

stituenten in der Kette = Cl, Br, F). Man findet die erwartete Umkehr des Isomerenverhältnisses sogar dann, wenn sechs gesättigte C-Atome zwischen dem Substituenten und dem Oxoniumsauerstoff liegen. Bei der Bromierung erhält man die gleichen Ergebnisse wie bei der Nitrierung.

Die geschilderten Versuche zeigen, daß gerade sowie verzweigte Paraffinketten mit steigender Länge bzw. steigender Verzweigung an einem Elektronenakzeptor eine höhere Ladungsdichte erzeugen können, welche das Aromatensystem beeinflußt und damit für den Ablauf bestimmter chemischer Reaktionen verantwortlich ist. Die Ergebnisse lassen sich durch ein Stäbchenmodell^[1] deuten. Es verlangt, daß primäre Carbanionen stabiler als sekundäre und tertiäre sind.

[*] Prof. Dr. F. Korte, Dr. H. Schumacher, Dr. M. Haag und Dipl.-Chem. R. Adatia
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. Korte u. H. Höver, Tetrahedron 21, 1287 (1965).

Fragmentierung bicyclischer Ketotosylate

Von W. Kraus (Vortr.) und W. Rothenwöhler [*]

8-Keto-bicyclo[3.2.1]oct-2-yl- und 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-*endo*-tosylat liefern bei der Solvolyse in wasserfreiem Eisessig nur die Acetate. Dagegen entsteht aus dem 8-Keto-bicyclooctyltosylat bei der Solvolyse in 80-proz. wäßriger Ameisensäure sowie bei der Hydrolyse in Wasser/Aceton (1:4) unter Fragmentierung nur die 4-Cycloheptenyl-1-carbonsäure. Das 9-Keto-bicyclononyltosylat fragmentiert unter diesen Bedingungen nicht. Diese sinkende Tendenz zur Fragmentierung mit zunehmender Ringgröße wird auf die Abnahme der Ringspannung zurückgeführt. Es wird ein Synchronmechanismus vorgeschlagen, wonach das Wasser die Carbonylgruppe nucleophil angreift. Gleichzeitige Ringsprengung und Ablösung des Tosylatrestes führen zum Fragmentierungsprodukt.

Die Reduktion der beiden Ketotosylate mit LiAlH₄ in Äther verläuft ebenfalls unter Fragmentierung. Aus dem 8-Keto-bicyclo[3.2.1]oct-2-yltosylat bildet sich weit überwiegend 4-Cycloheptenyl-methanol neben geringen Mengen *syn*- und *anti*-Bicyclo[3.2.1]octan-8-ol, aus dem 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-tosylat entstehen 35 % 4-Cyclooctenyl-methanol und 65 % Bicyclo[3.3.1]nonan-9-ol. Auch hier nimmt mit zunehmender Ringgröße die Tendenz zur Fragmentierung ab. Aus der außerordentlich hohen Geschwindigkeit dieser als „reduktive Fragmentierung“ bezeichneten neuen Reaktion läßt sich auf einen Synchronmechanismus schließen^[1].

Reduziert man die Tosylate der entsprechenden Äthylenketale mit LiAlH₄, so fragmentiert das Bicyclo[3.2.1]octan-Derivat zum 4-Cycloheptenyl-aldehydacetat. Ebenso verhält sich das Äthylenketal des 2-Keto-1-methyl-bicyclo[2.2.2]-oct-4-yl-tosylats. Dagegen wird beim Ketal des 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-tosylats nur der Tosylatrest reduktiv abgespalten. Da sich bei diesen Verbindungen die Carbonylgruppe nicht beteiligen kann, muß ein ionischer Mehrstufenmechanismus angenommen werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kraus und Dr. W. Rothenwöhler
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] W. Kraus, Angew. Chem. 78, 335 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 316 (1966).

Synthesen und Reaktionen von cyclischen Aminoxiden mit aktivierten Methylengruppen [**]

Von R. Kreher [*]

Aminoxide^[1] sind am einfachsten durch H₂O₂-Oxidation tertiärer Amine zugänglich. Die Thermolyse von *N*-(β -Phenyläthyl)dialkylamin-N-oxiden mit einer durch den Phenylrest aktivierten β -ständigen Methylengruppe verläuft in der

Regel nach dem Schema der Cope-Eliminierung unter Abspaltung von Styrol und ist ein bequemes Verfahren zur Gewinnung von *N,N*-Dialkyl-hydroxylaminen. Durch Dehydrierung mit Quecksilber(II)-oxid erhält man aus ihnen Nitrone^[2]. Auf diesem Wege wurden u.a. 4,7-(3'-Cyclobuteno)-4,7,8,9-tetrahydro-1*H*-isoindolenin-N-oxid^[3] und das 5*H*-Dibenzo[*ce*]azepin-N-oxid^[4] als 5- bzw. 7-gliedrige cyclische Nitrone dargestellt.

N-Alkyl- Δ ³-pyrrolin-N-oxide, deren α -ständige cyclische Methylengruppen durch eine CC-Doppelbindung aktiviert sind, reagieren bei der Thermolyse nur in geringem Maße nach Art der Cope-Eliminierung unter Abspaltung von Alken zum *N*-Hydroxy- Δ ³-pyrrolin. In der Hauptsache liefern sie unter Wasserabspaltung *N*-Alkylpyrrole, die bei der Acetylyse (Umsetzung der Aminoxide mit Essigsäureanhydrid bei 0 °C) praktisch ausschließlich entstehen^[1,5]. Die analog verlaufende Acetolyse von *N*-Alkyl-isoindolin-N-oxiden verschafft einen bequemen Zugang zu den *N*-Alkyl-isoindolen^[6]. Mit Acetylendicarbonsäure-dialkylestern erhält man daraus bei Zimmertemperatur 1:2-Addukte, die auch aus den *N*-Alkyl-isoindolin-N-oxiden und einem mehrfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäureester über die Zwischenstufe der *N*-Alkyl-isoindole gebildet werden^[7].

[*] Dr. R. Kreher
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Personal- und Sachbeihilfe.

[1] Zur Reaktionsweise vgl. R. Kreher u. H. Pawelczyk, Tetrahedron Letters 1966, 2591, Lit.-Zitate [1]–[3].

[2] J. Thesing u. W. Sirrenberg, Chem. Ber. 92, 1748 (1959).

[3] A. Jochum, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[4] H. Pawelczyk, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[5] R. Kreher u. H. Pawelczyk, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964).

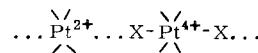
[6] R. Kreher u. J. Seubert, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

[7] D. Schmitt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

Über Pt³⁺-Verbindungen

Von K. Krogmann [*]

Die hier behandelten Pt³⁺-Verbindungen sind als Addukte von Halogen-amin-Komplexen des Pt²⁺ und des Pt⁴⁺ zu bezeichnen. Die Strukturen dieses Typs bestehen aus Ketten, in denen Halogenatome (X) Brücken zwischen Pt²⁺ und Pt⁴⁺ bilden.



Untersucht wurden Verbindungen vom Typ enPtX₃ = [enPtX₂]_n [enPtX₄]_n (X = Cl, Br, J) und gemischthalogenierte Varianten, die alle isotrop kristallisieren: orthorhombisch, Raumgruppe Ccmc (D_{2h}¹⁷).

	a	b	c
enPtCl ₃	5,52 Å	13,52 Å	9,77 Å
enPtBr ₃	5,66 Å	13,97 Å	10,28 Å
enPtJ ₃	5,95 Å	14,54 Å	11,12 Å

Die Verbindungen sind sehr schwer löslich in Wasser und tieffarbig (rot bis schwarz). Die Pt–X...Pt-Ketten sind parallel a angeordnet; die Pt-Atome können kristallographisch hinsichtlich ihres Oxidationszustandes nicht unterschieden werden.

Verbindungen der Zusammensetzung enPtX₂Z können bei geordneter Verteilung der Halogenatome isomere Ketten bilden:

- a) Z als Brückenatom, X als Seitenatome;
- b) X als Brückenatom und als Seitenatome an Pt(1), Z als Seitenatome an Pt(2);
- c) X als Brückenatom, X und Z als Seitenatome an Pt(1) wie auch an Pt(2).

Isomere des Typs a) und b) lassen sich zunächst IR-spektroskopisch dadurch unterscheiden, daß die Pt-X- und die Pt-Z-Valenzschwingungen verschiedene Frequenzen haben, wenn X (bzw. Z) als Brücke oder in der Seite eingebaut werden. So hat z.B. das Isomere a) $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_2(\text{Br}))$ $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) = 325$, $\nu(\text{Pt}-\text{Br}) = 227 \text{ cm}^{-1}$; das Isomere b) $\nu(\text{Pt}-\text{Br}_2(\text{Cl}))$ hat $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) = 341$ und 321 , $\nu(\text{Pt}-\text{Br}) = 230 \text{ cm}^{-1}$.

Isomere vom Typ a) mit verschiedenen Brücken- und gleichen Seitenatomen, z.B. $\text{enPtBr}_2(\text{Cl})$, $\text{enPtBr}_2(\text{Br})$ und $\text{enPtBr}_2(\text{J})$ haben praktisch gleiche Werte für b und c, während der Kettenabstand a variiert. Dieser ist aber nicht konstant für ein bestimmtes Brückenatom, sondern hängt von den Seitenatomen ab: für $\text{enPtCl}_2(\text{Cl})$ und $\text{enPtBr}_2(\text{Cl})$ ist $a = 5,52$ bzw. $5,64 \text{ \AA}$; für $\text{enPtCl}_2(\text{Br})$ und $\text{enPtBr}_2(\text{Br})$ ist $a = 5,58$ bzw. $5,66 \text{ \AA}$.

Die isomeren Verbindungen des Typs a) und b) wurden wie folgt erhalten:

- a) enPtX_2 , gelöst in Dimethylformamid, wird mit einer stark verdünnten wäßrigen Lösung von K_2PtZ_6 versetzt.
- 2 $\text{enPtX}_2 + \text{PtZ}_6^{2-} \rightarrow [\text{enPtX}_2] \cdot [\text{enPtX}_2\text{Z}_2] + \text{PtZ}_4^2$ (mit Z in *trans*-Stellungen als Brückenatome).
- b) $\text{enPtX}_2 + \text{enPtZ}_4 \rightarrow [\text{enPtX}_2] \cdot [\text{enPtZ}_4]$.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Krogmann
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

Bestimmung einiger Anregungsfunktionen für Deuteronenreaktionen mit ^{141}Pr

Von J. Lange (Vortr.) und H. Münzel [*]

Die Anregungsfunktionen der (d,3n)-, (d,2n)- und (d,p)-Reaktionen für das Targetnuklid ^{141}Pr wurden im Energiebereich bis 50 MeV gemessen. Die Proben wurden im Innenstrahl des Karlsruher Isochronzyklotrons bestrahlt. Zur Deuteronenflußbestimmung diente ein Aluminium-Monitor, der abweichend von der gebräuchlichen Arbeitstechnik in homogener Mischung mit der Targetsubstanz (chemische Verbindung) vorlag. Der Verlauf der untersuchten Anregungsfunktionen wird unter Berücksichtigung der möglichen Reaktionsmechanismen qualitativ gedeutet.

Bei diesen Untersuchungen wurden die Halbwertszeiten der Nuklide ^{140}Nd , ^{141}Nd und ^{142}Pr neu bestimmt. Es ergaben sich Werte von $3,37 \pm 0,02$ d, $2,60 \pm 0,12$ h bzw. $19,09 \pm 0,07$ h. Außerdem wurde ein isomerer Zustand des ^{139}Nd mit einer Halbwertszeit von 29,7 min entdeckt.

[*] Dr. J. Lange und Dr. H. Münzel
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

Isolierung und Eigenschaften einer kristallisierten β -Glucosidase aus *Aspergillus wentii*

Von G. Legler [*]

Durch Ammoniumsulfatfällung und Säulenchromatographie an CM- und DEAE-Cellulose wurde aus *Aspergillus wentii* eine der sechs nachgewiesenen β -Glucosidasen in elektrophoretisch einheitlicher, kristallisierter Form isoliert. Das durch Gelfiltration ermittelte Molekulargewicht betrug 165000–170000. Das Enzym ist in Wasser bei $\text{pH} = 4,0$ sehr wenig löslich (ca. 0,2 mg/ml), gut löslich dagegen bei $\text{pH} > 4,5$ und in Gegenwart von Neutralsalzen. Die thermische Stabilität im schwach sauren Bereich ist relativ groß; in

Glycin/HCl ($\text{pH} = 3,5$) beträgt die Halbwertszeit der Inaktivierung bei $66,5^\circ\text{C}$ 90 min.

Das Enzym ist spezifisch für β -D-Glucopyranoside, wobei aliphatische Glucoside etwas schwächer vom Enzym gebunden und auch etwas langsamer hydrolysiert werden als aromatische. Eine Ausnahme bildet Cellobiose, die sehr schnell gespalten wird. Die Spaltungsgeschwindigkeit von Phenyl- β -D-6-desoxyglucopyranosid betrug $1/10$ und die von *p*-Nitrophenyl- β -D-xylopyranosid $1/200$ des Wertes für die entsprechenden Glucoside.

Die pH-Abhängigkeit der Hydrolyse zeigt einen sigmoiden Verlauf, der sich durch die Beteiligung einer als Säure dissociierenden Gruppe mit $\text{pK}_s = 5,4$ beschreiben lässt, die in protonierter Form wirksam ist. Mit *p*-Nitrophenyl- und in geringerem Umfang mit Phenyl- β -D-glucopyranosid wird starke Substrathemmung beobachtet. *p*-Nitrophenyl- β -D-thioglucosid und D-Gluconsäure- δ -lacton wirken als kompetitive Inhibitoren mit $K_i = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Durch 10^{-4} M Condurit-B-epoxid wird das Enzym rasch und irreversibel inaktiviert ($t_{1/2} = 22 \text{ min}$ bei 25°C und $\text{pH} = 3,5$), wobei die Geschwindigkeit der Inaktivierung durch kompetitive Inhibitoren stark herabgesetzt wird. Schwermetallsalze und *N*-Äthylmaleinimid beeinflussen die Enzymaktivität nicht.

[*] Dr. G. Legler
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

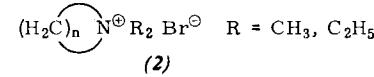
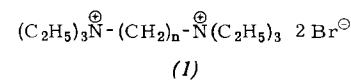
Kernquadrupol-Wechselwirkung und Molekülstruktur

Von J. M. Lehn [*]

Die ^1H - und ^{14}N -Kernresonanzspektren stickstoffhaltiger Substanzen hängen vom Feldgradienten und von den molekularen Bewegungen ab. Je stärker die Kernquadrupol-Wechselwirkung (e^2qQ/h) und je länger die Korrelationszeit τ_K der molekularen Bewegungen ist, desto kleiner ist die Quadrupolrelaxationszeit T_q des ^{14}N -Kerns. Sind die ^1H - und ^{14}N -Kerne durch Spin-Spin-Wechselwirkung gekoppelt, so wird die ^1H -Linienform von T_q abhängig. Bei langen T_q beobachtet man ein Triplet (^{14}N hat einen Spin $I = 1$), bei kurzen T_q ein Singulett; dazwischen liegen verbreiterte Linien vor. T_q kann aus der Form der ^1H -Linie und aus der Linienbreite der ^{14}N -Resonanzen berechnet werden.

Kleine und lokalsymmetrische (am Ort des ^{14}N -Kernes) Moleküle haben lange Quadrupolrelaxationszeiten T_q . Elektronenstruktur, Symmetrie und Korrelationszeit eines Moleküls beeinflussen diesen Wert.

Bei großem n in den Substanzen (1) [1] und (2) [2] ist die elektrische Symmetrie am ^{14}N groß, und T_q ist lang (^1H -Triplet; schmale ^{14}N -Linie); ist n klein, wird der Feldgradient größer und T_q kürzer (^1H -Singulett; breite ^{14}N -Resonanz).



Die ^1H - und ^{14}N -Spektren bestätigen diese Voraussagen. Die Korrelationszeiten τ_K sind temperaturabhängig.

Die breite Linie, die man für das Proton an C-2 oder C-3 in stickstoffhaltigen Heterocyclen (Pyridin, Thiazol, Isothiazol, Oxazol, Isoxazol usw.) beobachtet, kann man dem unvollständigen Auslöschen einer $^{14}\text{N}-^1\text{H}$ -Kopplung zuschreiben.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. M. Lehn
Institut de Chimie, Université de Strasbourg
Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal (Frankreich)

- [1] J. M. Lehn u. M. Franck-Neumann, *J. chem. Physics* 43, 1421 (1965).
- [2] J. P. Kintzinger u. J. M. Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse.