

Abb. 2. Der OH-Cluster in α -CD·6H₂O (Modifikation B). Die Ringe mit homodromen H-Brücken sind mit I und II gekennzeichnet; die Pfeile geben die Richtungen der O-H···O-Brücken an. Ring III mit antidromen H-Brücken enthält eine zweigegabelte, von O(2)6 H ausgehende H-Brücke. Eine „endlose“ Kette aus homodromen H-Brücken, vom Wassermolekül W(4) bis zum symmetriekäquivalenten W(4) durch einen Doppelpfeil markiert, zieht sich durch das Kristallgitter. Wassermoleküle sind mit W(1) bis W(6) bezeichnet. Hydroxygruppen der α -Cyclodextrine mit O(2)n, O(3)n, O(6)n, wobei n (= 1 bis 6) die Nummer der Glucoseeinheit im α -CD-Molekül angibt. O(5)4 bezeichnet das Ring-O-Atom in der Glucoseeinheit Nr. 4. ○—○ = O-H-Bindung, ○—○ = H···O-Brücke.

Brücke ist unsymmetrisch: H···O(6)5 beträgt 2.00 Å und H···O(3)6 2.41 Å. Diese Daten sind konsistent mit Ergebnissen von Neutronenbeugungsanalysen^[3a].

In einem planaren Fünfeck betragen die Winkel 108°, ihre Summe ist also 540°. Die O···O···O-Winkel in den Ringen I und II liegen im Bereich von 96 bis 118° bzw. 89 bis 112°, doch kommt nur die Winkelsumme in Ring I, 533°, dem Idealwert nahe; die Summe in Ring II, 495°, weicht deutlich ab und lässt damit Wellung erkennen. Die Koordinations-Tetraeder um die Wassermoleküle W(2), W(4) und W(5) sind gut ausgebildet mit O···O···O-Winkeln von 84 bis 125°, während die Winkel um W(1) von 82 bis 157° streuen. Insgesamt gesehen entsprechen diese geometrischen Daten eher den Erwartungen als die Daten für die Modifikation A^[1], in der eines der Wassermoleküle trigonal-planare Koordination zeigte.

Die vorgestellte Cluster-Struktur mit circular angeordneten, homodromen H-Brücken macht deutlich, daß der kooperative Effekt einen entscheidenden Einfluß auf Bildung und Ausrichtung der H-Brücken hat. Wäre dieser Effekt nicht wirksam, so sollte eine nahezu willkürliche Verteilung der H-Brücken vorliegen, die weder in Modifikation A^[1] noch B zu finden war. Es kommen demnach nicht nur die in^[4a] diskutierten topologischen Effekte ins Spiel, wenn sich Wassermoleküle allein oder mit Hydroxygruppen zusammenlagern, sondern die Kooperativität trägt entscheidend zur Stabilisierung der Aggregate bei^[4b]. Es zeigt sich, daß vorzugsweise Ringe mit fünf oder sechs O-Atomen gebildet werden. Dies ist vor allem auf topologische Gründe zurückzuführen, da die entsprechenden endocyclischen O···O···O-Winkel im Bereich um 100 bis 120° liegen und damit der Ausrichtung der H-Atome und der Orbitale an Hydroxygruppen entsprechen. Kleinere und größere Ringe werden energetisch ungünstigere Geometrien erfordern und die Tendenz haben, sich in diese bevorzugten Ringe umzulegen.

Eingegangen am 8. November 1979 [Z 455]

[1] W. Saenger, *Nature* 279, 343 (1979).

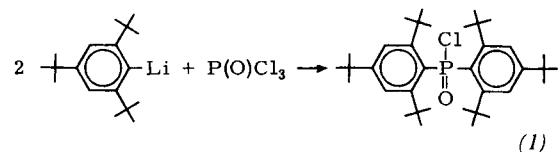
[2] J. L. Finney, *Phil. Trans. R. Soc. B* 278, 3 (1977); P. Barnes in C. A. Croxton: *Progress in Liquid Physics*. Wiley, Chichester 1978, S. 381.

- [3] a) G. A. Jeffrey, S. Takagi, *Acc. Chem. Res.* 11, 264 (1978); b) J. E. Del Bene, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 52, 4858 (1970); 58, 3605 (1973).
- [4] a) J. L. Finney, *Nature* 280, 848 (1979); b) W. Saenger, *ibid.* 280, 848 (1979).
- [5] B. Lesyng, W. Saenger, noch unveröffentlicht.
- [6] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland 1977, S. D 178.

Ein Beispiel für starke räumliche Überfüllung: Röntgen-Strukturanalyse von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphinsäurechlorid^[**]

Von Masaaki Yoshifuji, Ichiro Shima, Naoki Inamoto, Ken Hirotsu und Taiichi Higuchi^[†]

Wir haben kürzlich die hochsubstituierte Titelverbindung (1) aus 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium und Phosphoroxid-trichlorid synthetisiert^[1]. In (1) sind zwei der sehr voluminösen 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppen an das gleiche Phosphoratom gebunden. Um die erwartete räumliche Überfüllung



lung in der Umgebung des Phosphoratoms zu untersuchen, führten wir eine Röntgen-Strukturanalyse von (1) durch^[2]. Wie aus Abbildung 1 und Tabelle 1 hervorgeht, nehmen die beiden Benzolringe ungewöhnliche verzerrte Bootformen ein; jedes „Boot“ ist dabei ungefähr ein Ebenbild des anderen.

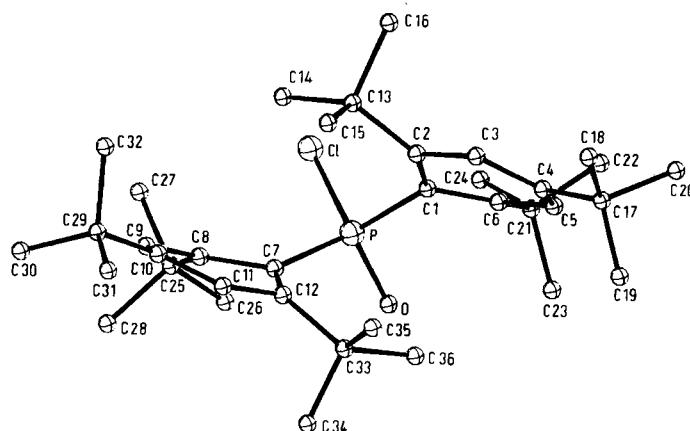


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) im Kristall. Bindungswinkel: C(1) C(2) C(13)=130.4°, C(3) C(2) C(13)=112.0°, C(1) C(6) C(21)=129.0°, C(5) C(6) C(21)=112.3°, C(7) C(8) C(25)=127.8°, C(9) C(8) C(25)=115.0°, C(7) C(12) C(33)=125.1°, C(11) C(12) C(33)=116.1°.

[†] Prof. Dr. N. Inamoto [^{*}], Dr. M. Yoshifuji [^{***}], Dipl.-Chem. I. Shima
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113 (Japan)

Dr. K. Hirotsu [[†]], Prof. Dr. T. Higuchi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka City University, Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)

[+] Korrespondenzautoren.

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Scientific Research Fund des Japanischen Erziehungsministeriums (No. 464163) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. K. Nakatsu, der uns das automatische Diffraktometer der Kwansei Gakuin University (Hyogo, Japan) zur Verfügung gestellt hat.

[***] Derzeitige Adresse: Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8006 Zürich (Schweiz)

Die Winkel zwischen den Ebenen 1 und 2 (17.8°) sowie 4 und 5 (19.1°) sind noch größer als in [2.2]Paracyclophan-diolefin (Mittelwert 13.7°)^[4] und in [7]Paracyclophan-3-carbonsäure (16.8°)^[5]. Außerdem bilden die exocyclischen Bindungen C(1)—P und C(7)—P Winkel von 10.9 bzw. 9.1° mit den Ebenen 2 bzw. 5, und die Ebenen 3 bzw. 6 schließen mit den Ebenen 1 bzw. 4 Winkel von 9.8 bzw. 10.8° ein. Bei den *tert*-Butylgruppen befindet sich C(13) 0.21 \AA über

Tabelle 1. Lage von Atomen relativ zu gemittelten Ebenen sowie Diederwinkel und Kontaktabstände in (1).

Nr.	Ebene gebildet durch	Abweichungen [\AA]
1	C(2), C(3), C(5), C(6)	C(2), 0.02; C(3), -0.02; C(5), 0.02; C(6), -0.02; C(1), 0.22; C(4), 0.12; C(13), -0.40; C(21), -0.42; P, 1.12
2	C(1), C(2), C(6)	P, 0.35
3	C(3), C(4), C(5)	C(17), -0.11
4	C(8), C(9), C(11), C(12)	C(8), -0.01; C(9), 0.01; C(11), -0.01; C(12), 0.01; C(7), 0.25; C(10), 0.14; C(25), -0.52; C(33), -0.52; P, 1.13
5	C(7), C(8), C(12)	P, 0.30
6	C(9), C(10), C(11)	C(29), -0.09

Winkel zwischen den Ebenen	
1 und 2 = 17.8°	1 und 3 = 9.8°
4 und 5 = 19.1°	4 und 6 = 10.8°

Kontaktabstände [\AA]			
Cl/C(14) = 3.16	Cl/C(24) = 3.28	Cl/C(25) = 3.33	Cl/C(26) = 3.60
Cl/C(27) = 3.22	O/C(23) = 3.01	O/C(24) = 3.06	O/C(36) = 3.03
C(I)/C(36) = 3.22	C(7)/C(14) = 3.24		

der Ebene durch C(1), C(2) und C(3); C(21), C(25) und C(33) weichen um 0.08 , 0.21 bzw. 0.31 \AA von den entsprechenden Ebenen ab. Der Winkel C(1)—C(2)—C(13) ist auf 130.4° vergrößert, der Winkel C(3)—C(2)—C(13) entsprechend auf 112.0° verkleinert. Ähnliche Winkeldeformationen wurden an den exocyclischen Bindungen gefunden, die von C(6), C(8) und C(12) ausgehen. Die in Tabelle 1 angegebenen Kontaktabstände sind um 0.4 – 0.5 \AA kürzer als die erwarteten van-der-Waals-Abstände ($\text{CH}_3/\text{C}_{\text{aromat.}} = 3.7$, $\text{CH}_3/\text{Cl} = 3.8$, $\text{CH}_3/\text{O} = 3.4\text{ \AA}$). Diese engen Kontakte deuten auf die hohe Spannung des Moleküls (1) und führen zu den bemerkenswerten Bootformen der beiden Benzolringe sowie den Verzerrungen der Bindungswinkel^[6]. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für nichtüberbrückte Benzolringe, die aufgrund der starken intramolekularen Abstoßung eine Bootform bevorzugen.

Eingegangen am 18. Februar 1980 [Z 457]

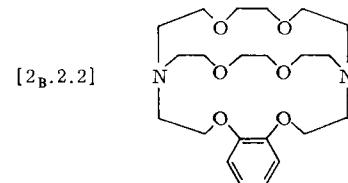
CAS-Registry-Nummern:
(1): 73557-52-5

- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 1979, 3963.
- [2] (1), monokline Einkristalle langsam aus Pentan gezüchtet. Raumgruppe P_{2_1} , $a = 14.939(6)$, $b = 10.924(2)$, $c = 11.136(4)\text{ \AA}$, $\beta = 101.8(1)^\circ$, $Z = 2$ [3], 2444 unabhängige Reflexe, davon 473 als nicht beobachtet eingestuft ($I < 2\sigma(I)$), Messung mit Mo_K-Strahlung bis $2\theta = 46^\circ$, Lösung mit Schweratommethoden, Verfeinerung bis $R = 0.08$.
- [3] An der Lösung eines beliebigen Einkristalls von (1) wurde $[\alpha]_D^{30} = 106.6^\circ$ bestimmt ($c = 0.15$, Hexan). Beim langsamen Umkristallisieren von (1) tritt Ramsempaltung auf.
- [4] C. L. Coulter, K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. 16, 667 (1963).
- [5] N. L. Allinger, T. J. Walter, M. G. Newton, J. Am. Chem. Soc. 96, 4588 (1974).
- [6] Die aufgrund der starken sterischen Hinderung herabgesetzte Molekülsymmetrie von (1) führt zu komplizierten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (vgl. [1]).

Calcium-Isotopenseparation an einem Kunstharz-Ionenaustauscher mit Cryptand-Ankergruppe^[**]

Von Klaus G. Heumann und Hans-Peter Schiefer^[*]

Die stabilen schweren Calciumisotope ⁴⁶Ca und ⁴⁸Ca interessieren vor allem für Markierungszwecke in der medizinischen Forschung^[1]. 1977 berichtete eine französische Forschergruppe über die ²³⁵U-Anreicherung mit Kronenethern^[2]. Jepson und DeWitt konnten mit Dibenzo-[18]kro-ne-6 ⁴⁴Ca gegenüber ⁴⁰Ca anreichern^[3]. Da die Cryptanden zum Teil starke Komplexe mit Erdalkalimetall-Ionen bilden^[4], haben wir die Calcium-Isotopenseparation an einem Kunstharzaustauscher mit dem Cryptanden [2_B.2.2] als Ankergruppe untersucht.



Die Versuche wurden in einer mit 19 g Austauscher („[2_B.2.2] polymer“, E. Merck) gefüllten, thermostatisierbaren Säule von 60 cm Länge und 1.2 cm Innendurchmesser durchgeführt. Jeweils 40 mg Calcium natürlicher Isotopenzusammensetzung wurden als CaCl_2 , gelöst in 1 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($70:30\text{ v/v} + 1.65\text{ Vol.-% H}_2\text{O}$), auf die Säule gegeben und mit dieser Mischung bei $-21, 0$ und 20°C eluiert (ca. 0.5 ml/min). Im fraktionsweise aufgefangenen Eluat wurde der Calciumgehalt flammen-atomabsorptionsspektrometrisch und das Isotopenverhältnis $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ sowie $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ durch Thermionen-Massenspektrometrie^[5] bestimmt.

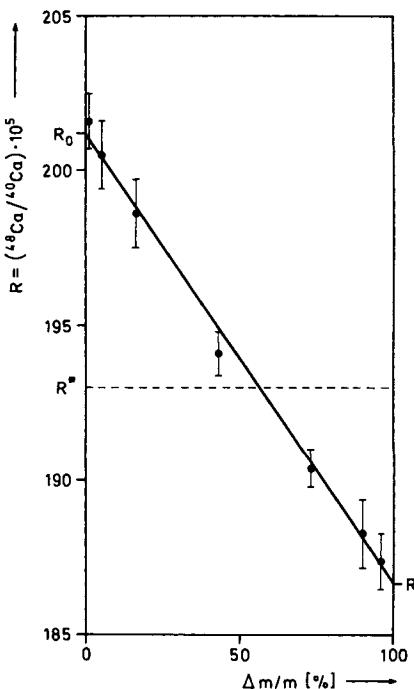


Abb. 1. Calcium-Isotopenseparation in Abhängigkeit von der eluierten Substanzmenge $\Delta m/m$ bei 20°C . R^* = Ausgangs-Isotopenverhältnis, R_0 bzw. R_1 = extrapolierte Isotopenverhältnisse bei $\Delta m/m = 0$ bzw. 1.

[*] Prof. Dr. K. G. Heumann, Dr. H.-P. Schiefer^[***]
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[***] Zur Zeit Centre de Recherches sur les Macromolecules, F-67083 Strasbourg (Frankreich).