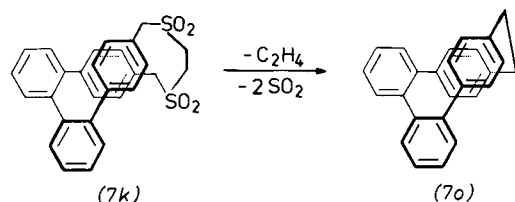


einen besonders augenfälligen Beweis für die Fixierung des vielgliedrigen Rings: Bei Raumtemperatur beobachtet man ein AA'BB'-Muster für die CH₂-Gruppen sowie bei auffallend hoher Feldstärke ein AB-System für die im Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Benzolrings befindlichen *p*-Phenylprotonen ($\delta_A = 5.84$, $\delta_B = 6.60$ ppm)^[9]. Auch das Sulfid (7b) mit



längerer Brücke zeigt deutliche Anhaltspunkte für eine Schraubenstruktur: das AA'BB'-System der (CH₂)₂-Protonen bleibt bis über +200°C erhalten; die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger für die Umwandlung der *P*- und *M*-Helices ineinander ist ≥ 104 kJ/mol (≥ 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 ΔG_c^\ddagger -Werte derselben Größenordnung^[8], die für Enantiomerentrennungen ausreichen sollten.

Umso überraschender ist der Befund, daß gerade der Vertreter mit der kürzesten Brücke, (7o), schon bei beträchtlich tieferen Temperaturen konformative Beweglichkeit zeigt: Sowohl für die CH₂- als auch die *p*-Phenylprotonen beobachtet man bereits um 50°C Verbreiterung und bei 115°C Koaleszenz zu einem scharfen Singulett bzw. zu einem AB-System. Für ΔG_c^\ddagger ergibt sich der auch im Vergleich mit dem stereotopisch ähnlichen [4.3]Paracyclophan ($\Delta G = 140.2$ kJ/mol; 33.5 kcal/mol)^[10] sehr niedrige Wert 79.3 kJ/mol (18.9 kcal/mol). Zur Deutung nehmen wir aufgrund von Molekülmodell-Betrachtungen und im Einklang mit neuen Ergebnissen am 1,8-Diarylnaphthalin-System^[10] an, daß sich die Bindungswinkel am Biphenylsystem in (7o) wegen der scherentartig verschobenen Anordnung und der gegenseitigen Abstoßung der aufeinandergepreßten *p*-Phenylringe 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*-Phenylringe 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) ($\lambda_{\max} = 255.5$ 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).

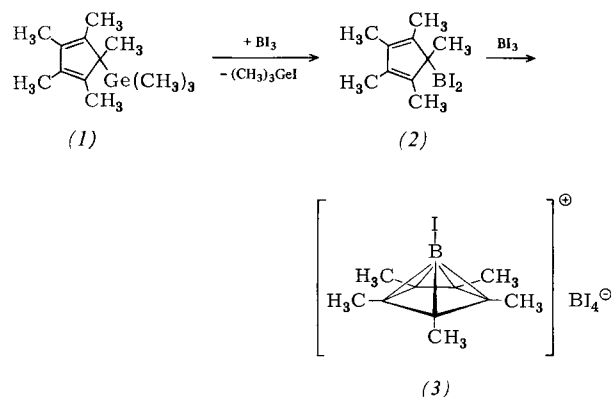
- [3] Dagegen sind intramolekular „Kopf-Schwanz“-verklammerte Helicene bisher nicht bekannt.
[4] Zur Verwendung des Helixmodells vgl. R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
[5] Übersichten: F. Vögtle, P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); 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 (–)- α -Phenylethylamin und mit Brucin führten noch nicht zum Ziel.
[9] Das zweite AB-System der *p*-Phenylprotonen 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 η^1 - η^5 -Umlagerung von Pentamethylcyclopentadienylboranen^[**]

Von Peter Jutzi und Arnulf Seufert^[*]

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^[1]. 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)^[2] mit zwei Äquivalenten Bortriiodid entsteht unter Trimethyliodgerman-Abspaltung das Salz (3) mit *nido*-Carbaboran-Struktur im Kation. Das intermediär gebildete Pentamethylcyclopentadienyl-diiodboran (2) kann nicht isoliert, jedoch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[3].



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

¹H-NMR (in CH₂Cl₂): $\delta_{CH_3} = 2.32$ ppm (Quartett, $^3J_{HB} = 2.2$ Hz). ¹¹B-NMR (in CH₂Cl₂ rel. BF₃·OEt₂): $\delta(CH_3)_5C_5BI^+ = 50.8$ ppm (8 von 16 theoretisch zu erwartenden Linien, $J = 2.2$ Hz); $\delta BI_4^- = 127.6$ ppm. ¹³C-NMR (in CH₂Cl₂/C₂D₂Br₄; {¹H}): $\delta_{CH_3} = -10.11$, $\delta_{C-Ring} = 115.2$ ppm. Massenspektrum: $m/e = 273$ C₁₀H₁₅BI⁺ (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. $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BBr}_4^-$: $176.9 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($1.753 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)^[4]].

Im Vergleich zu Cyclopentadienylboranen des Typs (2) ist beim Cluster (3) die ^{11}B -Resonanz drastisch zu höheren Feldstärken verschoben ($\approx 80 \text{ ppm}$). 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 CH_3 -Protonen mit dem ^{11}B -Isotop.

Nach MO-Betrachtungen und darauf begründeten Regeln^[1, 5] 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 Nachbar-elementen des Bors übertragen lassen^[6]. Für η^5 -Cyclopentadienyl-Hauptgruppen-element-Verbindungen bietet sich somit eine Bindungsalternative zur bisher diskutierten „zentrosymmetrischen π -Bindung“ an.

Arbeitsvorschrift

Zu 12.5 g (32 mmol) Bortriiodid in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -20°C langsam 4.0 g (16 mmol) (1) in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 1 h Rühren werden bei 0°C alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Mehrmalige Umkristallisation des Rückstandes aus CH_2Cl_2 liefert das Produkt (3) in Form farbloser Nadeln, $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 7.8 g (62 %).

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 685]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 26168-10-5 / (3): 62278-89-1 / B_3 : 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 den entsprechenden Cyclopentadienyldihalogenboranen und den Halogeniden BX_3 oder AlX_3 dargestellt werden: W. Schmitt, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1977.
- [4] I. Y. Ahmed, C. H. Schmulbach, 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 $(\text{CCH}_3)_2\text{Be}^+$ [H. Hogeveen, P. W. Kwant, J. Am. Chem. Soc. 96, 2208 (1974)].

Bestimmung des Aktivierungsvolumens ΔV^\ddagger einfacher molekularer Umlagerungen mit hochauflösender ^1H -NMR-Spektroskopie bei hohen Drücken^[**]

Von Hans-Dietrich Lüdemann, Rudolf Rauchschwalbe und Elmar Lang^[*]

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger einfacher intra- und intermolekularer Umlagerungen ist die hochauflösende NMR-Spektroskopie hervorragend geeignet. In modernen Monographien sind der Ermittlung dieser Parameter aus der Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale eigene Kapitel gewidmet^[1]. Mißt man zusätzlich die Druckabhängigkeit der Spektren, so wird auch das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger aus der Beziehung

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

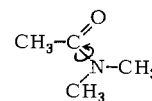
bestimmbar.

[*] 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^[3], 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.

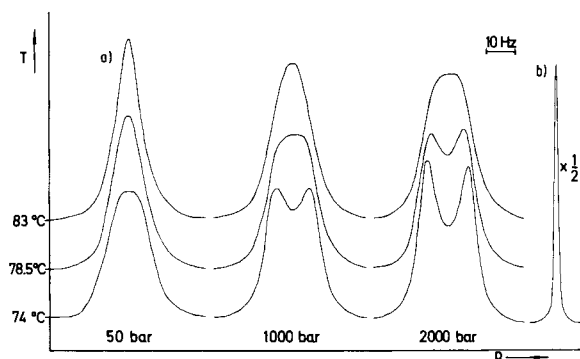
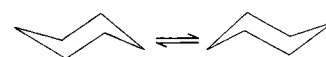


Abb. 1. a) Druckabhängigkeit der ^1H -NMR-Signale der N-Methylgruppen von Dimethylacetamid. b) Zum Vergleich ist das Signal der C-Methylgruppe angegeben; die Halbwertsbreite dieser Linie ändert sich nur geringfügig mit dem Druck.

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^[1, 2] ΔG^\ddagger bei den verschiedenen Drücken errechnet und aus diesen Werten unter Annahme einer einfachen Arrhenius-Beziehung die Geschwindigkeitskonstante der Rotation zwischen 74 und 83°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 $\Delta \nu$ nicht durch Druck beeinflusst, die Halbwertsbreite b_E nur geringfügig. Mit der im ersten Beispiel beschriebenen Methode wurden für -56 und -58°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