

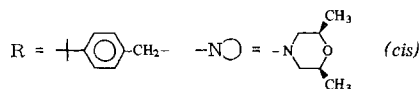
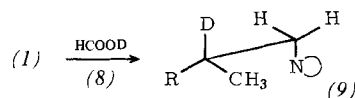
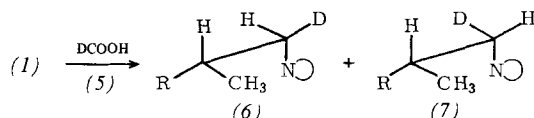
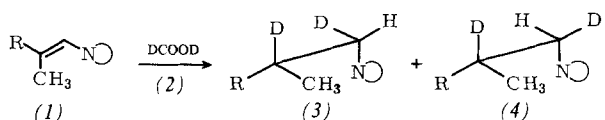
- [1] 10. Mitteilung über Untersuchungen zur Glykosidsynthese. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: G. Wulff, J. Wichelhaus, Chem. Ber., im Druck.
- [2] Übersicht: G. Wulff, G. Röhle, Angew. Chem. 86, 173 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 157 (1977).
- [3] H. E. Goldschmid, A. S. Perlín, Can. J. Chem. 39, 2025 (1961).
- [4] G. Wulff, W. Schmidt, Carbohydr. Res. 53, 33 (1977).
- [5] G. Wulff, W. Schmidt, VI. Internat. Symposium on Carbohydrate Chemistry, Madison, USA, August 1972, Abstracts S. 57.
- [6] C. B. Anderson, E. C. Friedrich, S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1963, 2037 und frühere Arbeiten.
- [7] Siehe auch S. Jacobson, B. Nielsen, C. Pederson, Acta Chem. Scand. B 31, 359 (1977).
- [8] Die orthoesterartigen Produkte sind in einer getwisteten Bootform [9] gezeichnet, ohne daß die Konformation im einzelnen bestimmt wurde.
- [9] B. Coxon, L. D. Hall, Tetrahedron 20, 1685 (1964).

Selektive Deuterierungen von Enaminen mit deuterierten Ameisensäuren

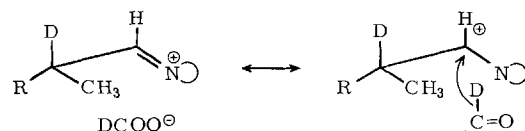
Von *Walter Himmele, Wolfgang Bremser und Hardo Siegel*[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Metabolitenaufklärung von Wirkstoffen bietet sich neben einer ^{14}C -Markierung in einigen Fällen auch eine Deuterierung an, sofern sie selektiv und ohne H/D-Austausch verläuft. Eine solche Deuterierung gelingt, wenn die bekannte Reduktion von Enaminen mit Ameisensäure^[1] mit deuterierten Ameisensäuren $[(2), (5), (8)]$ durchgeführt wird.

Setzt man das Enamin (1)^[2] mit stöchiometrischen Mengen verschieden deuterierter Ameisensäuren bei ca. 120°C in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol um, so findet je nach verwendeter Ameisensäure eine selektive Deuterierung zu (3) + (4), (6) + (7) bzw. (9) statt.



Das Deuterierungsmuster der erhaltenen Amine deutet darauf hin, daß die Reaktion wie vorgeschlagen^[3] über ein Immoniumformiat verläuft, welches dann durch Deuterid-Übertragung zum Amin reduziert wird.



[*] Dr. W. Himmele, Dr. W. Bremser, Dr. H. Siegel
Hauptlaboratorium der BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

Arbeitsvorschrift

10.2 g (0.05 mol) 3-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2-methylpropanal werden mit 70 ml Toluol und 6 g *cis*-2,6-Dimethylmorpholin versetzt. Man entfernt das entstehende Wasser azeotrop zusammen mit dem Toluol, das bis zu einer Kolbeninnentemperatur von ca. 120°C abdestilliert wird. Bei dieser Temperatur werden 2.5 g (2) in 5 ml Toluol langsam zugegeben; anschließend wird das Gemisch der Amine (3) und (4) bei 142–145°C/0.3 Torr abdestilliert.

Bei (6) und (7) erscheint im $\{^1\text{H}\}$ -rauschentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ein Triplett bei $\delta=64.77$, bei (9) ein Triplett bei $\delta=31.82$, jeweils durch Kopplung mit dem Deuterium-Kern. (3) und (4) weisen zwei Triplets bei $\delta=64.53$ und 31.71 auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von (6) und (7) mit Signalgruppen bei $\delta=7.3$ (2, d), 7.1 (2, d), 3.7 (2, t), 2.8 (1, m), 2.7 (1, m), 2.35 (1, m), 2.2 (1, m), 2.15 (1, m), 2.0 (1, m), 1.7 (2, m), 1.3 (9, s), 1.15 (6, d) und 0.85 (3, d) bestätigt diese Zuordnung durch die wechselnden Signalaufspaltungen; (3) und (4) sowie (6) und (7) liegen als 40:60-Gemische vor.

Eingegangen am 31. Januar 1979 [Z 184]

- [1] P. de Benneville, J. Macartney, J. Am. Chem. Soc. 72, 3073 (1950).
[2] ¹³C-NMR (Bruker WH-270, CDCl₃, TMS int.): δ = 148.19 (1, s), 137.77 (1, s), 128.90 (2, d), 124.80 (2, d), 71.53 (2, d), 64.99 (1, t), 60.09 (1, t), 59.98 (1, t), 40.75 (1, t), 34.20 (1, s), 32.04 (1, d), 31.47 (3, q), 19.12 (2, q), 18.04 (1, q).
[3] N. J. Leonard, R. R. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 79, 6210 (1957); J. Panouse et al. Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 1753.

Einfluß von Langkettenverzweigungen auf die Abbaukinetik von Polymeren

Von Klaus H. Ebert, Hanns J. Ederer und Arno Max Basedow[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Experimentelle Untersuchungen über die Kinetik des hydrolytischen Abbaus von Dextran in Lösung^[1] ergaben, daß dabei kleine Moleküle häufiger entstehen, als dies bei einer statistisch verlaufenden Reaktion der Fall sein sollte. Unter der Annahme, daß erstens die Dextranmoleküle unverzweigt sind und zweitens die ‚individuellen‘ Abbaukonstanten ($K_{s,i}$) entlang der Polymerkette nach einer parabolischen Funktion variieren, konnten wir aus experimentell ermittelten Molekulargewichtsverteilungen durch mathematische Simulation die Krümmung dieser Parabel zu $b=0.4$ ermitteln^[1]. Dies bedeutet, daß die Polymerbindungen an den Enden des Moleküls etwa dreimal reaktiver sind als in der Molekülmitte. *Freudenberg, Kuhn et al.*^[2] schlossen aus der Säurehydrolyse von Cellulose und Stärke ebenfalls auf einen nichtstatistischen Abbau.

Die Annahme, daß die Dextrane unverzweigt sind, ist besonders kritisch, da sich die experimentell erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der Abbauprodukte im Prinzip auch durch Langkettenverzweigungen und statistischen Abbau erklären lassen (siehe ¹¹).

Über Verzweigungen im Dextran^[3,4] ist wenig bekannt. Enzymatisch aus *Leuconostoc Mesenteroides* B 512 F erhaltenes Dextran hat an maximal 5% seiner Grundbausteine Verzweigungen^[5]. Davon sind höchstens 15% länger als zwei Glucoseeinheiten^[6], so daß als Anteil der Verzweigungspunkte mit Seitenketten länger als zehn Monomereinheiten etwa 0.1% angenommen werden kann, d.h. auf 1000 Grundbausteine kommt eine Langkettenverzweigung. Kurzkettenverzweigungen

[*] Prof. Dr. K. H. Ebert, Dr. H. J. Ederer, Dr. A. M. Basedow
Institut für Angewandte Physikalische Chemie
und SFB 123 der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1

gen (Seitenkettenlänge < fünf Monomereinheiten) beeinflussen die Molekulargewichtsverteilung der Abbauprodukte nicht.

Wir haben den Einfluß der Langkettenverzweigung auf die Produktverteilung bei einer statistisch verlaufenden Abbaureaktion durch mathematische Simulationen an verschieden verzweigten Modellmolekülen untersucht. Die Ergebnisse wurden in die Abhängigkeit der $K_{s,l}$ von l umgerechnet. $K_{s,l}$ ist die Geschwindigkeitskonstante für die Spaltung eines Moleküls mit dem Polymerisationsgrad s in zwei Bruchstücke mit den Polymerisationsgraden l und $s-l$. Für unverzweigte Moleküle ist $K_{s,l}$ ein Maß für die Bruchwahrscheinlichkeit am Ort l .

Unseren Modellrechnungen liegen Moleküle mit dem Polymerisationsgrad 1000 zugrunde (Tabelle 1). Modell 1 sind einfach verzweigte Moleküle, bei denen Länge und Position

parabelförmig mit $b=0.8$. Das unverzweigte Molekül ergibt eine Gerade parallel zur Abszisse bei 1.

Modell 4 enthält 9 Langkettenverzweigungen, und die Hauptkette ist ebenso lang wie die Summe der Seitenketten; diese wurden statistisch zwischen 30 und 80 Monomereinheiten variiert. Die Verzweigungspunkte auf der Hauptkette wurden ebenfalls statistisch gewählt. Im Modell 5 wurde die Hauptkette auf zehn Grundbausteine verkleinert und die Länge der Seitenketten statistisch zwischen 20 und 220 verteilt. Modell 4 ist als „Kamm“, Modell 5 als „Stern“ anzusehen. Abbildung 1b zeigt, daß kürzere Seitenketten zu höheren $K_{s,l}$ -Werten bei kleinen l -Werten führen; bei größeren l -Werten (bis $s/2$) sind längere Seitenketten und die Hauptkette bestimmend.

Die Modelle 6 und 7 sind Sterne mit einer stärkeren Molekulargewichtsverteilung der Seitenketten. Modell 6 ermöglicht

Tabelle 1. Parameter der Modellmoleküle. s = Polymerisationsgrad = 1000, h = Länge der Hauptkette, v_i = Länge der i -ten Seitenkette ($i=1\dots z$), z = Zahl der Seitenketten, p_i = Position der Verzweigung i auf der Hauptkette, rnd. $\{x\dots y\}$ = statistische Wahl im Intervall $(x\dots y)$, RE = beim Wahlverfahren noch nicht verbrauchter Rest von s .

Modell	1	2	3	4	5	6	7
h	rnd. $\{1\dots s-1\}$	rnd. $\{3\dots s-3\}$	rnd. $\{8\dots s-8\}$	$s/2=500$	10	10	10
v_i	$s-h$	$v_1 = \text{rnd. } \{1\dots s-1\}$ $v_2 = \text{rnd. } \{1\dots \text{RE}-1\}$ $v_3 = \text{RE}$	$v_1 = \text{rnd. } \{1\dots s-h\}$ $v_i = \text{rnd. } \{1\dots \text{RE}-(z-i)\}$ für $1 < i < 7$ $v_7 = \text{RE}$	$v_i = \text{rnd. } \{30\dots 80\}$ RE rnd. auf v_i verteilt	$v_i = \text{rnd. } \{20\dots 220\}$ RE korrigiert wie 4	$v_1 = \text{rnd. } \{1\dots \frac{2}{3}(s-h)\}$ $v_{2-8} = \text{rnd. } \{1\dots \frac{2}{3}\text{RE}_i\}$ $v_9 = \text{RE}$	$v_1 = \text{rnd. } \{1\dots s-h\}$ $v_{2-8} = \text{rnd. } \{1\dots \text{RE}_i\}$ $v_9 = \text{RE}$
z	1	3	7	9	9	9	9
p_i	rnd. $\{1\dots h-1\}$	rnd. $\{1\dots h-1\}$ jedes p_i nur einmal wählbar	rnd. wie 2	rnd. wie 2	i	i	i
Abb.	1a	1a	1a	1b	1b	1c	1c

der Seitenkette statistisch verteilt sind. In den Modellen 2 und 3 ist die Zahl der Langkettenverzweigungen auf drei bzw. sieben erhöht, wobei Längen und Positionen der Seitenketten wieder statistisch verteilt sind; jedoch kann von jeder Position der Hauptkette nur eine Seitenkette abzweigen. Abbildung 1a zeigt, daß die Kurven um so stärker gekrümmt

eine statistische Wahl beim Aufbau des Sterns von $\frac{2}{3}$ des jeweils noch zur Verfügung stehenden Molekülrests, während beim Modell 7 die Länge der Seitenketten rein statistisch im Restwahlverfahren (Tabelle 1) verteilt ist (Abb. 1c). Modell 6 enthält mehr Seitenketten mit mittleren Polymerisationsgraden, daher fällt die Kurve bei kleinen l -Werten langsamer ab. Die Anzahl der großen Bruchstücke ist beim rein statistischen Modell 7 größer, daher die größeren Werte nahe der Molekülmitte $s/2$.

Mit unseren Modellen werden alle Moleküle erfaßt, die nicht verästelt sind, aber auch alle, in denen einfache Verästelungen außenständig sind. Stärker verästelte oder vernetzte Moleküle erfordern kompliziertere Modelle.

Unsere Simulationen ergeben, daß Langkettenverzweigungen bei der Abbaureaktion einen erheblichen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung der Produkte haben. Aus der Form der Verteilungen lassen sich quantitative Aussagen über die Zahl der Verzweigungen sowie die Länge der Seitenketten und manchmal auch der Hauptkette gewinnen. So kann man z.B. aus unseren experimentellen Untersuchungen an Dextran⁽¹⁾ folgern, daß unter Annahme statistischer Bruchwahrscheinlichkeit die Zahl der Langkettenverzweigungen unter 0.2% liegt. – Für eine genauere Analyse der Langkettenverzweigung sollte die Form der $K_{s,l}$ -Kurve aus den experimentellen Molekulargewichtsverteilungen bestimmt werden. Numerische Auswertungsmethoden sind jedoch noch nicht vorhanden.

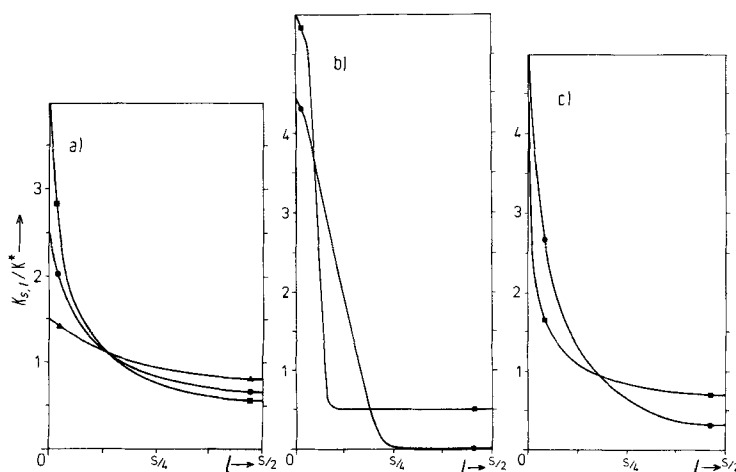


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $K_{s,l}$ vom Polymerisationsgrad l der entstehenden Bruchstücke (K^* = experimentelle Abbaukonstante). Die Kurven sind um $s/2$ symmetrisch. a) \blacktriangle Modell 1, \bullet Modell 2, \blacksquare Modell 3; b) \times Modell 4, \bullet Modell 5; c) \blacktriangle Modell 6, \blacksquare Modell 7.

sind, je zahlreicher die Verzweigungen sind. Bereits eine Seitenkette ist deutlich zu erkennen; die Kurve ist annähernd

Eingegangen am 5. Februar 1979 [Z 185]

- [1] A. M. Basedow, K. H. Ebert, H. J. Ederer, *Macromolecules* 11, 774 (1978).
[2] K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz, G. Steinbrunn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63, 1510 (1930).

- [3] K. H. Ebert, M. Brosche, *Biopolymers* 5, 423 (1967).
 [4] K. H. Ebert, G. Schenk, *Adv. Enzymol.* 30, 179 (1968).
 [5] K. Frömling, F. Patat, *Makromol. Chem.* 25, 41 (1957).
 [6] O. Larm, B. Lindberg, S. Svensson, *Carbohydr. Res.* 20, 39 (1971).

trans-Bis(1-alkinyl)-4 B-metallphthalocyanine[**]

Von Michael Hanack, Konrad Mitulla, Georg Pawlowski und L. R. Subramanian[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Monomere Phthalocyaninderivate des Typs (3) von Elementen der 4. Hauptgruppe mit zwei axialen Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind Modellsubstanzen für neue polymere Strukturen, die nach EHMO-Berechnungen eine ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit haben sollten^[1].

Oktaedrische Siliciumphthalocyanine mit einer axialen Si—C-Bindung sind bekannt^[2], das Zinnphthalocyanin (3), R=C₆H₅, wurde mit nur 1% Ausbeute synthetisiert^[3]. Analoge meso-Tetraphenylporphyrine wurden kürzlich beschrieben^[4].

Wir erhielten trans-Bis(1-alkinyl)-4 B-metallphthalocyanine (3) in Ausbeuten um 90% durch Umsetzung der entsprechenden Dichloride (1a)^[5] mit Grignard-Verbindungen (2) in Tetrahydrofuran:

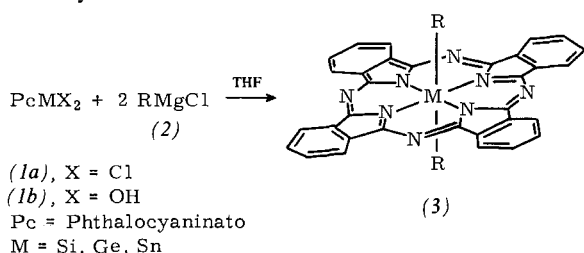


Tabelle 1. Auswahl neuer Phthalocyanine (3) aus (1a) und (2); Reaktionsbedingungen und physikalische Eigenschaften.

(3)	T	t	Ausb.	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR	m/e
M R	[°C]	[h]	[%]	νC≡C(ν=C—H) δ	δ	[a]
Si C≡CPh	[b]	15	83	2148		742
C≡CMe	[b]	15	90	2164		618
C≡CH	[b]	15	90	2017 (3262)		590
C≡CtBu	[b]	15	90	2132, 2140	9.6 (m, arom.) 8.3 (m, arom.) -0.82 (s, CH ₃)	702
Ge C≡CPh	[b]	15	89	2145		788
C≡CH	[b]	15	90	2013 (3273)		636
C≡CtBu	[b]	15	92[c]	2128, 2137	9.6 (m, arom.) 8.4 (m, arom.) -0.77, -0.67 (d, CH ₃)	748
Sn C≡CPh	20	72	90[c]	2120		834
C≡CMe	20	72	90[c]	2125		710

[a] M⁺ mit ²⁸Si, ⁷⁴Ge, ¹²⁰Sn. [b] THF, Rückfluß. [c] Nicht analysenrein.

Die Produkte (3) wurden durch Extraktion mit Aceton oder Methanol gereinigt, ihre Löslichkeit in organischen Solventien ist abhängig vom Substituenten R, z. B. sind die Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)-Verbindungen (3), M=Si, Ge, gut löslich in Tetrahydrofuran, Aceton oder Trichlormethan.

Im Gegensatz zu den Silicium- und Germaniumphthalocyaninen (3) sind die homologen Zinnverbindungen nur schwer in reiner Form zu gewinnen, da sie sich leicht unter Reduktion zu PcSn zersetzen. Versuche, die 4 B-Phthalocyanine

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. K. Mitulla, Dipl.-Chem. G. Pawlowski, Dr. L. R. Subramanian
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] 3. Mitteilung über Synthese und Eigenschaften neuartiger eindimensionaler Leiter. — 1. und 2. Mitteilung: [1].

ne aus hochsiedenden Lösungsmitteln umzukristallisieren, führten in allen Fällen zur Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindungen^[2] Hydrolyse mit THF/HCl/H₂O bzw. NaOH/H₂O ergibt die Dichloride (1a) bzw. die entsprechenden Dihydroxide (1b)^[5], was die Struktur (3) bestätigt.

Bei der Umsetzung von (1a) mit Organolithiumverbindungen in Diethylether erhält man zwar ebenfalls (3), die Produkte sind jedoch wegen unkontrollierbarer Nebenreaktionen stärker verunreinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 mmol (1a) wird unter N₂-Schutz und Rühren zu 6 mmol (2) in 50 ml THF gegeben. Nach Beendigung der Reaktion (vgl. Tabelle 1) wird das Gemisch mit 10 ml 5proz. Salzsäure hydrolysiert und filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Unlösliche Produkte (3) wurden zur Reinigung mit Methanol extrahiert und bei 100°C getrocknet. Lösliche Produkte (3) wurden durch fraktionierende Extraktion mit THF und Einengen der tiefblauen Lösung isoliert.

Eingegangen am 1. Februar 1979 [Z 186]

- [1] a) M. Hanack, F. F. Seelig, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, im Druck;
 b) F. F. Seelig, *ibid.*, im Druck.
 [2] J. N. Esposito, J. E. Lloyd, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* 5, 1979 (1966);
 J. N. Esposito, Ph. D. Thesis, Case Inst. Tech., Cleveland, Ohio 1966;
 S. L. Douglas, Ph. D. Thesis, Case Inst. Tech., Cleveland, Ohio 1975.
 [3] D. Bonderman, E. D. Cater, W. E. Bennett, *J. Chem. Eng. Data* 15, 396 (1970).
 [4] C. Cloutour, D. Lafargue, J. A. Richards, J. C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* 137, 157 (1977); C. Cloutour, D. Lafargue, J. C. Pommier, *ibid.* 161, 327 (1978).
 [5] M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* 4, 128 (1965); W. J. Kroenke, M. E. Kenney, *ibid.* 3, 251 (1964); R. D. Joyner, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5790 (1960); M. Hartmann, G. Meyer, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* 176, 831 (1975).

Neue Titanhalogenide mit Metall-Metall-Bindung: Ti₇Cl₁₆ und Ti₇Br₁₆

Von Harald Schäfer, Reinhard Laumanns, Bernt Krebs und Gerald Henkel[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Halogeniden des Titans kennt man bisher keine stöchiometrische Verbindung mit einer Zusammensetzung zwischen TiX₂ und TiX₃. Die thermische Disproportionierung von TiCl₃ wird üblicherweise als Bildung von TiCl_{4,g} und TiCl_{2,f} formuliert. Jedoch führt sie zunächst zu wenig geordneten, unterschiedlich zusammengesetzten Produkten^[1], ehe sie beim TiCl₂ endet. Letzteres ist ebenfalls wenig geordnet und kann sich an feuchter Luft entzünden. Zur Deutung dieser — beim TiBr₃ analogen^[2] — Befunde wurde angenommen, daß es große Bereiche homogener fester Lösungen gibt.

Da die Trihalogenide schon bei 400–500°C disproportionieren, also bei Temperaturen, bei denen die Beweglichkeit der Atome im festen Zustand nicht groß sein dürfte, ergab sich die Frage, ob die Gleichgewichtseinstellung durch gasförmige Transportmittel soweit verbessert werden kann, daß gut kristallisierte Bodenkörper entstehen. Als Transportmittel für niedrigere Titanhalogenide eignen sich Aluminiumhalogenide;

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dipl.-Chem. R. Laumanns, Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster