

gen dementsprechend keine F–F-Kopplung. Nach Vergleich mit Molekülmodellen treten in den meisten anderen Konformationen erhebliche Abstoßungen auf. (1a) scheint etwas flexibler als (1b) zu sein.

Das Gleichgewicht (1b)/(1a) = 0,35 erwies sich im Bereich +25 bis 126 °C als temperaturunabhängig (Signalschwerpunkt konstant bei 400 Hz), eine Beobachtung, die schon beim 1,2-*trans*-Dibromcyclohexan^[4] gemacht wurde. Eine rechnerische Simulierung der Bandenform lieferte die Austausch-Lebensdauern τ_a und τ_b ($\tau_a:\tau_b = 74:26$); für die Koaleszenztemperatur, –114 °C, war $\tau_a = 0,0077$ sec.

Die Eyringschen Aktivierungsgrößen für (1a) → (1b) lauten für –77 bis –126 °C: $\Delta H^\ddagger = 9,8 \pm 0,3$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 15 \pm 3$ cal/(grad·mol). Die verhältnismäßig hohe positive Aktivierungsentropie läßt vermuten, daß der Übergangszustand eher den Übergang zur flexiblen Wannenform als eine Pseudorotation (die über hochgespannte intermediäre Konformationen laufen müßte) anzeigt.

5,5-Difluorocyclohepten gewannen wir aus *trans*-4,5-Dibrom-1,1-difluorocycloheptan durch Debromieren mit Zinkstaub. Die ¹⁹F–NMR-Aufnahme (Protonen entkoppelt) einer 10-proz. Lösung in Propen ergab für den Bereich –92 °C (Koaleszenztemp.) bis –147 °C ein einziges AB-Spektrum (unterhalb –115 °C: Signale bei 3280 und 4882 Hz; $J_{F-F} = 248$ Hz), oberhalb –92 °C ein Einzelsignal bei 4080 Hz, gegenüber dem inneren Standard Brom-trifluormethan zu höherem Feld verschoben. Die Austausch-Lebensdauer bei –92 °C beträgt $\tau = 0,00023$ sec; die Eyringschen Aktivierungsgrößen für den Bereich –44 °C bis –147 °C lauten: $\Delta H^\ddagger = 7,4 \pm 0,1$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -0,2 \pm 2$ cal/(grad·mol) und sind denen ähnlicher Systeme vergleichbar^[5, 6].

Die Ergebnisse sprechen somit für die Sessel-Konformation (2) und ein Äquivalentwerden der Fluoratome durch Ringinversion, analog zum Verhalten des 1,1-Difluorocyclohexans^[2b].

Eingegangen am 10. April 1967 [Z 487]

[*] Dr. R. Knorr, Dr. C. Ganter und Prof. Dr. J. D. Roberts
California Institute of Technology, Gates and Crellin
Laboratories of Chemistry [**]
Pasadena, California, USA

[**] Contribution No. 3511.

[1] J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4537 (1961); 84, 3355 (1962).

[2a] J. D. Roberts u. R. Knorr, unveröffentlichte Versuche an 1,1,3,3-Tetrafluorocycloheptan.

[2b] J. D. Roberts, Chem. in Britain 2, 529 (1966).

[3] E. S. Glazer, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, 1965.

[4] L. W. Reeves u. K. O. Strömme, Trans. Faraday Soc. 57, 390 (1961).

[5] E. Grunwald u. E. Price, J. Amer. chem. Soc. 87, 3139 (1965).

[6] H. Friebolin, R. Mecke, S. Kabuss u. A. Lüttringhaus, Tetrahedron Letters 1964, 1929.

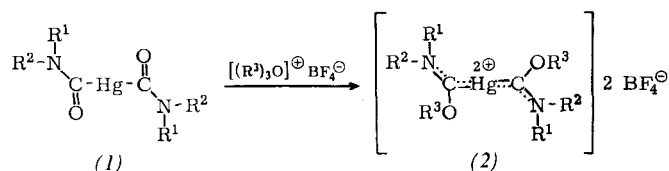
Komplexe von Alkoxy-dialkylamino-carbenen mit Hg²⁺-Ionen aus Bis(carbamoyl)-quecksilber-Verbindungen

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Fischer und Maasböl^[1] erhielten Metall-Carben-Komplexe durch Abwandlung von Carbonyl-Metall- π -Komplexen. Wir untersuchten, ob sich auch Carbonyl-Metall- σ -Verbindungen in Metall-Carben-Addukte umwandeln lassen.

Als wir Biscarbamoylquecksilber-Verbindungen (1)^[2] in Methylchlorid bei Zimmertemperatur mit 2 mol Trimethyl- oder Triäthylxonium-fluoroborat umsetzten, isolierten wir beim Einengen der Lösungen kristalline Verbindungen^[3], die wir als Addukte von Alkoxy-dialkylamino-carbenen an Hg²⁺-Ionen (2) formulieren.



	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	NMR (τ) [c]	
					N-CH	-O-CH
(2a)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	207 [a]	5,99 (q); 6,21 (q)	5,43 (s)
(2b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	202 [a]	6,02 (q); 6,25 (q)	5,14 (q)
(2c)	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	228 [b]	5,06 (s); 6,37 (s)	5,02 (q)

[a] Umgefällt aus Methylchlorid oder Nitromethan mit Äther.

[b] Eines der möglichen Isomere (12 %), durch Umfällen des Rohproduktes aus Nitromethan mit Äther kristallin erhalten.

[c] In CD₃NO₂ oder CD₃OD.

Die NMR-Spektren sind gut mit dieser Struktur vereinbar. Die Nicht-Äquivalenz der N-Alkyl-Gruppen läßt auf erschwerte Rotation um die C–N-Bindung schließen. Sie könnte auch von einer gehemmten Drehung um die Hg–C-Bindung – bei freier Rotation um die N–C-Bindung – herühren, doch sollten dann auch die Gruppen R³ ungleichwertig sein. Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, welches Gewicht der mesomeren Grenzstruktur mit Quecksilber-Kohlenstoff-Doppelbindung zukommt, d.h. wie weit es berechtigt ist, die Verbindungen als Metall-Carben-Addukte zu bezeichnen.

Wie die zu Quecksilber, N,N-Diäthylurethan, Diäthylformamid und Äthanol führende Umsetzung von (2b) mit wäßriger Natronlauge zeigt, reagieren die Komplexe glatt mit Hydroxid-Ionen. Diese Reaktion eignet sich zu ihrer maßanalytischen Bestimmung. Sie läßt sich als Angriff der Base an einem der beiden elektrophilen Kohlenstoffatome formulieren.

Aus der wäßrigen Lösung von (2b) läßt sich mit Lithiumperchlorat oder Perchlorsäure das entsprechende Perchlorat fällen [ClO₄[–] statt BF₄[–] in (2b)].

Eingegangen am 8. Mai 1967 [Z 509]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); vgl. auch O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965). Zum intermediären Auftreten eines Metall-Carben-Komplexes siehe P. W. Jolly u. R. W. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[2] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

[3] Die Elementaranalyse hatte für alle Verbindungen zufriedenstellende Ergebnisse.

Ein neuer Zugang zu Dibenzonorcaradien-Derivaten

Von H. J. Bestmann und H. Morper[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Das aus 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl^[1] leicht zugängliche Bisylid (1)^[2] setzt sich mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen (2) in Benzol oder Dioxan zu Dibenzonorcaradien-Derivaten (5), Triphenylphosphinoxid (4) und Triphenylphosphin (6) um.

Wir nehmen an, daß zunächst durch eine Wittig-Reaktion die Verbindung (3) entsteht, die dann durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Ylids an der Doppelbindung^[3] unter Bildung des Cyclopropanringes und Austritt von Triphenylphosphin in (5) übergeht. Über die sterische Anord-