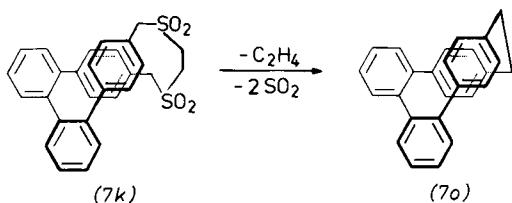


einen besonders augenfälligen Beweis für die Fixierung des vielgliedrigen Rings: Bei Raumtemperatur beobachtet man ein AA'BB'-Muster für die CH<sub>2</sub>-Gruppen sowie bei auffallend hoher Feldstärke ein AB-System für die im Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Benzolrings befindlichen p-Phenylenprotonen ( $\delta_A = 5.84$ ,  $\delta_B = 6.60$  ppm)<sup>[9]</sup>. Auch das Sulfid (7b) mit



längerer Brücke zeigt deutliche Anhaltspunkte für eine Schraubenstruktur; das AA'BB'-System der (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Protonen bleibt bis über +200°C erhalten; die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_c^\ddagger$  für die Umwandlung der P- und M-Helices ineinander ist  $\geq 104$  kJ/mol ( $\geq 24.8$  kcal/mol). Versteifung der Klammer durch meta-Phenyleneinheiten hat neben der Vergrößerung der „Ganghöhe“ gleichfalls eine konformative Fixierung der Helix zur Folge: Für (7g) und (7h) findet man  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte derselben Größenordnung<sup>[8]</sup>, die für Enantiomerentrennungen ausreichen sollten.

Umso überraschender ist der Befund, daß gerade der Vertreter mit der kürzesten Brücke, (7o), schon bei beträchtlich tieferen Temperaturen konformativ Beweglichkeit zeigt: So wohl für die CH<sub>2</sub>- als auch die p-Phenylenprotonen beobachtet man bereits um 50°C Verbreitung und bei 115°C Koaleszenz zu einem scharfen Singulett bzw. zu einem AB-System. Für  $\Delta G_c^\ddagger$  ergibt sich der auch im Vergleich mit dem stereotropisch ähnlichen [4.3]Paracyclophan ( $\Delta G = 140.2$  kJ/mol; 33.5 kcal/mol)<sup>[10]</sup> sehr niedrige Wert 79.3 kJ/mol (18.9 kcal/mol). Zur Deutung nehmen wir aufgrund von Molekülmödell-Betrachtungen und im Einklang mit neuen Ergebnissen am 1,8-Diaryl-naphthalin-System<sup>[11,10]</sup> an, daß sich die Bindungswinkel am Biphenylsystem in (7o) wegen der scherenartig verschobenen Anordnung und der gegenseitigen Abstoßung der aufeinandergepreßten p-Phenylenringe aufweiten, so daß die Rotation um die mittlere C—C-Bindung des 2,2'-substituierten Biphenylsystems erleichtert wird.

In den Cyclen mit längeren Brücken haben die p-Phenylenringe mehr Spielraum; die Bindungswinkel am Biphenylsystem sollten daher im Grundzustand nicht aufgeweitet sein; die Rotationsschwelle ist dann vergleichsweise hoch.

Erwartungsgemäß wirkt sich die Verklammerung des o-Quaterphenyl-Systems auch im UV-Spektrum deutlich aus: Beim Übergang vom offenkettigen System (4) (Schultern bei  $\lambda = 233$  und 252 nm) zur verklammerten Verbindung (7o) ( $\lambda_{\text{max}} = 255.5$  nm) verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum um 3.5 nm bathochrom.

Eingegangen am 2. Februar 1977 [Z 665]

CAS-Registry-Nummern:

- (4): 61846-70-6 / (5): 61846-71-7 / (6): 61846-72-8 / (7a): 61846-73-9 /
- (7b): 61846-74-0 / (7c): 61846-75-1 / (7d): 61846-76-2 /
- (7e): 61846-77-3 / (7f): 61846-78-4 / (7g): 61846-79-5 /
- (7h): 61846-80-8 / (7i): 61900-04-7 / (7k): 61846-81-9 /
- (7l): 61846-82-0 / (7m): 61846-83-1 / (7n): 61846-84-2 /
- (7o): 61846-85-3 / (7p): 61846-86-4 / (7q): 61846-87-5.

[1] Übersichten: R. H. Martin, Angew. Chem. 86, 727 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 649 (1974); H. Wynberg, Acc. Chem. Res. 4, 65 (1971).

[2] Übersicht: K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro, R. J. Boettcher, Top. Curr. Chem. 47, 1 (1974); F. Vögtle, G. Hohner, Angew. Chem. 87, 522 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 497 (1975); vgl. auch H. A. Staab, E. Wehinger, Angew. Chem. 80, 240 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 225 (1968).

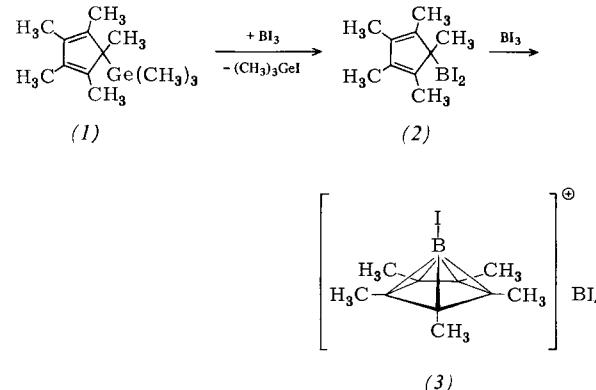
- [3] Dagegen sind intramolekular „Kopf-Schwanz“-verklammerte Helicene bisher nicht bekannt.
- [4] Zur Verwendung des Helixmodells vgl. R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
- [5] Übersichten: F. Vögtle, P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 73 (1972); Chimia 26, 64 (1972); Top. Curr. Chem. 48, 67 (1974).
- [6] (7a) ist neben dem Dimer massenspektrometrisch nachweisbar.
- [7] F. Vögtle, J. Grütze, Angew. Chem. 87, 543 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 559 (1975); J. Grütze, F. Vögtle, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck.
- [8] Versuche zur Spaltung des Racemats der zu diesem Zweck synthetisierten Carbonsäure (7i) mit (-)- $\alpha$ -Phenylethylamin und mit Brucin führten noch nicht zum Ziel.
- [9] Das zweite AB-System der p-Phenylenprotonen liegt im üblichen Aromatenbereich.
- [10] R. L. Clough, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), im Druck. Wir danken Prof. Roberts für die Mitteilung dieser Ergebnisse vor der Veröffentlichung.

### Ein neuer nido-Carbaboran-Typ durch $\eta^1$ - $\eta^5$ -Umlagerung von Pentamethylcyclopentadienylboranen<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Jutzi und Arnulf Seufert<sup>[\*]</sup>

Aus den hypothetischen Hydroborat-Ionen  $B_nH_n^{4-}$  lassen sich durch formalen Ersatz von  $BH^-$  durch isoelektronische CH-Einheiten entsprechende nido-Carbaboran-Systeme ableiten<sup>[11]</sup>. Wir berichten hier über die erstmalige Synthese von Derivaten des  $C_5BH_6^+$ -Ions mit pentagonal-pyramidaler Struktur.

Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylgerman (1)<sup>[2]</sup> mit zwei Äquivalenten Bortriiodid entsteht unter Trimethyliodgerman-Abspaltung das Salz (3) mit nido-Carbaboran-Struktur im Kation. Das intermedial gebildete Pentamethylcyclopentadienyl-diiodboran (2) kann nicht isoliert, jedoch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>.



Verbindung (3) erweist sich als wenig lufotempfindlich und ist in polaren aprotischen Solventien wie Methylenchlorid und Acetonitril gut löslich. Ihre Konstitution und Struktur sind durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

<sup>1</sup>H-NMR (in  $CH_2Cl_2$ ):  $\delta CH_3 = 2.32$  ppm (Quartett,  $^3J_{HB} = 2.2$  Hz). <sup>11</sup>B-NMR (in  $CH_2Cl_2$  rel.  $BF_3 \cdot OEt_2$ ):  $\delta (CH_3)_5C_5BI^+ = 50.8$  ppm (8 von 16 theoretisch zu erwarten Linien,  $J = 2.2$  Hz);  $\delta BI_4^- = 127.6$  ppm. <sup>13</sup>C-NMR (in  $CH_2Cl_2/C_2D_2Br_4$ ; {<sup>1</sup>H}):  $\delta CH_3 = -10.11$ ,  $\delta C$ -Ring = 115.2 ppm. Massenspektrum:  $m/e = 273$   $C_{10}H_{15}BI^+$  (32% Int.). Leitfähigkeit (in Acetonitril, 25°C):  $173.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

[\*] Doz. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. A. Seufert  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

$(1.933 \cdot 10^{-3} \text{ M})$  [vgl.  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BBr}_4^-$ :  $176.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $1.753 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )<sup>[4]</sup>].

Im Vergleich zu Cyclopentadienylboranen des Typs (2) ist beim Cluster (3) die  $^{11}\text{B}$ -Resonanz drastisch zu höheren Feldstärken verschoben ( $\approx 80$  ppm). Daraus ist zu schließen, daß in (3) die positive Ladung nicht am Boratom lokalisiert ist, sondern sich über den ganzen Cluster verteilt. Interessanterweise beobachtet man an (3), nicht aber an (2), eine Kopplung der  $\text{CH}_3$ -Protonen mit dem  $^{11}\text{B}$ -Isotop.

Nach MO-Betrachtungen und darauf begründeten Regeln<sup>[1, 5]</sup> für den Orbital- und Elektronenbedarf entspricht der Cluster in (3) einem Minimum auf der Energiehyperfläche. Die für (3) gültigen Bindungsverhältnisse sollten sich auch auf isoelektronische Systeme mit Nachbarelementen des Bors übertragen lassen<sup>[6]</sup>. Für  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Hauptgruppen-element-Verbindungen bietet sich somit eine Bindungsalternative zur bisher diskutierten „zentrosymmetrischen  $\pi$ -Bindung“ an.

#### Arbeitsvorschrift

Zu  $12.5 \text{ g}$  (32 mmol) Bortriiodid in  $20 \text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $-20^\circ\text{C}$  langsam  $4.0 \text{ g}$  (16 mmol) (1) in  $10 \text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 1 h Röhren werden bei  $0^\circ\text{C}$  alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Mehrmalige Umkristallisation des Rückstandes aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert das Produkt (3) in Form farbloser Nadeln,  $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausbeute  $7.8 \text{ g}$  (62 %).

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 685]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 26168-10-5 / (3): 62278-89-1 / BI<sub>3</sub>: 13517-10-7.

[1] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975).

[2] A. Davison, P. E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

[3] Die zu (3) analogen Verbindungen mit B—Br- und B—Cl-Bindung im Cluster können aus dem entsprechenden Cyclopentadienyldihalogenboranen und den Halogeniden  $\text{BX}_3$  oder  $\text{AlX}_3$  dargestellt werden: W. Schmitt, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1977.

[4] I. Y. Ahmed, C. H. Schmutz, Inorg. Chem. 8, 1411 (1969).

[5] R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res. 9, 446 (1976); R. E. Williams, Inorg. Chem. 10, 210 (1971).

[6] Man vergleiche die Strukturen von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$  [A. Haaland, Acta Chem. Scand. 23, 2921 (1969)] und von  $(\text{CCH}_3)_6^+$  [H. Hogeweegen, P. W. Kwant, J. Am. Chem. Soc. 96, 2208 (1974)].

#### Bestimmung des Aktivierungsvolumens $\Delta V^\ddagger$ einfacher molekularer Umlagerungen mit hochauflösender $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bei hohen Drücken<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Dietrich Lüdemann, Rudolf Rauchschwalbe und Elmar Lang<sup>[\*]</sup>

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  einfacher intra- und intermolekulare Umlagerungen ist die hochauflösende NMR-Spektroskopie hervorragend geeignet. In modernen Monographien sind der Ermittlung dieser Parameter aus der Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale eigene Kapitel gewidmet<sup>[1]</sup>. Mißt man zusätzlich die Druckabhängigkeit der Spektren, so wird auch das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  aus der Beziehung

$$\frac{d\ln k}{dp} = \frac{-\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

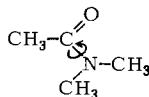
bestimmt.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-D. Lüdemann, Dr. R. Rauchschwalbe, cand. phys. E. Lang  
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Unter Verwendung einer kürzlich entwickelten Hochdruck-NMR-Zelle<sup>[3]</sup>, die es ermöglicht, im Standardprobenkopf eines Varian-XL-100-Spektrometers bei Drücken bis zu 2000 bar und variabler Temperatur Spektren mit einer Auflösung von 1 Hz aufzunehmen, haben wir den Einfluß erhöhten Druckes auf zwei einfache intramolekulare Umlagerungen untersucht.

1. Rotation der Dimethylaminogruppe des Dimethylacetamids um die C—N-Bindung:



Die Signale der beiden *N*-Methylgruppen in der Nähe der Koaleszenztemperatur ( $T_c$ ) sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

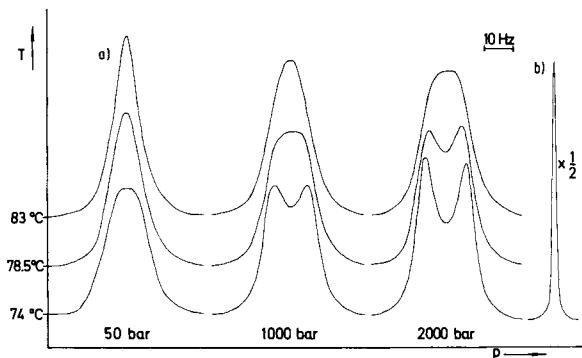
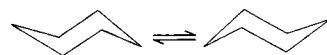


Abb. 1. a) Druckabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der *N*-Methylgruppen von Dimethylacetamid. b) Zum Vergleich ist das Signal der C-Methylgruppe angegeben; die Halbwertsbreite dieser Linie ändert sich nur geringfügig mit dem Druck.

Druckerhöhung verschiebt die Koaleszenz der Signale zu höheren Temperaturen ( $\Delta T_c/\Delta p = 4.5 \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$ ). Aus  $T_c$ , dem Signalabstand und der Signalbreite bei tiefen Temperaturen wurde nach Standardverfahren<sup>[1, 2]</sup>  $\Delta G^\ddagger$  bei den verschiedenen Drücken errechnet und aus diesen Werten unter Annahme einer einfachen Arrhenius-Beziehung die Geschwindigkeitskonstante der Rotation zwischen 74 und  $83^\circ\text{C}$  ermittelt. Anwendung von Gl. (1) ergibt  $\Delta V^\ddagger = 10.3 \pm 1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Für die Rotation der Dimethylaminogruppe muß das Molekül seine unmittelbare Umgebung also erheblich aufweiten.

2. Ringinversion des Cyclohexans:



Durch Druckerhöhung wird hier  $T_c$  zu tieferen Temperaturen verschoben ( $\Delta T_c/\Delta p = -1.0 \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$ ). Innerhalb der Meßgenauigkeit wird die Differenz der chemischen Verschiebungen  $\Delta v$  nicht durch Druck beeinflußt, die Halbwertsbreite  $b_E$  nur geringfügig. Mit der im ersten Beispiel beschriebenen Methode wurden für  $-56$  und  $-58^\circ\text{C}$  die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Inversion als Funktion des Druckes errechnet und  $\Delta V^\ddagger = -1.9 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Die dabei verwendeten Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Druckabhängigkeit der Protonenresonanzen des Cyclohexans im Koaleszenzbereich.

Druck [bar]	50	1000	2000
Koaleszenztemperatur [K]	217	216	215
Frequenzdifferenz [Hz]	48.5	48.5	48.5
Halbwertsbreite [Hz]	15.5	16.5	17.0
Inversionsrate (217 K) $k_{217} [\text{s}^{-1}]$	87	96	107