

Ohne Epimerentrennung spalteten wir die Silylethergruppen in (13) mit Fluorid-Ionen zum Gemisch der Alkohole (14). Die durch Verseifung erhaltenen Hydroxysäuren ließen sich nach Mukaiyama<sup>[9]</sup> mit  $\alpha$ -Chlor-*N*-methylpyridiniumiodid zum Gemisch der Lactone (15) cyclisieren, das durch Thioketalspaltung in die Ketone (16) umgewandelt wird (siehe Tabelle 1).

Bei unserer Lactonisierungstechnik wird kein Unterschied für die alternativen Konfigurationen an C-15 gefunden; die hohe Stereospezifität bei der Reduktion der Oxogruppe an C-4 in (16), die Bartlett<sup>[4c]</sup> beschreibt, können wir jedoch bestätigen.

Das Gemisch der C-15-epimeren Ketone (16) ergibt bei der Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> (–78 °C) nur zwei gut trennbare Alkohole, und zwar (17a) und (17b), von denen (17a) mit TiCl<sub>4</sub> in sterisch einheitliches Brefeldin A (3) gespalten wird, das im IR-, NMR- und Massenspektrum sowie im DC-Verhalten mit einer Probe des Naturstoffes übereinstimmt.

#### Arbeitsvorschriften

(6a): 6.5 g (28 mmol) 5-Chlor-1-iod-1-penten werden in 80 ml wasserfreiem Ether gelöst, bei –78 °C mit 17.5 ml (28 mmol) 1.6*N* Butyllithium, gelöst in Hexan, vermischt und 1 h bei –78 °C gerührt. In einem anderen Gefäß werden 3.67 g (28 mmol) Kupfer(I)-1-pentin-1-iod und 9.2 g P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (56 mmol) in 50 ml wasserfreiem Ether gemischt und 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt (gelb-braune Lösung). Man läßt dieses Gemisch langsam bei –78 °C in die Lösung des Organolithiumreagens einfließen, rührt weitere 0.5 h und setzt 7 mmol (4) in 40 ml wasserfreiem Ether zu. Nach 1 h wird in 0.5*N* HCl gegossen, mit Ether extrahiert, mit 2*N* HCl und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Entfernung des Ethers chromatographiert (Ether/Petrolether 7:4); Ausbeute 2 g (76%).

In ähnlicher Weise wurde (6b) gewonnen, Ausbeute 1.55 g (75%).

(15a) + (15b): 98 mg (0.2 mmol) des Secosäuregemischs (14a) + (14b), H statt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, werden in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst, mit 250 mg (2.5 mmol) Triethylamin versetzt und innerhalb von 6 h in eine unter Rückfluß siedende Lösung von 400 mg (1.5 mmol)  $\alpha$ -Chlor-*N*-methylpyridiniumiodid in Acetonitril eingespritzt. Danach kocht man 1 h, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt das Rohprodukt mit Ether auf, wäscht mit 2*N* HCl und gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und chromatographiert nach Eindampfen des Lösungsmittels mit Ether/Petrolether (7:4); Ausbeute 63 mg (68%).

(16a) + (16b): Man löst 70 mg AgNO<sub>3</sub> (0.4 mmol) und 70 mg *N*-Chlorsuccinimid (0.5 mmol) in 2 ml Acetonitril (20% H<sub>2</sub>O), setzt 6 Tropfen Lutidin zu und gießt dieses Gemisch sofort in eine Lösung von 16 mg (0.035 mmol) des Gemischs (15a) + (15b) in 1 ml Acetonitril. Nach 1.5 min Rühren bei Raumtemperatur wird eine an NaHSO<sub>3</sub> und NaCl gesättigte Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wäscht man mit 2*N* HCl und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und chromatographiert (Ether) nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum; Ausbeute 11 mg (83%).

Eingegangen am 10. Januar 1980 [Z 473]

[1] a) V. Osterthun, E. Winterfeldt, Chem. Ber. 110, 146 (1977); b) Y. Köksal, V. Osterthun, E. Winterfeldt, Justus Liebig's Ann. Chem. 1979, 1300.

[2] E. Harri, W. Loeffler, H. P. Sigg, H. Stähelin, Ch. Tamm, Helv. Chim. Acta 46, 1235 (1963).

[3] H. P. Sigg, Helv. Chim. Acta 47, 1401 (1964).

[4] a) E. J. Corey, R. H. Wollenberg, Tetrahedron Lett. 1976, 4701; b) E. J. Corey, R. H. Wollenberg, D. R. Williams, ibid. 1977, 2243; R. Baudony, P. Crabbe, A. E. Greene, C. LeDrian, A. F. Orr, ibid. 1977, 2973; D. P. Curran, D. Scholz, Monatsh. Chem. 108, 1401 (1977); c) P. A. Bartlett, F. R. Green, J.

Am. Chem. Soc. 100, 4858 (1978); d) T. Kitahara, K. Mori, M. Matsui, Tetrahedron Lett. 1979, 3021.

[5] M. Grill, R. W. Rickards, Tetrahedron Lett. 1979, 1539.

[6] Selektрид ist Li [(sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>BH].

[7] A. K. Bose, B. Lal, W. A. Hoffman, M. S. Manhas, Tetrahedron Lett. 1973, 1619.

[8] E. J. Corey, J.-L. Gras, P. L. Ulrich, Tetrahedron Lett. 1975, 617; Mem = Methoxy-ethoxymethyl(CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>—).

[9] T. Mukaiyama, M. Usui, K. Saigo, Chem. Lett. 1976, 49.

## Extreme <sup>13</sup>C-NMR-Daten als Information über Organometallradikale<sup>[\*\*]</sup>

Von Frank H. Köhler, Karl-Heinz Doll und Wolfram Proßdorf<sup>[\*]</sup>

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Mangel, daß viele Radikale keine ESR-Spektren ergeben, konnte in jüngerer Zeit besonders für Organometallradikale schrittweise behoben werden: zunächst durch paramagnetische <sup>1</sup>H-, später durch die weit überlegene <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (vgl. frühere Mitteilungen dieser Reihe). Leider ist jedoch die Anwendbarkeit der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bisher stark eingengt. Signale, die breiter als ca. 500 Hz sind, gelten als routinemäßig nicht beobachtbar; die wenig befriedigenden Ergebnisse einer Spektrometer-Spezialkonstruktion von Kreilick et al.<sup>[1]</sup> erhärteten diese Ansicht.

Von den teilweise substituierten Nickelocenen (1)–(6) haben wir jetzt <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erhalten<sup>[2]</sup>, deren Einzelsignale Halbwertsbreiten >5000 Hz (Signalgruppen >20000 Hz) haben und einen Bereich >2200 ppm einnehmen. Ein typisches Beispiel zeigt Abbildung 1. Nickelocene, für die

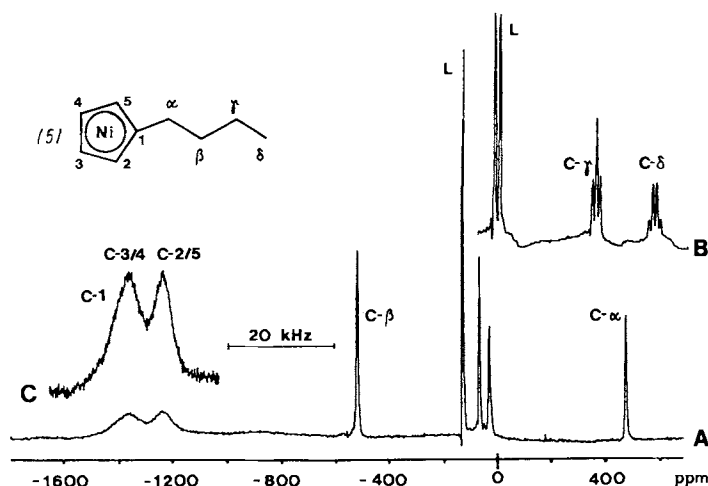


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (nBuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni (5) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 77 °C. A) Übersicht; B) C-1 bis C-5 verstärkt; C) Lösungsmittel, C<sub>α</sub> und C<sub>β</sub> gedehnt.

wir sehr breite Signale vorausgesagt hatten<sup>[3]</sup>, sind ein besonderer Prüfstein für die Ausweitung auf andere Verbindungstypen, denn hier treten zugleich sehr schmale und breite Signale dicht benachbart auf. Wie die Abbildungen 1B und 1C zeigen, sind aus dem Spektrum von (nBuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni (5) C-H-Kopplungsinformationen<sup>[4]</sup> und die Symmetrie der Fünfringe zu entnehmen. Die schlecht ausgebildete Schulter für C-1 ist im Spektrum von (tBuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni (6) (Abb. 2) deutlich

[\*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dipl.-Chem. K.-H. Doll, Dr. W. Proßdorf  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen. 21. Mitteilung. – 20. Mitteilung: F. H. Köhler, Z. Naturforsch. B 35, 187 (1980).

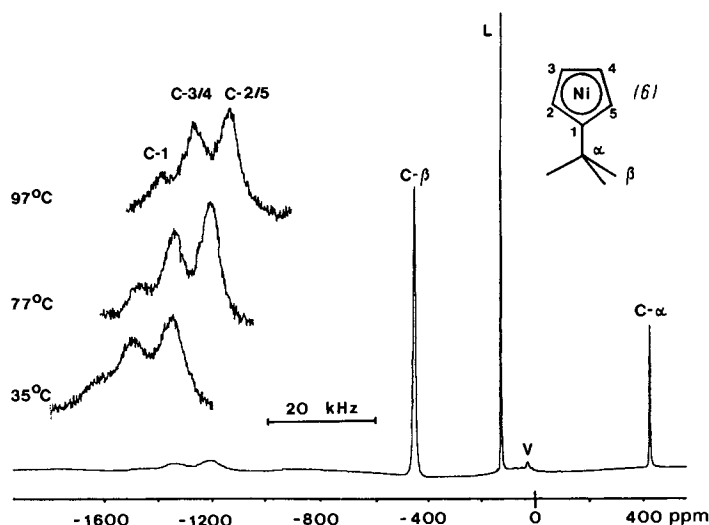


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$  (6) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 35, 77 und 97 °C; C-1 bis C-5 verstärkt; V = Verunreinigung.

zu erkennen. Hieraus geht auch die lange gesuchte<sup>[5]</sup> starke Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen und Halbwertsbreiten hervor. In Tabelle 1 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der untersuchten Nickelocene zusammengefaßt.

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -Werte [a] der Nickelocene (1)–(6) bei 298 K [b]; Synthesen von (1) und (3)–(6): [5b], von (2): [9].

Verb.	C-1	C-2/5	C-3/4	Sonstige C
[c]		[d]	[d]	
(1) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$		$-1446 \pm 2$		
(2) $(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{Ni}$		$-1438 \pm 2$		
(3) $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	$-1536$	$-1510$	$-1356$	$\alpha$ 635.9
(4) $(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	$-1518$	$-1504$	$-1367$	$\beta$ 600.3;
				$\gamma$ 506.0
(5) $(n\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	$-1532$	$-1509$	$-1368$	$\alpha$ 599.3;
				$\beta$ 571.5;
				$\gamma$ 51.1;
				$\delta$ 18.6
(6) $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	$-1547$	$-1470$	$-1332$	$\alpha$ 522.8;
				$\beta$ 487.4

[a] Gemessen rel. Solvens [(1)–(4): Tetrahydrofuran, (5) und (6): Benzol], umgerechnet rel. analoges Ferrocen [6]; Genauigkeit [ppm] (falls nicht anders angegeben): C-1 bis C-5:  $\pm 10$ ; sonstige C:  $\pm 1$ ; Verschiebung nach niedrigem Feld negativ. [b] Nach Umrechnung von den Meßtemperaturen gemäß dem Curie-Gesetz. [c] Konzentration [Mol-%]: (1) = 15.5; (2) = 15.9; (3), (4), (6) = 15–25; (5) = 47.4. [d] Zuordnungsvorschlag (vgl. Text).

Nach diesen Informationen sind die Nickelocene (1)–(6) Radikale, die mit zwei ungepaarten Elektronen insbesondere die Signale der Fünfring-C-Atome in einen extremen, charakteristischen Bereich verschieben. Ähnlich einfach wie bei diamagnetischen Molekülen beweisen Zahl und Lage der Signale die Struktur.

Überraschenderweise ist das C-1-Signal in den Verbindungen  $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$  [(3)–(6)] weiter verschoben als die restlichen Fünfringsignale. In Analogie zu Cobaltocen<sup>[5b]</sup> war das Gegenteil zu erwarten. Daraus ist zu schließen, daß sich in unsubstituiertem Nickel- und Cobaltocen die ungepaarten Elektronen in  $e_{1g}$ -Orbitalen befinden<sup>[7a]</sup>, doch erhält man nach geringer Störung der Entartung (durch Substitution mit R)  $e_{1g}^+$  und  $e_{1g}^-$ <sup>[7b]</sup>, die jeweils zu entgegengesetzten Signalaufspaltungen führen. In substituierten Cobaltocen<sup>[5b]</sup> bestimmt offenbar das eine, in substituierten Nickelocen<sup>[5b]</sup> das andere Orbital die Übertragung ungepaarter Elektronen auf die Liganden. Deswegen sollte auch die Zuordnung von C-3/4 und C-2/5 (vgl. Tabelle 1) entgegengesetzt wie bei Cobaltocen<sup>[8]</sup> sein.

Die Genauigkeit, mit der solche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhältlich sind, haben wir mit perdeutertem Nickelocen überprüft. Tabelle 1 zeigt zwischen den Signalen von (1) und (2) die sehr kleine Differenz von 8 ppm, die ihrerseits aber unseres Wissens die bisher größte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Isotopenverschiebung ist. Dieser Wert fügt sich zwanglos in unsere Befunde an anderen Metallocenen<sup>[9]</sup> ein.

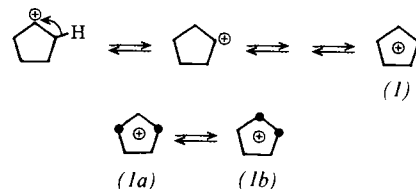
Eingegangen am 30. November 1979 [Z 480]

- [1] G. F. Hatch, J. W. Neely, R. W. Kreilick, J. Magn. Res. 16, 408 (1974).
- [2] Spektrometer: Bruker CXP 200; typische Parameter: Frequenz 50.3 MHz, Spektrenbreite 125 bzw. 166 kHz, Pulslänge 8 bzw. 6  $\mu\text{s}$ , 32 K Akkumulationen, Aufnahmezeit 44 min, Datenpunkte 8 K (nach Nullpunktfüllen).
- [3] F. H. Köhler, Z. Naturforsch. B 29, 708 (1974).
- [4] Auch die Signale von  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}_\beta$  sind nach Anwendung entsprechender Filterfunktionen als Triplets zu erkennen.
- [5] a) Die vorläufigen Versuche in [5b] konnten wir nicht reproduzieren; b) F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. 110, 235 (1976).
- [6] F. H. Köhler, G. Matsubayashi, J. Organomet. Chem. 96, 391 (1975); F. H. Köhler, Z. Naturforsch. B 31, 1151 (1976).
- [7] a) M. Nußbaum, J. Voiländer, Z. Naturforsch. A 20, 1417 (1965). b) Vereinfacht. Beim Gang von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$  zu  $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}$  mit gestaffelter Konformation wird  $\text{D}_{5d}$  zu  $\text{C}_{2h}$ .
- [8] F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. 160, 299 (1978).
- [9] F. H. Köhler, W. Proßdorf, J. Am. Chem. Soc. 100, 5970 (1978).

## Experimenteller und theoretischer Nachweis der entarteten Isomerisierung via Kohlenstoff-Platzwechsel beim Cyclopentylkation in der Gasphase<sup>[\*\*]</sup>

Von Wilfried Franke, Helmut Schwarz, Helga Thies, Jayaraman Chandrasekhar, Paul von Ragué Schleyer, Warren J. Hehre, Martin Saunders und Gary Walker<sup>[\*]</sup>  
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Während die entartete Isomerisierung von Cyclopentylkationen (1) via Hydridwanderung wohlbekannt ist<sup>[1]</sup>, konnte die Umlagerung unter Reorganisation des  $\text{C}_5$ -Gerüsts (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) bisher nicht nachgewiesen werden.



Wir haben durch dissoziative Ionisation (Elektronenstoßionisation mit 70 bzw. 12 eV) aus den  $^{13}\text{C}_2$ -markierten Isotopomeren von Bromcyclopentan (2a), (2b) und den isomeren acyclischen 5-Brom-1-penten (3a), (3b) die  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ -Ionen in der Gasphase erzeugt und die unimolekulare Ethen-Abspaltung aus diesen Ionen (Lebensdauer  $t \approx 10^{-5}$  s) mit der MIKES-Methode<sup>[2]</sup> studiert (Abb. 1).

- [\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. W. Franke, cand. chem. H. Thies  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12  
Prof. Dr. P. v. R. Schleyer, Dr. J. Chandrasekhar  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen  
Prof. Dr. W. J. Hehre  
Department of Chemistry, University of California  
Irvine, Calif. 92717 (USA)  
Prof. Dr. M. Saunders, G. Walker  
Department of Chemistry, Yale University  
New Haven, Conn. 06520 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin unterstützt. – Teilweise vorgetragen (H. S.) auf der Chemiedozententagung 1979 in Darmstadt.