

Die Zuordnung der beobachteten Konformationen zu e-(1) und a-(1) beruht auf der um bis zu 6 ppm höheren Abschirmung, die C_{2,4} in a-(1), X=CH₃, und C_{6,7} in e-(1), X=CH₃, durch den *syn*- γ -Effekt der Methylgruppe^[3] erfahren sollten. Die tatsächlich gefundenen Verschiebungseffekte der γ -C-Atome in e-(1) und a-(1), X=CH₃, sind um 4 ppm größer, was auf die zusätzliche Abschirmung durch das einsame Elektronenpaar im Fall einer antiperiplanaren Anordnung der C_B-C_γ-Bindung [wie in a-(1) bezüglich C_{2,4}, nicht aber in e-(1) bezüglich C_{6,7}] zurückgeht. Diese verschiebungsmechanistisch wichtige Abschirmung^[4] wird bei Beanspruchung des freien Elektronenpaares durch eine Wasserstoffbrückenbindung (z. B. mit Methanol, Tabelle 1) herabgesetzt.

Sperrige Substituenten in der *endo*-3-Stellung von Tropinanen (1) können zur Bildung der Bootform (2) oder zur Sesselabflachung^[5] führen. Die *endo*-3-Methylverbindung (1d) läßt sich durch Umsetzung von Tropinon mit Methylolithium, Dehydrierung des gebildeten tertiären Alkohols und anschließende Hydrierung darstellen. Daß sie in der Bootform (2) vorliegt, läßt sich ebenso wie für Tropin (1b) anhand der ¹³C-Verschiebungen ausschließen, welche in (2) besonders für C₃ um -7 ppm bei höherem Feld liegen müßten. Andererseits zeigen die Signale von C₃ und von (C₃)—CH₃ oberhalb 230 K eine Verbreiterung um 1–2 Hz, die auf eine geringfügige Beteiligung der Bootform (2) zurückgeführt werden muß. Die Abflachung des Piperidinsessels verringert die Hinderung durch die axialen Wasserstoffatome an C₂ und C₄ und verschiebt damit das N-Invertomerengleichgewicht zugunsten von a-(1) (siehe Tabelle 1).

Orientierende Messungen bestätigen die für Piperidin häufig diskutierte Verschiebung des Invertomerengleichgewichts durch protonische Lösungsmittel. Offenbar profitiert in (1d) das Konformer mit axialem Elektronenpaar e-(1d) stärker von einer Wasserstoffbrückenbindung zu Methanol als a-(1d) (Tabelle 1). Beim piperidinalogen Nortropan (1e) erweist sich in Gegenwart von Methanol die Inversion als so schnell, daß bei -100°C nicht einmal eine Linienverbreiterung zu beobachten ist. Linienformmessungen mit 10, 6 und 2 Mol-% Nortropan in CFCl₃ sowie unter Dimethylformamidzusatz ergaben eine mit Abweichungen von nur ± 0.15 kcal/mol praktisch gleichbleibende Inversionsbarriere, so daß die im Vergleich zur N-Methylverbindung (1a) unerwartet kleine Aktivierungsenergie (siehe Tabelle 1) nicht durch Beteiligung eines intermolekularen Protonenaustausches, sondern mit einem Tunnel-Mechanismus^[6, 7] zu erklären ist.

Der signifikant negative ΔS^* -Wert für Nortropan (1e) kann ebenfalls als Resultat eines mit zunehmender Temperatur verschwindenden Tunnelbeitrags betrachtet werden. Die Zunahme der Aktivierungsenergie beim Übergang von CFCl₃ auf CH₃OH bei (1d) ist auf die im protonischen Solvens erforderliche Desolvatisierung im Übergangszustand der Inversion^[6] zurückzuführen.

Eingegangen am 10. Mai 1976,
in veränderter Form am 25. Mai 1976 [Z 483]

- [1] ¹³C-NMR-spektroskopische und stereochemische Untersuchungen, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: H.-J. Schneider u. F. Thomas, Tetrahedron, im Druck.
- [2] J. D. Blackburne, A. R. Katritzky u. Y. Takeuchi, Acc. Chem. Res. 8, 300 (1975); J. B. Lambert u. S. I. Featherman, Chem. Rev. 75, 611 (1975).
- [3] D. K. Dalling u. D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. 96, 1827 (1974), zit. Lit.
- [4] Vgl. E. L. Eliel u. F. W. Vierhapper, J. Am. Chem. Soc. 97, 2424 (1975); E. L. Eliel, V. S. Rao, F. W. Vierhapper u. G. Z. Juuristi, Tetrahedron Lett. 1975, 4339.
- [5] Vgl. R. J. Bishop, G. Fodor, A. R. Katritzky, F. Soti, L. E. Sutton u. F. J. Swinbourne, J. Chem. Soc. C 1966, 74; A. F. Casy u. J. E. Coates, Org. Mag. Reson. 6, 441 (1974).

- [6] J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970).
- [7] R. E. Carter, T. Drakenberg u. N.-Å. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 97, 6990 (1975).

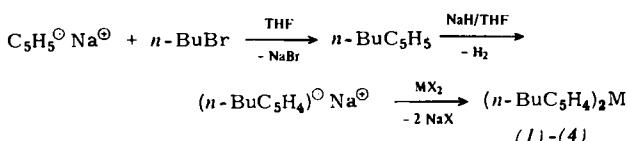
Eine neue Sonde für C—C-Hyperkonjugation: ¹³C-NMR an paramagnetischen Metallocenen^[1]

Von Karl Eberl, Frank Herwig Köhler und Lothar Mayring^[*]

Ausgehend von Mullikens Konzept der Hyperkonjugation^[2] kann die C—C-Hyperkonjugation als besonders wichtige Variante angesehen werden. Sie steht in der großen Zahl organischer und metallorganischer Verbindungen zur Diskussion, in denen C—C- σ -Bindungen mit π -Orbitalen von aromatischen Systemen oder Heteroatomen in Wechselwirkung treten können. Der Baker-Nathan-Effekt galt als besonders wichtiges Indiz für die Hyperkonjugation; dabei sollte die C—C- viel kleiner als die C—H-Hyperkonjugation sein^[3]. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Effekt eher auf Solvationsänderungen zurückzuführen ist^[4]. Jüngste ab-initio-Rechnungen wiesen die C—C-Hyperkonjugation sogar als wichtigen Beitrag zur Stabilität von Acetyl-Kationen aus^[5]. Dieser Sachverhalt bedarf seit längerem experimenteller Klärung.

Die Entwicklung einer paramagnetischen ¹³C-NMR-Spektroskopie^[6] erlaubt es jetzt, die C—C-Hyperkonjugation mit einer allgemein anwendbaren Methode zu untersuchen. Geeignete Moleküle sind paramagnetische Metallocene. In diesen Verbindungen wird ein Teil der Spindichte der ungepaarten Elektronen vom Metall in das π -System des Liganden delokalisiert. Von dort aus besteht die Möglichkeit hyperkonjugativer Übertragung auf β -C-Atome von Substituenten der Cyclopentadienyl-Ringe. Damit wird die ungepaarte Spindichte zum Indikator der C—C-Hyperkonjugation. Sie verursacht außerordentlich große ¹³C-Verschiebungen δ (¹³C), die als empfindliche Sonde dienen.

Für einen vielseitigen Test bieten sich *n*-butylsubstituierte Metallocene an. Hier liegen neben β -C- auch γ -C- und δ -C-Atome vor, auf die die C—C-Hyperkonjugation praktisch nicht wirkt. Die bisher unbekannten 1,1'-Di-*n*-butyl-metallocene von Vanadium (1), Chrom (2), Cobalt (3) und Nickel (4) lassen sich wie folgt in 50–80 % Ausbeute erhalten (Ausbeute der Zwischenstufen: 42 und 75 %)^[6].



(1)–(4) sind stark lufempfindliche, tieffarbige Flüssigkeiten. Elementaranalysen bestätigen ihre Reinheit, ¹³C-NMR-Spektren den Molekülbau (typisches Beispiel in Abb. 1). Die genauen δ (¹³C) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ihre Zuordnung folgt aus Signallage, -intensität und -multiplizität sowie früheren Befunden^[6].

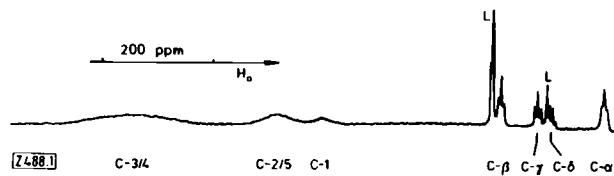


Abb. 1. ¹³C-PFT-NMR-Spektrum von (n-BuC₅H₄)₂Co (3) bei 309 K. L=[D₆]-Toluol. Zuordnung vgl. Abb. 2.

[*] Priv.-Doz. Dr. F. H. Köhler, cand. chem. K. Eberl und cand. chem. L. Mayring
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

Tabelle 1. Paramagnetische ^{13}C -Verschiebungen [a] von *n*-Butyl-metallocen.

| Verb. | M | Position [b] | | | | | | |
|-------|----|--------------|-------|-------|-------------|------------|-------------|-------------|
| | | C-1 | C-2/5 | C-3/4 | C- α | C- β | C- γ | C- δ |
| (1) | V | +475 | +725 | +538 | -745 | -405 | -25 | -20 |
| (2) | Cr | +100 | +475 | +348 | -458 | -99 | +5 | -3 |
| (3) | Co | -334 | -433 | -706 | +117 | -73 | -15 | +2 |
| (4) | Ni | [c] | [c] | [c] | +612 | -380 | -40 | +2 |

[a] In ppm gemessen relativ zum Lösungsmittel ($[\text{D}_6]$ -Toluol), umgerechnet auf Verschiebung relativ zu 1,1'-Di-*n*-butylferrocen; Verschiebung nach tieferem Feld negativ; Temperatur 309 K; Gerät: Bruker HX 90; digitale Genauigkeit 1 ppm/Adresse.

[b] Vgl. Abb. 2.

[c] Wegen zu großer Signalbreite bisher nicht beobachtet.

Zum besseren Vergleich von (1)–(4) überführen wir die $\delta(^{13}\text{C})$ auf bekanntem Wege^[7,8] in Hyperfeinwechselwirkungs- konstanten A. Für die C—C-Hyperkonjugation interessieren die Beträge von A an den *n*-Butyl-C-Atomen. In Abbildung 2 graphisch dargestellt ergeben sich Kurven, aus denen hervorgeht, daß $|A|$ an C- β ungewöhnlich groß ist. Die selektive Übertragung der ungepaarten Spindichte auf C- β beruht auf der C—C-Hyperkonjugation.

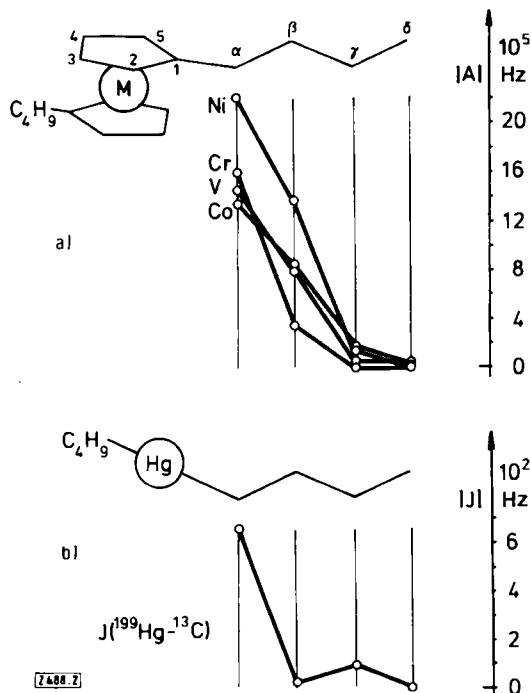


Abb. 2. a) Elektronenspinübertragung in den *n*-Butyl-Rest der paramagnetischen Metallocene (1)–(4) mit C—C-Hyperkonjugation. b) Kernspinübertragung in den *n*-Butyl-Rest von (n-Bu)₂Hg ohne C—C-Hyperkonjugation.

Zur Untermauerung ziehen wir den Vergleich mit den Kernkopplungskonstanten J(¹⁹⁹Hg-¹³C) von Di-*n*-butylquecksilber^[9] heran (vgl. Abb. 2). Sowohl die Kernspinkopplung als auch die Delokalisierung ungepaarter Elektronen wird durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung vermittelt^[10]. Im Gegensatz zu den Metallocenen (1)–(4) ist in Di-*n*-butylquecksilber jedoch keine C—C-Hyperkonjugation zum β -C-Atom zu erwarten^[11]; in Abbildung 2 ist dementsprechend ²J(¹⁹⁹Hg-¹³C) sehr klein.

¹³C-NMR an paramagnetischen Molekülen als Sonde für die C—C-Hyperkonjugation ist vielseitig und schnell anwendbar; die natürliche Häufigkeit von ¹³C reicht aus. Wir versuchen deshalb, quantitative Ergebnisse zu erarbeiten.

Eingegangen am 29. März 1976,
in veränderter Form am 28. April 1976 [Z 488]

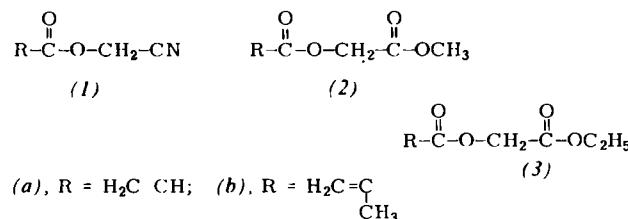
- [1] NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: [6].
- [2] R. S. Mulliken, C. A. Rieke u. W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc. 63, 41 (1941).
- [3] J. W. Baker: Hyperconjugation. Oxford University Press 1952.
- [4] J. W. Larsen, P. A. Bouis, M. W. Grant u. C. A. Lane, J. Am. Chem. Soc. 93, 2067 (1971).
- [5] L. Radom, Aust. J. Chem. 27, 231 (1974).
- [6] F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. 110, 235 (1976).
- [7] D. R. Eaton u. W. D. Phillips, Adv. Magn. Reson. 1, 103 (1965).
- [8] Der Pseudokontaktbeitrag zu $\delta(^{13}\text{C})$ ist vernachlässigbar.
- [9] F. J. Weigert u. J. D. Roberts, Inorg. Chem. 12, 313 (1973).
- [10] C. J. Jameson u. H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 51, 2790 (1969).
- [11] ³J(¹⁹⁹Hg-¹³C) zeigt geringe Hyperkonjugation zu C- γ .

Vernetzte Polymerisate mit aktivierten Estergruppen – ein vielseitig verwendbares Trägermaterial^[**]

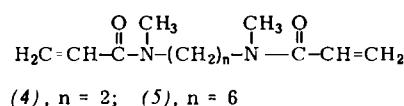
Von Hubert Köster und Walter Heidmann^[*]

Seit der Verwendung eines mit 1–2 % Divinylbenzol vernetzten Polystyrols für die Synthese von Polypeptiden an fester Phase durch Merrifield^[1] wurden verschiedene funktionalisierte Polymerisate für die Synthese oligomerer Naturstoffe, als polymere Reagentien, zur Immobilisierung von Enzymen und für die Affinitätschromatographie verwendet. Für die ersten beiden Themenkreise wurden überwiegend inerte hydrophobe Polymerisate mit einer definierten funktionellen Gruppe, für die letzten beiden hingegen hydrophile Polymerisate verwendet.

Es erschien uns interessant, ein unlösliches quellsfähiges Polymerisat zu entwickeln, aus dem sich Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugen lassen und das daher für alle vier Arbeitsrichtungen verwendet werden kann. Wir haben dazu die Acrylsäureester (1a), (2a) und (3a) sowie die Methacrylsäureester (1b), (2b) und (3b) synthetisiert^[2] und in Gegenwart von *N,N*'-Dimethyl-*N,N*'-ethylen-bis(acryl-



amid) (4) oder *N,N*'-Dimethyl-*N,N*'-hexamethylen-bis(acrylamid) (5) als Vernetzungsreagens sowie von *N,N*-Dimethylacrylamid zur Verbesserung der Löslichkeit des Vernetzers polymerisiert. Es entsteht ein nicht makroporöses Perlpolymerisat. Bei Anwesenheit von inerten Komponenten (z. B. 1-Heptanol, *n*-Butylacetat, Di-*n*-butylether) während der Polymerisation ist auch ein makroporöses Perlpolymerisat zugänglich.



Polymerer Ester (6)

Eine Mischung aus 17.8 g Ester (3a), 1.8 g (10 Gew.-%) *N,N*-Dimethylacrylamid, 0.4 g (2 Gew.-%) (4) und 100 mg

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Köster und Dr. W. Heidmann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.