

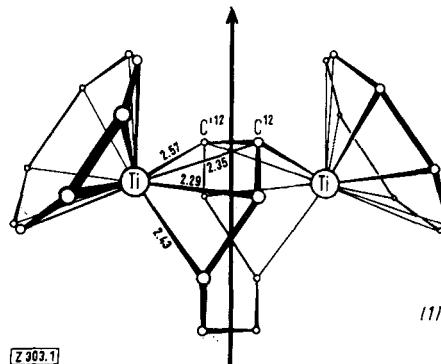
Zur Kristallstruktur von Tris-cyclooctatetraen-dititan

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 Blättern, Raumgruppe Fdd2 (C_{2v}^{19}), $a = 14,41$; $b = 35,99$; $c = 7,25$ Å; $V = 3760$ Å³, Röntgendiffizenz 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 C'¹² 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 Strukturfaktoren 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.

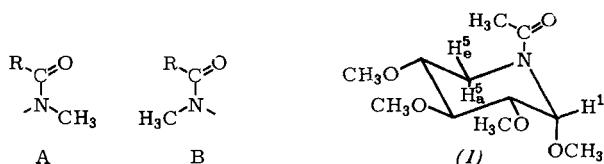
Über die magnetische Anisotropie der Amidgruppe

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

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

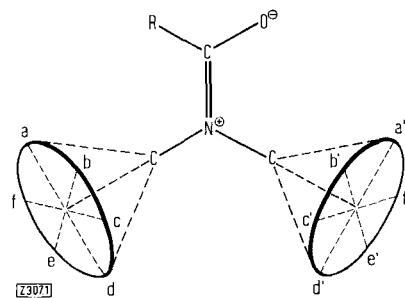
Untersuchungen der Fernkopplung^[1], des intramolekularen nuklearen Overhauser-Effektes^[2], der paramagnetischen Kontaktverschiebung^[3] und die Benzolverdünnungsmethode^[4] haben ergeben, daß in rotationsgehinderten Amiden (OC–N-Bindung) Protonen der Anordnung A (cis zur C=O-Gruppe) stärker abgeschirmt 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

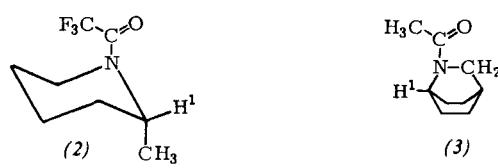


Protonen (H_e⁵ und H¹), die sich in der Ebene der Amidgruppe befinden, liefern für Form A ein Signal bei niedrigem, für B bei höherem Feld. Axiale Protonen, wie H_a⁵ und die der glykosidischen OCH₃-Gruppe mit einer Anordnung außerhalb der Amid-Ebene, weisen dagegen für Form A und B die frei rotierenden 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.