

Cyclohexane zu prüfen, haben wir 16 stereoisomere Alkohole vom Mentholtyp sowie die 8 stereoisomeren Menthyl- und Carvomenthylamine und die ihnen entsprechenden 8 Nitromenthane untersucht.

Die Menthylamine wurden aus Menthol dargestellt, das mit Chromschwefelsäure in Äther zum Menthon oxydiert und mit Schwefelsäure zu einem Gemisch von Menthon und Isomenthon umgelagert wurde. Das Gemisch der Oxime wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus 25-proz. Ammoniaklösung, Aceton, Benzol und Petroläther (50–70 °C) (1:49:200:750) getrennt, die reinen Oxime mit Natrium in Alkohol reduziert und die Amingemische durch Gegenstromverteilung getrennt. Die Carvomenthylamine wurden aus Carvacrol dargestellt. Das Gemisch der Oxime konnte durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Benzol, Äthylacetat und Petroläther (50–70 °C) (2:3:20) getrennt werden. Die aus den reinen Oximen durch Reduktion mit Natrium/Alkohol erhaltenen Amingemische wurden durch Kristallisation der Hydrochloride, Säulenchromatographie und präparative Dünnschichtchromatographie getrennt. Die einheitlichen Amine wurden mit Peressigsäure zu den Nitroverbindungen oxydiert.

Die NMR-spektroskopische Analyse der Konfiguration und Konformation der sterisch einheitlichen Verbindungen hatte folgendes Ergebnis: Die Menthyl- und Neomenthylformen waren fixiert, ebenso die Neoisomeren der Nitroverbindungen und das Neoisocarvomenthylamin. Dabei befinden sich die funktionellen Gruppen in den Menthyl- und den fixierten Neoisomeren in Äquatorial-, in den Neoformen dagegen in Axiallage. Neoisomenthylamin und die Isoverbindungen sind konformativ nicht einheitlich.

9

Isomerie-Erscheinungen in Komplexen des Typs $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$

R. D. Fischer und A. Vogler, München

Dimere Cyclopentadienyl-metallcarbonyl-Komplexe $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$ ($n = 1-3$) können in Lösung ein beträchtliches Dipolmoment aufweisen, auch wenn sie im Kristallverband ein Symmetriezentrum besitzen.

Aus der Abhängigkeit der CO-IR-Frequenzen der endständigen und brückenbildenden CO-Liganden vom Lösungsmittel, vom Zentralmetall und von der Temperatur läßt sich bei den Komplexen mit $n = 2$ auf das teilweise gleichzeitige Vorliegen von vier Isomerentypen schließen. Hauptmerkmale sind das Vorhandensein oder Fehlen eines Inversionszentrums und von zwei CO-Brücken. Das Symmetriezentrum wird ausschließlich an festen Proben beobachtet. Die Neigung zur Bildung von CO-Brücken nimmt mit zunehmender Ordnungszahl von M ab. So existiert z. B. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ im Kristall nur als CO-verbrückte trans-Form, gelöstes $[\text{CpOs}(\text{CO})_2]_2$ indessen als reine cis-Form mit direkter Os–Os-Bindung. Der Ru-Komplex liegt in Lösung als Gleichgewichtsgemisch der cis-verbrückten und der cis-unverbrückten Isomeren vor.

Die Bevorzugung der cis-Isomeren in unpolaren Lösungsmitteln wird auf schwache Wechselwirkungen zwischen in erster Näherung nichtbindenden Metallelektronen zurückgeführt.

10

Magnetische Messungen an Wasserstoffbrücken-Assoziaten des Chloroforms durch Protonenresonanz

H. J. Friedrich, Würzburg

Die Abhängigkeit der Protonenresonanz des Chloroforms in 60 Lösungsmitteln von der diamagnetischen Volumenssuszeptibilität χ_v des Mediums ($-0,460 \cdot 10^{-6}$ bis $-0,856 \cdot 10^{-6}$) wurde systematisch untersucht (in Zylinderröhrchen, extern standardisiert). Getrennt wurde in denselben Lösungsmitteln auch die Protonenresonanz vom Tetramethylsilan (TMS) gemessen.

Die TMS-Signale lagen in einem Frequenzbereich von 50 Hz (bei 60 MHz) und genügten ausgezeichnet der linearen Beziehung für die Suszeptibilitätsverschiebung:

$$(\Delta H/H)_s = (2\pi/3) \Delta \chi_v$$

d.h. alle Meßpunkte liegen im $(\Delta H/H)_s/\Delta \chi_v$ -Diagramm auf einer Geraden der Steigung $2\pi/3$. Alle anderen Einflüsse des Mediums sind also gegenüber dem Suszeptibilitätseinfluß vernachlässigbar.

Dagegen variiert das CHCl_3 -Signal (bei 20 °C) in einem Frequenzbereich von 100 Hz, da hier zusätzlich zu den Suszeptibilitätsverschiebungen Assoziationsverschiebungen $(\Delta H/H)_a$ durch Wasserstoffbrückenbildung auftreten:

$$\Delta H/H = (\Delta H/H)_s + (\Delta H/H)_a$$

Die Meßpunkte liegen auch hier für strukturähnliche Lösungsmittel mit gleichen funktionellen Gruppen im $(\Delta H/H)/\Delta \chi_v$ -Diagramm auf Geraden der Steigung $2\pi/3$, da die Assoziationsverschiebung struktur- und gruppenspezifisch ist. Ausnahmen bilden Medien, bei denen die Wasserstoffbrücken-Assoziation mit dem Chloroform sterisch behindert ist, wobei das Ausmaß dieser sterischen Hinderung quantitativ aus dem $(\Delta H/H)/\Delta \chi_v$ -Diagramm entnommen werden kann. Die $(\Delta H/H)_s/\Delta \chi_v$ -Geraden der sterisch ungehinderten Chlorparaffine, Nitrile, Äther, Alkohole, Ketone und Amine sind gegenüber der Geraden der Paraffine, mit denen Chloroform nicht über H-Brücken assoziieren kann, um charakteristische Beträge $(\Delta H/H)_a$ zunehmend nach niedrigerer Feldstärke verschoben (siehe Tabelle). Diese Verschiebungen sind ein Maß für die Stärke der H-Brücken und können (nach W. G. Schneider) mit dem atomaren Hybrid-Orbital-Dipolmoment des Elektronenpaares des an der H-Brücke beteiligten Protonenacceptoratoms in Beziehung gesetzt werden. Diese Orbital-Dipolmomente wurden nach der AO-Theorie (C. A. Coulson) für reine sp , sp^2 bzw. sp^3 -Atomorbitale berechnet (siehe Tabelle). Es ergibt sich eine gute Korrelation, aus der jedoch die Nitrile für reines $N(sp)$ -Atomorbital herausfallen. Die Abweichung kann durch Annahme eines entsprechend höheren s-Charakters sowie durch Berücksichtigung der magnetischen Anisotropie der Nitril-Dreifachbindung erklärt werden.

Lösungsmittel	$(\Delta H/H)_a$ für CHCl_3 [ppm] bei 20 °C	Atomare Orbital-Dipolmomente μ [Debye]
Paraffine	0	—
Chlorparaffine	0,22	$\text{Cl}(sp^3)$: 2,44
Nitrile	0,53	$\text{N}(sp)$: 3,74
Äther	0,70	$\text{O}(sp^3)$: 2,78
Alkohole	0,87	$\text{O}(sp^3)$: 2,78
Ketone	0,90	$\text{O}(sp^2)$: 3,03
Amine	1,53	$\text{N}(sp^3)$: 3,25

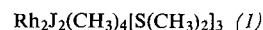
11

^1H -NMR-Untersuchungen an platin- und rhodium-organischen Verbindungen

H. P. Fritz und K. E. Schwarzhans, München

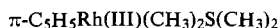
Für $(\text{CH}_3)_3\text{PtC}_5\text{H}_5$ war früher [1] ein π -Cyclopentadienyl-Ligand postuliert worden. Durch Vergleich mit den NMR-Spektren von sechs anderen Platin-cyclopentadienylen und den UV-Spektren von σ -Cyclopentadienylen ließ sich zeigen, daß die angenommene pentagonal-symmetrische Ringstruktur nicht vorliegt, sondern daß das konjugierte Diensystem erhalten bleibt.

Bei der Synthese ähnlicher Verbindungen des ebenfalls magnetisch aktiven ^{103}Rh fand sich ein Zwischenprodukt, dessen Struktur



[1] S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Z. Naturforsch. 18b, 507 (1963).

auf Grund der Spin-Spin-Kopplung im NMR-Spektrum festgelegt werden konnte. Aus dieser Substanz ließ sich



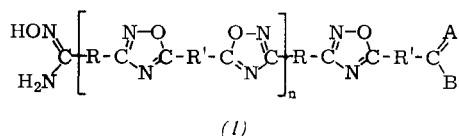
isolieren. Die kristalline, luftstabile, rotbraune Verbindung (1) löst sich in organischen Solventien gut. Ab $\approx 100^\circ\text{C}$ zersetzt sie sich unter Abspalten von Jod. Mit NaC_5H_5 lassen sich die Jodo- und Dimethylsulfid-Brücken aufspalten, wobei Rhodium-cyclopentadienylverbindungen entstehen.

12

Polymere mit 1,2,4-Oxadiazol- und 1,2,4-Oxadiazolinringen

W. Funke, Stuttgart

Polykondensate aus Diamidoximen und Dicarbonsäurechloriden sowie Dialdehyden wurden intramolekular zu Poly-1,2,4-oxadiazolen (1) oder Poly-1,2,4-oxadiazolinen cyclocondensiert (Erhitzen in Dimethylformamid/Benzol und Abdestillieren des Benzols mit dem gebildeten Wasser oder Schmelzen mit ZnCl_2). Zur Darstellung von Poly-1,2,4-oxadiazolen wurden die in einer Grenzflächenkondensation erhaltenen Polykondensate auch durch Erhitzen in Diphenyl/Diphenyloxyd oder in N-Methylpyrrolidon cyclocondensiert.



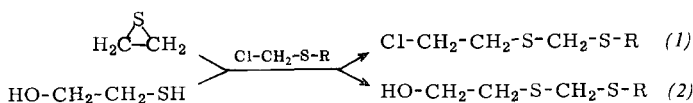
Die Schmelzpunkte der meist pulverförmigen Endprodukte lagen zwischen 100 und über 360°C . Die Molekulargewichte (durch Endgruppenanalyse und kryoskopische Messungen ermittelt) betrugen 1500 bis 2000. Die relativ niedrigen Polykondensationsgrade hängen z. T. mit der bei zunehmendem Kondensationsgrad rasch abnehmenden Löslichkeit der intermediären Polykondensate zusammen.

13

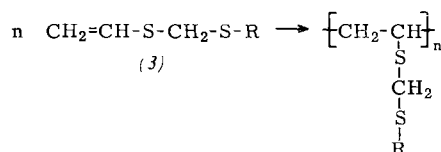
Synthese und Polymerisation von S-Vinylmercaptalen des Formaldehyds

K. Gollmer und H. Ringsdorf, Marburg

Aus α -Chlormethyl-thioäthern [1] und Äthylensulfid oder β -Mercaptoäthanol wurden β -Chloräthylmercaptale (1) und β -Hydroxyäthylmercaptale (2) des Formaldehyds dargestellt.



Daraus erhält man durch HCl - bzw. H_2O -Abspaltung mit KOH/NaOH (3:1) bei $180\text{--}300^\circ\text{C}/3\text{--}100$ Torr die entsprechenden Formaldehyd-S-vinylmercaptale (3) in Ausbeuten



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5.$

[1] H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 59 (1949).

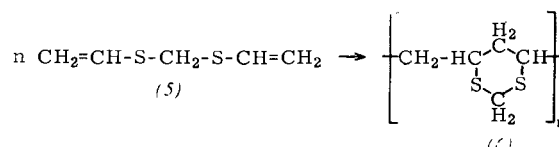
von 50–70%. Die Monomeren konnten radikalisch mit Azodiisobuttersäurenitril und kationisch mit Borfluorid polymerisiert werden.

Benzoylperoxyd ist als Initiator unwirksam, da die $\text{-S-CH}_2\text{-S-}$ Gruppe einen Acylperoxydzerfall unter Bildung von Carbonsäuren und Acyloxymercaptalen induziert.

Die Polymerisationsgrade der bei radikalischer Initiierung erhaltenen Polymeren ($n \approx 100$) sind von der Initiatorkonzentration weitgehend unabhängig. Das kann durch die Reaktionsfähigkeit der Mercaptalgruppe erklärt werden, die als Kettenüberträger wirkt. Damit stimmen die für gesättigte Mercaptale und Styrol ermittelten Übertragungskonstanten $K_{\text{ü}} = 15 \cdot 10^{-4}$ bis $30 \cdot 10^{-4}$ überein.

Die Polymerisation wurde dilatometrisch untersucht. Der Einfluß der Substituenten R auf die Geschwindigkeit der Radikalpolymerisation entspricht einer Überlagerung von induktiven und sterischen Effekten.

Die Polymerisation von Formaldehyd-S-S'-divinylmercaptal (5) [2] in Toluol führt durch einen intra-intermolekularen Reaktionsverlauf zu löslichen Polymeren (6).



[2] H. Ringsdorf u. C. G. Overberger, J. Polymer Sci. 61, S. 11 (1962).

14

Fünfgliedrige Heterocyklen aus Hydrazomethan, aromatischen Aldehyden und Dipolarophilen

R. Grashey, München

Aus der Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit N,N'-Dimethylhydrazin gehen in hoher Ausbeute 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diarylhexahydro-1,2,4,5-tetrazine hervor, deren Reaktion mit Mehrfachbindungssystemen zahlreiche fünfgliedrige Heterocyklen zugänglich macht. Es ist plausibel anzunehmen, daß die Hexahydrotetrazine zunächst eine Spaltung in zwei Molekeln C-Aryl-N,N'-dimethylazomethanimin erleiden, das sich dann mit dem Dipolarophil vereinigt. Allerdings ist dieser Reaktionsweg nicht zwingend. Verwendet man als Dipolarophil α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen oder Nitrile, so gelangt man in guter Ausbeute zu Pyrazolidin-Abkömmlingen. Unter den phenylkonjugierten Alkenen erwies sich Acenaphthylen als geeigneter Reaktionspartner.

Besonders ergiebig ist die Umsetzung der Hexahydrotetrazine mit den Abkömmlingen der Isocyan- und Isothiocyansäure

(Isocyanate, Senföle). Sie führt, wie aus Abbaueversuchen und spektralen Daten geschlossen wurde, normalerweise zu 1,3,4-Triazolidin-5-onen bzw. Triazolidin-5-thionen. Δ^3 -1,2,4-Triazoline sind durch Reaktion der Hexahydro-tetrazine mit Thiocyanaten, z. B. Benzylrhodanid, zugänglich. Besonders glatt verlaufen die Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff als Dipolarophil: 3,4-Dimethyl-2-aryl-1,3,4-thiadiazolidin-5-thione lassen sich in hoher Ausbeute isolieren.

Die Isolierung der Hexahydrotetrazine ist nicht unbedingt notwendig. Die beschriebenen Addukte lassen sich auch direkt durch Erwärmen der drei Komponenten (aromatischer Aldehyd, N,N'-Dimethylhydrazin und Dipolarophil) gewinnen. Da bei diesen Eintopfverfahren Nebenreaktionen meist stark an Bedeutung zunehmen, läßt die Ergiebigkeit der Umsetzungen allerdings häufig zu wünschen übrig.