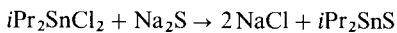


- [6] P. Karrer, H. Reschovsky, W. Kaase, Helv. Chim. Acta 30, 271 (1947); M. Renard, Bull. Soc. Chim. Biol. 28, 497 (1946).
[7] A. Neuberger, Adv. Protein Chem. 4, 497 (1948).
[8] H. Rubinstein, B. Feibusch, E. Gil-Av, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 2094.
[9] 2S,3S-Epoxybutan (2S,3S-(2)) wurde aus 2R,3R-Weinsäure über 2R,3R-Threitolitosylat dargestellt; B. Koppenhöfer, V. Schurig, noch unveröffentlicht; vgl. auch K. Mori, S. Tamada, M. Matsui, Tetrahedron Lett. 1978, 901.

Struktur des ersten offenkettigen Diorganozinn-chalkogenids^{**}

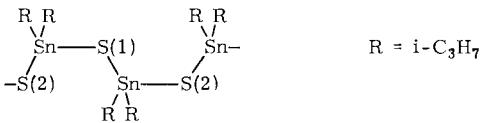
Von Heinrich Puff, Anne Bongartz, Rolf Sievers und René Zimmer^{*}

Bei den bisher röntgenographisch untersuchten Diorganozinn-chalkogeniden wurden entweder sechsgliedrige gewellte^[1] oder viergliedrige ebene^[2] Ringe gefunden. Daneben konnten wir bei einigen Verbindungen auch schlechter kristallisierende Modifikationen isolieren, deren Eigenschaften wie Schwerlöslichkeit, hoher und unscharfer Schmelzpunkt sowie Besonderheiten des Schwingungsspektrums^[3] auf eine polymerare Struktur hinwiesen. Farblose Einkristalle von polymerem Diisopropylzinn-sulfid bilden sich aber, wenn man das nach



zunächst in niedermolekularer Form erhaltene^[4] Produkt unter Dimethylformamid stehen läßt. Die neue Modifikation kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe $\text{Pna}_2_1\text{-C}_{2v}^9$; $a=16.319$, $b=9.455$, $c=5.988 \text{ \AA}$) mit vier Formeleinheiten ($\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnS}$ in der Elementarzelle.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] ($R=0.042$) ergab, daß Zinn- und Schwefelatome alternierend in Richtung der c -Achse zu ebenen Ketten verknüpft sind^[6]:



Abstände	[Å]	Winkel	[°]
Sn—S(1)	2.45	S—Sn—S	100.7
Sn—S(2)	2.40	Sn—S—Sn	105.6
Sn—C	2.17, 2.19	C—Sn—C	119.9

Der SSnS-Winkel der Kette (100.7°) liegt zwischen den beim Sechsring^[1] (106.1–108.7°) und den beim Vierring^[2] (94.0–94.3°) gefundenen Werten. Ein Vergleich der jetzt bekannten $(\text{R}_2\text{SnX})_n$ -Strukturen zeigt, daß die Ringgröße bei den *cyclo*-Formen und die relative Stabilität der *cyclo*- und *catena*-Modifikationen weniger durch den Raumbedarf als durch elektronische Effekte der organischen Gruppen R bestimmt werden.

Eingegangen am 7. September 1978 [Z 93]

[*] Prof. Dr. H. Puff, Dr. R. Sievers, Dr. R. Zimmer, A. Bongartz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

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

- [1] H. J. Jacobsen, B. Krebs, J. Organomet. Chem. 136, 333 (1977); B. Menzebach, P. Bleckmann, ibid. 91, 291 (1975); R. Hundt, Dissertation, Universität Bonn 1973.
[2] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, Angew. Chem. 89, 556 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 547 (1977).

- [3] Die den SnS-Schwingungen zuzuordnenden Banden (IR, Raman) sind bei den polymeren Diorganozinn-sulfiden im Vergleich zu den ringsförmigen Molekülen deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben und zeigen andere Aufspaltungen.
[4] J. Gelnar, Staatsexamensarbeit, Bonn 1974.
[5] Vierkreisdiffraktometer CAD 4; Programmsystem X-RAY, Rechenanlage IBM/370-168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn.
[6] Eine ähnliche Kettenform wurde bei $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gefunden: W. Schiwy, C. Blutau, D. Gähde, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 1 (1975).

Nachweis diastereomerer Elektronen-Donor-Acceptor-Assoziate durch ¹H-NMR-Spektroskopie^{**}

Von Albrecht Mannschreck, Peter Roza, Hans Brockmann jr. und Thorsten Kemmer[†]

Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Komplexe lassen sich in Lösung häufig durch eine langwellige Bande im Elektronenspektrum nachweisen. Dies ist erschwert, wenn die Bande in der Nähe der Absorption einer Komponente liegt. Auch die Änderung von NMR-Verschiebungen kann zum Nachweis von EDA-Assoziaten dienen^[1], doch sind neben echten Charge-Transfer-Effekten weitere Einflüsse auf die δ-Werte (z. B. diamagnetische Anisotropien) zu berücksichtigen. Im Falle *chiraler* Komponenten kommen zur Untersuchung außerdem chiroptische Eigenschaften^[2] sowie ¹H-NMR-Signalaufspaltungen^[3] durch diastereomere Komplexe in Betracht. Dieses Phänomen kann grundsätzlich auf alle Assoziations-Typen ansprechen, doch wurde es bisher nur von Pirkle et al.^[3a] mit einer EDA-Wechselwirkung in Verbindung gebracht. Pirkle et al. vermuteten bei der Komplexierung von Dinitropheenyl-Verbindungen mit 1-(1-Naphthyl)ethylamin oder 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol neben Wasserstoffbrücken-Bindungen einen EDA-Beitrag. Es gelang uns nun, diastereomere EDA-Assoziate NMR-spektroskopisch eindeutig nachzuweisen.

Hierzu wählten wir Komplex-Komponenten, die in optisch aktiver und in racemischer Form zugänglich sind und die außerdem eine möglichst große Assoziations-Tendenz erwarten ließen^[4]. Als π-Acceptor kam das Fluoren-Derivat (R)-(2) in Frage, das zur präparativen und analytischen Enantiomeren-trennung verwendet wird^[5]. Als π-Donoren dienten die Carbazol-Abkömmlinge (RS)-(1), (RS)-(3), (RS)-(4) und (RS)-(5)^[6]. Die CT-Bande derartiger EDA-Assoziate um 500 nm wird von der längstwelligen Absorption von (2) ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$, $lg \epsilon = 4.2$, CHCl_3) überlappt^[2a]. Die ¹H-NMR-Signale von H-1, H-6 und H-8 in (R)-(2) sowie von H-4/H-5 in (RS)-(1) werden beim Abkühlen der Mischung in $[\text{D}_6]$ -Aceton von +25°C auf -68°C (Abb. 1, Tabelle 1) um 0.1 bis 0.3 ppm nach *höherer* Feldstärke verschoben. Gleichzeitig wandert das H—C—CH₃-Quartett von (RS)-(1) um 0.13 ppm nach *niedrigerer* Feldstärke, während alle weiteren C—H-Resonanzen (außer der nicht-analysierten Absorp-

[*] Prof. Dr. A. Mannschreck [†], Dipl.-Ing. P. Roza
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. H. Brockmann jr.
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
Dr. T. Kemmer
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung GmbH, Braunschweig-Stöckheim

[**] Korrespondenzautor.

[**] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziate, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ein Teil der Messungen wurde von Dipl.-Chem. T. Burgemeister und Herrn H.-H. Henschel ausgeführt. Für Diskussionsbeiträge danken wir Dr. G. Becher und Dr. M. Holik. – 6. Mitteilung: M. Holik, A. Mannschreck, Org. Magn. Reson., im Druck.

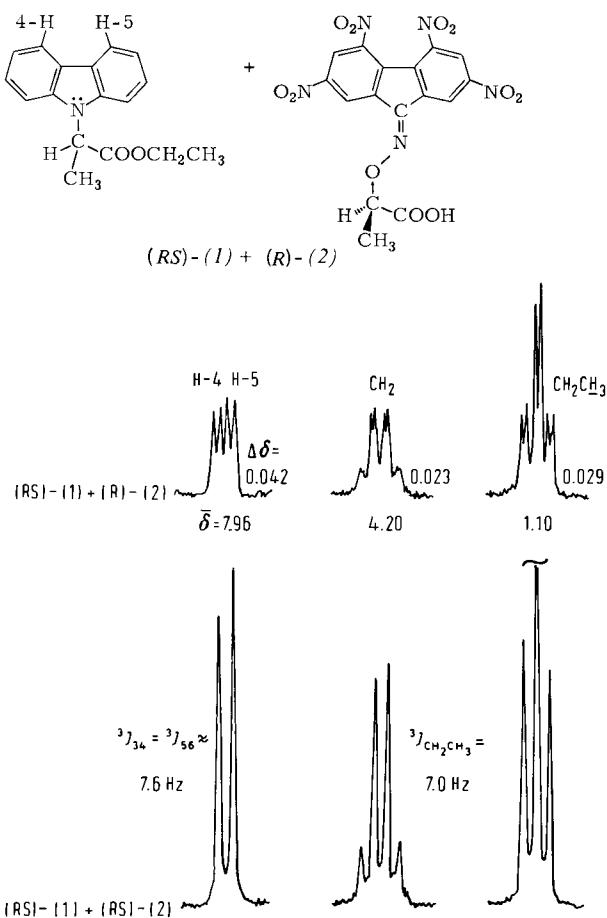


Abb. 1. Einige ¹H-NMR-Signale (90 MHz, PFT-Methode) des π -Donors (RS)-(1) in [D₆]-Aceton bei -68°C in Gegenwart von 1.15 Äquivalenten des π -Acceptors (R)-(2) (oben) und (RS)-(2) (unten). δ : Gemittelte Verschiebung einander entsprechender Protonen von (R)-(1) und (S)-(1). $\Delta\delta$: Differenz der Verschiebungen einander entsprechender Protonen von (R)-(1) und (S)-(1). Näheres siehe Tabelle 1.

tion der übrigen Ringprotonen in (RS)-(1)) ihre Lage ungefähr beibehalten. Dieses Verhalten ist mit Gleichgewichten vereinbar, die bei Temperaturerniedrigung zugunsten der Assoziate verschoben werden, wobei die Verschiebungsdänderungen^[4] vorwiegend durch die diamagnetischen Anisotropien der beiden aromatischen Systeme hervorgerufen werden. Das Vorliegen der diastereomeren Assoziate^[7] (R)-(2)...(R)-(1) und (R)-(2)...(S)-(1) folgt aus den zusätzlichen Aufspaltungen mehrerer Absorptionen von (RS)-(1) bei -68°C , die sich bei Temperaturhöhung verringern. Diese Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$ in Abb. 1, oben, und in Tabelle 1) verschwinden erwartungsgemäß^[3] durch Mittelung, wenn statt der optisch aktiven die *racemische* Verbindung (RS)-(2) verwendet wird (Abb. 1, unten).

Tabelle 1. ¹H-NMR-Signale einer Mischung von (RS)-(1) und 1.15 Äquivalenten (R)-(2) in [D₆]-Aceton bei -68°C . δ : Chemische Verschiebung; bei (RS)-(1) handelt es sich um die gemittelte Verschiebung von (R)-(1) und (S)-(1). $\Delta\delta$: Differenz der Verschiebungen einander entsprechender Protonen von (R)-(1) und (S)-(1).

(RS)-(1)							(R)-(2)						
δ	7.96	7.5–6.8	5.85	1.78	4.20	1.10	9.36	8.97	8.79, 8.65	5.34	1.85		
J [Hz]	$J_{34} = J_{56} \approx 7.6$?	7.0	7.0	7.0	7.0	$J_{13} = 2.1$	$J_{13} = 2.1$	$J_{68} = 2.1$	7.0	7.0		
$\Delta\delta$	0.042	?	0.01	[a]	0.023	0.029	—	—	—	—	—		
Zuordn-	H-4, H-5 [b]	H-1, H-2, H-3	H—C—CH ₃	H—C—CH ₃	CH ₂ —CH ₃	H-1 [c]	H-3	H-6, H-8	H—C—CH ₃	H—C—CH ₃	H—C—CH ₃		
nung		H-6, H-7, H-8											

[a] Dieser Wert kann wegen der Nähe der H—C—CH₃-Absorption von (R)-(2) nicht genau ermittelt werden; $\Delta\delta$ ist wahrscheinlich <0.01 . [b] Zuordnung analog zu Carbazol und 9-Methylcarbazol, deren Protonen über ¹³C-NMR-Verschiebungen und selektive ¹³C(¹H)-Entkopplungen zugeordnet wurden. Für diese Messungen danken wir Dr. L. Ernst, Braunschweig-Stöckheim. Vgl. P. J. Black, M. L. Heffernan, Aust. J. Chem. 18, 353 (1965). [c] Zuordnung analog zu H. Paulsen, K. Todt, H. Ripperger, Chem. Ber. 101, 3365 (1968), zit. Lit.

Der Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte des Carbazol-Derivats (RS)-(1) (Tabelle 1) mit denen von (RS)-(3), (RS)-(4) und (RS)-(5) (Abb. 2) zeigt, daß sich die räumlichen Positionen von H-4 und H-5 in den Assoziaten mit (R)-(2) ändern, wenn der weit entfernte Substituent in 9-Stellung des Carbazols abgewandelt wird. Die räumliche Position des N—C—H-Atoms wird offenbar weniger beeinflußt. Es ist anzunehmen, daß die Abwandlung eines Substituenten eine Änderung der relativen Orientierung^[8] der Komponenten im Assoziat und damit Änderungen von Verschiebungs-Differenzen $\Delta\delta$ zur Folge hat.

– Die Verwendung des Carbazols (R)-(3)^[6] als optisch aktive Verbindung erzeugt erwartungsgemäß Aufspaltungen einiger Signale des Fluoren-Derivats (RS)-(2) (Abb. 2).

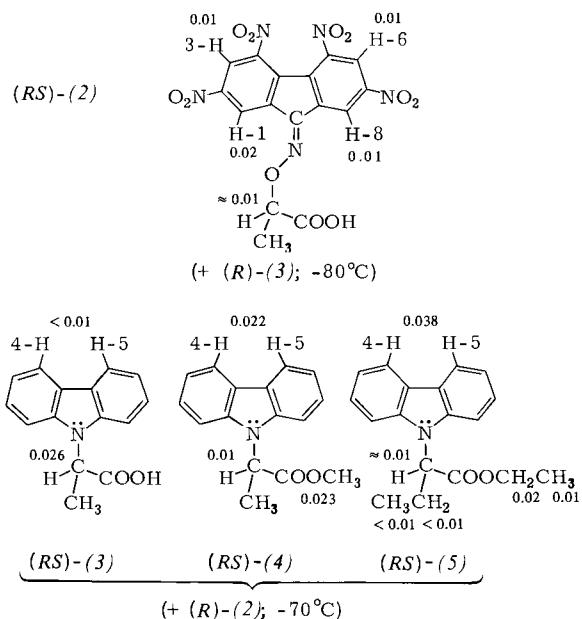


Abb. 2. π -Acceptor (RS)-(2) und π -Donoren (RS)-(3), (RS)-(4) und (RS)-(5). Die angegebenen Zahlen bedeuten jeweils $\Delta\delta$ in [D₆]-Aceton, d.h. die Differenz der ¹H-NMR-Verschiebungen des (R)- und des (S)-Enantiomers für die angegebenen Kombinationen. Das Molverhältnis von optisch aktiver Verbindung zu (RS)-Substrat beträgt 1:1:1.

In den bisher aufgeführten Komplexen könnten neben der EDA-Wechselwirkung auch Wasserstoffbrücken von Carbonylgruppen vorliegen. Diese Möglichkeit entfällt bei der Paarung zweier Carbonsäureester. So verhält sich der Ester (RS)-(1) in Gegenwart der Carbonsäure (R)-(2) (Abb. 1 und Tabelle 1) und in Gegenwart ihres Methylesters^[9] weitgehend analog; auch die $\Delta\delta$ -Werte sind bei beiden Mischungen sehr ähnlich. Diese Befunde lassen zusammen mit Literaturangaben^[10] den Schluß zu, daß für die gegenseitige Orientierung der Partner in den hier beschriebenen Assoziaten von Estern

mit Carbonsäuren die EDA-Wechselwirkung – nicht eine eventuelle H-Brücken-Bindung – entscheidend ist.

Unabhängig vom anzustrebenden Verständnis der δ - und der $\Delta\delta$ -Werte auf der Grundlage von Orientierungseffekten in Lösung kann das gefundene Phänomen zum Nachweis von EDA-Assoziaten sowie nach Optimierung zur Messung der enantiomeren Reinheit dienen.

Eingegangen am 28. August 1978 [Z 94]

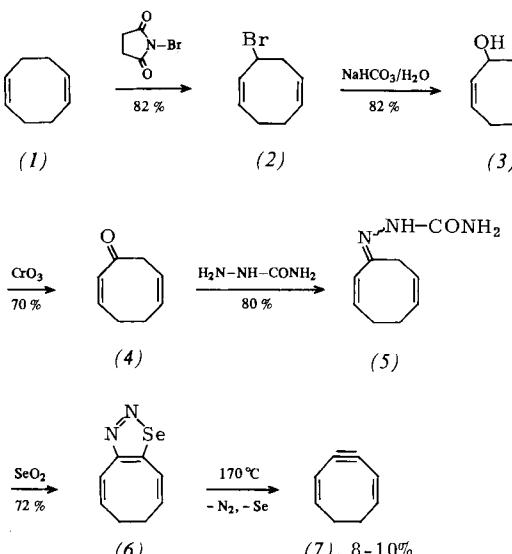
- [1] I. Prins, J. W. Verhoeven, T. J. de Boer, Org. Magn. Reson. 9, 543 (1977), zit. Lit.
- [2] a) G. Briegleb, H. G. Kuball, K. Henschel, Z. Phys. Chem. N. F. 46, 229 (1965); b) H. Wynberg, K. Lammertsma, J. Am. Chem. Soc. 95, 7913 (1973).
- [3] a) W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, J. Org. Chem. 42, 1370 (1977), und frühere Arbeiten von W. H. Pirkle et al.; b) A. Mannschreck, Nachr. Chem. Tech. 23, 295 (1975).
- [4] Vgl. R. Foster: Organic Charge-Transfer Complexes. Academic Press, London 1969.
- [5] F. Mikeš, G. Boshart, E. Gil-Av, J. Chromatogr. 122, 205 (1976), zit. Lit.
- [6] (RS)-(1), $F_p = 50-52^\circ C$; (RS)-(3), $F_p = 148^\circ C$; (R)-(3), $F_p = 100-103^\circ C$, $[\chi]_{D}^{25} = -65^\circ$ ($c = 0.23$, $CHCl_3$), enantiomere Reinheit $\geq 92\%$, absolute Konfiguration durch chemische Korrelation mit (R)-Alanin; (RS)-(4), $F_p = 92-94^\circ C$; (RS)-(5), $F_p = 66-67^\circ C$.
- [7] EDA-Assoziate aus mehr als zwei Komponenten würden an den gezogenen Schlüssen nichts ändern.
- [8] Vgl. H. A. Staab, V. Taglieber, Chem. Ber. 110, 3366 (1977), und frühere Arbeiten.
- [9] T. Burgemeister, P. Roza, A. Mannschreck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] N. Müller, P. I. Rose, J. Phys. Chem. 69, 2564 (1965).

1,5-Cyclooctadien-3-in

– ein neuer, hochreaktiver C_8H_8 -Kohlenwasserstoff^[**]

Von *Herbert Meier, Toni Echter und Hermann Petersen*^[*]

Zur C_8H_8 -Familie gehören so prominente Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Cyclooctatetraen, Cuban, Barrelen, Semibullvalen und 1,5-Cyclooctadiin. Uns ist nun die Isolierung von 1,5-Cyclooctadien-3-in (7) gelungen. Aufgrund des stark gespannten Achtrings ist dieses neue Isomer sehr reaktiv.

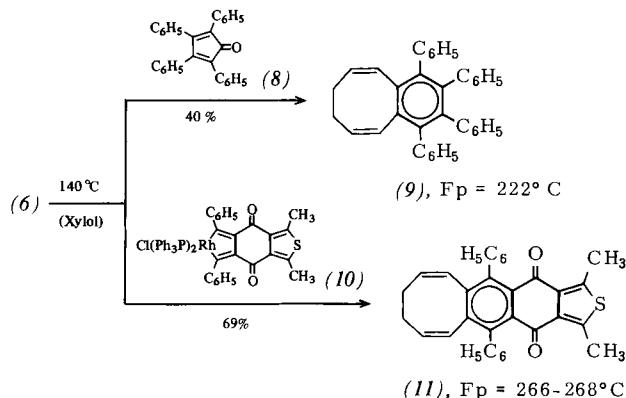


Bei der Synthese von (7) wurde der von *Cantrell* und *Solomon*^[1] beschriebene Weg zu 2,6-Cyclooctadienon (4) um

[*] Prof. Dr. H. Meier, cand. chem. T. Echter, Dipl.-Chem. H. Petersen
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

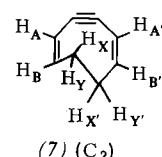
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

eine Stufe verkürzt und die Ausbeute an (4) stark verbessert. Über das Semicarbazon (5) ist das 1,2,3-Selenadiazol (6) zugänglich^[2], dessen Thermolyse auf Kupferpulver unter Stickstoff zu (7) führt. Sobald die Reaktion einsetzt, erniedrigt man den Anfangsdruck von 70 auf 1 Torr und friert das flüchtige Fragmentierungsprodukt (7) in einer Kühlzelle mit flüssigem Stickstoff aus. In situ läßt sich (7) in viel höheren Ausbeuten absaugen; neben dem für Diels-Alder-Cycloadditionen bewährten Tetracyclon (8) eignen sich als Auffangreagentien besonders Rhodium-Komplexe des Typs (10)^[3]:



Das Cyclooctadienin (7) ist unter Sauerstoffausschluß im festen Zustand gut haltbar. Oberhalb des Schmelzpunktes bei ca. $-15^\circ C$ beginnt es sich zu zersetzen. In $CDCl_3$ gelöst, beträgt seine Halbwertszeit bei $27^\circ C$ rund 2 h. Die Lebensdauer ist nicht nur begrenzt durch Di- und Oligomerisierungen, wie sie für gespannte Cycloalkine erwartet werden, sondern auch durch einen intramolekularen Prozeß mit niedriger Energiebarriere: Die Umwandlung zu Cyclooctatetraen kann mit zwei thermisch erlaubten, suprafacitalen 1,5-H-Verschiebungen erklärt werden^[4].

Die extreme Ringspannung von (7) kommt auch in den spektroskopischen Eigenschaften zum Ausdruck. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale: Die gesättigten C-Atome absorbieren bei $\delta = 32.6$, die olefinischen bei $\delta = 152.0$ und 112.7; für die sp-Zentren wird eine extreme Tieffeldverschiebung von $\delta = 116.3$ gemessen. Aus diesen Daten läßt sich eine geometrische Spannungsenergie^[5] von ca. 18 kcal/mol abschätzen (Cyclooctin hat eine Spannungsenergie von 12 kcal/mol). Auch folgt daraus, daß das Molekül eine Symmetriearchse oder eine Symmetrieebene besitzen muß (C_2 - oder C_s -Konformation). – Dem bei $-40^\circ C$ gemessenen 1H -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, daß unter diesen Bedingungen keine schnelle Ringinversion stattfindet (AA'BB'XX'YY'-System). Nach einer einfachen Kraftfeldabschätzung sollte die C_s -Konformation energiereicher sein als die C_2 -Konformation. Die Analyse des 1H -NMR-Spektrums spricht in Übereinstimmung damit für eine C_2 -Konformation. Es liegt also der



relativ seltene Fall eines chiralen Kohlenwasserstoffs ohne asymmetrisches C-Atom vor. Bei Raumtemperatur verbreitern sich im Spektrum der X- und der Y-Teil bei $\delta = 1.2$ bzw. 2.9 und verlieren ihre Feinstruktur; der AB-Teil bleibt praktisch unverändert [$\delta = 5.8$ (H_A), 6.6 (H_B)]. Der Koaleszenzpunkt wird bei $60^\circ C$ erreicht, was einem ΔG^+ -Wert für den Übergangszustand von ca. 16 kcal/mol entspricht.