

Wir haben die Lösungsmittelabhängigkeit aller ^{13}C -NMR-Signale einer Reihe linearer Alkane in den Halogenmethanen CH_2Cl_2 , CCl_4 , CH_2Br_2 und CH_3J gemessen. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen $\Delta\sigma$ bei unendlicher Verdünnung in Halogenmethanen bezogen auf unendliche Verdünnung in Cyclohexan sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Man erkennt:

Tabelle 1. ^{13}C -Lösungsmittelverschiebung $\Delta\sigma$ (ppm) [a].

Lösungsmittel	n-Alkan	^{13}C -Position					
		1	2	3	4	5	6 8
CH_2Cl_2	C_8H_{12}	0.46	-0.19	-0.11			
	C_8H_{18}	0.46	0.19	-0.12	-0.12		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-0.47	0.19	-0.12	0.16	0.14	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	-0.44	-0.19	-0.14	0.13	0.13	-0.13
CCl_4	C_8H_{12}	0.87	0.25	-0.18			
	C_8H_{18}	-0.85	-0.24	-0.18	0.20		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-0.87	-0.24	-0.18	0.20	-0.20	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	-0.89	-0.25	-0.19	-0.21	0.20	-0.20
CH_2Br_2	C_8H_{12}	-1.48	-0.63	-0.43			
	C_8H_{18}	1.47	0.63	-0.46	0.47		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-1.46	-0.63	-0.44	-0.46	-0.46	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	-1.45	-0.62	-0.46	-0.49	0.48	-0.49
CH_3J	C_8H_{12}	1.59	-0.80	-0.54			
	C_8H_{18}	1.58	-0.80	-0.60	0.64		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	1.59	0.80	-0.58	0.62	0.63	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	1.60	-0.79	-0.60	0.64	0.62	0.63

[a] Resonanzfrequenz v bei unendlicher Verdünnung in Halogenalkan minus v bei unendlicher Verdünnung in Cyclohexan und Suszeptibilitätskorrektur; negative Werte nach tieferem Feld. Extrapolation der v -Werte aus Messungen bei sechs Konzentrationen durch Ausgleichsparabel. Zuordnung der Signale nach Grant und Paul [8]; beim n-Pentadecan ist die Zuordnung zu C-5 bis C-8 unsicher. Wegen der fast gleichen Lösungsmittelverschiebung dieser Signale hat das jedoch keinen Einfluß auf die Interpretation.

1. Bezogen auf Cyclohexan verschieben alle untersuchten Halogenalkane die Signale nach tieferem Feld. Zwischen der Lösungsmittelverschiebung des ^{13}C -Signals und der Stellung des C-Atoms besteht ein systematischer Zusammenhang: die Methylgruppe ist gegen Lösungsmitteleinflüsse am empfindlichsten. Innerhalb eines Alkans nimmt $\Delta\sigma$ mit wachsender Entfernung vom Kettenende rasch ab und erreicht bei den mittelständigen Methylengruppen ab C-4 einen etwa konstanten Wert. Die Unterschiede in der Empfindlichkeit der einzelnen C-Atome hängen vom Lösungsmittel ab.

2. Die Empfindlichkeit gegen Lösungsmitteleinflüsse nimmt innerhalb eines Alkans nicht monoton ab, sondern zeigt ein schwach ausgeprägtes Minimum bei C-3.

3. Die Lösungsmittelverschiebung der Signale entsprechender C-Atome in den verschiedenen Alkanen zeigt keinen erkennbaren Zusammenhang mit der Kettenlänge sondern nur geringe unsystematische Schwankungen (im Mittel 0.03 ppm).

4. Zwischen dem $\Delta\sigma$ -Wert der Methylgruppen der Alkane und dem McRae-Term^[7] des Lösungsmittels $(n^2 - 1)/(2n^2 + 2)$ besteht mit Ausnahme von CH_2Br_2 eine gute

- [1] H. Spiescke u. W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 722, 731 (1961).
- [2] G. E. Maciel et al., J. Amer. Chem. Soc. 85, 3903 (1963); 86, 3893 (1964); 88, 220 (1966). J. Chem. Phys. 42, 2752 (1965).
- [3] J. K. Beconsall u. P. Hampson, Mol. Phys. 10, 21 (1965).
- [4] R. L. Lichten u. J. D. Roberts, J. Phys. Chem. 74, 912 (1970).
- [5] M. Bacon, G. E. Maciel, W. K. Musker u. R. Scholl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2537 (1971).
- [6] D. Ziemow u. M. Carroll, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 61 (1972).
- [7] E. G. McRae, J. Phys. Chem. 61, 542 (1957).
- [8] D. M. Grant u. E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2984 (1964).

lineare Korrelation (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0.99$); die Korrelation für C-2 und C-3 ist schlechter ($r^2 = 0.92$ bzw. 0.93). Wegen der geringen Polarität der Alkane sollte das polare Reaktionsfeld keinen wesentlichen Einfluß haben. Entsprechend besteht keine ersichtliche Abhängigkeit von $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + n_0^2)$ ^[3].

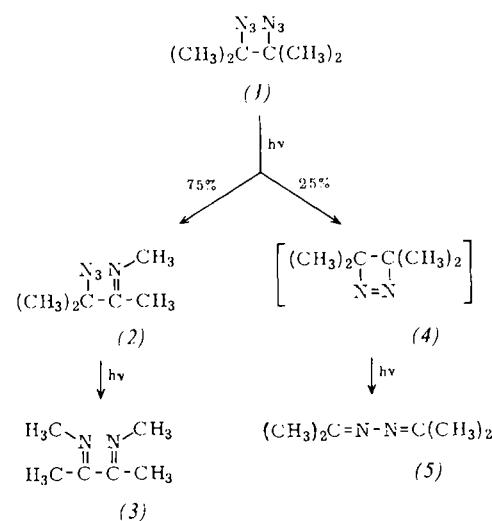
Eingegangen am 8. März 1972, in veränderter Form am 15. August 1972
[Z 706]

Photolyse von 2,3-Diazido-2,3-dimethybutan

Von Paul Margaretha und Sonja Solar^[*]

Über das photochemische Verhalten vicinaler Diazide finden sich, anders als für geminale Diazide, keine Angaben in der Literatur. Wir berichten hier über die Photolyse des ditertiären^[1] vicinalen Diazids (1).

Die Hauptreaktion nimmt den zu erwartenden Verlauf: in zwei aufeinanderfolgenden Schritten bilden sich durch



[*] Dr. P. Margaretha und Dr. S. Solar
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstrasse 34-36

Methylgruppen-Verschiebung und Stickstoff-Eliminierung^[2] die Schiffsschen Basen (2) und (3).

Bemerkenswert hingegen ist die Bildung von Acetonazin (5), die so verstanden werden kann, daß Stickstoff-Eliminierung und Bildung einer neuen N—N-Bindung gleichzeitig stattfinden, wobei intermediiär das 1,2-Diazetin (4) entsteht. Es ist zwar nicht gelungen, (4) spektroskopisch nachzuweisen, doch läßt sich dies möglicherweise auf die Instabilität dieser Verbindung unter den Versuchsbedingungen zurückführen.

Experimentelles

Die Belichtungen wurden in Pentan bei Raumtemperatur in einer Pyrexglasapparatur mit einer Lampe HPK-125 W (Philips) durchgeführt.

Darstellung von (1): 0.1 mol 2-Azido-1,1,3-trimethylpropyl-nitrat^[3] ($K_p = 47 \text{ C}/0.05 \text{ Torr}$) und 0.2 mol NaN_3 in 200 ml 90-proz. Äthanol werden 10 Minuten auf 100 °C erhitzt. Dann wird mit 2 Liter Wasser versetzt, mit Pentan extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch Destillation ($K_p = 26 \text{ bis } 27^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$) und Umkristallisieren aus Pentan bei -40 °C erhält man (1), $F_p = -10 \text{ C}$, mit 20% Ausbeute. NMR^[4] (CDCl_3): $\delta = 1.33 \text{ ppm}$; IR (CCl_4): 2085, 1265 cm^{-1} ; UV (C_6H_{14}): $\lambda_{\max} = 284 \text{ nm}$, $\epsilon = 43$.

(2) wurde nach 2 Stunden Belichten gaschromatographisch isoliert; NMR (CDCl_3): $\delta = 3.10$ (3), 1.82 (3), 1.37 (6) ppm; IR (CCl_4): 2090, 1665 cm^{-1} .

(3) und (5) wurden an Hand der NMR- und IR-Spektren sowie durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Eingegangen am 21. August 1972 [Z 708]

[1] P. Margaretha, S. Solar u. O. E. Polansky, Angew. Chem. 83, 410 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 412 (1971).

[2] R. A. Abramovitch u. E. P. Kyba, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1537 (1971).

[3] W. S. Trahanovsky u. M. D. Robbins, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5256 (1971).

[4] Alle NMR-Spektren gegen TMS als internen Standard.

Unterdrückung der Hydrolyse von Adenosin-5'-triphosphat durch Bildung eines ternären Metallionen-Komplexes^{**}

Von David H. Buisson und Helmut Sigel^[*]

Es ist bekannt, daß Metallionen der 3d-Reihe die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Adenosin-5'-triphosphat (ATP) beträchtlich erhöhen^[1, 2]. Das Cu^{2+} -Ion ist einer der wirksamsten Katalysatoren^[1] und bildet mit ATP den – innerhalb der erwähnten Reihe – stabilsten binären Komplex^[3]. Wir haben die Hydrolysetendenz von ATP, das in einem ternären Komplex gebunden ist, untersucht.

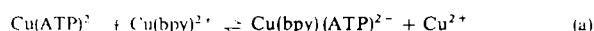
Studien an ternären Komplexen zeigten, daß diejenigen besonders stabil sind, die ein aromatisches Amin und einen zweiten Liganden mit O-Donoratomen enthalten.

[*] Dr. D. H. Buisson und Doz. Dr. H. Sigel

Institut für Anorganische Chemie der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz), Spitalstrasse 51

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. D. H. B. dankt dem University Grants Committee von Neuseeland und dem Erziehungsdepartement von Basel (Schweiz) für ein Stipendium.

ten^[4, 5]. Dies gilt auch für 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -Phosphatkomplexe^[6], die sogar stabiler sind als die entsprechenden binären Komplexe. Das heißt, Gleichgewicht (a) ist nach rechts verschoben (Gleichgewichtskonstante: $\Delta \log K = \log K_{\text{Cu}(\text{bpy})(\text{ATP})}^{\text{Cu}} - \log K_{\text{Cu}(\text{ATP})}^{\text{Cu}} = 6.91 - 6.38 = 0.53$ ^[6]).



Wir haben die Hydrolysegeschwindigkeit von ATP im $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{ATP})^2$ [wahrscheinliche Struktur vgl. (1)] mit der von $\text{Cu}(\text{ATP})^{2-}$ und freiem ATP verglichen.

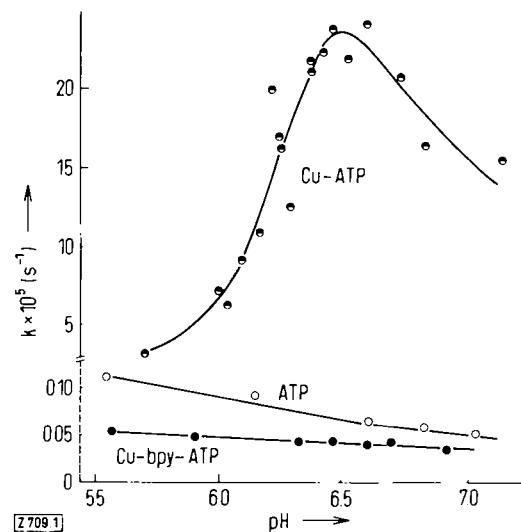
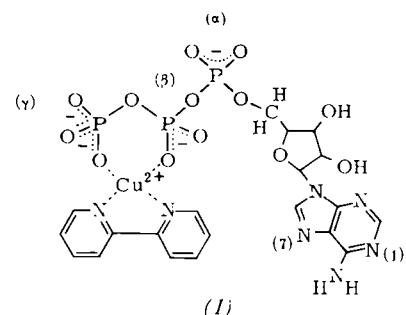


Abb. 1. Hydrolyse von ATP in Abhängigkeit vom pH-Wert, dargestellt als Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung (die zunehmende Phosphatkonzentration wurde mit Molybdänreagens [8] bestimmt). Die Konzentration der Reagentien war je 10^{-3} M . Im dargestellten pH-Bereich ist der Komplex $\text{Cu}(\text{ATP})^{2-}$ zu mehr als 93% und der Komplex $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{ATP})^{2-}$ zu mehr als 95% ausgebildet. Diese Werte wurden mit den in [6] angegebenen Konstanten berechnet.

In Abbildung 1 ist die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung (k) gegen den pH-Wert aufgetragen. Man sieht, daß die Hydrolyse von ATP im ternären Komplex verglichen mit der im binären Komplex bedeutslos ist. Selbst freies ATP ist hydrolyseempfindlicher als das im ternären Komplex gebundene. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf biologische Systeme, z.B. den Transport hydrolyseempfindlicher Phosphate, interessant.



Das unterschiedliche Hydrolyse-Verhalten der binären und ternären Komplexe kann wie folgt verstanden werden: Da Cu^{2+} in wässriger Lösung eine quadratisch-planare Koordinationssphäre bevorzugt, bleiben im $\text{Cu}(\text{bpy})^2$ -Komplex