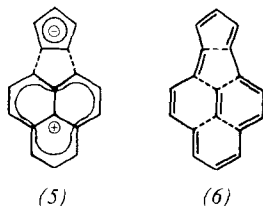


Singulett von H-4 bei 5.01 ppm, ein AB-System (H-9, H-10) bei 6.40 und 6.71 ppm ($J = 8.0$ Hz) sowie ein AMX-System (H-6, H-7, H-8) bei 6.03, 6.82 und 6.53 ($J_{6,7} = 8.4$ Hz, $J_{7,8} = 7.0$ Hz)^[4]. Diese Werte ähneln denen der Verbindung (2)^[2] und des gestörten [12] Annulens Pyracylens^[5]. Durch 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 Phenalkern 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