

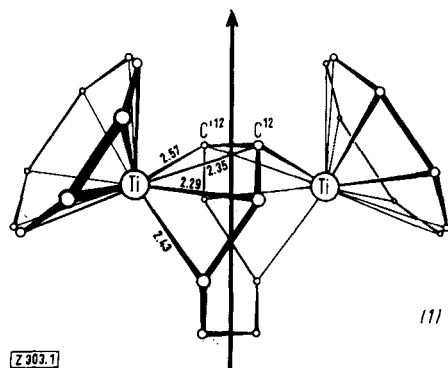
Zur Kristallstruktur von Tris-cyclooctatetraen-dititan

Von Dr. H. Dietrich und Dr. H. Dierks

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Der von Wilke et al.^[1] hergestellte π -Komplex Tris-cyclooctatetraen-dititan (1) kristallisiert in dünnen gelben Blättchen, Raumgruppe Fdd2 (C_{2v}^{19}), $a = 14,41$; $b = 35,99$; $c = 7,25$ Å; $V = 3760$ Å³, Röntgendichte 1,448 g/cm³, $n = 8$.

Wir untersuchten die Kristalle röntgen-strukturanalytisch (dreidimensionale Röntgenbeugung, gefilterte Kupfer-K α -Strahlung, Multifilmtechnik). Die Reflexintensitäten wurden visuell mit Hilfe von Vergleichsskalen geschätzt und für Absorption korrigiert.



Die Moleküle (1) bestehen aus je zwei Titan-Atomen und drei Cyclooctatetraen-Ringen und haben eine zweizählige Achse, die quer durch den mittleren Ring geht. Die beiden äußeren Ringe sind eben (C-C-Abstände 1,39 Å) und hängen symmetrisch an je einem Titan-Atom (alle Ti-C-Abstände 2,35 Å). Die benachbarten Atome C¹² und C¹² aus dem mittleren Ring sind offenbar an beide Titan-Atome gebunden, wenn auch der größere dieser Ti-C-Abstände sehr lang ist (2,57 Å). Bei der gegenwärtig durchgeführten Verfeinerung der Struktur spielt der anomale Dispersions-Effekt der Titan-Atome eine bedeutende Rolle, weil die zweizählige Achse des Moleküls zugleich eine polare Achse des Kristalls ist^[2]. Der zur Zeit erreichte Fehler-Index $R = 11\%$ steigt deshalb auf 20%, wenn man die Strukturaktoren mit der invertierten Struktur rechnet.

Eingegangen am 26. Juli 1966 [Z 303]

[1] H. Breil u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 942 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966). — Wir danken Prof. Wilke für die Tris-cyclooctatetraen-dititan-Kristalle.

[2] D. H. Templeton, A. Zalkin u. T. Ueki, Amer. Crystallogr. Ass. Meeting 1966, Abstr. S. 40.

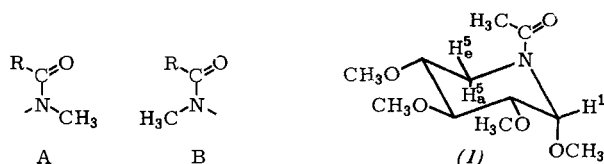
Über die magnetische Anisotropie der Amidgruppe

Von Priv.-Doz. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. K. Todt

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

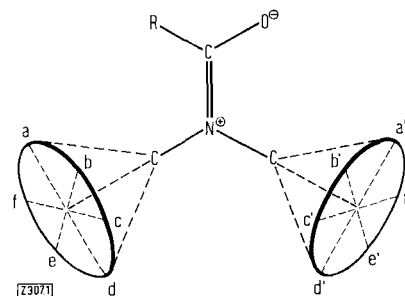
Untersuchungen der Fernkopplung^[1], des intramolekularen nuklearen Overhauser-Effektes^[2], der paramagnetischen Kontaktverschiebung^[3] und die Benzolverdünnungsmethode^[4] haben ergeben, daß in rotationsgehinderten Amididen (OC-N-Bindung) Protonen der Anordnung A (cis zur C=O-Gruppe) stärker abgeschirmt werden als in B. Form A liefert daher bei höherem, B bei niedrigerem Feld ein CH₃-NMR-Signal. Wir haben gefunden, daß diese Zuordnung für frei rotierende CH₃-Gruppen zutrifft, für sterisch fixierte Protonen ist sie jedoch zu differenzieren.

In (1)^[5] ist, wie sich durch Integration der Signalintensitäten und aus Doppelresonanz-Experimenten zeigen läßt, die Zuordnung der Signale von H_a⁵ und H_e⁵ umgekehrt: Äquatoriale

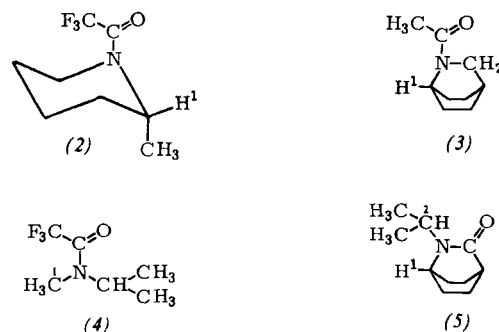


Protonen (H_e⁵ und H_i¹), die sich in der Ebene der Amidgruppe befinden, liefern für Form A ein Signal bei niedrigem, für B bei höherem Feld. Axiale Protonen, wie H_a⁵ und die der glykosidischen OCH₃-Gruppe mit einer Anordnung außerhalb der Amid-Ebene, weisen dagegen für Form A und B die frei rotierenden CH₃-Gruppen entsprechende Zuordnung auf.

Die Abbildung soll die Anisotropiewirkungen der Amidgruppe verallgemeinert darstellen, wobei die Buchstaben auf der Kreisperipherie die möglichen Stellungen der Protonen angeben. Es lassen sich zwei ausgezeichnete Bereiche unterscheiden: Ein Planarbereich in der Amid-Ebene mit den Stellungen aa' (äquatoriale Protonen), in dem a stärker als a' abgeschirmt wird; ein Außerplanarbereich, in welchem sich cc' (axiale Protonen) gegenüberstehen, wobei Stellung c' stärker abgeschirmt wird als c. Die Stellungen ee' sind denen von cc' äquivalent.



Für (2) nehmen wir eine Konformation mit Axialstellung der CH₃-Gruppe an^[5]. H¹ liegt dann im Planarbereich und zeigt aa'-Zuordnung. Die CH₃-Gruppe im Außerplanarbereich entspricht der cc'-Zuordnung. In der fixierten Struktur (3) liegt H¹ im Planarbereich und weist die aa'-Zuordnung auf. Bei der CH₂-Gruppe in (3) stehen die Protonen zwischen einer Äquatorial- und Axial-Anordnung, nämlich in den Positionen bb' bzw. ff'. Wir fanden für diese Gruppe nur eine geringe Aufspaltung. Die Protonen befinden sich an der



Grenze zwischen Planar- und Außerplanarbereich, d.h. die Abschirmung zwischen b und b' bzw. f und f' ist etwa gleich groß. Da der Einfluß von dd' infolge des größeren Abstandes von der Carbonylbindung gering einzuschätzen ist, ergibt eine Mittelwertbildung der magnetischen Wirkungen auf die Positionen a-f und a'-f', daß frei rotierende CH₃-Gruppen im Außerplanarbereich liegen.

In (4) zeigt die frei rotierende CH_3^1 -Gruppe eine Zuordnung des Außerplanarbereiches, die CH -Gruppe eine des Planarbereiches. Dies zeigt, daß in (4) eine Konformation, bei der das Methin-Proton bevorzugt in der Ebene der Amidgruppe steht, bevorzugt wird. Unsere Zuordnung für den Planarbereich stimmt mit theoretischen Berechnungen^[6] überein, die zur bisherigen Zuordnung frei rotierender CH_3 -Gruppen im Widerspruch standen. Alle Zuordnungen erfolgten durch Benzolverdünnungsmethode, Doppelresonanz und bei (4) durch $\text{F}-\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{H}$ -Fernkopplung, für die $\text{cis} > \text{trans}$ gilt. Eine unabhängige Zuordnung folgt aus Verbindung (5) mit fixierter Amidgruppe, wobei chemische Verschiebungen von $\tau = 6,4$ für H^1 und $\tau = 5,4$ für H^2 gefunden wurden. Für die Isopropylgruppe in (5) gilt das gleiche wie bei (4).

Ein Vergleich von Amiden mit Thioamiden zeigt gemäß Fernkopplungen und der Benzolverdünnungsmethode in den Spektren von $\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, daß die Anisotropiewirkung umgekehrt ist. Thioamide zeigen offenbar einen weiter geöffneten Einflußkegel des Planarbereiches, so daß hier die Zuordnung der frei rotierenden CH_3 -Gruppe mit der Zuordnung des Planarbereiches übereinstimmt.

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 307]

- [1] M. T. Rogers u. J. C. Woodbrey, J. phys. Chem. 66, 540 (1962); A. G. Whittaker, D. M. Moore u. S. Siegel, ibid. 68, 3431 (1964); R. C. Neuman jr. u. L. B. Young, ibid. 69, 1777 (1965).
- [2] F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. chem. Soc. 87, 5250 (1965).
- [3] B. B. Wayland, R. S. Drago u. H. F. Henneke, J. Amer. chem. Soc. 88, 2455 (1966).
- [4] J. V. Hatton u. R. E. Richards, Molecular Physics 3, 253 (1960); D. L. Hooper u. R. Kaiser, Canad. J. Chem. 43, 2363 (1965).
- [5] H. Paulsen u. F. Leupold, Carbohydrate Research, im Druck.
- [6] P. T. Narasimhan u. M. T. Rogers, J. phys. Chem. 63, 1388 (1959).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Grenzflächenaktive Stoffe

Die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin und die Chemische Gesellschaft in der DDR luden vom 29. bis 31. März 1966 nach Berlin zur III. Internationalen Vortrags-tagung über grenzflächenaktive Stoffe ein. Im folgenden sind Referate einiger besonders den Chemiker ansprechender Vorträge wiedergegeben.

Reaktionen bei der Hydrierung ungesättigter Fettsäuren zu ungesättigten Fettalkoholen

H. Bertsch, E. König und H. Reinheckel,

Berlin-Adlershof und Rodleben

Mono- und poly-ungesättigte Carbonsäuren können katalytisch durch selektive Hochdruckhydrierung in ungesättigte Alkohole übergeführt werden. Keiner der bisher bekannten Katalysatoren wirkt so selektiv, daß es dabei nicht doch je nach Säure mehr oder weniger zur Hydrierung von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen kommt.

Reine Öl-, Elaidin-, Eruca-, Brassidin-, Undec-10-en-, Octadec-2-en-, Ricinol-, Linol-, Ricinen-, Linolen- sowie α - und β -Eläostearinsäure wurden unter gleichen Bedingungen in einem 250 ml-Schüttelautoklaven bei 300 °C an einem mit Sodalösung gefällten Kupfer-Cadmium-Katalysator ($\text{Cu}:\text{Cd} = 3:1$ bis $4:1$) bei 300 atm hydriert.

Die Alkohole konnten nach Verseifung des Hydrierungsproduktes isoliert und IR-spektroskopisch sowie durch Ermittlung ihrer Kennzahlen identifiziert werden.

Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure werden annähernd vollständig zu Oleyl-, Elaidyl-, Erucyl- bzw. Brassidylalkohol reduziert. Die Selektivität der CO_2H -Hydrierung sinkt mit steigender Zahl der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Linolsäure wird bereits zu einem Gemisch ungesättigter Fettalkohole hydriert (ca. 20 % der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen werden gesättigt); zu einer Konjugation der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen kommt es dabei nur zu geringem Teil (ca. 4 %). Nach den IR-Spektren haben 30 % der Alkohole trans-Doppelbindungen, wenn nur eine trans-Doppelbindung pro Molekül angenommen wird. Linolensäure wird unter 70-proz. Erhaltung der Doppelbindungen nur zu 50 % in Alkohole übergeführt. Der Anteil an trans-Doppelbindungen steigt bei Verlängerung der Reaktionszeit mit der Sättigung an. α - und β -Eläostearinsäure ergeben in 58-proz. Ausbeute Fettalkoholgemische, in denen nur noch weniger als die Hälfte der ursprünglichen Doppel-

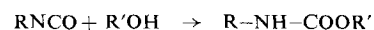
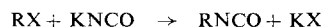
bindungen vorhanden sind. Ricinensäure läßt sich unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht hydrieren.

Die Verschiebung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen wurde durch Ozonisierung der Hydrierprodukte und durch gaschromatographische Untersuchung der aus der oxidativen Ozonid-spaltung resultierenden Säuren ermittelt. Bei Octadec-9-ensäuren tritt eine Verschiebung nach Δ^{10} , Δ^{11} und Δ^8 und im gleichen Maße (ca. 5:1:2 %) bei Docos-13-ensäuren nach Δ^{14} , Δ^{15} sowie Δ^{12} auf. Bei Polyensäuren ist die Analyse schwieriger, da hier sowohl Stellungsisomerisierungen als auch partielle Hydrierungen neben einander verlaufen.

Über neue Synthesen oberflächenaktiver Saccharoseurethane

W. Gerhardt, Berlin-Adlershof

Nach einem neuen Syntheseprinzip werden grenzflächenaktive Saccharose-Derivate durch Umsetzung reaktionsfähiger Alkylhalogenide mit Alkalicyanat und einem Alkohol in einem aprotischen Lösungsmittel, besonders Dimethylformamid, zum Carbaminsäureester gewonnen:



Die als Zwischenprodukt auftretenden Alkylisocyanate können isoliert werden.

Verwendet man als Halogenverbindung ein langkettiges n-Alkylhalogenid, z. B. n-Dodecylbromid, und als alkoholische Komponente Saccharose, so erhält man Saccharose-N-n-dodecyl-urethan, das auch durch Reaktion von n-Dodecylisocyanat mit Saccharose in Dimethylformamid gewonnen wird. Das neue Verfahren kommt aber ohne direkten Einsatz der oft nur schwer zugänglichen Alkylisocyanate aus. Als Halogenverbindungen können bei ca. 95 °C Alkylbromide oder bei ca. 145 °C -chloride verwendet werden. Durch Zusatz von Kalibromid zum Reaktionsgemisch werden Alkylchloride zu Alkylbromiden umhalogeniert, die dann bei ca. 95 °C reagieren.

Auch halogenierte Fettsäureester lassen sich mit Saccharose und Kaliumcyanat in Dimethylformamid zu N-substituierten Saccharoseurethanen umsetzen. Die Verseifung führt zu den