

p-Xylool oder 1,2-Diphenyläthan konnte dabei auch nicht in Spuren entdeckt werden. Die isotopische Zusammensetzung des Toluols und des *o*-Methyl-diphenylmethans ($\delta_{TMS} = 3,91$ (CH_2) u. $2,18$ (CH_3)) ist aus Tabelle 2, Rkt. Nr. 4, zu ersehen.

b) *Reaktion von Benzylmagnesiumchlorid mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (Molverh. 3:1) und Hydrolyse (D_2O) nach vorgeschalteter Filtrierung*

Die wie unter a) hergestellte Reaktionslösung wurde unter N_2 -Druck auf einer Filterplatte filtriert und der Rückstand in reinem, trockenem und sauerstoff-freiem Diäthyläther suspendiert. Suspension und Filtrat wurden getrennt mit D_2O hydrolysiert, die Produkte dann wie unter a) beschrieben getrennt und bestimmt. Die Verteilung des Toluols, 1,2-Diphenyläthans, *o*-Methyl-diphenylmethans und des Bisaren- π -Komplexes auf Rückstand und Filtrat erkennt man aus Tabelle 2; in Rkt. Nr. 6 ist auch die isotopische Zusammensetzung angegeben.

c) *(p-Tolyl)Cr(III)Cl₂·3THF*

Äquimolare Mengen *p*-Tolylmagnesiumchlorid und $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ wurden in Tetrahydrofuran bei -50°C umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf 20°C löst sich der kristalline rosa Niederschlag allmählich (ca. 3 Std.) zu einer klaren grünen Lösung. Diese wurde auf -20°C gekühlt und nach 24 Std. der gebildete gelbgrüne Niederschlag unter Argon abfiltriert. Er wurde aus Tetrahydrofuran in einem Schlenk-

[38] Bestimmt von Dr. G. Olivé und Dr. S. Olivé, Monsanto Research S.A., Zürich. — Der Wert gilt für THF-Lösung und basiert auf dem Molekulargewicht 430,4.

schen Rohr (Vakuum, Temp. Bereich -30 bis 20°C) umkristallisiert. Nach der Elementaranalyse, dem Molekulargewicht (gef. 425,2, mit Hilfe der experimentell bestimmten Dichte $d_4^{20} = 1,315$ [40]) und dem Paramagnetismus (3,87 B.M. [38]) ist die kristalline Verbindung das *(p-Tolyl)Cr(III)Cl₂·3THF*; optische Daten: $\lambda_{\max}(\text{THF}) = 445$ nm, $\epsilon_{\max} = 137$.

d) *Versuche zum H/D-Austausch an Bisaren-Chrom-Komplexen*

Das aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ und $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (Molverh. 3:1) hergestellte rohe π -(*o*-Methyl-diphenyläthan)- π -(toluol)-chrom(i)-hydroxid (5 mmol) wurde in Benzol mit alkalisch-wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung [39] zum Cr(0)-Komplex reduziert. Daraufhin wurde die wässrige Schicht durch 50 ml D_2O ersetzt und trockener Sauerstoff durchgeleitet; dabei ging die Farbe von der Benzol- in die D_2O -Phase über, was auf die Bildung des (Bisaren)Cr(i)OD hinwies. Daraufhin wurde sehr vorsichtig soviel metallisches Natrium zugesetzt, bis beide Phasen die gleiche Farbe zeigten. Anschließend wurde die Apparatur mit D_2 gespült, verschlossen und 24 Std. bei 20°C gehalten. Danach wurde erneut trockener Sauerstoff eingeleitet und der (Bisaren)Cr(i)OD-Komplex aus der D_2O -Phase quantitativ als Tetraphenylborat abgeschieden. Das aus diesem Salz pyrolytisch gewonnene Toluol wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert; die isotopische Zusammensetzung [37] betrug: C_7H_8 97,2%; $\text{C}_7\text{H}_7\text{D}$ 2,6%; $\text{C}_7\text{H}_6\text{D}_2$ 0,2%.

Eingegangen am 27. Oktober 1965, ergänzt am 13. Februar 1967 [A 573]

[39] W. Herwig u. H. Zeiss, Liebigs Ann. Chem. 606, 209 (1957).

[40] Röntgenographisch bestimmt durch Dr. J. J. Daly, Monsanto Research S.A., Zürich.

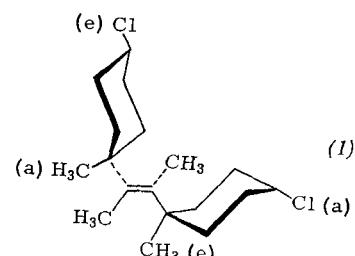
ZUSCHRIFTEN

Intramolekulare Konformationsisomerie der Cyclohexanringe im kristallinen 2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-butene

Von D. Mootz und E. Mootz^[*]

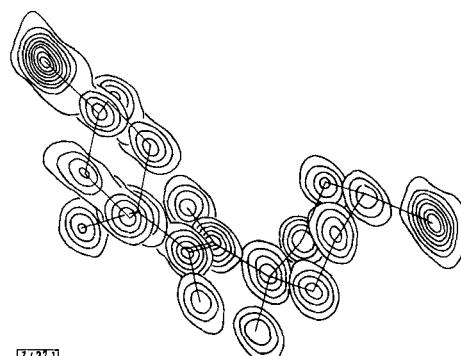
2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-butene (I)^[1] kristallisiert aus Petroläther triklin mit einem Schmelzpunkt von 97 bis 98°C .

Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die auf Grund der Darstellung erwartete Identität der beiden Cyclohexanringe hinsichtlich Konfiguration und Substitution. Wie aus der Elektronendichtevertteilung (Abb.) hervorgeht, gilt diese Identität jedoch nicht für die Konformation. Zwar haben beide Ringe Sesselform; aber in einem Ring steht das Chloratom äquatorial und die Methylgruppe axial, während die Verhältnisse im anderen Ring umgekehrt sind. Der Grund für diese intramolekulare Konformationsisomerie dürfte in einer energetisch günstigen Packung der Moleküle in der Kristallstruktur zu suchen sein.



Auch die Konformation der Bindungen zwischen den Ringen und dem Buten-Teil des Moleküls lässt sich aus der Elektronendichtevertteilung entnehmen: die Methylgruppen an den Ringen liegen auf derselben Seite der Ebene durch die *trans*-Buten-Gruppierung.

Zur Strukturbestimmung dienten 1719 unabhängige Strukturamplituden. Die Reflexintensitäten (Kupferstrahlung, integrierte Weissenberg-Aufnahmen) wurden visuell geschätzt.



[Z 437]

Eingegangen am 30. Januar 1967 [Z 437]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. D. Mootz und Dr. E. Mootz
Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik,
Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
3401 Stöckheim üb. Braunschweig

[1] Wir danken Prof. Inhoffen für die Substanz.