

Abb. 2. Änderung der freien Enthalpie entlang der die tetracyclischen, tricyclischen und bicyclischen *p*-Nitrobenzoate mit den entsprechenden Solvolyse-Carboniumionen verbindenden Reaktionskoordinate.

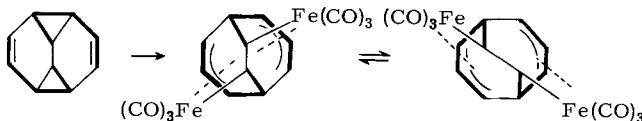
auf ein gemeinsames Zwischenprodukt mit der Struktur eines Bishomocyclopentadienyl-Kations.

Eingegangen am 2. April 1971 [Z 436]

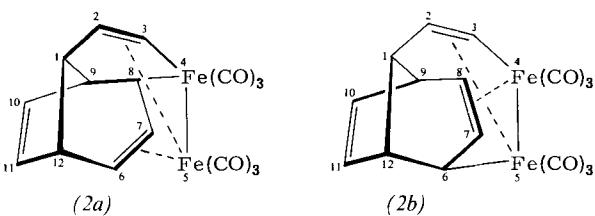
### Diferratricyclododecatrien – ein Eisenheterocyclus mit rascher, degenerierter Valenzisomerisierung<sup>[1]</sup>

Von Rudolf Aumann<sup>[\*]</sup>

Vor kurzem beschrieben wir die autogene intramolekulare Umlagerung  $(1a) \rightleftharpoons (1b)$  des Diferratricyclododeca-diens<sup>[2]</sup>.



Wir berichten nunmehr von einer raschen, degenerierten Valenzisomerisierung des mit  $(1)$  isomeren Eisenheterocyclus  $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$  ( $2$ ),  $F_p = 89^\circ C$ .  $4,4,4,5,5,5$ -Hexacarbonyl- $4,5$ -diferratricyclo[ $7.3.0.0^{6,12}$ ]dodeca- $2,7,10$ -triens ( $2$ ) entsteht mit 10% Ausbeute bei der Einwirkung von  $Fe_2(CO)_9$  auf Bullvalen<sup>[3,4]</sup>. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse.

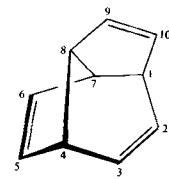


Das CH-Gerüst von  $(2)$  wurde durch NMR-Analyse anhand des beobachteten Kopplungsmusters bestimmt. Die Geometrie des nicht komplexierten Molekülteils unter-

scheidet sich nur wenig von der des Tricyclo[ $5.3.0.0^{4,8}$ ]-deca- $3,7,9$ -triens ( $3$ )<sup>[5]</sup>, wie ein Vergleich der NMR-Kopplungskonstanten von  $(2)$  und  $(3)$  zeigt:

$$(2) : J^{9,10} = 2.5 \quad J^{10,11} = 5.9 \quad J^{11,12} = 2.5 \text{ Hz}$$

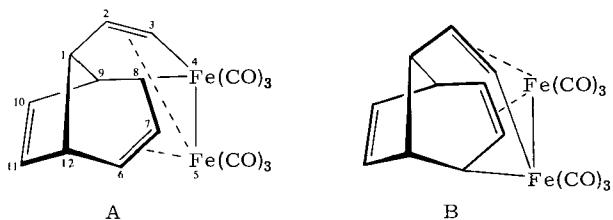
$$(3)^{[5]} : J^{6,7} = 2.0 \quad J^{5,6} = 5.9 \quad J^{4,5} = 3.0 \text{ Hz}$$



Charakteristisch für das CH-Gerüst von  $(2)$  sind die beobachteten Fernkopplungen  $J^{7,9} \approx J^{7,12} \approx 1.3$ ;  $J^{1,6} \approx J^{1,8} \approx 1.5$ ;  $J^{6,8} = 2.0$ ;  $J^{1,10} = J^{1,11} = 0 \text{ Hz}$ <sup>[6]</sup>.  $J^{13}\text{C}^3-\text{H}^3 = 155 \text{ Hz}$  weist auf eine  $sp^2$ -Hybridisierung von C-3. Die Vicinal-kopplung  $J^{2,3} = 9.5 \text{ Hz}$  ist mit der Annahme einer spannungsfreien, komplexierten Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 vereinbar<sup>[7]</sup>.

Das Mößbauerspektrum<sup>[8]</sup> von  $(2)$  zeigt für beide Eisenatome unterschiedliche s-Elektronendichten am Kernort ( $IS_{FeA} = 0.13 \pm 0.01$ ;  $IS_{FeB} = 0.24 \pm 0.01 \text{ mm/s}$ ) und unterschiedliche Feldgradienten ( $QS_{FeA} = 0.90 \pm 0.01$ ;  $QS_{FeB} = 1.14 \pm 0.01 \text{ mm/s}$ ).

Da das IR-Spektrum ohne Hinweis auf Brücken-carbonylgruppen ist, schlagen wir für  $(2)$  die Strukturen  $(2a)$  und



$(2b)$  vor. Schreibweise  $(2a)$  wird aufgrund der Mößbauer-Messungen bevorzugt. Es sei jedoch betont, daß  $(2a)$  und  $(2b)$  Näherungen im Sinne der Valenzbindungsschreibweise sind. Sowohl  $(2a)$  als auch  $(2b)$  haben Pendants in

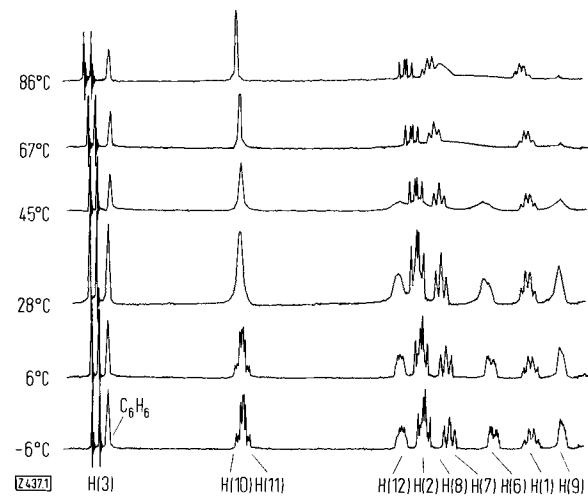


Abb. 1. Dynamische NMR-Spektren von  $(2)$  (10-proc. Lösung in  $C_6D_6$ , 100 MHz).

Ferracyclopentadien- und Ferracyclohexadien-Komplexen, in denen durch Röntgenstrukturanalysen vergleichbare Bindungsverhältnisse nachgewiesen wurden<sup>[9]</sup>.

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

Die in Abb. 1 wiedergegebenen dynamischen NMR-Spektren von (2) resultieren aus dem raschen, gleichzeitigen Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonenpaare H(10)/H(11), H(9)/H(12) und H(6)/H(8), was nur durch wechselseitige Umlagerung der Enantiomere A und B erreicht werden kann. Erwartungsgemäß bleiben dabei die den Protonen H(1), H(2), H(3) und H(7) zugeordneten Signale weitgehend unverändert.

Durch Temperaturerhöhung wird im NMR-Spektrum von (2) Koaleszenz von H(10) mit H(11) erreicht (Abb. 1). Da Koaleszenz von H(9) mit H(12) und H(6) mit H(8) erst oberhalb der Zersetzungstemperatur von (2) zu erwarten

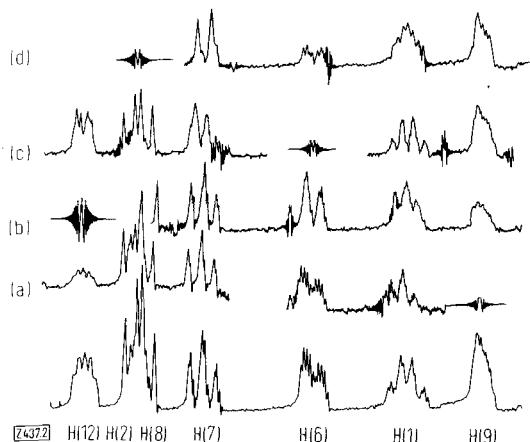


Abb. 2. Doppelresonanz-Relaxationsexperimente an den Protonenpaaren H(9)/H(12) (a, b) und H(6)/H(8) (c, d) von (2). Metastabile C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung bei -6 °C; 100 MHz.

ist, wurde der Austausch der magnetischen Umgebungen dieser Protonenpaare durch die von *Forsén* und *Hoffman* entwickelte Doppelresonanz-Relaxations-Methode<sup>[10]</sup> nachgewiesen (Abb. 2).

[1] 5. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von (CH)<sub>n</sub>-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 83, 177 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 190 (1971).

[2] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 176 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 188 (1971).

[3] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 189 (1971).

[4] Die Gerüstumlagerung, die zu dieser Verbindung führt, wird an anderer Stelle diskutiert werden.

[5] M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4236 (1967).

[6] Absolute Kopplungskonstanten.

[7] Beim Diferracyclohexadienthion C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>SFe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> ist J = 9.0 Hz (R. Aumann, unveröffentlicht). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von H-2 und H-3 stimmen mit den bei C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>SR beobachteten Werten [13] sehr gut überein.

[8] Ich danke Herrn Dr. B. Hentschel, Münster, für die Aufnahme des Mößbauer-Spektrums.

[9] A. A. Hock u. O. S. Mills, Proc. Chem. Soc. 1958, 223; Acta Crystallogr. 14, 139 (1961); E. Weiss, W. Hübel u. R. Merenyi, Chem. Ber. 95, 1155 (1962); M. van Meersche, P. Piret, J. Meunier-Piret u. Y. Degreve, Bull. Soc. Chim. Belges 73, 824 (1964).

[10] S. Forsén u. R. A. Hoffman, J. Chem. Phys. 39, 2892 (1963).

[11] Da unser NMR-Spektrometer mit einem Feld-Frequenz-Lock-System ausgestattet ist, führten wir im Gegensatz zu *Forsén* und *Hoffman* die Messungen in HA-Mode durch und benutzten einen extern an das Spektrometer angeschlossenen XY-Schreiber mit automatischem Papierzuschub zur Bestimmung der Intensitätsänderung von H(12) bei „Sättigung“ von H(9).

[12] Unabhängig von dieser Messung wurde  $\Delta G^* = 16.0 \text{ kcal/mol}$  aus der Koaleszenztemperatur des Protonenpaares H(10)/H(11) bestimmt.

[13] R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3600 (1961).

Wie aus Abb. 2 (a) ersichtlich, führt „Sättigung“ von H(9) durch ein starkes elektromagnetisches Feld zu einer Intensitätsabnahme (partiellen „Sättigung“) des mit H(9) „austauschenden“ Protons H(12). Umgekehrt wird eine Intensitätsabnahme von H(9) durch „Sättigung“ von H(12) erreicht [Abb. 2 (b)]. Ähnliche Effekte lassen sich am Protonenpaar H(6)/H(8) nachweisen [Abb. 2 (c) und (d)]. Die Intensitätsabnahme führt zu einem Gleichgewicht, dessen Lage durch Austauschgeschwindigkeit und Spin-Gitter-Relaxation bestimmt ist<sup>[10]</sup>. Aus quantitativen Messungen der Gleichgewichtseinstellungen<sup>[11]</sup> am Protonenpaar H(9)/H(12) zwischen -12.5 und +12.0 °C wurden folgende Eyring-Parameter für die Racemisierung von (2) berechnet:

$$\begin{aligned}\Delta H^* &= 10.4 \pm 1 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S^* &= -18.5 \pm 3 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol} \\ \Delta G^* &= 16.2 \text{ kcal/mol} [12]\end{aligned}$$

Eingegangen am 7. April 1971 [Z 437]

## Desorptionsspektren des Adsorptionssystems Eisen/Stickstoff<sup>[1]</sup>

Von Gerd Wedler und Dieter Borgmann<sup>[\*]</sup>

Nachdem in den letzten Jahren die Diskussion über den Mechanismus der Ammoniaksynthese an Eisenkatalysatoren durch die Arbeiten von *Brill*, *Ruch* et al.<sup>[2-4]</sup> und *Schmidt*<sup>[5]</sup> erneut entfacht wurde, kommt Untersuchungen über den Adsorptionszustand des Stickstoffs an sehr reinen Eisenoberflächen, wie sie durch Aufdampfen im Ultra-hochvakuum hergestellt werden können, besonderes Interesse zu. Zur Charakterisierung der Adsorptionszustände bieten sich bei solchen Systemen Messungen des Oberflächenpotentials und die Aufnahme von Desorptionspektren an<sup>[6]</sup>. Letztere erhält man, wenn man das Adsorbens bei tiefer Temperatur mit Gasen belegt und in Abhängigkeit von der Temperatur den Druck registriert, der unter ständigem Abpumpen der Gase beim Aufheizen des Adsorptionssystems über dem Adsorbens herrscht. Je nach der Bindungsfestigkeit im Adsorbat tritt bei niedrigerer oder höherer Temperatur eine Desorption des Adsorpts ein, die sich in einem kurzweligen Druckmaximum zu erkennen gibt. Um das desorbierte Gas auch qualitativ zu analysieren, verwendet man für die Druckmessung keine Ionisationsmanometer, sondern ein Quadrupolmassenspektrometer<sup>[7]</sup>.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Desorption von Stickstoff, der bei 77 K an einem etwa 90 Å dicken, bei 77 K unter  $2 \cdot 10^{-10}$  Torr aufgedampften und bei 400 K getemperten Eisenfilm adsorbiert worden war. Der Stickstoff war in der Apparatur durch thermische Zersetzung vorher ausgeheizten Natriumazids hergestellt worden. Eine massenspektrometrische Analyse hatte keine nachweisbaren Verunreinigungen ergeben. Als Parameter dient in Abb. 1 die Belegung  $\Theta$ . Sie wird bezogen auf die monomolekulare Belegung ( $\Theta = 1$ ), die bei 77 K im Adsorptionssystem Eisen/Stickstoff nur unter einem Gleichgewichtsdruck  $P > 10^{-4}$  Torr erreicht werden kann und  $7.5 \cdot 10^{14}$  Molekülen N<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> geometrischer Oberfläche entspricht.

Wird der Eisenfilm nur bis  $\Theta = 0.013$  mit Stickstoff belegt (Kurve 1), so setzt die Desorption oberhalb 170 K ein,

[\*] Prof. Dr. G. Wedler und Dipl.-Chem. D. Borgmann  
Institut für Physikalische Chemie II der Universität  
852 Erlangen, Fahrstraße 17