

methylenprotonen-Signale in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt (in CD_3SOCD_3 bei 63°C). Für die Umwandlung $\text{P} \rightleftharpoons \text{H}$ bei 63°C ergab sich die Gleichgewichtskonstante zu 0.59; $\Delta G_{\text{H} \rightarrow \text{P}}^\ddagger$ und $\Delta G_{\text{P} \rightarrow \text{H}}^\ddagger$ betrugen 24.3 bzw. 24.8 kcal mol $^{-1}$. Das ^1H -NMR-Spektrum der äquilibrierten Probe war temperaturabhängig. Mit zunehmender Temperatur werden die Signale der Helix (8) schnell schwächer und sind bei $+163^\circ\text{C}$ nicht mehr zu sehen. Zwischen 163 und 183°C wird das AB-System des Propellers (9) so breit, daß eine Linienformanalyse möglich ist; $\Delta G_{\text{P} \rightarrow \text{P}^*}^\ddagger$ ergibt sich zu 26.2 kcal mol $^{-1}$.

Die Charakterisierung der Helix (8) und des Propellers (9) als kristalline Isomere mit diastereomeren Konformationen ist neuartig und zugleich das erste Beispiel innerhalb dieser Stoffklasse. Außerdem ist bemerkenswert, daß die Helix (8) mit Ethanol ein 1:1-Clathrat bildet^[8].

Eingegangen am 24. Oktober 1975 [Z. 341a]

CAS-Registry-Nummern:

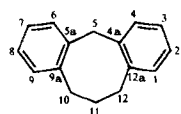
(2a): 57674-83-6 / (2b): 57759-54-3 / (3): 57674-84-7 /
(4): 57674-85-8 / (5): 57674-86-9 / (6): 57674-87-0 /
(7): 57674-88-1.

- [1] W. D. Ollis, J. A. Price, J. S. Stephanatos u. J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 87, 169 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 169 (1975).
- [2] H. Meyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 351, 267 (1907).
- [3] S. A. Newtor, F. J. Stubbs u. C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* 1954, 2471.
- [4] Die AB-Systeme wurden durch Fourier-Transform-Spin-Tickling-Experimente zugeordnet.
- [5] Das ^1H -NMR-Spektrum von (3) war von Raumtemperatur bis -100°C nicht temperaturabhängig; oberhalb Raumtemperatur koaleszierten die beiden AB-Systeme zu zwei Singulett ($\Delta G^\ddagger = 22.6$ kcal mol $^{-1}$ für die Ringinversion).
- [6] Die isolierten Kristalle bestanden aus (2a)· $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- [7] H. S. Gutowsky, J. Jonas u. T. H. Siddall III, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4300 (1967); P. Finocchiaro, D. Gust u. K. Mislow, *ibid.* 96, 3198 (1974).
- [8] Diese Beobachtung erinnert daran, daß Tri-*o*-thymotid mit vielen Lösungsmitteln Clathrate bildet: W. Baker, B. Gilbert u. W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.* 1952, 1443; A. C. D. Newman u. H. M. Powell, *ibid.* 1952, 3747; D. Lawton u. H. M. Powell, *ibid.* 1958, 2339; D. J. Williams u. D. Lawton, *Tetrahedron Lett.* 1975, 11.

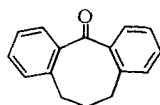
Das Konformationsverhalten von 5,10,11,12-Tetrahydrodibenzo[*a,d*]cycloocten

Von Farouk Eltayeb Elhadi, W. David Ollis und J. Fraser Stoddart^[*]

Die Konformationseigenschaften von 1,5-Cyclooctadien^[1–4] und seinem Derivat 5,6,11,12-Tetrahydrodibenzo[*a,e*]cycloocten^[4–7] sind kürzlich untersucht worden. Bei 1,4-Cyclooctadien hat man zwar die Möglichkeit der Existenz von mehr als einer Konformation vom theoretischen Standpunkt aus diskutiert^[11], und bei einigen Hetero-Analogen von 5,10,11,12-Tetrahydrodibenzo[*a,d*]cycloocten (1) wurde das Konformationsverhalten untersucht^[8], doch sind für keinen dieser Kohlenwasserstoffe experimentelle Daten verfügbar. Wir berichten hier über das Konformationsverhalten des Kohlenwasserstoffs (1).



(1)



(2)

(1), $\text{Fp} = 79\text{--}80^\circ\text{C}$, wurde durch Reduktion ($\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$) des Ketons (2)^[9], $\text{Fp} = 145\text{--}148^\circ\text{C}$ ($148\text{--}149^\circ\text{C}$ ^[9]), erhalten.

[*] Prof. Dr. W. D. Ollis, Dr. J. F. Stoddart und F. E. Elhadi
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)

Bei -5°C zeigte das ^1H -NMR-Spektrum von (1) in CDCl_3 ein AB-System ($\tau_{\text{A}1} = 5.72$, $\tau_{\text{B}1} = 6.32$, $J_{\text{A}1\text{B}1} = 12.5$ Hz) für die 5- CH_2 -Protonen, bei dem der B-Teil selektiv verbreitert war. Bei Temperaturerhöhung koaleszierte das unsymmetrische AB-System oberhalb Raumtemperatur zu einem breiten Singulett. Beim Abkühlen trat wieder das AB-System auf, war aber jetzt gut getrennt und symmetrisch. Obwohl bei -30°C keine Signale einer rasch invertierenden Nebenkongformation beobachtet werden konnten, führten wir eine erfolgreiche Linienformanalyse durch. Mit dem verwendeten Programm^[8] kann man die Linienformen von zwei AB-Systemen (A1B1 und A2B2) simulieren, bei denen ein Austausch zwischen den Seitenpaaren A1 und B1, A2 und B2, A1 und A2 sowie B1 und B2 stattfindet. Wir legten der Linienformanalyse zwischen -5 und $+42^\circ\text{C}$ aufgenommene Spektren zugrunde und nahmen an, daß 2% einer rasch invertierenden Kongformation vorhanden sind, die ein Singulett bei $\tau_{\text{A}2\text{B}2} = 5.65$ ergibt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zur Konformationsänderung des Kohlenwasserstoffs (1) in CDCl_3 : Am Austausch beteiligte Seiten sowie Geschwindigkeitskonstanten und Freie Aktivierungsenergien.

Am Austausch beteiligte Seiten [a]	A1→A2 B1→B2	A1⇌B1
Rel. Population $p_1:p_2$	0.98:0.02	
k [s $^{-1}$]		
-5°C	4.0	2.0
$+7^\circ\text{C}$	14.0	7.0
$+19^\circ\text{C}$	46.0	23.0
$+29^\circ\text{C}$	102	51
$+42^\circ\text{C}$	326	163
ΔG^\ddagger kcal/mol [b]	14.9±0.2	15.3±0.2
Prozeß	C→TB	C⇌C*

[a] Das AB-System A1B1 betrifft die 5- CH_2 -Protonen der Hauptkongformation [Sessel, (3)], das AB-System A2B2 diejenigen der Nebenkongformation [Twist-Boot, (5)]. k [A2⇌B2] wird bei allen Temperaturen als unendlich angenommen.

[b] Mittelwerte im Temperaturbereich von -5 bis $+42^\circ\text{C}$.

Einen eindeutigen Beweis für die Anwesenheit rasch ineinander übergehender diastereomerer Konformationen von (1) in CDCl_3 erbrachten die temperaturabhängigen, rauschentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren. Das breite Signal ($\delta_{\text{TMS}} = 37.6$ ppm), das bei $+27^\circ\text{C}$ für C-10 und C-12 beobachtet wurde, ging bei 40°C und ebenso bei -20°C in ein scharfes Singulett über. Bei tiefen Temperaturen wurde kein Signal beobachtet, das der Nebenkongformation zugeschrieben werden konnte; dies bestätigte die geringe Population dieser Kongformation im Vergleich zur Population der Hauptkongformation.

Die Konformationsanalyse (Abb. 1) sowie Berechnungen der Spannungsenergie (Tabelle 2) deuten auf folgende Konformationen: 1. Eine starre Sesselform [C, (3), C_s -Symmetrie], 2. eine Bootform [B, (4), C_s -Symmetrie], 3. eine Twist-Bootform [TB, (5), C_2 -Symmetrie] und 4. Übergangsformen [TS1, (6), C_1 -Symmetrie, TS2, (7), C_s -Symmetrie, und TS3, (8), C_s -Symmetrie]. Nach den Rechnungen entsprechen die Konformationen C (3) und TB (5) dem Grundzustand des Moleküls; bei der Inversion $\text{TB} \rightleftharpoons \text{TB}^*$ werden relativ energiearme Übergangszustände (B und B*) durchlaufen, während die gegenseitigen Umwandlungen $\text{C} \rightleftharpoons \text{TB}$ und $\text{C}^* \rightleftharpoons \text{TB}^*$, die bei der $\text{C} \rightleftharpoons \text{C}^*$ -Inversion auftreten, relativ energiereiche Übergangszustände erfordern (TS1 und TS1*). Davon ausgehend wurde der NMR-spektroskopisch identifizierten Hauptkongformation die starre Sesselform (3) und der Nebenkongformation die Twist-Bootform (5) zugeordnet.

Geschwindigkeitskonstanten und Freie Aktivierungsenergien für die Inversion $\text{C} \rightleftharpoons \text{C}^*$ und die gegenseitige Umwandlung $\text{C} \rightarrow \text{TB}$ bei mehreren Temperaturen sind in Tabelle 1 angege-

Tabelle 2. Berechnete Spannungsenergien mehrerer Konformationen des Kohlenwasserstoffs (1). Die Energieterme beziehen sich auf: E_r = Spannung aufgrund der Bindungslänge, E_θ = Winkelspannung, E_ϕ = Torsionsspannung, E_δ = Spannung aufgrund der Nichtplanarität aromatischer Ringe, E_{nb} = Spannung aufgrund nichtbindender Wechselwirkung, E_T = Gesamtspannungsenergie = $E_r + E_\theta + E_\phi + E_\delta + E_{nb}$. (Kraftkonstanten und andere empirische Parameter siehe [7, 8].)

Konformation	$\phi_{12,11}$ [°]	$\phi_{11,10}$ [°]	E_r	E_θ	E_ϕ	E_δ [kcal/mol]	E_{nb}	E_T
C (3)	- 91.8	+ 91.9	0.04	1.11	3.34	0.08	-0.57	4.00 [d]
B (4)	+ 75.0	- 75.0	0.15	7.80	0.83	0.08	0.44	9.30
TB (5)	- 58.3	- 59.6	0.08	2.75	0.54	0.39	0.25	4.01 [e]
TS1 (6) [a]	0.0	+ 60.8	0.36	14.99	3.03	0.06	1.13	19.57 [d]
TS2 (7) [b]	+ 108.0	- 110.0	0.58	20.83	5.55	0.06	-0.08	26.94
TS3 (8) [c]	0.0	0.0	0.31	15.44	7.01	1.12	-0.29	23.59

[a] Durch Coplanarität der Atome 10, 11, 12, 12a, 4a und 5 definiert.

[b] Durch Coplanarität der Atome 12a, 4a, 5, 5a und 9a definiert.

[c] Durch Coplanarität der Atome 9a, 10, 11, 12 und 12a definiert.

[d] Wenn die Differenz der Spannungsenergien zwischen den Konformationen C (3) und TS1 (6) mit ΔH^\ddagger gleichgesetzt wird, läßt sich $\Delta G_{\text{ber}}^\ddagger$ zu etwa 15.2 kcal/mol abschätzen, wenn man berücksichtigt, daß der Übergangszustand aus Gründen der Mischung um $R \ln 2$ kcal $K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bevorzugt ist (d. h. es gibt zwei gleichwertige Wege für die gegenseitige Umwandlung C \rightarrow TB über chirale Übergangszustände).

[e] Die Berechnungen der TB-Konformation (5) ergaben, daß die C_2 -Symmetrie während der Energieminimalisierung aufgehoben werden kann. Die Werte für $\phi_{12,11}$ und $\phi_{11,10}$ zeigen, daß die energieärmste Bootform der leicht verzerrten TB-Konformation (5) entspricht.

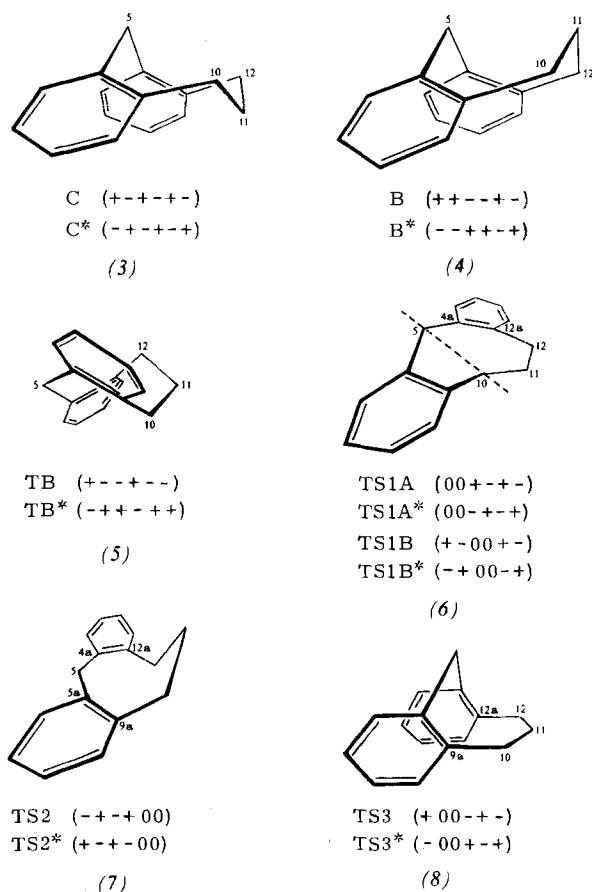


Abb. 1. Konformationsänderungen in 5,10,11,12-Tetrahydridibenzo[a,d]cycloocten (1). Die Bezeichnung [7] der Torsionswinkel bezieht sich auf die Bindungen 12a—12, 12—11, 11—10, 10—9a, 5a—5 und 5—4a.

ben. Die Tatsache, daß $k_{C \rightarrow C^*} = 0.5 k_{C \rightarrow TB}$, ist mit der Anwesenheit intermediärer TB-Formen (5) während der Inversion $C \rightleftharpoons C^*$ im Einklang. Der Mittelwert der Freien Aktivierungsenergie ($\Delta G^\ddagger = 14.9$ kcal/mol) für die gegenseitige Umwandlung C \rightarrow TB stimmt sehr gut mit dem berechneten Unterschied (15.2 kcal/mol, Tabelle 2) zwischen den Konformationen C (3) und TS1 (6) überein.

Eingegangen am 24. Oktober 1975 [Z 341 b]

CAS-Registry-Nummer:
(1): 6574-81-8.

- [1] J. D. Dunitz u. J. Waser, J. Am. Chem. Soc. 94, 5645 (1972).
- [2] N. L. Allinger u. J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 94, 5734 (1972).
- [3] F. A. L. Anet u. L. Kozerski, J. Am. Chem. Soc. 95, 3407 (1973).
- [4] N. L. Allinger u. J. T. Sprague, Tetrahedron 31, 21 (1975).
- [5] R. Crossley, A. P. Downing, M. Nógrádi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 105.
- [6] D. Montecalvo, M. St. Jacques u. R. Wasylshen, J. Am. Chem. Soc. 95, 2023 (1973).
- [7] W. D. Ollis, J. F. Stoddart u. I. O. Sutherland, Tetrahedron 30, 1903 (1974).
- [8] R. P. Gellatly, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1976, im Druck.
- [9] S. O. Winthrop, M. A. Davis, F. Herr, J. Stewart u. R. Gaudry, J. Med. Chem. 6, 130 (1963).

Kristallstruktur eines Platin-Komplexes mit NCl_2 -Liganden: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}^{**}$

Von Mathias Zipprich, Hans Pritzkow und Jochen Jander[*]

Die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_3$ mit Chlor führt nach Kukushkin^[1] zu $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (1). Diese Verbindung kann auch – in für eine röntgenographische Untersuchung besser geeigneten Kristallen – durch Chlorierung sehr verdünnter Lösungen von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ erhalten werden^[2]. Bisher war nur die Struktur eines Komplexes mit einem NCl_2 -Liganden bekannt: $\text{Cl}_3\text{VNCl}^{[3]}$ enthält eine Metall-Stickstoff-Doppelbindung; die Gruppierung V—N—Cl ist nahezu linear; der N—Cl-Abstand beträgt 15.9 pm und ist deutlich kürzer

[*] Prof. Dr. J. Jander, Dr. M. Zipprich und Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.