

Kürzlich wurden auch Austauschfrequenzen für festes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bis herunter zu „Heliumtemperaturen“ ermittelt^[25]. Die Austauschfrequenzen im festen Zustand sind ebenfalls überraschend hoch (ca. 10^4 Hz) und zeigen eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit. Die Auftragung $\ln \nu_e$ gegen $1/T$ ergibt eine Aktivierungsenergie $\Delta E_2 \approx 0.9$ kcal/mol, welche sehr ähnlich dem in den hier beschriebenen Untersuchungen bestimmten Wert $0 \leq \Delta E_2 \leq 1.13$ kcal/mol ist. Dieser Vergleich erhärtet beide Befunde und legt die Existenz einer ähnlich niedrigen Energieschwelle für den intramolekularen Ligandenaustausch in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im flüssigen und festen Zustand nahe.

Wir danken Dr. R. J. Clark und Dr. H. W. Spiess für viele Diskussionen des hier aufgeworfenen Problems und für die sorgfältige Prüfung eines Teils der im Manuskript verwendeten Argumente.

Eingegangen am 15. Mai 1974 [A 55]

- [1] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1. Pergamon Press, London 1967.
- [2] H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 60, 2997 (1974).
- [3] F. A. Cotton, L. Kunczynski, B. L. Shapiro u. L. F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6191 (1972).
- [4] K. Noack, Spectrochim. Acta 19, 1925 (1963).
- [5] G. Bor, Spectrochim. Acta 19, 2065 (1963).

- [6] F. A. Cotton, A. Danti, J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. 29, 1427 (1958).
- [7] R. Bramley, B. N. Figgis u. R. S. Nyholm, Trans. Faraday Soc. 58, 1893 (1962).
- [8] T. C. Farrar u. E. D. Becker: Pulse and Fourier Transform NMR: Introduction to Theory and Methods. Academic Press, New York 1971.
- [9] M. I. Davis u. H. P. Hanson, J. Phys. Chem. 69, 3405 (1965).
- [10] H. W. Spiess u. H. Mahnke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 990 (1972).
- [11] H. Haas u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 47, 2996 (1967).
- [12] H. Mahnke, R. J. Clark u. R. K. Sheline, unveröffentlicht.
- [13] H. Mahnke, Dissertation, Florida State University 1974.
- [14] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
- [15] H. Mahnke, R. K. Sheline u. H. W. Spiess, J. Chem. Phys. 61, 55 (1974).
- [16] R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957).
- [17] L. C. Hoskins u. R. C. Lord, J. Chem. Phys. 46, 2402 (1967).
- [18] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt u. B. I. Swanson, J. Chem. Phys. 57, 2050 (1972).
- [19] W. J. Jones in: Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, Amsterdam 1963.
- [20] R. K. Sheline u. J. L. Slater, Angew. Chem. 87, 332 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975).
- [21] D. A. Ramsey, Ann. N. Y. Acad. Sci. 67, 485 (1957).
- [22] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 29, 1422 (1958).
- [23] I. W. Stoltz, G. R. Dobson u. R. K. Sheline, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3589 (1962); 85, 1013 (1963).
- [24] H. Haas, Dissertation, Florida State University 1965.
- [25] H. W. Spiess et al., unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Ermittlung der Konformation konjugierter Diene mit Hilfe der Schwingungsfrequenzen

Von Bernhard Schrader und Achim Ansmann^[*]

In den Frequenzen der Valenzschwingungen der Doppelbindungen von konjugierten Dienen spiegelt sich wegen der

[*] Prof. Dr. B. Schrader und Dr. A. Ansmann [**]

Abteilung für Theoretische Organische Chemie der Universität Dortmund
46 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

[**] Neue Adresse: Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf

mechanischen Kopplung dieser Oszillatoren die räumliche Anordnung der Doppelbindungen wider. Die Gleichtakt-Valenzschwingung ν_s hat in konjugierten Dienen mit *s-trans*-Geometrie eine höhere Frequenz als die Gegentakt-Schwingung ν_a (vgl. Tabelle 1, 1,3-Butadien). Bei *s-cis*-Anordnung ist es umgekehrt (vgl. Tabelle 1, Cyclopentadien^[1]).

Tabelle 1. Beobachtete Frequenzen [cm^{-1}] von ν_s und ν_a für einige konjugierte Diene. β = Torsionswinkel.

Dien	ν_s	ν_a	$\Delta \nu$	β
1,3-Butadien	1630	1596	+ 34	180°
Cyclopentadien	1500	1588	- 88	0°
1,3-Cyclohexadien	1578	1604	- 26	18°
1,3-Cycloheptadien	1613	1645	- 32	0°
1,3-Cyclooctadien	1629	1640	- 11	$\approx 60^\circ$

Mit Hilfe von Berechnungen für ein verallgemeinertes Modell eines konjugierten Diens, die auf den Normalkoordinaten-Analysen von 1,3-Butadien^[2], Cyclopentadien^[3], 1,3-Cyclohexadien^[3] und 1,3-Cycloheptadien^[3] basieren (Ergebnisse siehe Abb. 1), lassen sich aus den Werten von ν_s und ν_a allgemeingültige Schlußfolgerungen über die Größe des Torsionswinkels β und der Bindungswinkel ϵ ableiten:

1. Beim Übergang von der *s-cis*- zur *s-trans*-Konformation im Dien überkreuzen sich die Frequenzen von ν_s und ν_a , so daß bei starker Verdrillung des π -Systems der Betrag der Differenz $\Delta \nu = \nu_s - \nu_a$ klein ist.
2. Der Mittelwert der beiden Frequenzen für die Valenzschwingungen der Doppelbindungen steigt mit größer werden-

den Bindungswinkeln ϵ an. Das gilt jeweils für am π -System gleich substituierte konjugierte Diene.

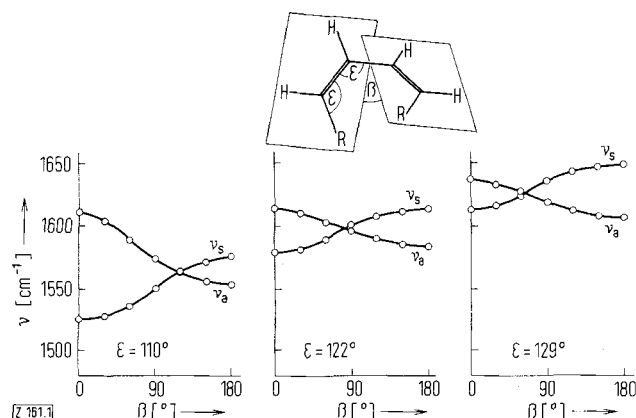


Abb. 1. Abhängigkeit der Frequenzwerte (v_s und v_a) der C=C-Valenzschwingungen vom Torsionswinkel β und den Bindungswinkeln ϵ (Modell-Rechnung): für R wurde eine Punktmasse von 14 Atomgewichtseinheiten (CH_2) gewählt.

Ein Vergleich der beobachteten Frequenzen des 1,3-Cycloheptadiens (siehe Tabelle 1) mit diesen Ergebnissen zeigt, daß eine planare *s-cis*-Konformation ($\beta=0^\circ$) wie in Abb. 2a vorliegt, wobei der Bindungswinkel ϵ größer als 120° ist. Dieses Resultat widerspricht der ^1H -NMR-Untersuchung von Crews^[4], die eine verdrehte Anordnung (vgl. Abb. 2b) nahelegt. Es wird aber durch die vollständige Analyse der Schwingungsspektren^[3], die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen^[5] und die UV-Spektren^[6, 7] bestätigt.

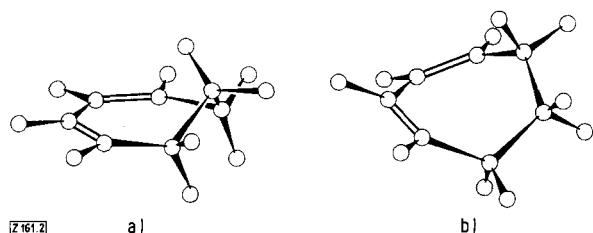


Abb. 2. a) Planare *s-cis*- ($\beta=0^\circ$) und b) verdrehte Anordnung ($\beta \approx 48^\circ$) der Doppelbindungen im 1,3-Cycloheptadien.

Für 1,3-Cyclooctadien ergibt sich aus den Frequenzen von v_s und v_a und ihrer geringen Differenz (vgl. Tabelle 1), daß das π -System stark verdreht sein muß. Diese Aussage wird durch andere Strukturuntersuchungen^[2, 7, 8] gestützt. Darüber hinaus ergibt eine genauere Untersuchung der Schwingungsspektren und ihrer Temperaturabhängigkeit, daß 1,3-Cyclooctadien bei Raumtemperatur als Gleichgewicht zweier verschieden stark verdrehter Konformerer vorliegt^[3].

Wie diese Beispiele zeigen, ist die Ermittlung der Konformation konjugierter Diene mit Hilfe der Schwingungsfrequenzen möglich. Voraussetzung ist allerdings eine sichere Zuordnung für v_s und v_a : Die Gleichtakt-Schwingung v_s zeigt meist eine sehr starke Raman-Bande und eine IR-Bande mittlerer bis sehr geringer Intensität. Die Gegentakt-Schwingung v_a ist dagegen im Raman-Spektrum meist sehr schwach, während sie im IR-Spektrum eine Bande mittlerer bis geringer Intensität aufweist, die stärker als die Bande von v_s sein kann. Die genaue Zuordnung von v_a kann gelegentlich durch das Auftre-

ten von Ober- und Kombinationstönen im Bereich 1500 bis 1700 cm^{-1} erschwert sein.

Eingegangen am 13. November 1974,
ergänzt am 3. Februar 1975 [Z 161]

CAS-Registry-Nummern:

1,3-Butadien: 106-99-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4 / 1,3-Cycloheptadien: 4054-38-0 / 1,3-Cyclooctadien: 1700-10-3.

- [1] V. T. Aleksanyan u. E. V. Sobolev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 150, 1062 (1963).
- [2] A. Ansmann, Dissertation, Universität Dortmund 1974.
- [3] A. Ansmann u. B. Schrader, noch unveröffentlicht.
- [4] P. Crews, Chem. Commun. 1971, 583.
- [5] J. F. Chiang u. S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 88, 420 (1966); K. Hagen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 26, 3643 (1972).
- [6] E. Pesch u. S. L. Friess, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5756 (1950); K. Hafner u. W. Rellensmann, Chem. Ber. 95, 2567 (1962).
- [7] E. A. Braude, Chem. Ind. (London) 1954, 1557.
- [8] E. Merkel, Z. Elektrochem. 63, 373 (1959); C. Y. Chen, R. J. W. Le Fevre u. K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc. 1965, 553; M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 24, 2285 (1970).

Das Einschleiben eines Kohlenstoffatoms in olefinische Doppelbindungen: Aufbau von Fluor-dienen und Fluoralkenen^[**]

Von Manfred Schlosser, Bojana Spahić, Claudio Tarchini und Le Van Chau^[*]

Der kettenverlängernde Einbau von carbenoidem Kohlenstoff in CH-, CCl- oder SiH-Bindungen ist seit langem bekannt^[1]. Gleichartige Einschubreaktionen in CC-Einfachbindungen gelingen höchstens in Ausnahmefällen^[2]. CC-Doppelbindungen bieten wieder bessere Möglichkeiten, sofern man den Umweg einer Cycloaddition/Eliminierung-Folge einschlägt. So etwa lassen sich Olefine über *gem*-Dihalogenocyclopropane und deren reduzierende Öffnung zu Allenen aufstocken^[1, 3]. Die Cyclopropan-Zwischenstufen können ferner zu Allylalkohol-Derivaten solvolysiert werden^[4, 5], oder sie vermögen – vorausgesetzt, es sind Alkylsubstituenten vorhanden – durch baseinduzierte, ringsprengende 1,4-Dehydrohalogenierung in Halogendiene überzugehen^[6]. Die letzte Umwandlungsart erfordert jedoch drastische Reaktionsbedingungen und verläuft uneinheitlich, sofern – wie üblich – verschiedenartige Wasserstoffatome zur Abspaltung verfügbar sind. Diese Nachteile entfallen, wenn man im 1,4-Eliminierungsschritt Halogen statt Halogenwasserstoff ablöst. Wir erläutern dies am Beispiel einer neuen Darstellungsmethode von Fluordienen und Fluoralkenen.

2-Methyl-allylchlorid (1) kann mit Dichlorfluormethan und 80proz. Kalilauge im Zweiphasensystem ohne nennenswerte Hydrolyse in 1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2-methylcyclopropan (2) übergeführt werden. Der makrocyclische Polyäther „Dicyclohex-18-crown-6“ (2,5,8,15,18,21-Hexaoxa-tricyclo[20.4.0.0^{9,14}]hexacosan) ist als Phasenvermittler den üblicherweise verwendeten Ammoniumsalzen^[7, 8] deutlich überlegen^[9]. Nach Finkelstein-Austausch des Chlors in der Seitenkette gegen Jod [(2) → (3)]^[10] bewirkt die Behandlung mit Zink 1,4-Eliminierung und Ringöffnung. Die Ringöffnung folgt Grobs Fragmentierungsschema. Es entsteht praktisch quantitativ das – bislang unzulänglich bekannte^[11] – 3-Fluorisopren

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dipl.-Chem. B. Spahić, Dipl.-Chem. C. Tarchini und Dr. Le Van Chau
Institut de Chimie Organique de l'Université
CH-1005 Lausanne, Rue de la Barre 2 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.593.71 und 2.0530.73) und von der Hoechst AG unterstützt.