

68 %. Die Reinheit von (5) wurde durch das Massenspektrum bewiesen:

$$M^{\odot} = 100, (M-15)^+, (M-29)^+, (M-43)^+.$$

Eingegangen am 31. Mai 1968 [Z 793]

[1] Substituierte Bernsteinsäuren, 1. Mitteilung.

[2] H. Brockmann jr., Angew. Chem. 80, 234 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 222 (1968). Durch ein Versehen wurde in dieser Arbeit ein falscher $[\alpha]_D^{20}$ -Wert für den Di-*p*-bromphenacylester der (+)-*threo*-3-Äthyl-2-methylbersteinäure angegeben. Die richtigen Drehwerte bei verschiedenen Wellenlängen sind: $[\alpha]_D^{20} = -36,5 \pm 3^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -38,5 \pm 3^\circ$, $[\alpha]_{346}^{20} = -49,5 \pm 3^\circ$, $[\alpha]_{266}^{20} = 87 \pm 4^\circ$, $c = 1$ in Chloroform.

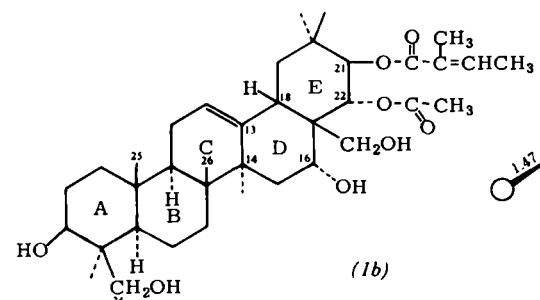
[3] K. Freudenberg u. W. Lwowski, Liebigs Ann. Chem. 587, 213 (1954).

Die Struktur des Hauptaglykons aus dem Roßkastaniensaponin^[1]

Von *W. Hoppe, A. Gieren* und *N. Brodherr* [**]
sowie *R. Tschesche* und *G. Wulff* [**]

Die Samen der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum* L.) enthalten ein als Aescin bezeichnetes Saponingemisch, dessen chemischer Aufbau noch nicht vollständig geklärt ist. Unklar ist besonders die Stellung der Estergruppen im Aglykon, da die Säuren leicht abgespalten werden oder Acylwanderungen unterliegen^[2]. Es ist uns nun gelungen, ein Aglykon mit unveränderten Estergruppen zu erhalten und dessen Struktur röntgenanalytisch aufzuklären.

Durch schonende Extraktion von Kastanien mit Isopropanol und anschließende Trennung an Sephadex wurde ein möglichst genuines Aescin gewonnen. Aus diesem ließen sich durch Hydrolyse mit Schneckenenzym (aus *Helix pomatia*) die Zucker abspalten, und man erhielt eine Mischung von Estern des Barringtonogenols C und des Protoaescigenins.



Hieraus wurde die Hauptsubstanz, ein Protoaescigenin-diester (*1a*), durch Chromatographie an Kieselgel in reiner Form gewonnen; $F_p = 241-252^\circ\text{C}$ (aus Benzol), $[\alpha]_D^{20} = +25,6^\circ$ (Chloroform). (*1a*) geht bei alkalischer Spaltung in Protoaescigenin und insgesamt 2 mol Säuren über (Eissigsäure, Tiglinsäure, Angelicasäure, α -Methylbuttersäure und Isobuttersäure im Verhältnis ca. 8:6:4:1:1). Das Hauptprodukt (*1b*) durfte 1 mol Eissigsäure und 1 mol Tiglinsäure (Angelicasäure) enthalten.

Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse haben wir monokline, aus Benzol gewonnene Kristalle von (1a) benutzt. Kristallographische Daten: $a = 22,186 \text{ \AA}$, $b = 14,145 \text{ \AA}$, $c = 6,825 \text{ \AA}$, $\gamma = 69,07^\circ$, $d_{\text{gem}} = 1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Raumgruppe ist $P 2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $C_{37}O_8H_{58}$ und ein Molekül C_6H_6 ($d_{\text{ber}} = 1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Auf unserem Einkristalldiffraktometer wurden mit $\text{Cu}-\kappa\alpha$ -Strahlung alle Reflexe mit $\theta \leq 70^\circ$ vermessen ($\theta/2\theta$ -scan, 5-Punkt-Messung). Von 4142 unabhängigen Reflexen wurden nur 562 nicht beobachtet ($J < 2 \sigma_1$).

Durch Kombination von Faltmolekülmethode, Gruppenverfeinerung^[3a] und Vorzeichenbestimmung mit Tripelproduktmethoden in der zentrosymmetrischen Projektion^[3b] gelang

es uns, 15 zusammenhängende Atome zu lokalisieren. Über einige gewichtete^[3c] Fouriersynthesen wurde die gesamte Struktur gelöst ($R = 27\%$). Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate (volle Matrix) erforderte wegen der großen Zahl der Parameter überlappende Zyklen. Schwierigkeiten bereiteten das stark schwingende Benzol und die Fehlordnung im Bereich der 21-Acyl-Gruppe. Sie wurden durch Differenzfouriersynthesen weitgehend behoben, und die isotrope Verfeinerung mit $R = 18,1\%$ abgeschlossen. Bei anisotroper Rechnung sank der R-Wert bis jetzt auf 10,1%. Im letzten Zyklus betrug die Veränderung der Parameter im Mittel 0,12 von der jeweiligen Standardabweichung. Wir setzen die Verfeinerung der Struktur fort. In einer Differenzfouriersynthese haben wir die Mehrzahl der zu erwartenden Wasserstoffe gefunden.

Die Molekülstruktur zeigt Abbildung 1. Konstitution und Konfiguration des Protoaecigenins stimmen mit den in jüngster Zeit revidierten Literaturangaben überein^[7]. Der Acetylrest ist an C-22, der ungesättigte Acylrest (vorwiegend Tiglinsäure) an C-21 gebunden.

Die Konformation des Ringsystems wird wesentlich von der Wechselwirkung der axialen Substituenten bestimmt. Ring D ist durch sp^2 -Hybridisierung an C-13 und die einander ausweichenden α -axialen Substituenten an C-14, C-16 und C-18 abgeflacht. Dadurch wird das *cis*-Dekalin-System D E merklich eingeebnet. Die Ringe A, B und C haben eine Gestalt, die

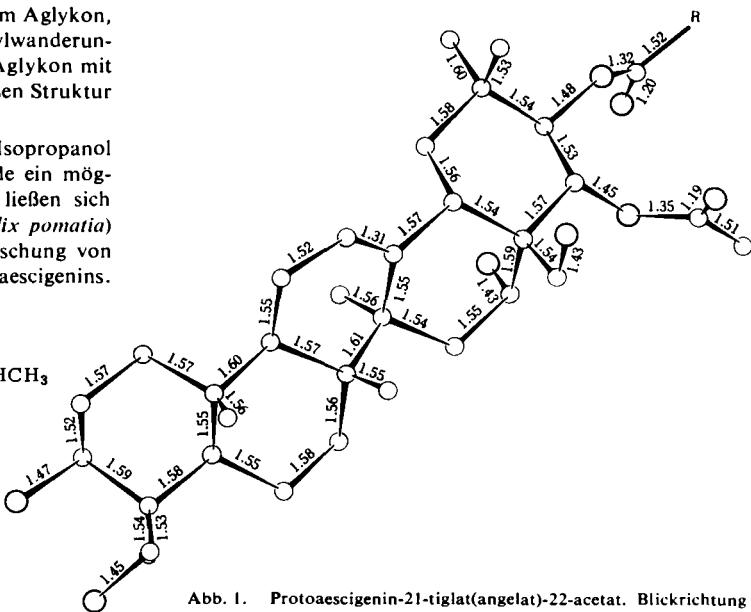


Abb. 1. Protoaecigenin-21-tiglat(angelat)-22-acetat. Blickrichtung entlang der α -Achse. R = Rest von Tiglinsäure/ Angelicasäure

die Abstoßung zwischen C-24, C-25 und C-26 vermindert. Neben der Klärung der speziellen Probleme am Aglykon des Aescins bieten diese Ergebnisse eine Grundlage für die Stereochemie einiger Triterpene, die in den letzten Jahren chemisch mit Protoaecigenin korreliert wurden.

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 791]

[*] Prof. Dr. W. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Gieren und
Dipl.-Chem. N. Brodherr
Abteilung für Röntgenstrukturforschung
am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 15, Schillerstraße 46

[**] Prof. Dr. R. Tschesche und Dr. G. Wulff
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt.

[2] I. Löw, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 348, 839 (1967).

[3a] Wir danken Herrn Dr. Ch. Scheringer, Aachen, für die Überlassung seiner neuen Programme [4].

[3b] Wir danken Herrn Dipl.-Phys. *S. Hechtischer*, München, für die Unterstützung bei der Anwendung seiner Programme zur Tripelproduktmethode [5].

[3c] Eigene Programm-Modifikationen nach der Methode von Sim [6].

[4] Ch. Scheringer, Acta crystallogr., im Druck.

[5] S. Hechtfischer, Dissertation, TH München, voraussichtlich 1968.

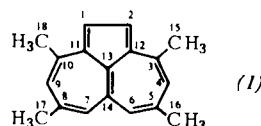
[6] G. A. Sim, *Acta crystallogr.* **13**, 511 (1960).

[7] I. Yosioka, T. Nishimura, A. Matsuda, K. Imai u. I. Kitagawa, Tetrahedron Letters 1967, 637.

Kristall- und Molekülstruktur von 3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylen

Von *E. Carstensen-Oeser* und *G. Habermehl* [**][**]

3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylen, $C_{18}H_{18}$ (1), ein Kohlenwasserstoff mit einem $14-\pi$ -Elektronensystem, konnte von Hafner et al.^[1] dargestellt werden. Die Verbindung war bereits Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen^[2]. Zur Überprüfung der auf quantenchemischem Wege gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Molekülgeometrie haben wir eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse durchgeführt.



3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylen kristallisiert aus Benzol monoklin, aus Petroläther dagegen orthorhombisch. Die Gitterkonstanten der monoklinen Modifikation sind $a = 8,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 13,24 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 12,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 107,7 \pm 0,1^\circ$. Die Raumgruppe ist $P 2_1/c$; die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die orthorhombische Form besitzt die folgenden kristallographischen Daten: $a = 17,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 10,98 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 7,00 \pm 0,03 \text{ \AA}$; Raumgruppe $Pna2_1$, mit vier Molekülen je Elementarzelle.

Wir haben zunächst nur die orthorhombische Struktur bestimmt. Eine Analyse der monoklinen Modifikation ist im Gange.

Die Messung der Intensitäten von 865 symmetrieeunabhängigen Reflexen der Schichten $hk0$ bis $hk4$ führten wir auf einem automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenberg-diffraktometer, System Stoe-Güttinger, durch. Mit Hilfe der Methode von *Sayre, Cochran und Zachariasen*^[3] konnten wir die Vorzeichen von 66 Reflexen ermitteln. Eine Fourier-Synthese, deren Koeffizienten die E-Werte dieser 66 Reflexe waren, ließ sich eindeutig interpretieren. Die Verfeinerung wurde mit Hilfe weiterer Fourier- und Differenzfourier-Synthesen sowie nach der Methode der kleinsten Quadrate

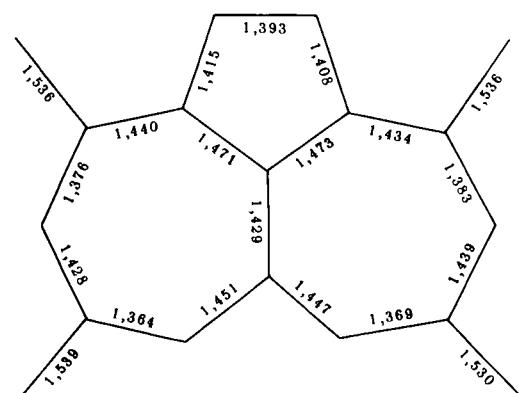


Abb. 1. Bindungsabstände im 3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylen; maximaler Fehler: $\pm 0,008 \text{ \AA}$

durchgeführt. Schließlich erzielten wir einen R-Faktor von 7,6%. Dabei wurden auch anisotrope Temperaturschwankungen für die Kohlenstoffatome mit berücksichtigt.

Das Molekül ist, wie die Rechnungen ergaben, bis auf die Wasserstoffatome der Methylgruppen völlig eben gebaut. Bindungsabstände und -winkel sind aus den Abbildungen 1 und 2 zu entnehmen. Die Werte stimmen mit den von *Ali* und

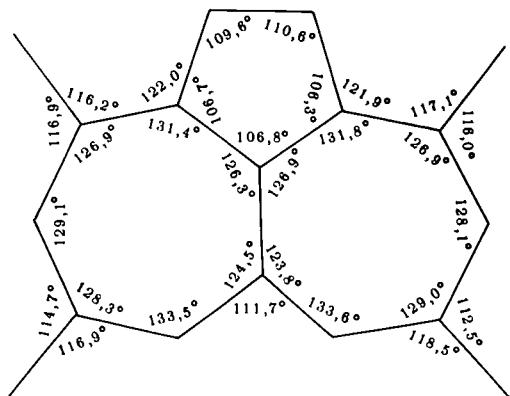


Abb. 2. Bindungswinkel im 3,5,8,10-Tetramethyl-acheptylen; maximaler Fehler: $\pm 1^\circ$.

Coulson^[2] nach der MO-Methode und von *DasGupta* und *Ali*^[2] aus der Pople-SCF-Berechnung für den Grundkörper Aceheptylen vorausgesagten Bindungslängen gut überein. Zur Umrechnung der Bindungsordnungen auf Bindungslängen verwendeten wir in beiden Fällen die Beziehung von *Coulson*^[4].

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 792]

[*] Dipl.-Ing. E. Carstensen-Oeser und
Priv.-Doz. Dr. G. Habermehl

Institut für Organische Chemie und E. Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schlossgartenstr. 2

61 Darmstadt, Schloßgartenstr. 2
[**] Herrn Dipl.-Ing. O. Ermer, Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich, danken wir für ein Rechenprogramm zur Berechnung der E-Werte, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

- schalt für die Unterstützung der Arbeit.

 - [1] *K. Hafner u. G. Hafner-Schneider*, unveröffentlicht.
 - [2] *M. A. Ali u. C. A. Coulson*, *Molecular Physics* **4**, 65 (1961); *N. K. DasGupta u. M. A. Ali*, *Theoret. chim. Acta* **4**, 101 (1966); *U. Müller-Westerhoff*, unveröffentlicht.
 - [3] *D. Sayre*, *Acta crystallogr.* **5**, 60 (1952); *W. Cochran*, *ibid.* **5**, 65 (1952); *W. H. Zachariasen*, *ibid.* **5**, 68 (1952).
 - [4] *C. A. Coulson*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A **169**, 413 (1939).

Ein Zweikernkomplex des Chroms mit Dioxan als Brückenliganden

Von *H. Werner* und *E. Deckelmann* [*]

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von Hexaalkylborazol-tricarbonylchrom-Verbindungen, der ersten Vertreter von Borazol-Übergangsmetall-Komplexen, die am vorteilhaftesten ausgehend von $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ oder analogen Verbindungen des Typs *cis*-A₃Cr(CO)₃ (A = Amin) zugänglich sind^[1,2]. Bei dieser Darstellungsmethode kommt der Wahl des Lösungsmittels entscheidende Bedeutung zu; Dioxan hat sich bisher als am besten geeignet erwiesen. Absorptionsmessungen im sichtbaren Bereich deuteten bereits darauf hin, daß das Dioxan bei der Reaktion von Tris(amin)-tricarbonylchrom-Verbindungen mit Hexaalkylborazolen offensichtlich nicht nur als Solvens, sondern intermediär auch als Koordinationspartner fungiert.

Die Bestätigung dieser Vermutung gelang uns jetzt mit der Isolierung eines Zweikernkomplexes ($C_4H_8O_2$)₃Cr₂(CO)₆ (1).