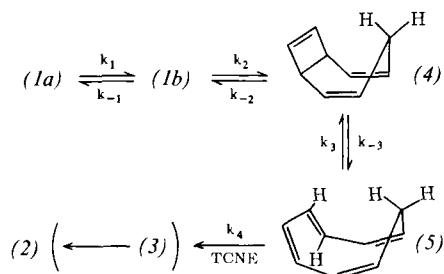


Wir haben die Kinetik der Umsetzung von (1) (0.085 mol/l) mit TCNE (6–25 Moläquivalente) in Acetonitril (CH_3CN), Tetrahydrofuran (THF) und $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ (1:1) bei 31.3°C untersucht. Abbildung 1 zeigt die Auftragung von k_{exp} gegen steigende TCNE-Konzentration.

Da die k_{exp} -Werte nicht linear von der TCNE-Konzentration abhängen, sondern einem Plateauwert zustreben, ist eine direkte Reaktion von (1) mit TCNE auszuschließen.

Die kinetischen Daten zeigen jedoch eine Reaktionsfolge an, bei der eine reversible geschwindigkeitsbestimmende Valenzisomerisierung von (1) der Cycloaddition mit TCNE vorausgeht^[4]. In dem unten formulierten Reaktionsverlauf, wobei (1) sich mit Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien (4) und dieses sich mit *cis,trans,cis,cis*-Cyclonona-1,3,5,7-tetraen (5) im Gleichgewicht befindet^[5], sollte die Cope-Umlagerung (1b) \rightleftharpoons (4) mobil und die Valenzisomerisierung (4) \rightleftharpoons (5) langsam sein^[6]. (5), das auch in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden konnte^[7], reagiert dann mit TCNE.



Für die RG-Konstante k_{exp} dieses Schemas kann man folgenden Ausdruck ableiten:

$$k_{\text{exp}} = K \cdot k_3 - \frac{k_{-3} \cdot k_{\text{exp}}}{k_4 \cdot [\text{TCNE}]} \quad (1)$$

worin K die Gleichgewichtskonstante zwischen (1a) und (4) ist. In Einklang mit Gl. (1) führt die Auftragung von k_{exp} gegen $k_{\text{exp}}/[\text{TCNE}]$ nunmehr zu Geraden, deren Steigung k_{-3}/k_4 und deren Ordinatenabschnitt $K \cdot k_3$ beträgt^[4].

Eine zusätzliche Bestätigung stellt das Verhältnis $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) : k_{\text{exp}}(\text{THF})$ mit – z. B. – 25 Äquivalenten TCNE dar, das lediglich 1.7 beträgt (Abb. 1)! Diese nahezu vernachlässigbare Lösungsmittelabhängigkeit ist kaum vereinbar mit der Bildung des Zwitterions (3) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Die kinetischen Befunde sind also plausibel mit *cis,trans,cis,cis*-Cyclononatetraen (5) als reaktiver Zwischenstufe.

Gibt es darüber hinaus Hinweise dafür, daß (5) zu (1) isomertisiert, mit TCNE zu (2) reagiert, und daß die Cycloaddition (5) + TCNE \rightarrow (2) erfolgreich mit der Isomerisierung (5) \rightarrow (1) konkurriert?

Durch Protonierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions^[8] konnten wir (5) herstellen. Bei -28°C tritt mit einer Halbwertszeit von 34 min Umwandlung zu (1) ein. Läßt man jedoch (5) mit TCNE in Dimethyläther bei -50°C reagieren, so entsteht das Cycloaddukt (2). (1) hingegen reagiert unter diesen Bedingungen nicht.

Aus der Übereinstimmung dieser Versuche mit den kinetischen Befunden in verschiedenen polaren Lösungsmitteln geht hervor, daß bei der Umsetzung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien (1) mit TCNE dem sehr gespannten *cis,trans,cis,cis*-Cyclononatetraen (5) die Rolle der reaktiven Spezies zukommt^[10]. Bei der (2+2)-Cycloaddition von (5) ist das Zwitterion (3) zwar eine mögliche, aber keine notwendige Zwischenstufe.

Eingegangen am 22. Oktober,
in gekürzter Form am 7. November 1973 [Z 980]

[1] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5194 (1964); G. Boche u. W. E. Konz, unveröffentlichte Ergebnisse 1966; W. H. Okamura u. T. W. Osborne, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1061 (1970); C. S. Baxter u. P. J. Garratt, ibid. 92, 1062 (1970); Tetrahedron 27, 3285 (1971).

[2] L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, L. K. Read u. J. Clardy, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4639 (1973); 94, 2904 (1972).

[3] L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, C. Lee u. J. Clardy, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4647 (1973); 94, 630, 632 (1972).

[4] Vgl.: R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).

[5] Hinweise auf das Gleichgewicht (1) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (5): S. W. Staley u. T. J. Henry, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1239, 7787 (1969); J. E. Baldwin, A. H. Andrist u. R. K. Pinschmidt, ibid. 94, 5845 (1972); W. Grimmel, ibid. 95, 2381 (1973); vgl. auch [7].

[6] Vgl.: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 89ff.; W. Grimmel u. K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 507 (1973).

[7] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3083 (1971).

[8] Bei der Protonierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions entsteht neben (5) das all-*cis*-Cyclononatetraen sowie das *trans,cis,cis,cis*-Isomer. Dieses isomerisiert bei -30°C zu *trans*-Dihydroinden und reagiert mit TCNE bei -60°C zu einem bicyclischen Addukt, $\text{Fp} = 153\text{--}154^\circ\text{C}$. Die Stereochemie der Ringverknüpfung ist nicht bekannt [9].

[9] H. Weber, Diplomarbeit, Universität München 1972.

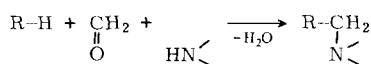
[10] Anmerkung bei der Korrektur (4.3.1974): Die Kinetik der Reaktion von *anti*-9-Methyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit überschüssigem TCNE in CH_3CN bei 31.3°C führt zum gleichen Resultat wie bei (1).

RUNDSCHAU

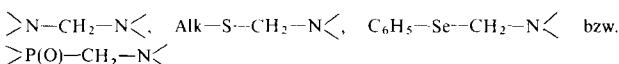
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Fortschritte in der Chemie der Mannich-Basen bespricht M. Tramontini. Zur Aminomethylierung nach Mannich werden meistens ein Substrat R—H ($\text{H} =$ aktives Wasserstoffatom),



Formaldehyd und ein primäres oder sekundäres Amin miteinander umgesetzt. Als Substrat R—H eignen sich nicht nur Alkylketone, Phenole und Carbonsäure-Derivate, sondern auch Alkine, Heterocyclen und Verbindungen, die zu N-, S-, Se- oder P-Mannich-Basen vom Typ



führen. Die Arbeit gibt einen umfassenden Überblick über die von 1960–1970 erzielten Fortschritte. [Advances in the Chemistry of Mannich Bases. Synthesis 1973, 703–775; 461 Zitate]

[Rd 691 –L]

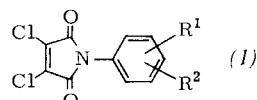
Mit Immunglobulinrezeptoren befassen sich *C. W. Pierce, R. Asofsky und S. M. Solliday*. Sie untersuchten die Beziehung zwischen der Immunglobulinklasse der Antigenrezeptoren, die sich auf der Zellmembran der Vorläufer von Antikörperproduzenten befinden, und derjenigen von den Antikörpern, die schließlich von den Nachkommen dieser Zellen nach Stimulation durch ein Antigen sezerniert werden. Die ursprünglichen Vorläufer-Zellen besitzen offensichtlich Rezeptoren der IgM-Klasse, unabhängig von der Art des später sezernierten Antikörpers. Eine einmalige Immunisierung durch ein Antigen führt zum vorübergehenden, längere Immunisierung dagegen zum ständigen Übergang in die Klasse IgG. [Immunoglobulin Receptors on B Lymphocytes; Shifts in Immunoglobulin Class During Immune Responses. Fed. Proc. 32, 41–43 (1973); 21 Zitate]

[Rd 682 –R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Dichlor-maleinimide (1) können zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen eingesetzt werden. Sie besit-



R¹ = Halogenmethyl, -(O)xS—Alkyl (C₁–C₄); R² = H, Halogen; x = 0, 1, 2

zen eine gute Wirksamkeit gegen Bakterien und Pilze und rufen bei Warmblütern keine Nebenerscheinungen hervor. [DOS 2215787; Ciba-Geigy AG, Basel]

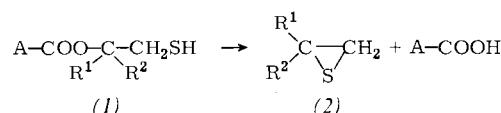
[PR 142 –N]

Polyoxazolidone mit endständigen NCO-Gruppen werden erhalten durch Umsetzung organischer Polyisocyanate mit Polypeoxiden bei 100–150 °C in Anwesenheit eines Friedel-Crafts-Katalysators, z. B. Methylen-di(phenyliisocyanat), Bis-

phenol-A-Epichlorhydrin-Addukt, AlCl₃, FeCl₃, ZnCl₂. Das Epoxy/Isocyanat-Äquivalentverhältnis beträgt 0.7–0.02. Das Reaktionsprodukt wird dann vorzugsweise bei 20 °C innerhalb von 10 min an einem Katalysator wie tert. Amin, tert. Phosphan und Friedel-Crafts-Katalysatoren zum Isocyanurat trimerisiert. Die Produkte eignen sich zur Herstellung von besonders flammfesten Schäumen, Überzügen und Formkörpern. [DOS 2205731; Mitsubishi Chemical Ind. Ltd., Tokio]

[PR 161 –A]

Die Herstellung von organischen Episulfiden (2) gelingt durch Zersetzung von Mercaptoalkylestern (1) in der Gasphase



A = vorzugsweise CH₃; R¹, R² = H, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl

bei 180–300 °C in Gegenwart von Al₂O₃, das 0.01–3 Gew.-% Na₂O oder bis zu 0.5 Gcw.-% Fe₂O₃ oder bis zu 0.5 Gew.-% SiO₂ enthält. Die spezifische Oberfläche des Katalysators liegt vorzugsweise zwischen 10 und 250 m²/g. [DOS 2222239; Société Nationale des Petroles d'Aquitaine, Courbevoie]

[PR 150 –J]

Polyamid-imide werden hergestellt durch Umsetzung von a) dem Reaktionsprodukt einer drei Carboxygruppen aufweisenden Säure mit einem Polyamin, b) einem aliphatisch-ungesättigten Anhydrid und c) einem Polyisocyanat. Als besonders geeignete Tricarbonsäure wird Trimellitsäureanhydrid genannt. Geeignete Anhydride sind u.a. Maleinsäure-, Itaconsäure- und Tetrahydrophthalsäureanhydrid sowie *endo-cis*-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid. Als Polyamine werden Phenylen diamine, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,4'-Diaminodiphenyläther eingesetzt. Geeignete Polyisocyanate sind z. B. 2,4-Toluyl- und Diphenylmethandiisocyanat. Die Polymeren werden zu flexiblen Filmen verarbeitet, die z. B. auf dem Gebiet der Elektroisolierung hohen Temperaturbelastungen standhalten. [DOS 2155678; General Electric Co., Schenectady]

[PR 133 –A]

NEUE BÜCHER

Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung. Von N. T. Anh. Übersetzt und bearb. von H.-J. Hansen und H. Heimgartner. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972. 1. Aufl., XIV, 254 S., 87 Abb., 2 Tab., geb. DM 28.—

Nach der Monographie von *Woodward* und *Hoffmann* „Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie“ (1970) liegt nun ein weiteres Werk über dieses Thema vor; es ist die deutsche Übersetzung der 1970 erschienenen „Les règles de Woodward-Hoffmann“ von N. T. Anh.

Das Buch beginnt mit einer Einführung (16 S.) in die Elementarbegriffe der MO-Theorie, soweit diese für das Verständnis der Woodward-Hoffmann-Regeln notwendig sind. Im Hauptteil (165 S.) wird die Theorie konzertierter Reaktionen entsprechend der Definition von *Woodward* und *Hoffmann* (elektrocyclisch, sigmatrop usw.) zunächst abgeleitet und dann in getrennten Kapiteln anhand tatsächlich beobachteter Reaktionen ausführlich besprochen. Anschließend werden in zwei Abschnitten (49 S.) die Konzepte von *Dewar*, *Fukui* und *Zimmermann* kurz vorgestellt und die mögliche Anwendung der Regeln auf meh-

rere Reaktionen (Metallionenkatalyse, Photochemie u. a.) diskutiert. Ein Autoren- und Sachregister vervollständigen den Band.

Seine Absicht, sowohl den fortgeschrittenen Studenten als auch den in der Forschung tätigen organischen Chemiker anzusprechen, verwirklicht der Autor, indem er einerseits viele Übungsaufgaben in den Text einarbeitet, andererseits zu jedem Kapitel eine umfassende Literaturübersicht (bis März 1971) gibt. Hierbei wurden – nach Meinung des Rezensenten – alle wesentlichen Beiträge zu diesem Thema berücksichtigt. Übersichtliche Zeichnungen, klare Sprache und die konsequente Aufteilung in „theoretische“ und „praktische“ Abschnitte ermöglichen es auch dem Anfänger, sich ohne besondere Vorkenntnisse in dieses Gebiet einzuarbeiten. Für den fortgeschrittenen Leser wäre allerdings in manchen Fällen eine gegenüber der Theorie und besonders den experimentellen Befunden noch kritischere Haltung des Autors dieses sonst sehr empfehlenswerten Buches zu wünschen gewesen.

Eckhart Schmidt [NB 191]