

Festkörperaustausch zwischen Radiohalogenid- und Ligandatomen in dotierten Hexahalogeno-Komplexen von Re^{IV} und Rh^{III}

Von K. Rössler (Vortr.) und S. R. Upadhyay^[*]

Zur Aufklärung der Ausheilvorgänge nach dem Ligandenumruckstoß durch Kernprozesse in Hexahalogeno-Komplexen von Re^{IV} und Rh^{III} (s. Referat Bell u. Stöcklin in diesem Versammlungsbericht) führten wir Modellversuche über den Ligandenaustausch im Festkörper durch.

Verbindungen des Typs K₂[ReX₆] und K₃[RhX₆] (X = F, Br, Cl) wurden durch Mitfällung mit praktisch trägerfreien Radiohalogeniden (*X⁻ = ³⁸Cl⁻, ⁸²Br⁻, ¹³¹I⁻) dotiert. Zwischen 80 und 250 °C traten die Radiohalogenidionen rasch in die Ligandensphäre ein, z. B.:



Die Identität der Produkte wurde durch Hochspannungs-Elektrophorese bestätigt.

Ähnlich wie die thermische Ausheilung von Halogenrückstoßatomen in den entsprechenden Systemen verläuft dieser Festkörperaustausch angenähert nach einer Reaktion erster Ordnung und führt zu temperaturabhängigen Plateaus.

Bei gleicher Matrix nimmt die Austauschgeschwindigkeit (jeweils bei 200 °C) in der Reihe der Dotanden ³⁸Cl⁻ > ⁸²Br⁻ > ¹³¹I⁻ ab, z. B.:

$$^{38}Cl^-/K_2[ReCl_6]: k = 18.2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$^{82}Br^-/K_2[ReCl_6]: k = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$^{131}I^-/K_2[ReCl_6]: k = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Bei gleichbleibendem Dotanden ist die Austauschgeschwindigkeit (jeweils bei 200 °C) im Hexabromo-Komplex größer als im Hexachloro-Komplex, z. B.:

$$^{38}Cl^-/K_2[ReCl_6]: k = 18.2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$^{38}Cl^-/K_2[ReBr_6]: k = 48.0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$^{82}Br^-/K_2[ReCl_6]: k = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$^{82}Br^-/K_2[ReBr_6]: k = 36.5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Bei den Rhodiumkomplexen verläuft der Austausch schneller als bei den entsprechenden Rheniumsystemen. Diese Ergebnisse lassen sich auf sterische und bindungsenergetische Faktoren zurückführen.

Die bemerkenswerte Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien des Festkörperaustausches mit denen der thermischen Ausheilung von Rückstoßatomen legt nahe, daß es sich in beiden Fällen um einen sehr ähnlichen Mechanismus handelt. Die sehr niedrigen Aktivierungsenergien (E_A = 3.5 kcal / mol für ³⁸Cl⁻/K₂[ReCl₆] und E_A ≈ 7 kcal/mol für ⁸²Br⁻/K₂[ReBr₆]) zeigen, daß sich unter dem äußeren Bild einer Reaktion erster Ordnung komplexere Vorgänge verbergen. Möglicherweise spielt eine durch Gitterdefekte aktivierte Wanderung von Ligandenfehlstellen dabei eine Rolle.

[*] Dr. K. Rössler und Dr. S. R. Upadhyay
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage
Jülich GmbH, 517 Jülich, Postfach 365

Helixbildung bei Oligopeptiden des L-Prolins

Von M. Rothe (Vortr.), R. Theysohn, K.-D. Steffen,
H. Schneider, M. Zamani und M. Kostrzawa^[*]

Wir haben die bisher unbekannten Oligo-L-proline bis zum Heptadekaapeptid (n = 2–17) sowie Co-oligopeptide aus Prolin und Glycin, wie H(Pro-Gly-Gly)_nOH mit n = 1–8, konventionell nach dem p-Nitrophenylesterverfahren und nach Merrifield in molekulareinheitlicher Form dünnschichtelektrophoretisch rein synthetisiert und ihre Eigenschaften als Kollagenmodelle^[1] untersucht.

Durch Konformationsstudien (ORD und CD) und durch spektroskopischen Vergleich (IR, UV, NMR) mit den zugehörigen Polypeptiden wurde gefunden, daß die Helixbildung schon beim Triprolin^[2] beginnt.

Messungen der spezifischen Drehung ergaben, daß bereits von diesem Polymerisationsgrad an zwei Konformationen wie beim Polyprolin vorliegen: eine Rechtshelix mit *cis*-Peptidbindungen (Form I) und eine Linkshelix mit *trans*-Peptidbindungen (Form II). Sie werden in bestimmten Lösungsmitteln stabilisiert und lassen sich durch Wechsel der Lösungsmittel ineinander überführen, wie aus der Mutarotation in Wasser zu stärker negativen Endwerten (Bildung von Form II) sowie in Propanol in entgegengesetzter Richtung (zurück zu Form I) hervorgeht. Dabei steigen die Drehungsdifferenzen bis zum Dekapeptid auf über 400 ° (in Wasser). Vom Hexaprolin an lassen sich die I- und II-Formen isolieren und zeigen konformationsabhängige IR- und CD-Spektren. Damit sind erstmals definierte lineare Peptide mit *cis*-Peptidbindungen präparativ zugänglich geworden. Sie ähneln im Drehvermögen dem Cyclotri-L-prolyl, das aus sterischen Gründen im neungliedrigen Ring ebenfalls nur *cis*-Peptidbindungen enthalten kann. Seine Konformation wurde CD- und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Eigenschaften der freien und *N*-geschützten^[3] (tert.-Butyloxycarbonyl- und Benzyloxycarbonyl-) Oligoproline nähern sich mit wachsender Kettenlänge denen der Polymeren (mit einem deutlichen Sprung vom Di- zum Tripeptid). Im IR-Spektrum treten die für Polyprolin I und II typischen Banden erstmals beim Pentaprolin auf; *N*-geschützte Tetraproline zeigen bereits das Spektrum des Polyprolins II. Bei CD-Messungen wird vom Triprolin an ein schwacher positiver und ein starker negativer Cottoneffekt bei 226 bzw. 197 nm beobachtet. Diese verschieben sich mit steigendem n nach längeren Wellenlängen und haben beim Heptaprolin praktisch die Werte des Polyprolins II (230 und 205 nm) erreicht. Bei den Co-oligopeptiden mit Glycin liegen dagegen auch beim Oktatripeptid (24 Aminosäurereste) noch keine geordneten Strukturen vor.

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. R. Theysohn,
Dr. K.-D. Steffen, Dr. H. Schneider,
Dipl.-Chem. M. Zamani und Dipl.-Chem. M. Kostrzawa
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] J. P. Carver u. E. R. Blout in G. N. Ramachandran: Treatise on Collagen. Academic Press, New York 1967, Bd. 1, S. 441.

[2] M. Rothe, R. Theysohn, K.-D. Steffen, M. Kostrzawa u. M. Zamani, Proc. X. Europ. Peptide Symposium, Abano Terme, 1969; North-Holland Publ. Co., Amsterdam. im Druck.

[3] Vgl. T. Isemura, H. Okabayashi u. S. Sakakibara, Biopolymers 6, 307 232 (1969).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Struktur des TIF

Von A. Ruoff^[*]

J. A. A. Ketelaar^[1] fand bei röntgenographischen Untersuchungen der Kristallstruktur des TIF die Raumgruppen Fmmm, Fmm, F222, während Alcock^[2] Pm2a angab. Da Alcock sein Produkt jedoch aus wäßriger Lösung fällte, ist es fraglich, ob es sich hierbei um TIF oder um ein Hydrat des TIF handelt. Nach der Methode der Faktorgruppenanalyse erhielten wir für die IR- und Ramanspektren die in der Tabelle angegebenen Auswahlregeln.

	Anzahl der Schwingungen:		
	IR- und Ra-aktiv	nur Ra-aktiv	nur IR-aktiv
Fmmm	—	—	3
Fmm	3	—	—
F222	3	—	—
Pm2a	17	4	—
gefunden	3	—	—

Die Spektren ergeben also die Raumgruppe Fmm oder F222. Im letzten Fall würde dem TIF die Zinkblendestruktur zukommen; dies muß aus Volumengründen und koordinationschemischen Gründen als sehr unwahrscheinlich bezeichnet

werden. Eine Korrelation der Schwingungsfrequenzen mit den $Tl-F$ -Abständen durch die Badgerregel^[3] ist leicht möglich, da v_1 , v_2 und v_3 je einer eigenen Rasse angehören. Diese Korrelation liefert eine weitere Bestätigung für die Raumgruppe Fmm und erlaubt eine angenäherte Bestimmung der Punktlage des F -Atoms (die röntgenographisch nur schwer möglich ist). Man erhält folgendes Ergebnis:

Fmm: Tl: 0; 0; 0; F: 0; 0; 0.46;

Das TI hat in dieser Anordnung die KZ 5+1; diese Struktur zeigt einige Ähnlichkeit mit der des SnO , des isoelektronischen roten PbO und der der BiO^+ -Verbindungen.

Eine relativ scharfe Bande im IR-Spektrum bei 474.5 cm^{-1} , der kein Analogon in der Ramanstreuung entspricht, ist sehr wahrscheinlich dem monomeren TIF zuzuordnen, das demnach zu etwa 5–10 % im Gitter enthalten ist.

[*] Dr. A. Ruoff

Dr. A. Kühl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] J. A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 92, 30 (1935).

[2] N. W. Alcock, *Acta crystallogr.* **25 A**, S 101 (1969).

[3] *D. R. Herschbach u. V. W. Laurie, J. chem. Physics 35, 458 (1961).*

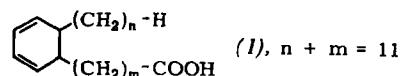
Alkalicyclisierung langkettiger Triencarbonsäuren

Von *A. N. Sagredos* (Vortr.), *J. D. von Mikusch* und
V. Wolf [*]

Der Cyclisierung von *9-cis*, *12-cis*, *15-cis*-Octadecatriensäure (Linolensäure), die bereits unter den Bedingungen der Alkali-Isomerisierung bei 180 °C nachzuweisen ist, geht eine Konjugierung des Triensystems voraus. Dementsprechend verläuft die Cyclisierung beim Holzöl, das zu 80 % aus den Glyceriden der Eläostearinsäure (*9-cis*, *11-trans*, *13-trans*-Octadecatriensäure) besteht, wesentlich schneller als beim Leinöl. Da aber Linolensäure, die im Leinöl zu etwa 54 % enthalten ist, zu einer Mischung von Konjugadienen und Konjugatrienen isomerisiert, überraschte die Beobachtung, daß Leinöl ein einheitlicheres Cyclisierungsprodukt als das Holzöl bildet.

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurden nun außer den genannten Ölen auch die 9-*trans*, 12-*trans*, 15-*trans*-Octadecatriensäure (Linolenelaidinsäure) und die 9-*trans*, 11-*trans*, 13-*trans*-Octadecatriensäure (β -Eläostearinsäure) mit 6.5-proz. KOH-Glykol-Lösung 25 min bei 180 °C partiell cyclisiert und die Zusammensetzung der entstehenden isomeren Cyclohexadien-Verbindungen — speziell im Hinblick auf die Seitenkettenlängen — nach vorangehender Aromatisierung bestimmt.

Dabei entstand aus dem *cis,cis,cis*-Trien (Linolensäure) primär die Verbindung (1), $n = 3$, $m = 8$, während die drei Triene mit zentraler *trans*-Doppelbindung zu Mischungen von (1) mit $n = 2, 3$ und 4 (aus Linolenelaidinsäure) sowie $n = 3, 4$ und 5 (aus den anderen Trienen) cyclisieren.



Aus den Beobachtungen kann geschlossen werden, daß primär eine ionische Isomerisierung (Allylverschiebungen und *cis-trans*-Umlagerungen) der Triencarbonsäuren zu konjugierten Isomeren eintritt. Die cyclisierungsfähigen Konjutriene mit einer zentralen *cis*-Doppelbindung cyclisieren dann über einen Mehrzentrenmechanismus zu den Cyclohexadienverbindungen.

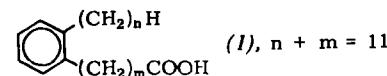
[*] Dr. A. N. Sagredos, Dr. J. D. von Mikusch und
Prof. Dr. V. Wolf
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

Aromatisierung von

C₁₈-Alkylcyclohexadien-carbonsäuren

Von *A. N. Sagredos, H. Scharmann* (Vortr.) und *V. Wolf* [*])

C₁₈-Triencarbonsäuren bilden in Gegenwart von Alkali nach einer ionischen Isomerisierung **Alkylcyclohexadien-carbonsäuren**. Für diese Cyclisierungsreaktion wird ein Mehrzentrenmechanismus angenommen. In einer Sekundärreaktion werden **aromatische Carbonsäuren (1)** gebildet.



Durch spektroskopische Untersuchungen konnte das Vorkommen sämtlicher Isomeren mit $n = 0-11$ nachgewiesen werden. Im massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten dieser Isomerreihe treten charakteristische Unterschiede in Abhängigkeit von n und m auf. Als Nebenprodukte dieser Aromatisierung wurden homologe ω -Phenylalkancarbonsäuren, Alkancarbonsäuren, Alkylenzole und Alkane nachgewiesen. Die Verteilung der auftretenden homologen Verbindungen ist eindeutig von der Position der Doppelbindungen in der Ausgangs-Triencarbonsäure abhängig. Für die Bildung der aromatischen Carbonsäuren werden eine Radikalreaktion und eine basenkatalysierte Disproportionierung der primär gebildeten Alkylcyclohexadien-carbonsäuren diskutiert.

[*] Dr. A. N. Sagredos, Dr. H. Scharmann und Prof. Dr. V. Wolf
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

Oxidative Addition organischer Anionen an Olefine — Oxidative Dimerisierung von Olefinen

Von H. Schäfer^[*]

Organische Anionen lassen sich an der Platinanode oxidative an nicht aktivierte Doppelbindungen addieren^[1].

Bisher konnten wir folgende Anionen (R^\ominus) an Olefine wie Styrol, Vinyläthyläther, Butadien, Cycloocten oder Cyclohexen addieren: Natriumsalze von 1,3-Dicarbonylverbindungen, von aliphatischen Nitroverbindungen und von Nitrilen: weiterhin Grignardverbindungen und Natriumazide.

Die Elektrolyseprodukte lassen sich zwanglos erklären, wenn man für die radikalischen Primäraddukte (1) folgende Stabilisierungsmöglichkeiten annimmt: a) Abstraktion von

