folgeprodukt einer *N*-vicinalen Oxidation. *n*-Butylamin, das als Amid gebunden ist, entsteht ausschließlich durch Kettensspaltung infolge Abspaltung des α -Kohlenstoffatoms des Grundbausteins.

Die Adipinsäure wurde nach Ätherextraktion der Hydrolysate als Dimethylester und das Butylamin nach Wasserdampfdestillation der Hydrolysate als Trifluoracetamid gaschromatographisch bestimmt.

Das Verhältnis von Adipinsäure zu Butylamin im Hydrolysat von thermooxidiertem (1) ist wesentlich größer als im Hydrolysat von thermooxidiertem (2) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Verhältnis der Abbauprodukte Adipinsäure und *n*-Butylamin.

	Thermooxidation (1)	Photooxidation (2)	Photooxidation (1)
Adipinsäure (c_1) ($\mu\text{ mol}/113\text{ g}$)	12000	3000	5000
<i>n</i> -Butylamin (c_2) ($\mu\text{ mol}/113\text{ g}$)	10	160	300
c_1/c_2	1200	19	17

Ein weiterer Hinweis für die Konformationsabhängigkeit der Reaktivität *N*-vicinaler Methylengruppen kann aus der Photooxidation^[7] von (1) abgeleitet werden. Danach ist im Hydrolysat des photooxidierten (1) das Verhältnis von Adipinsäure zu Butylamin von gleicher Größenordnung wie in dem von thermooxidiertem (2). Bei der Photooxidation, deren Sekundärreaktionen prinzipiell wie die Thermooxidation ablaufen^[8], ist abhängig vom Ordnungszustand des Polymeren ein konstantes Verhältnis von *trans*- und *gauche*-ständigen *N*-vicinalen Methylengruppen gegeben, da unter den Versuchsbedingungen die Rotationen der Methylengruppen eingefroren sind. Nur die ungeordneten Bereiche, in denen überwiegend *N*-vicinale Methylengruppen mit *gauche*-Konformation vorliegen, sind für Sauerstoff zugänglich.

Die Untersuchungen zeigen, daß die in *trans*-Konformation zur Amidgruppe stehenden *N*-vicinalen Methylengruppen etwa 60-mal reaktiver als die *gauche*-ständigen *N*-vicinalen Methylengruppen sind.

Eingegangen am 9. Januar 1969,
in veränderter Form am 10. Februar 1969 [Z 938]

[*] Dipl.-Chem. H. Krüßmann, Priv.-Doz. Dr. G. Valk, Dr. G. Heidemann und Text.-Ing. S. Dugal Textilforschungsanstalt Krefeld 415 Krefeld, Frankenring 2

[1] G. Valk, H. Krüßmann u. P. Diehl, Makromolekulare Chem. 107, 158 (1967).

[2] G. Valk u. H. Krüßmann, Angew. Chem. 79, 1021 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1008 (1967).

[3] G. Heidemann u. H. Zahn, Makromolekulare Chem. 62, 123 (1963).

[4] I. Dale, Angew. Chem. 78, 1070 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1000 (1966).

[5] G. Heidemann u. H. J. Nettelbeck, Faserforsch. u. Textiltechn. 18, 183 (1967).

[6] G. Heidemann, Vortrag VII. Europ. Kongreß über Molekülspektroskopie, Budapest, 22.–27. Juli 1963.

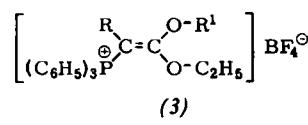
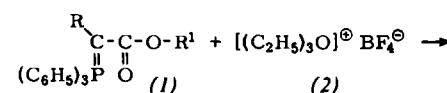
[7] E. Boasson, B. Kamerbeek, A. Algera u. G. H. Kroes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 624 (1962).

[8] H. Krüßmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1969.

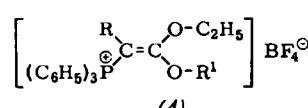
O-Alkylierung von Alkoxy carbonylalkylen-triphenylphosphoranen

Von H. J. Bestmann, R. Saalfrank und J. P. Snyder [*]

Alkoxy carbonylalkylen-triphenylphosphorane (1) werden von Alkylhalogeniden *C*-alkyliert^[1]. Wir haben nun gefunden, daß bei der Umsetzung von (1) mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat (2) eine *O*-Alkylierung zu den bisher unbekannten 1-substituierten 2-Äthoxy-2-alkoxyvinyl-triphenylphosphonium-tetrafluoroboraten (3) und (4) eintritt.

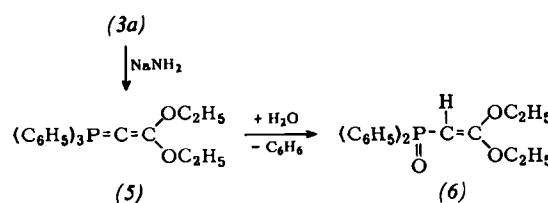


+



Ist $\text{R}^1 \neq \text{C}_2\text{H}_5$, so entsteht ein Gemisch der geometrischen Isomeren (3) und (4), wie es unsere ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nahelegen^[2]. Für (1) mit $\text{R}=\text{H}$ und $\text{R}^1=\text{CH}_3$ erhält man z.B. ein Gemisch von 67% (3) [^1H -NMR: $\tau = 5,93$ ($\text{O}-\text{CH}_3$, S) und 33% (4) [^1H -NMR: $\tau = 6,50$ ($\text{O}-\text{CH}_3$, S)]. Wir stellen ^1H -NMR-spektroskopisch fest, daß bei allen untersuchten Beispielen die Protonen derjenigen $\text{O}-\text{R}$ -Gruppe, die in *cis*-Stellung zum Triphenylphosphinrest steht, durch die Phenylringe abgeschirmt werden und bei höheren τ -Werten erscheinen als die entsprechenden Protonen der *trans*-ständigen $\text{O}-\text{R}$ -Gruppierung.

Die Verbindung (3a) läßt sich mit Natriumamid in das schwach gelbe, kristalline Ylid (5) überführen [$\text{Fp} = 83^{\circ}\text{C}$, ^1H -NMR: $\tau = 8,95$ ($6\text{H} \sim \text{CH}_3$, T; 5,63 ($4\text{H} \sim \text{CH}_2$, Q; 2,85, M; 2,00 (aromatische Protonen, zusammen 15H), M], das mit Wasser unter Abspaltung von Benzol das Phosphinoxid (6) ergibt ($\text{Fp} = 164^{\circ}\text{C}$).



R	R^1	(3)		Ausb. (%)
		Fp ($^{\circ}\text{C}$)		
(a) H	C_2H_5	105		68
(b) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	C_2H_5	178		97
(c) C_6H_5	C_2H_5	182		99
(d) $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}_2$	C_2H_5	151		98
(e) $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{C}$	C_2H_5	107		95
(f) Br	C_2H_5	178 (Zers.)		98

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (3), $R^1 = C_2H_5$

Zu einer Lösung von 0,1 mol (2) in wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß, Stickstoffschutz und guter Kühlung eine Lösung von 0,1 mol (1) im gleichen Lösungsmittel. Nach 30 min wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Essigester umkristallisiert.

Eingegangen am 17. Januar 1969,
ergänzt am 14. Februar 1969 [Z 939]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. R. W. Saalfrank
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

852 Erlangen, Henkestraße 42
Prof. Dr. J. P. Snyder
Belfer Graduate School of Science, Yeshiva University,
2469 Amsterdam Ave.
New York, N.Y. 10033 (USA)

- [1] *H. J. Bestmann u. H. Schulz*, *Chem. Ber.* **95**, 2921 (1962);
H. J. Bestmann, F. Seng u. H. Schulz, *ibid.* **96**, 465 (1963).

[2] *H. J. Bestmann, G. Joachim, J. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merenyi u. H. Weitkamp*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 3355; *H. J. Bestmann u. J. P. Snyder*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3936 (1967).

Zur Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums eines löslichen Ziegler-Natta-Katalysators

Von *K. H. Reichert* und *M. Mallmann* ^[*]

Biscyclopentadienyl-methyl-titan(iv)-chlorid und Trimethylaluminium reagieren miteinander äußerst rasch unter Bildung eines Titan-Aluminium-Komplexes. Dieser Komplexbildung folgt die sehr langsame Abspaltung von Methan⁽¹⁾. Abbildung 1 zeigt die NMR-Signale der Methylprotonen von $(C_5H_5)_2TiClCH_3$, (a) und $Al(CH_3)_3$, (b). Unmittelbar nach dem Mischen dieser Komponenten treten drei Signale (c) im Verhältnis 1:0,47:3,8 auf. Die beiden äußeren Signale stimmen lagemäßig ungefähr mit den Signalen der Ausgangsver-

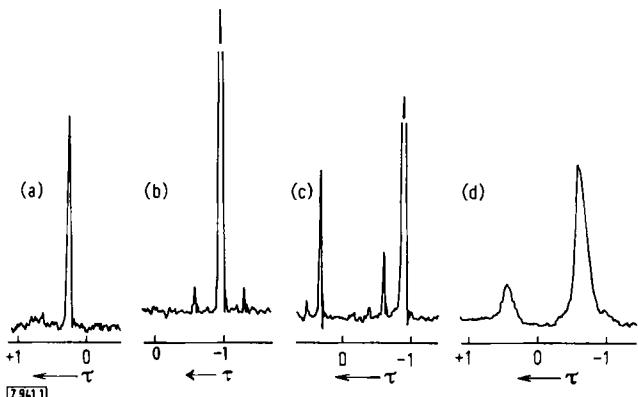
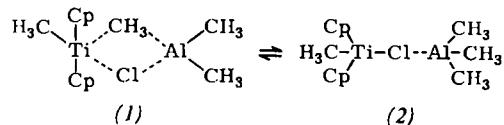


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum. a) einer 0,5 M Lösung von $\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3$ in Benzol bei 33 °C; b) einer 0,5 M Lösung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ in Benzol bei 33 °C; c) unmittelbar nach dem Mischen von Lösungen beider Verbindungen in Toluol bei 33 °C, $[\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3] = 0,38 \text{ mol/l}$, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3] = 0,5 \text{ mol/l}$; d) nach Kühlung der Reaktionslösung auf -60 °C. Als äußerer Standard wurde TMS verwendet.

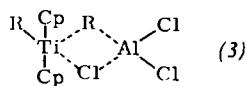
bindungen überein. Das mittlere Signal ist stark temperatur-abhängig. Es nimmt mit fallender Temperatur ab und verschwindet bei -40°C vollständig. Die Flächen der verbleibenden Signale (d) verhalten sich etwa wie 1:4. Mit steigender Temperatur kommt das mittlere Signal erneut zum Vorschein. Bei der Ausgangstemperatur werden wiederum die ursprünglichen Signale erhalten, wobei sich allerdings das Verhältnis der drei Flächen etwas ändert (1:0,37:4). Der Vorgang ist reversibel. Diese Befunde können am einfachsten dahingehend gedeutet werden, daß ein Gleichgewicht zwischen zwei unterschiedlichen Strukturen (1) und (2) der primären Titan-Aluminium-Komplexe vorliegt.



Cp = Cyclopentadienyl

Demnach sollten die Titan-Aluminium-Komplexe bei tiefer Temperatur eine tetraedrische Struktur (2) haben, was im Einklang ist mit den im Verhältnis 1:4 auftretenden Protonenresonanzsignalen (Aluminiumalkyl-Überschuß). Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des oktaedrischen Komplexes (1); dabei wird ein zusätzliches Signal, das der brückenständigen Methylgruppe, beobachtet. Die der Komplexbildung folgende sehr langsame Zersetzung ist unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen während der Meßzeiten zu vernachlässigen. Erst nach mehreren Stunden wird eine geringfügige Änderung des ursprünglichen Spektrums beobachtet.

Falls die Deutung dieses Befundes stimmt, so sind bei der Erörterung der Frage nach der polymerisationsaktiven Spezies dieser Katalysatorsysteme auch die jeweiligen Struktur-



R = Alkyl

anteile der vorliegenden Komplexe zu berücksichtigen. Allgemein wird der aktiven Spezies eine oktaedrische Struktur^[2] zugeschrieben. Nach unseren Befunden^[3] müßte der Komplex (3) die Polyreaktion auslösen.

Eingegangen am 28. November 1968,
in veränderter Form am 30. Januar 1969 [Z 941]

[*] Dr. K. H. Reichert und Dipl.-Chem. M. Mallmann
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

- [1] *H. Sinn, H. Hinck, F. Bandermann u. H. F. Grützmacher*, Angew. Chem. 80, 190 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 212 (1968).
 [2] *G. Henrici-Olivé u. S. Olivé*, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).
 [3] *K. H. Reichert u. E. Schubert*, Makromolekulare Chem., im Druck.