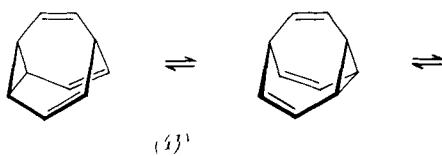


Eine Nomenklatur für intramolekulare Austauschprozesse

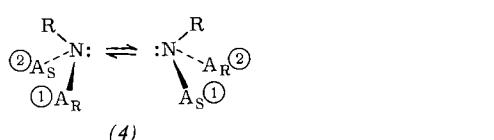
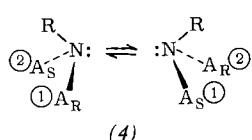
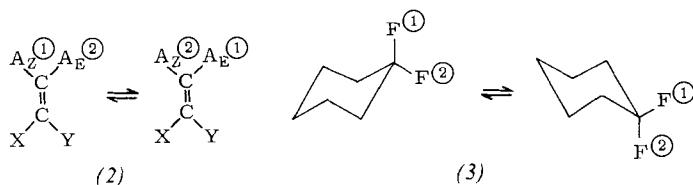
Von Gerhard Binsch, Ernest L. Eliel und Horst Kessler^[*]

Wir möchten ein Nomenklatursystem vorschlagen, das den gegenseitigen Austausch von identischen Liganden in unterscheidbaren chemischen und/oder magnetischen Umgebungen beschreibt. Bei derartigen Vorgängen handelt es sich um „Null-Reaktionen“, die keine Änderung der chemischen Struktur zur Folge haben, die jedoch häufig durch dynamische NMR-Spektroskopie quantitativ studiert werden können. Für solche Austauschprozesse wurden Namen wie „degenerierte Isomerisierung“, „isodynamischer Austausch“^[1] und „Automerisierung“^[2] vorgeschlagen. Wir möchten zeigen, daß eine nützliche Klassifizierung auf der kürzlich entwickelten Nomenklatur^[3–5] aufgebaut werden kann, die identische Liganden in stereochemisch verschiedener Umgebung als „enantiotop“ oder „diastereotop“ bezeichnet^[3] – der übergeordnete Begriff für die zwei Fälle ist „heterotop“^[4] oder „stereoheterotop“^[5]; Liganden in identischer chemischer Umgebung werden dagegen „homotop“ genannt^[4–6]. Wir schlagen daher vor, daß der Prozeß, der zum Austausch der Positionen identischer Liganden führt, „Topomerisierung“ genannt wird. In diesem Zusammenhang ist es manchmal nützlich, Namen für die ununterscheidbaren Spezies zu haben, zwischen denen der Austausch erfolgt. Wir schlagen für diese die Bezeichnung „Topomere“ vor.

Es ist manchmal wünschenswert (wenngleich nicht immer möglich), die Begriffe weiter zu unterteilen – in ähnlicher Weise, wie es bei Isomerisierungen üblich ist. So stellt

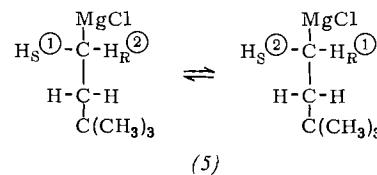


Bullvalen (1) einen Fall einer multiplen Valenz- oder Konstitutionstopomerisierung dar, in der derselbe Ligand (Kohlenstoff, Wasserstoff) vier chemisch verschiedene Positionen (eine allylische, zwei vinyliche und eine cyclopropanoide) besetzt. Beispiele für *cis-trans*-Topomerisierungen oder Diastereotopomerisierungen des Typs (2), z. B.: $X = CN$, $Y = C_6H_5$, $A = N(CH_3)_2$, wurden kürzlich durch dynamische NMR-Spektroskopie untersucht^[10]. Ein anderer gut untersuchter Fall einer Diastereotopo-

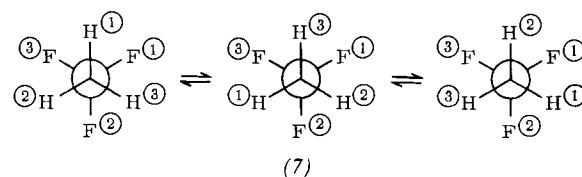
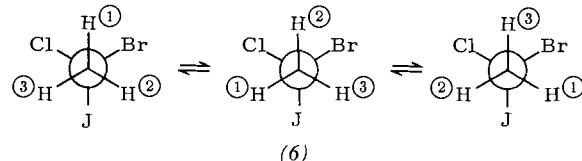


[*] Prof. Dr. G. Binsch und Prof. Dr. E. L. Eliel
Department of Chemistry, University of Notre Dame
Notre Dame, Indiana 46556 (USA)
Prof. Dr. H. Kessler
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7/9

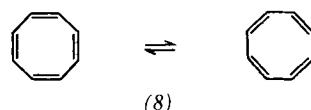
merisierung ist die Ringinversion des Cyclohexans, z. B. (3)^[11]. Fall (4) stellt eine Enantiotopomerisierung dar; die enantiotopen Gruppen A_R und A_S sollten in chiralen Lösungsmitteln bei langsamer Inversion prinzipiell unterscheidbar sein. Die Enantiotopomerisierung (5) ist experimentell^[12] in achiralen Lösungsmitteln untersucht worden. Dies wurde möglich, weil die enantiotopen Kerne anisogam^[13] sind; das NMR-Spektrum der Methylenprotonen in (5) ändert sich von einem AA'BB'-Typ (oder $[AB]_2$ -Typ in der Bezeichnung von Haigh^[15]) zu einem A_2B_2 -Typ, wenn die Austauschgeschwindigkeit zunimmt. Der Fall (6) kann ebenso wie (3) als Konformationstopomerie beschrieben werden^[16, 17].



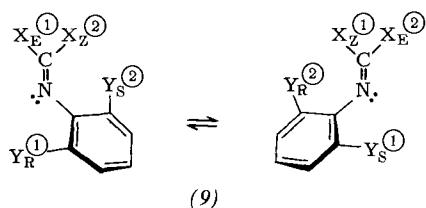
In den Beispielen (1) bis (6) unterscheiden sich die austauschenden Liganden in ihrer „Topizität“; wir haben es also mit „Heterotopomerisierungen“ zu tun, oder noch spezifischer in den Fällen (2) bis (6) mit „Stereoheterotopomerisierungen“. Aber selbst wenn die austauschenden Liganden homotop sind, kann der Austauschprozeß durch dynamische NMR-Spektroskopie noch erkannt werden. Die innere Rotation in 1,1,1-Trifluoräthan (7) ist ein Beispiel einer solchen „Homotopomerisierung“. In diesem Molekül sind die drei Wasserstoffatome (wie auch die drei



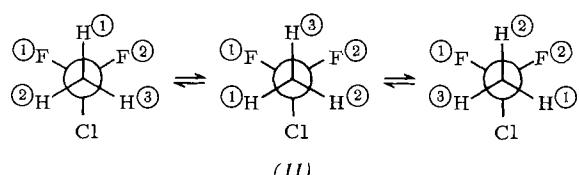
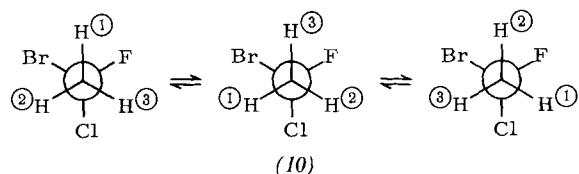
Fluoratome) in den drei Konformeren strukturell äquivalent, der erwartete Unterschied in der Größe der *gauche*- und *anti*-Wasserstoff-Fluor-Kopplungskonstanten sollte jedoch zu einem $[AX]_3$ -Spektraltyp^[15] führen, wenn die Rotation langsam im Sinne der NMR-Zeitskala ist, während bei schneller Rotation ein A_3X_3 -Typ resultiert. Die Bindungsverschiebung im Cyclooctatetraen (8) stellt einen anderen interessanten Fall von (konstitutioneller) Homotopomerisierung dar, der prinzipiell im $[\text{per-}^{13}\text{C}]\text{-Cyclooctatetraen}$ erkennbar sein sollte, indem das Spektrum der gemittelten planaren Form vom $[[AX]_2]_4$ - oder vom $[AX]_8$ -Typ ist, je nachdem ob die Geschwindigkeit der Bindungsverschiebung langsam oder schnell ist^[18].



Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß eine detaillierte Klassifizierung von Topomerisierungsprozessen und/oder Topomeren in der oben aufgezeigten Weise nicht immer möglich ist. Die planare Stickstoffinversion (9)^[20], die gleichzeitig die diastereotopen Liganden X und



die enantiotopen Liganden Y austauscht, kann sowohl als Enantiotopomerisierung als auch als Diastereotopomerisierung in bezug auf bestimmte Liganden charakterisiert werden, die Klassifizierung der entsprechenden Topomeren ist aber notwendigerweise doppeldeutig. Ähnlich entspricht die innere Rotation (10) einer Homotopomerisierung in bezug auf den Fluor-Ligand, aber einer Diastereotopomerisierung in bezug auf die drei Wasserstoffatome.



Der letzte Fall (11) ist eine Homotopomerisierung in bezug auf jedes Fluoratom, jedoch eine „gemischte“ Topomerisierung in bezug auf die drei Wasserstoffatome („gemischt“, weil die beiden Positionen 2 und 3 des ersten Konformeren von links enantiotop, 2 und 1 oder 3 und 1 jedoch diastereotop sind). Beide Fälle (10) und (11) stellen Heterotopomerisierungen in bezug auf die Wasserstoffatome dar. Die noch kompliziertere Situation im stereochemisch flexiblen sechsfach koordinierten Molekül $\text{FeH}_2[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ wurde kürzlich quantitativ analysiert^[21].

Wir glauben, daß eine strenge Nomenklatur, die auf jedes Beispiel anwendbar ist, so unhandlich wird, daß sie für die Mehrzahl der in der Praxis üblichen Fälle ihre Attraktivität verliert. Es ist klar, daß man für eine allgemeine Be trachtung der sehr komplexen Topomerisierungen zu einer formalen Permutationsbeschreibung übergehen muß.

Eingegangen am 24. Mai 1971 [Z 445]

[1] J. F. M. Oth, Vortrag auf dem Internationalen Symposium über Konformationsanalyse, Brüssel, Belgien, 9. Sept. 1969.

[2] A. T. Balaban u. D. Färcaşiu, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1958 (1967).

[3] K. Mislow u. M. Raban, Top. Stereochem. 1, 1 (1967).

[4] D. Arigoni u. E. L. Eliel, Top. Stereochem. 4, 127 (1969).

[5] K. R. Hanson u. H. Hirschmann, persönliche Mitteilung; siehe auch E. L. Eliel, J. Chem. Educ. 48, 163 (1971).

[6] Für prochirale enantiotope und diastereotope Liganden [3] benutzen wir die Bezeichnung L_R und L_S , die an anderer Stelle definiert ist [4, 7]; heterotope Liganden in Olefinen werden als L_Z und L_E bezeichnet [8].

[7] K. R. Hanson, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2731 (1966).

[8] J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petraca u. J. E. Rush, J. Amer. Chem. Soc. 90, 509 (1968).

[9] M. Saunders, Tetrahedron Lett. 1963, 1699.

[10] a) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970); b) Chem. Ber. 103, 973 (1970).

[11] S. L. Spassov, D. L. Griffith, E. S. Glazer, K. Nagarajan u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 88 (1967).

[12] G. M. Whitesides, M. Witanowski u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2854 (1965).

[13] Diese Bezeichnung, die von Laszlo [14] vorgeschlagen wurde, ist einleuchtend und beschreibend, während das doppelsinnige „magnetisch nichtäquivalent“ und sogar das spezifischere „spin-kopplungs-nichtäquivalent“ [3] irrelebend sind, wenn man sich nicht auf bestimmte Definitionen beschränkt [3].

[14] P. Laszlo, persönliche Mitteilung.

[15] C. W. Haigh, J. Chem. Soc. A 1970, 1682.

[16] Bezuglich solcher Fälle siehe W. E. Heyd u. C. A. Cupas, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1559 (1969) und [10a].

[17] Die Topomerisierung durch Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung von (6) beschränkt sich auf die cyclischen Permutationen (123 \rightleftharpoons 231 \rightleftharpoons 312); die verbleibenden Permutationsmöglichkeiten (213, 132, 321) können durch Rotation nicht erreicht werden. Die Situation könnte durch eine Ausdehnung der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln charakterisiert werden, wobei die Bezifferung die Prioritätssequenz darstellt und das „Konfigurations“-Symbol in eckige Klammern geschrieben wird. In den Topomeren von (6) gehört die Methylgruppe dann zur [R]-Familie.

[18] Dieses Experiment ist nicht ausgeführt worden. Wir kennen jedoch die NMR-Arbeit über die Bindungsverschiebung der sehr eng verwandten Heterotopomerisierung in [mono- ^{13}C]-Cyclooctatetraen [19].

[19] F. A. L. Anet, J. Amer. Chem. Soc. 84, 671 (1962).

[20] H. Kessler u. D. Leibfritz, Chem. Ber. 104, 2143 (1971).

[21] P. Meakin, L. J. Guggenberger, J. P. Jesson, D. H. Gerlach, F. N. Tebbe, W. G. Peet u. E. L. Muetterties, Vortrag auf dem Symposium über dynamische NMR-Spektroskopie, Los Angeles, California ^{13}C 30. März 1971.

Nucleophile aromatische Substitution – ein neuer Weg zur Synthese von Biphenylen^[1]

Von Franz Effenberger, Klaus Nagel und Wolfgang Agster^[*]

Die wichtigsten Methoden zur Darstellung von Biphenylen sind die über radikalische oder metallorganische Zwischenstufen verlaufenden Ullmann^[2] und Gomberg-Reaktionen^[3]; daneben werden Biaryle bei der Benzidinium-lagerung^[4] und der oxidativen Dimerisierung^[5] sowie bei Reaktionen über Arin-Zwischenstufen^[6] gebildet.

Bei der Umsetzung von Aminobenzolen (1) mit reaktiven Halogenaromataten (2) ist uns jetzt eine polare Aryl-Aryl-Verknüpfung durch nucleophile aromatische Substitution zu den Biphenylen (4) bis (6) gelungen.

Der C—C-Bindungsknüpfung vorgelagert ist in allen Fällen die Bildung von charge-transfer-(CT)-Komplexen (3), die sich bei milden Reaktionsbedingungen zum Teil in kristalliner Form isolieren lassen. Erst beim Erhitzen rea-

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. K. Nagel und cand. chem. W. Agster
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14–18