

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von (3) bei verschiedenen Temperaturen (gesättigte $[\text{D}_2]$ -Methylenchlorid-Lösung; 100 MHz).

relativen räumlichen Lage aller daran beteiligten Atome verbunden. Bei der Racemisierung tritt eine Inversion von C^9 und C^{10} ein (Abb. 1). Die am Koaleszenzpunkt in Methylenchlorid gemessene freie Aktivierungsgenergie ΔG^\ddagger beträgt 15.9 ± 0.5 kcal/mol^[9]. Für eine ähnliche Racemisierung eines $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ -Gerüsts an einer $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe wurde $\Delta G^\ddagger \approx 16$ kcal/mol gemessen^[5].

Eingegangen am 3. Dezember,
in veränderter Form am 18. Dezember 1970 [Z 343b]

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] 3. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von $(\text{CH})_n$ -Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für Cyclooctatetraen danke ich der BASF, Ludwigshafen. – 2. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[2] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

[3] K. Hojo, R. T. Seidner u. S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6641 (1970).

[4] M. Jones, Jr., S. D. Reich u. L. T. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3118 (1970).

[5] R. Aumann, unveröffentlicht.

[6] Die Mößbauer-Spektren wurden freundlicherweise von Herrn Dr. B. Hentschel, Münster, aufgenommen.

[7] Gesättigte $[\text{D}_2]$ -Methylenchlorid-Lösung von (3); 100 MHz; Bezugssignal $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.70 \tau$.

[8] Eine Röntgen-Strukturanalyse wird gegenwärtig von Dr. I. C. Paul, Urbana Ill., ausgeführt.

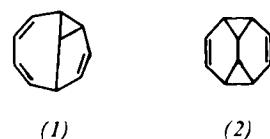
[9] Die Fehlerrechnung geht von der Annahme einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Koaleszenztemperatur $33 \pm 5^\circ\text{C}$ aus.

[10] Ein zufälliges Überlappen der Signale durch eine Temperaturdrift konnte durch Messung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen ausgeschlossen werden.

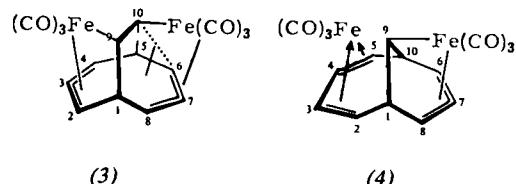
Isobullvalen-bis(tricarbonyleisen)^[1]

Von Rudolf Aumann^[*]

Isobullvalen (1) wurde kürzlich von Masamune et al.^[2] und Katz et al.^[3] synthetisiert. Wir berichten über einen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex (4), der sich von (1) durch Komplexierung der konjugierten Dien- und der Vinylcyclopropan-Einheit^[4] an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen ableitet.



(4), $\text{Fp} = 123^\circ\text{C}$, entsteht durch eine bei 120°C quantitativ verlaufende, thermisch induzierte Gerüstumlagerung eines $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexes (3) des Tetracyclo[4.4.0.0.0.0.0.0]deca-3,8-diens (2)^[5].



Das CH-Gerüst von (4) wurde – wie dasjenige von (3) – durch ^1H -NMR-Analyse bestimmt. Die aus dem AA'XX'-System der H-Atome 2,3,4,5 errechneten Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{4,5} = 8.0$, $J_{3,4} = 5.0$ Hz stimmen, ebenso wie $J_{1,2} = J_{5,10} = 8.0$ Hz, mit den für eine solche Struktur erwarteten Werten überein^[6]. Das arithmetische Mittel $\bar{H} = 5.59 \tau$ der chemischen Verschiebungen^[7] von $\text{H}^{3,4} = 4.80$ und $\text{H}^{2,5} = 6.38 \tau$ entspricht dem arithmetischen Mittel der chemischen Verschiebung der Allylprotonen $\bar{H}^{6,7,8} \approx 5.6 \tau$ ^[8]. Erwartungsgemäß ist $\text{H}^9 = 9.19 \tau$ vom Metall stark abgeschirmt. Die chemische Verschiebung der Brückenkopf-H-Atome $\text{H}^{1,10} = 7.19 \tau$ unterscheidet sich nicht wesentlich von dem bei (3) beobachteten Wert^[4]. Die Richtigkeit der für (4) angegebenen Struktur wird sowohl durch die Fernkopplung von H^6 bzw. H^8 mit H^9 ($J_{6,9} = J_{8,9} = 1.4$ Hz) und das Fehlen einer solchen Kopplung von H^2 bzw. H^5 mit H^9 im ^1H -NMR-Spektrum als auch durch das Massenspektrum und die Elementaranalyse bestätigt.

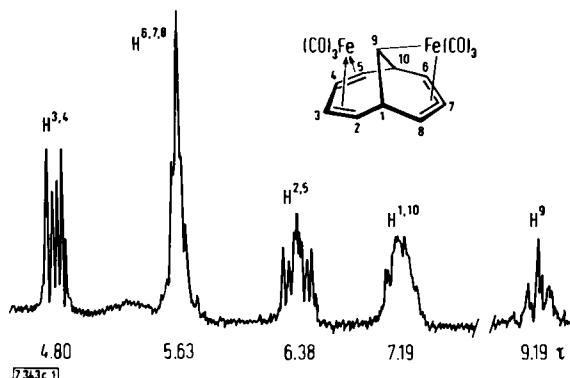


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von (4). CHCl_3 -Lösung; int. TMS; 100 MHz.

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] 4. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von $(\text{CH})_n$ -Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für Cyclooctatetraen danke ich der BASF, Ludwigshafen. – 3. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 83, 176 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[2] K. Hojo, R. T. Seidner u. S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6641 (1970).

[3] T. J. Katz, J. J. Cheung u. N. Acton, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6643 (1970).

[4] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[5] Vgl. [1].

[6] R. Aumann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[7] 10-proz. Chloroform-Lösung; int. TMS.

[8] Anhand des Spektrums geschätzt.

[9] Vgl. G. N. Schrauzer, P. Glockner, K. I. G. Reid u. I. C. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4480 (1970).