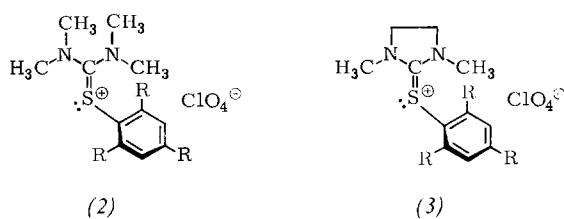


und „einfrieren“^[2]. Die Isomerisierung könnte durch Rotation um die partielle CS-Doppelbindung (Übergangszustand C) oder durch Inversion am Schwefel (Übergangszustand D) bewirkt werden^[3]. Eine Unterscheidung ist durch den Einfluß von σ -Substituenten auf die Isomerisierung der S-arylsubstituierten Verbindungen (2) und (3) möglich.



Die Rotation wird durch große Reste R, die sich an X vorbeidrehen müssen, erschwert^[4, 5]. Dagegen ist die sterische Hinderung im Übergangszustand der Inversion (D) geringer als zu Beginn — mit zunehmender Größe von R sollte daher die Inversionsgeschwindigkeit zunehmen^[3]. Die bei den Isothiuronium-perchloraten (2) und (3) bestimmten freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger sind in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle. NMR-Parameter der *syn-anti*-Isomerisierung der S-Aryl-isothiuronium-perchlorate (2) und (3). T_c = Koaleszenztemperatur. Zur Auswertung diente die Koaleszenz der Methylsignale [4].

R	Solvans	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (°C)	ΔG_c^\ddagger (kcal/mol)
(2a)	CH_2Cl_2	57	— 83	9.1 [a]
		10	— 92	9.3 [a]
(2b)	CH_2Cl_2	67	— 64	10.0 [a]
		13	— 73	10.2 [a]
(2c)	CH_2Cl_2	40	— 29	12.0 [b]
(2d)	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	50	— 89	17.9 [b, d]
(3a)	CH_2Cl_2	—	< —115	< 7.6 [c]
(3b)	CH_2Cl_2	46	— 107	8.0 [d]
(3c)	CH_2Cl_2	55	— 80	9.3 [d]
(3d)	TCB [e]	75	— 106	18.5 [d]

[a] Die Fehler betragen ± 1 kcal/mol, weil die etwa gleichzeitig einfrierenden CN-Rotationen die Auswertung erschweren; die erste Angabe bezieht sich auf die Koaleszenz der beiden äußeren, die zweite auf die der beiden inneren Singulets.

[b] Aufspaltung zu einem Dublett; die CN-Rotationen werden erst bei tieferer Temperatur „eingefroren“.

[c] Berechnet für eine angenommene Aufspaltung von 40 Hz.

[d] Fehler ± 0.2 kcal/mol.

[e] 1,2,4-Trichlorbenzol.

Der deutliche Anstieg der ΔG_c^\ddagger -Werte beim Übergang von den Phenylverbindungen (2a) und (3a) zu den sterisch stark gehinderten Tri-tert.-butylphenylverbindungen (2d) bzw. (3d) beweist, daß die *syn-anti*-Isomerisierung an der partiellen CS-Doppelbindung durch Rotation (Übergangszustand C) und nicht wie der entsprechende Vorgang in den Guanidinen^[3] durch Inversion erfolgt. Gleichzeitig erhält man durch die Messungen einen Minimalwert der Aktivierungsschwelle für die Inversion am doppelt gebundenen Schwefel: sie muß größer als 18.5 kcal/mol [= Wert für (3d)] sein. In Verbindungen mit weniger stark elektronenschiebenden Resten X am Thiocarbonylsystem sollte die Inversion am Schwefelatom — nach den Erfahrungen am Iminsystem^[3] — noch sehr viel weniger wahrscheinlich sein. Die hohe Inversionsschwelle sollte eine Trennung derartiger *syn-anti*-Isomerer bei Raumtemperatur erlauben. Versuche sind im Gange.

Die Verbindungen (2a)–(2c) und (3a)–(3c) ließen sich aus Chlorformamidiniumchloriden und Thiophenolen darstellen^[6]. (2d) und (3d) wurden nicht über das Thiophenol, sondern dessen Blei- oder Thalliumsalz gewonnen.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)isothiuronium-perchlorat (2d)

Zu 1.5 g Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid^[7] in 50 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Rühren 4.5 g Thallium-2,4,6-tri-tert.-butylthiophenolat gegeben. Nach 3 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat mit 1.15 g NaClO_4 in 20 ml Acetonitril versetzt. Nach erneutem Abfiltrieren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 2.5 g (2d) (64%); $\text{Fp} = 214$ –215 °C.

Eingegangen am 5. Juni 1970 [Z 233]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Kessler und cand. chem. H. O. Kalinowski
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

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

[1] Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, 22. Mitteilung. — 21. Mitteilung: *D. Leibfritz u. H. Kessler, Chem. Commun. 1970*, 655.

[2] *H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron Letters 1969*, 427.

[3] Diskussion des Imin-Systems s. *H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron 26*, 1805 (1970).

[4] *H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).*

[5] Vgl. z.B. Rotation um partielle Doppelbindungen in Amiden: *H. A. Staab u. D. Lauer, Chem. Ber. 101*, 864 (1968); *H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708*, 57 (1967); in Ketenaminalen: *H. Kessler, Chem. Ber. 103*, 973 (1970), in Guanidiniumsalzen: *H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron 25*, 5127 (1969) und [4].

[6] *H. Kessler, H. O. Kalinowski u. C. von Chamier, Liebigs Ann. Chem. 727*, 228 (1969); *G. Seconi, P. Vivarelli u. A. Ricci, J. chem. Soc. (London) B 1970*, 254.

[7] *H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder u. H. Weidinger, Chem. Ber. 97*, 1232 (1964).

Cyclooctatrien-Komplexe mit fluktuierenden Liganden

Von Rudolf Aumann^[*] und Saul Winstein[†]

Wie wir fanden, ergibt $\text{C}_8\text{H}_9\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{BF}_4$ ^[1] mit Nucleophilen N spezifisch substituierte 1,3,5-Cyclooctatrien-Komplexe $\text{C}_8\text{H}_9\text{NFe}_2(\text{CO})_6\text{BF}_4$ (1) [N = Pyridin (1a), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (1b)] und $\text{C}_8\text{H}_9\text{NFe}_2(\text{CO})_6$ (2) [N = N_3^- (2a), CN^- (2b), H^- (2c), D^- (2d)].

Bedingt durch die Bindung an die $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe ist das π -Elektronensystem des Cyclooctatriens in den Komplexen (1) und (2) derart verzerrt, daß als neue Strukturelemente eine isolierte Doppelbindung, ein π -Allylsystem und eine Zweizentrenbindung zwischen einem C- und einem Fe-Atom vorliegen^[2] (Abb. 1).

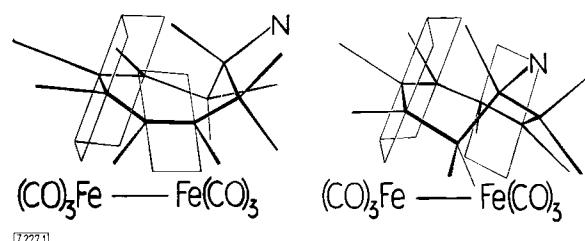
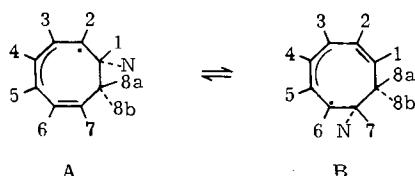


Abb. 1. Die Enantiomere A und B der Komplexe (1) und (2).

Bei der Synthese entstehen (1) sowie (2) als Racemate. An (1) gelang uns durch ^1H -NMR-Messungen der Nachweis einer wechselseitigen Umlagerung der Enantiomere A und B unter 1,3-Wanderung des Substituenten N und gleichzeitiger Verschiebung des Vinylsystems von 6,7 nach 1,2; das von H^3 , H^4 und H^5 gebildete Allylsystem bleibt dabei fixiert.



Dementsprechend zeigt das NMR-Spektrum des Pyridin-Adduktes (*1a*) bei 37 °C deutlich drei scharfe Signalgruppen für H⁴, H^{8a} und H^{8b} und ein breites, beim Feld von 60 MHz wenig strukturiertes Signal für die paarweise gemittelten Resonanzfrequenzen der übrigen Protonen H¹↔H⁷, H²↔H⁶, H³↔H⁵, bei denen ein Austausch der magnetischen Umgebung erfolgt. Erst bei -20 °C ist die Lebensdauer der Enantiomere so hoch, daß man ein dem Racemat (*1a*) entsprechendes, nicht-gemitteltes Spektrum erhält.

Das Triphenylphosphin-Addukt (*1b*) ist wesentlich starrer als (*1a*) und gibt bei 37 °C bereits ein nicht-gemitteltes NMR-Spektrum. Wir konnten jedoch auch an diesem Komplex mit einer von Hoffman und Forsén^[3] entwickelten Doppelresonanz-(Relaxations)-Methode die Umlagerung der Enantiomere ineinander mit der Halbwertszeit 1.7 s bei 37 °C nachweisen.

Die neutralen Azid- und Carbonitril-Komplexe (*2a*) bzw. (*2b*) sind ebenso wie (*2c*) und (*2d*) bis 50 °C auf der NMR-Zeitskala konfigurationsstabil; (*2c*) und (*2d*) zeigen aber — als die einzigen Komplexe der Reihe — eine rasche Isomerisierung der in diesem Fall energiegleichen Valenztautomere C und D (Abb. 2).

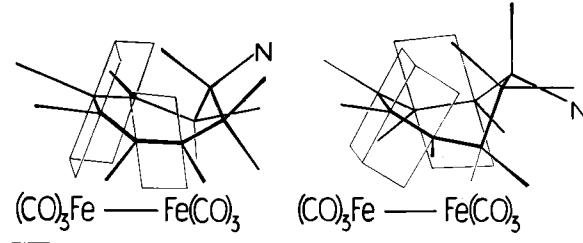


Abb. 2. Die Valenztautomere C und D der Komplexe (1) und (2).

C und D unterscheiden sich einerseits durch die Lage des Allylsystems und der isolierten Doppelbindung, andererseits durch die relative Anordnung des Substituenten N (in C pseudoäquatorial, in D pseudoaxial). Das NMR-Spektrum von (*2c*) entspricht bei -90 °C Struktur C oder D^[2]; bei stufenweiser Temperaturerhöhung beobachtet man gemittelte Resonanzfrequenzen, die aus der zunehmend raschen Umlagerung der Valenztautomere ineinander resultieren (Abb. 3). Im Gegensatz zur vorher beschriebenen Umlagerung der Enantiomere findet hier ein Austausch der magnetischen Umgebung von H⁴↔H⁵, H³↔H⁶, H²↔H⁷, H^{1a}↔H^{8a}, H^{1b}↔H^{8b} statt (vgl. Tabelle).

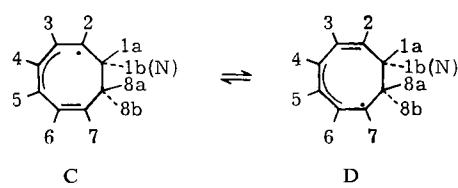


Tabelle: ¹H-NMR-Spektrum von hexahapto-1,3,5-Cyclooctatrien-hexacarbonyldieisen(Fe-Fe) (*2c*) in CHCl₂F (TMS intern; 100 MHz). Vergleich der bei 37 °C gemessenen Resonanzfrequenzen (in τ -Werten) mit errechneten Werten, die sich durch Mittlung der entsprechenden bei -90 °C beobachteten Resonanzfrequenzen ergeben.

	gemessen	errechnet
H ^{4,5}	5.51	5.52
H ^{3,6}	6.13	6.15
H ^{2,7}	7.37	7.32
H ^{1a,8a}	8.08	8.12
H ^{1b,8b}	8.52	8.50

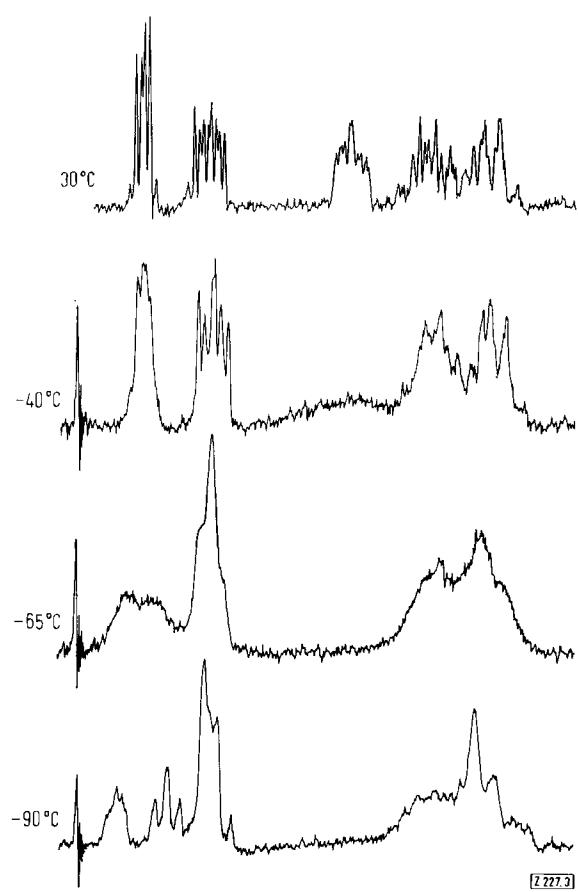


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum von (*2c*) in Abhängigkeit von der Temperatur (10-proz. CHCl₂F-Lösung; Bezugssignal CH₂Cl₂ = 4.70 τ ; 60 MHz).

Den komplexen NMR-Spektren der Verbindungen (1) und (2) gemeinsam ist das H³—H⁴—H⁵-Allylsystem (Numerierung der Protonen wie in C) mit J_{3,4} ≈ J_{4,5} = 6—7 Hz und das isolierte Vinylsystem der Protonen H⁶ und H⁷ mit einer vicinalen Kopplung von 8—9 Hz; das Signal von H² erscheint erwartungsgemäß stets bei hohem Feld (τ = 7.9—8.5).

Die Kopplungskonstanten J_{1a,2}, J_{1a,8a}, J_{1a,8b}, J_{7,8a}, J_{7,8b} von (*2a*) und (*2b*) lassen sich mit der Karplus-Gleichung^[4] unter Berücksichtigung der Gruppenelektronegativität^[5] des Substituenten N^[6] und die Allyl-Kopplung mit einer Beziehung nach Garbisch^[7] befriedigend erklären. Es ist ziemlich sicher, daß N ausschließlich in *cis*-Stellung zur Fe₂(CO)₆-Gruppe fixiert wird, was darauf hinweist, daß das angreifende Nucleophil unter Vermittlung des Metalls auf den Ring übertragen wird.

Eingegangen am 23. April 1970 [Z 227]

[*] Dr. R. Aumann

Department of Chemistry, University of California

Los Angeles, Calif. 90024 (USA)

Neue Anschrift:

Organisch-chemisches Institut der Universität

44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] R. B. King, Inorg. Chem. 2, 807 (1963); G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit u. R. Collins, J. Amer. chem. Soc. 86, 3590 (1964); R. Aumann u. S. Winstein, unveröffentlicht.

[2] F. A. Cotton u. W. T. Edwards, J. Amer. chem. Soc. 91, 843 (1969).

[3] R. A. Hoffman u. S. Forsén, Progr. nuclear Magnetic Resonance 1, 15 (1966).

[4] M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. 85, 2870 (1963).

[5] D. H. McDaniel u. A. Yingst, J. Amer. chem. Soc. 86, 1334 (1964).

[6] A. A. Bothner-By, Advances Magnetic Resonance 1, 195 (1965); N. Sheppard u. R. M. Lynden-Bell, Proc. Roy. Soc. (London) A 269, 385 (1962).

[7] E. W. Garbisch jr., J. Amer. chem. Soc. 86, 5561 (1964).