

bung in den Gleichungen (5) und (6) ist dies eine „Reaktion ohne Reaktion“ mit einem Diradikal als Durchgangsstadium, ähnlich wie es Turro^[9] zur Erklärung der Dissipation elektronischer Energie diskutiert.

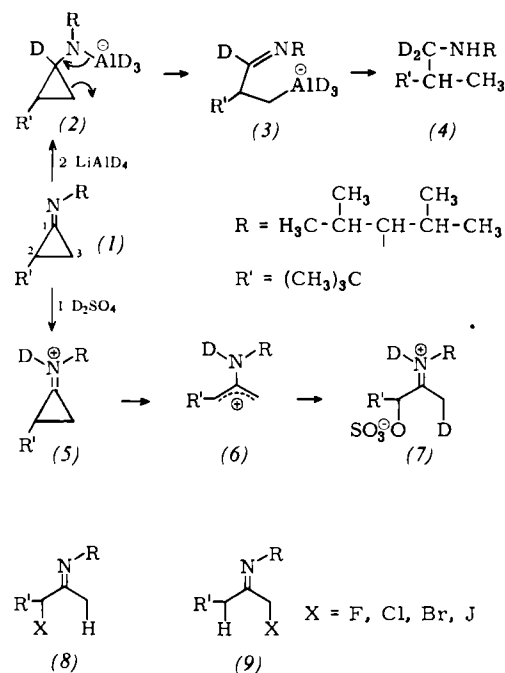
Wenn man die erwartete niedrige Schwelle für Reaktion (6) voraussetzt und die Aktivierungsenergien für Wasserstoffverschiebungen entsprechend Reaktion (7) berücksichtigt, erscheint der Mechanismus recht plausibel und erklärt auch die niedrigen Quantenausbeuten ($\approx 10^{-2}$) bei der Cyclopropan- und Methylcyclopropanbildung.

- [1] R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4498 (1968), und dort zit. Lit.
 [2] W. Th. A. M. van der Lugt u. L. J. Oosterhoff, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6042 (1969).
 [3] R. Srinivasan u. S. Boué, Tetrahedron Lett. 1970, 203.
 [4] S. Boué u. R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3226 (1970).
 [5] R. Srinivasan u. S. Boué, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5606 (1971).
 [6] S. Boué u. R. Srinivasan, Mol. Photochem. 4 (1972), im Druck.
 [7] Eine Energiebarriere konnte beim Ringschluß 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien \rightarrow 1,3,3-Trimethylcyclobuten nachgewiesen werden; vgl. hierzu R. Srinivasan u. S. Boué, J. Amer. Chem. Soc. 93, 550 (1971).
 [8] N. C. Baird, Mol. Photochem. 2, 53 (1970); N. C. Baird u. R. M. West, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4427 (1971); E. M. Evleth, Chem. Phys. Lett. 3, 122 (1969); J. Saltiel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6393 (1968), und dort zit. Lit.
 [9] Vgl. N. J. Turro, Angew. Chem. 84, 317 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).

Cyclopropanimine

Von Helmut Quast (Votr.), Rolf Frank und Edeltraud Schmitt^[*]

Eine ergiebige Synthese des Cyclopropanimins (1) gelingt durch eine 1,3-Eliminierung von HBr aus (8), $X=Br^{[1]}$. Im folgenden werden Ringöffnungsreaktionen dieses neuen Heteroanalogons des Methylcyclopropan mitgeteilt.



[*] Doz. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. R. Frank und E. Schmitt
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Landwehr

Dem Angriff an C-1 durch nucleophile Agentien (KOH, $LiAlD_4$) folgt eine regiospezifische Spaltung der Bindung zwischen C-1 und C-3: Durch zweitägiges Kochen von (1) unter Rückfluß mit $LiAlD_4$ in Äther entstehen 80–90% (4). Die Isomerisierung (2) \rightarrow (3) entspricht der Cyclopropylmethyl-Carbanion-Umlagerung und der basenkatalysierten Ringöffnung von Cyclopropanonen bei der Favorskii-Reaktion.

Im Gegensatz hierzu liefern starke Säuren unter milden Bedingungen Produkte der 2,3-Spaltung. D_2SO_4 in CH_2Cl_2 überführte (1) glatt in das Zwitterion (7), Ausbeute 87–95%. Mit Halogenwasserstoffsäuren in CH_2Cl_2 erhält man (im Falle von HF erst nach Zusatz von HSO_3F) in 66–85% Ausbeute die α -Halogenimine (8) und (9), wobei das Isomerenverhältnis [(8):(9)] = 94:6 (F), 94:6 (Cl), 91:1 (Br), 93:7 (J) nicht von der Nucleophilie des Anions abhängt. Diese Reaktion läßt sich am besten durch eine disrotatorische Ringöffnung von (5) interpretieren. Cyclopropanimine können offensichtlich als Vorstufen – ohne austretende Gruppen – für 2-Aminoallylkationen wie z. B. (6) fungieren.

[1] Vgl. H. Quast, E. Schmitt u. R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 651 (1971).

Einblicke in die Struktur kleiner cyclischer Carbo-Kationen durch MO-Berechnungen

Von Paul v. R. Schleyer^[*]

Aus experimentellen Untersuchungen ist über die genauere Struktur von Carbo-Kationen nur sehr wenig bekannt. Durch Molekül-Orbital-Berechnungen können jedoch Informationen erhalten werden^[1–8], die ihrerseits zur experimentellen Bestätigung der Ergebnisse anregen^[9–13]. Eine Reihe solcher Berechnungen wurde in Zusammenarbeit mit Prof. L. C. Allen, Princeton^[11–14], sowie besonders mit Prof. J. A. Pople und Dr. Leo Radom, Carnegie Mellon University^[13, 15–18], ausgeführt.

Frühere Erfahrungen mit semi-empirischen (Valenzelektronen-) Methoden (CNDO, MINDO, NDDO) besagten, daß hierbei Strukturen mit kleinen Ringen zu stark begünstigt werden^[2]; für allgemein anwendbar hielt man diese Methoden daher nicht. Poples ab-initio-Verfahren (unter Einbeziehung aller Elektronen) erfaßt die gesamte Geometrie mit einem minimalen Satz von Basisfunktionen (STO-3G); verbesserte Energiewerte lassen sich mit einem erweiterten Ansatz (4-31G) erhalten. Die Ergebnisse werden zwar noch immer nicht allen Ansprüchen gerecht, stimmen aber mit den vorliegenden experimentellen Daten überein. Eine Auswahl der wichtigsten Ergebnisse ist im folgenden wiedergegeben:

1. Eine Verzerrung der Methylspezies $(H_3)_2CH_2$ hat beim Kation eine andere Wirkung als beim Anion oder beim Radikal^[11, 14]. Die Verkleinerung des H_3CH_2 -Winkels von 120 auf 90° erhöht die Inversionsbarriere im Methyl-Anion und begünstigt eine nicht-ebene Struktur des Methyl-Radikals; hingegen erhöht eine solche 90°-Deformation beim Methyl-Kation die Kraftkonstante der CH_3 -Knickschwingung (out-of-plane C–H₃ bending).
2. „Klassische“ Strukturen sind gegenüber solchen mit Protonenbrücken bei Äthyl- und vor allem Vinyl-Kationen bevorzugt^[2, 8]. Die Vinyl-Kationen sind in linearer An-

[*] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
 Department of Chemistry, Princeton University,
 Princeton, New Jersey 08540 (USA)

ordnung stabiler als in gewinkelter^[9]. Die stabilste Struktur des Äthyl-Kations ist jedoch verdrillt und im Zentrum des Carbo-Kations nicht völlig planar^[3]. Trotz der starken Neigung von Carbonium-Ionen zu planaren Anordnungen sind diese jedoch nur möglich, wenn es die Symmetrie zuläßt.

3. Im Gegensatz zu den in der Literatur verbreiteten Annahmen ist die C—C-Hyperkonjugation erheblich wichtiger als die C—H-Hyperkonjugation^[5, 6, 8, 10]. Die Hyperkonjugation wird durch stark gespannte C—C-Bindungen gefördert, z.B. in den bisektionalen Konformationen des Cyclopropylmethyl- und des Cyclobutylmethyl-Kations. Die senkrechte Konformation ist nur beim Cyclobutylmethyl-Kation stabilisiert^[11]; daraus ergibt sich eine relativ niedrige Rotationsbarriere.

4. Das Isopropyl-Kation ist die stabilste Spezies $C_3H_7^+$ ^[7, 8]. Das n-Propyl-Kation, das eckenprotonierte Cyclopropan sowie eine ungewöhnliche, stark verzerrte Struktur mit einem C—C—C-Winkel von 83° besitzen vergleichbare Energien, aber nur die zuletzt erwähnte Struktur entspricht einem Minimum auf der Potentialfläche^[7, 8]. Diese Ergebnisse unterstreichen die Willkür bei Beschreibungen von Carbonium-Ionen als „klassisch“ und „nicht-klassisch“. Kantenprotoniertes Cyclopropan ist weniger stabil als eine der anderen Strukturen; die Flächenprotonierung ist sehr ungünstig^[12].

5. Verbrückte und nicht verbrückte Carbonium-Ionen besitzen recht unterschiedliche 1s-Orbitalenergien^[8]; dieses Ergebnis bestätigt Olahs Folgerungen aus ESCA-

spektroskopischen Daten^[13]. Man hat damit die Möglichkeit, direkt auf experimentellem Wege zwischen diesen Strukturtypen zu unterscheiden^[13].

[VB 334]

- [1] J. E. Williams jr., R. Sustmann, L. C. Allen u. P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1037 (1969).
- [2] R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen u. P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5350 (1969).
- [3] J. E. Williams jr., V. Buss, L. C. Allen, P. v. R. Schleyer, W. A. Lathan, W. J. Hehre u. J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2141 (1970).
- [4] V. Buss, P. v. R. Schleyer u. L. C. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972), im Druck.
- [5] L. Radom, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6380 (1970).
- [6] L. Radom, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6987 (1970).
- [7] L. Radom, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1813 (1971); 94, 311 (1972).
- [8] L. Radom, J. A. Pople u. P. v. R. Schleyer, unveröffentlichte Beobachtungen.
- [9] W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Boche, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack u. P. J. Stang, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1513 (1971).
- [10] R. C. Bingham u. P. v. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 1971, 23; *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3189 (1971).
- [11] P. v. R. Schleyer u. B. Buss, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5880 (1969); V. Buss, R. Gleiter u. P. v. R. Schleyer, *ibid.* 93, 3927 (1971); vgl. B. Ree u. J. C. Martin, *ibid.* 92, 1660 (1970).
- [12] R. C. Bingham, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3471 (1970); S. A. Sherrod, R. G. Bergman, G. J. Gleicher u. D. Morris, *ibid.* 92, 3469 (1970).
- [13] G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson u. M. H. Gross, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7231 (1970), sowie persönliche Mitteilung.

RUNDSCHAU

Die hochmolekularen Polyphenylene, die im Hinblick auf die Entwicklung wärmebeständiger Materialien interessieren, sind Gegenstand einer Übersicht von G. K. Noren und J. K. Stille. Die Synthese gelingt u. a. durch oxidative kationische Polymerisation, Dehydrierung von Poly-1,3-cyclohexadien, metall-katalysierte Kupplungsreaktionen und Diels-Alder-Polymerisation. Besprochen werden außerdem Spektren, Kristallinität, Löslichkeit und Lösungseigenschaften, Halbleitereigenschaften, Bestrahlungsstabilität und Thermostabilität sowie Reaktionen der Polyphenylene. Wegen ihrer schwierigen Herstellung und ihrer Unlöslichkeit haben die Polyphenylene bisher nur beschränkte Anwendung gefunden. [Polyphenylenes. *Macromol. Rev.* 5, 385–430 (1971); 129 Zitate]

[Rd 474–M]

Die Wirkungsweise von Aminosäureantagonisten biologischen Ursprungs behandeln in einem Überblick G. Nass, K. Poralla und H. Zähler. Als Aminosäureantagonisten wirkt eine kleine Gruppe von Antibiotika, deren Wachstumshemmende Aktivität von einer oder mehreren Aminosäuren aufgehoben werden kann. Vereinzelt wirken auch die biosynthetischen Vorstufen von Aminosäuren oder ihre Umwandlungsprodukte als Antagonisten. (Antibiotika,

die durch direkte Wechselwirkung mit einer Aminosäure inaktiviert werden, gehören nicht zu den Antagonisten.) Es werden die enzymatischen Reaktionen beschrieben, in die die Antagonisten eingreifen. Sie wirken durch Feedback-Hemmung, durch Hemmung der zellulären Aminosäure-Aufnahme, durch Einfluß auf den Einbau von Aminosäuren in Polypeptidketten und auf die Funktion der Proteine sowie durch Hemmung der Oligopeptid- und Purinsynthese. [Biogenetic Amino Acid Antagonists. *Naturwissenschaften* 58, 603–610 (1971); 110 Zitate].

[Rd 472–M]

Über neuere Entwicklungsrichtungen in der Chemotaxonomie der Pflanzen berichtet R. Hegnauer. Die systematische Bedeutung chemischer Charakteristika ist häufig wegen der unvollständigen Kenntnis von Vorkommen, Biosynthese und Funktion der meisten Phyto Komponenten schwierig zu bewerten. Es lassen sich drei Verteilungsmuster unterscheiden: allgemeines, „asystematisches“ und „systematisches“ Vorkommen, aufgrund deren die taxonomischen Möglichkeiten und ihre Grenzen beurteilt werden können. Behandelt werden vorzugsweise die Sekundärstoffe („Natural Products“) der Gefäßpflanzen. Die vergleichende Chemie der Makromoleküle und die