

dungswinkeln von ca. 120° ^[2]. Solche Systeme sollten in der heterocyclischen Reihe leicht zugänglich sein, wenn man von sechsgliedrigen Dihydroheterocyclen (1) und (2) ausgeht^[3]. Überführt man diese in die entsprechenden Anionen, so entstehen im wesentlichen planare 8- π -Elektronen-Systeme.

Als Beispiel diene das 4H-1,3-Oxazin (3). Mit n-Butyllithium in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C entsteht eine tiefblaue Zwischenstufe ($\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 570$; 612 nm)^[4], der die Struktur (4) zugeschrieben wird. Dieses antiaromatische Anion bildet in einer raschen Folgereaktion ein neues, farbloses Produkt. Bei einer intramolekularen Reaktion kommt vor allem der Übergang in die valenztautomerer Anionen (5), (6) und (7) in Betracht. Das Anion (7) ist thermodynamisch stabiler als (5) und (6), und bei vorsichtiger Aufarbeitung des Reaktionsansatzes gelingt tatsächlich die Isolierung einer Verbindung, deren analytische und spektroskopische Daten und deren Folgereaktionen nur mit dem Triphenylderivat (8) des bislang unbekannten 6-Oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-ens^[5] vereinbar sind.

Die Verbindung (8) lagert sich in protischen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur vermutlich in einer pericyclischen [$\sigma_s^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2$]-Reaktion rasch in das offenkettige Iminobutenon (9) um (in Äthanol: $\tau_{1/2}^{20^\circ\text{C}} = 2$ Std.). Bei der Thermolyse von (8) entsteht über (9) das Pyrrolinon (10)^[6]. Durch Variation der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 kann bewiesen werden, daß R^1 bei dieser Reaktion an das C-Atom wandert, an das R^3 gebunden ist^[7]. Durch Behandeln von (8) mit Triäthylphosphit wird das Pyrrol (11) mit 50% Ausbeute gebildet.

Das Gleichgewicht zwischen (4) und (7) liegt weit auf der Seite von (7). Es kann auch von (8) aus eingestellt werden^[7]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zwischenstufe (4) sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Arbeitsvorschrift:

1,3,5-Triphenyl-6-oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en (8)

1.87 g (6 mmol) (3) werden in 40 ml wasserfreiem THF gelöst. In das Reaktionsgemisch tropft man innerhalb von 5 min unter Stickstoff bei -78°C Badtemperatur 4 ml einer 20-proz. n-Butyl-Li/n-Hexan-Lösung. Nach 20 Minuten wird mit Wasser/Chloroform bei 0°C aufgearbeitet, die organische Phase mit K_2CO_3 getrocknet. Das hinterbleibende Festprodukt wird mit wenig eiskaltem Äthanol behandelt, rasch abfiltriert, gut getrocknet und in kleinen Portionen aus wasserfreiem Cyclohexan umkristallisiert. $\text{Fp} = 130$ bis 145°C unter Umwandlung in (10). Ausbeute 1.27 g (68%) (8).

Spektren von (8)

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} = 345, 267 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 3.47, 4.47$.

IR: Zwischen 1550 und 1700 cm^{-1} liegt nur eine schwache Bande bei 1594 cm^{-1} , die den Phenylkernen zuzuordnen ist.

NMR (mit TMS als innerem Standard) in $\text{CDCl}_3(\tau)$:

$\text{H}^a = 3.76$, $\text{H}^b = 6.45$; in $\text{CDCl}_3/\text{L-}\alpha$ -Phenyläthylamin (4:1): Die Aufspaltung von H^a in zwei Banden zeigt, daß (8) als Enantiomerenpaar vorliegt.

Eingegangen am 26. Mai 1971 [Z 446]

[1] R. Breslow, Angew. Chem. 80, 573 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 565 (1968).

[2] M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc. 87, 685 (1965).

[3] Falls statt CHR ein Atom oder eine Atomgruppe mit einem freien Elektronenpaar steht, liegen formal ungeladene 8- π -Elektronen-Systeme vor.

[4] Für die Tieftemperatur-UV-Messung danke ich Herrn Dr. G. Hoffmann, Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart.

[5] Für das von L. Chierici u. A. Cella [Ann. Chim. (Roma) 43, 141 (1953); Chem. Abstr. 48, 8777a (1954)] erwähnte 6-Oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivat liegt kein Strukturbeweis vor.

[6] F. R. Japp u. F. Klingemann, J. Chem. Soc. 57, 692 (1890).

[7] R. R. Schmidt, A. Hoffmann u. W. Mayer, unveröffentlichte Untersuchungen.

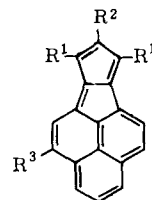
5-Äthoxy-1,2,3-trichlorpentaleno[3,2,1-cd]phenalen: ein gestörtes [16]Annulen^[1]

Von Ichiro Murata, Masaki Okazaki und Tomoo Nakazawa^[2]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von 5-Äthoxy-1,3-di-tert.-butylpentaleno[3,2,1-cd]phenalen (2), der ersten Verbindung mit dem Pentalenophenalen-Gerüst (1). Aufgrund seiner Eigenschaften beschrieben wir (2) als neuartiges Molekül mit 16 peripheren π -Elektronen^[2].

Unsere neuen Ergebnisse mit der Verbindung 5-Äthoxy-1,2,3-trichlorpentaleno[3,2,1-cd]phenalen (3) stützen diese Ansicht. Wir erhielten (3) durch Umwandlung von 2-Äthoxy-9,10,11,12-tetrachlor-pentaphenylfulvalen (4)^[3].

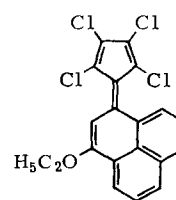
Eine Lösung von 0.438 mg (4) und einer Spur Triäthylamin in 20 ml Chloroform wurde entgast und unter Hochvakuum eingeschmolzen. Beim Aufbewahren bei 30°C verfärbte sie sich allmählich von blau [(4), $\lambda_{\text{max}} = 410$ und 608 nm] nach weinrot (3). Gleichzeitig nahm die Absorption bei 552 nm zu (drei isosbestische Punkte bei 385, 427 und 555 nm). Aus 60 mg (4) und 75 mg Triäthylamin in 20 ml Chloroform konnten nach siebenstündigem Aufbewahren bei 30°C unter Stickstoff 31% (3) erhalten werden.



(1), $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$

(2), $R^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$

(3), $R^1 = R^2 = \text{Cl}$, $R^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$

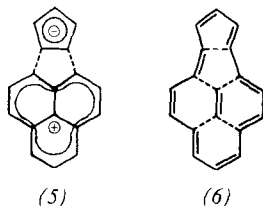


(4)

(3) kristallisierte nach mehrmaliger chromatographischer Reinigung an basischem Aluminiumoxid in unbeständigen roten Prismen ohne definierten Schmelzpunkt. Die neue Verbindung wurde elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Massenspektrum: $m/e = 372$ (M^+ , 74%), 343 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$, 100%). Aus der Ähnlichkeit des IR-Spektrums ($1640, 1590, 1560 \text{ cm}^{-1}$) mit dem von (2)^[2] wurde auf das Vorliegen des (1)-Skeletts geschlossen. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}(\text{Cyclohexan}) = 293$ ($\lg \epsilon = 4.43$), 307 (4.45), 319 (4.46), 360 (3.90, Sch), 482 (3.95, Sch), 512 (4.13), 542 (4.17), 584 nm (3.95); $\lambda_{\text{max}}(\text{Acetonitril}) = 287, 304$ (Sch), 313, 370 (Sch), 478 (Sch), 518, 549, 597 nm. Das NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt Signale der Äthoxygruppe bei $\delta = 1.36$ (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$) und 3.95 ppm (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$), ein

[*] Prof. Dr. I. Murata, M. Okazaki und Dr. T. Nakazawa
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Singulett von H-4 bei 5.01 ppm, ein AB-System (H-9, H-10) bei 6.40 und 6.71 ppm ($J = 8.0$ Hz) sowie ein AMX-System (H-6, H-7, H-8) bei 6.03, 6.82 und 6.53 ($J_{6,7} = 8.4$ Hz, $J_{7,8} = 7.0$ Hz)^[4]. Diese Werte ähneln denen der Verbindung (2)^[2] und des gestörten [12] Annulens Pyracylens^[5]. Durch Ringschluß von (4) zum pentacyclischen (3) werden alle Signale der Vinylprotonen um über 1.5 ppm nach höherer Feldstärke verschoben.



1958 sagte Reid für das hypothetische (1) die dipolare Struktur (5) voraus^[6]. Die physikalischen Eigenschaften unserer Verbindungen (2) und (3), d. h. geringe Solvatochromie in den Elektronenspektren, relativ große chemische Verschiebungen der Protonen am Phenalenkern und kleines Dipolmoment [$\mu = 2.31$ D bei (2)] deuten dagegen darauf hin, daß im Grundzustand eher das gestörte [16]-Annulen (6) als die dipolare Form (5) vorliegt.

Wie sich die Umwandlung von (4) in (3) tatsächlich vollzieht, kann noch nicht entschieden werden. Der thermisch

bzw. photochemisch induzierte Ringschluß unter Beteiligung von acht π -Elektronen sollte nach Orbitalsymmetrie-Überlegungen konrotatorisch bzw. disrotatorisch verlaufen. Zwar ließe sich unsere Reaktion mit diesem Konzept^[7] erklären, doch ist ein ionischer Mechanismus sowohl elektronisch als auch geometrisch ebenso plausibel^[2]. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt (bei 30°C in Aceton: $t_{1/2} \approx 45$ min, in n-Pentan: > 10 Std.), bevorzugen wir den ionischen Mechanismus. Außerdem fanden wir, daß bei der Photolyse von (4) bei -78°C der erlaubte disrotatorische Ringschluß nicht eintrat.

Eingegangen am 10. Mai 1971 [Z 448]

- [1] Chemie des Phenalenium-Systems, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: I. Murata, T. Nakazawa u. T. Tatsuoaka, Tetrahedron Lett. 1971, 1789.
 [2] I. Murata, T. Nakazawa u. M. Okazaki, Tetrahedron Lett. 1970, 3269.
 [3] I. Murata, T. Nakazawa u. M. Okazaki, Tetrahedron Lett. 1969, 1921.
 [4] Zur Aufnahme des NMR-Spektrums diente ein Varian-HA-100-Spektrometer mit Fourier-Transform-Impuls-Kontrollteil. Wir danken The Application Laboratory, Nippon Electric Varian, Ltd., für diese Messungen.
 [5] B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart u. D. Brittelli, J. Amer. Chem. Soc. 93, 737 (1971).
 [6] D. H. Reid, Tetrahedron 3, 339 (1958).
 [7] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbital-Symmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 45.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Mechanismus und Anwendung der anionischen Lactampolymerisation

Von Georg Falkenstein^[*]

Mono- und disubstituierte Carbamoyllactame sowie Lactam-*N*-carbonsäureester wurden als besonders wirksame Aktivatoren für die anionische Lactampolymerisation erkannt.

Es wurde gefunden, daß die aktivierte anionische Lactampolymerisation weitgehend als nucleophile Polyaddition von Lactam-Anionen an das endocyclische Carbonylkohlenstoffatom des jeweils endständigen Acyllactamrings verläuft. Hierdurch erklärt sich auch die Wirkung der genannten Aktivatoren, die das sonst erst sekundär aus Lactam-Anionen und Lactam relativ langsam entstehende erste Polymerisationsglied *N*- ϵ -Aminocarbamoyllactam ersetzen und somit das Kettenwachstum sofort in Gang bringen.

An einfachen Modellen werden Möglichkeiten zur Optimierung der Aktivatorwirksamkeit gezeigt. Als Richtgrößen können die Hammett-Substitutionskonstanten, die pK_B -Werte des Carbamoylstickstoffatoms der disubstituierten Carbamoyllactame und die Absorptionsbanden der exocyclischen Carbonylgruppen der Lactam-*N*-carbonsäureester oder monosubstituierten Carbamoyllactame

verwendet werden. Man kann inzwischen Aktivatoren „nach Maß“ herstellen, was bei den sehr verschiedenartigen Polymerisationsverfahren von großem Interesse ist. Die in Gegenwart der neuen Aktivatoren erhaltenen Polymerisate zeichnen sich durch besonders günstige mechanische Eigenschaften aus.

Dem erheblichen Forschungsaufwand, der bisher auf dem Gebiet der anionischen Lactampolymerisation von Firmen und Instituten betrieben wurde, steht bisher nur eine relativ bescheidene Anwendung in der Praxis gegenüber. Die derzeit wichtigsten Verfahren sind der dem Metallgießen ähnliche drucklose Guß von Formteilen und Halbzeugen, der Schleuderguß zur Herstellung rotationssymmetrischer Teile durch Drehen der Form um eine Achse unter Anwendung der Zentrifugalkraft und der Rotationsguß zum Herstellen von Hohlkörpern nach einem zweiachsigen Rotationsprinzip, wobei die Achsen um 90° versetzt sind.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 19. März 1971] [VB 304]

Chemie der Reaktivfarbstoffe

Von Edgar Siegel^[*]

1954 entdeckten Rattee und Stephen, daß Cellulose mit Dichlor-s-triazin-Farbstoffen aus verdünnter, alkalisch-

[*] Dr. G. Falkenstein
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Kunststofflaboratorium
 67 Ludwigshafen

[*] Dr. E. Siegel
 Farbenfabriken Bayer AG, Farben-Forschung
 509 Leverkusen