

Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von $(\text{tBuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$ (6) in C_6D_6 bei 35, 77 und 97 °C; C-1 bis C-5 verstärkt; V = Verunreinigung.

zu erkennen. Hieraus geht auch die lange gesuchte^[5] starke Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen und Halbwertsbreiten hervor. In Tabelle 1 sind die ^{13}C -NMR-Daten der untersuchten Nickelocen zusammengefaßt.

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

Verb. [c]	C-1 [d]	C-2/5 [d]	C-3/4 [d]	Sonstige C
(1) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$			-1446 ± 2	
(2) $(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{Ni}$			-1438 ± 2	
(3) $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	-1536	-1510	-1356	α 635.9
(4) $(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	-1518	-1504	-1367	α 600.3; β -506.0
(5) $(n\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	-1532	-1509	-1368	α 599.3; β -571.5 ; γ -51.1 ; δ -18.6
(6) $(\text{tBuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$	-1547	-1470	-1332	α 522.8; β -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: ± 10 ; sonstige C: ± 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 Cobaltocenen^[5b] war das Gegenteil zu erwarten. Daraus ist zu schließen, daß sich in unsubstituiertem Nickel- und Cobaltocen die ungepaarten Elektronen in e_{1g} -Orbitalen befinden^[7a], doch erhält man nach geringer Störung der Entartung (durch Substitution mit R) e_{1g}^+ und e_{1g}^- ^[7b], die jeweils zu entgegengesetzten Signalauflösungen führen. In substituierten Cobaltocenen bestimmt offenbar das eine, in substituierten Nickelocen 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^[8] sein.

Die Genauigkeit, mit der solche ^{13}C -NMR-Spektren erhältlich sind, haben wir mit perdeuterierter 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}C -NMR-Isotopenverschiebung ist. Dieser Wert fügt sich zwanglos in unsere Befunde an anderen Metallocenen^[9] ein.

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 480]

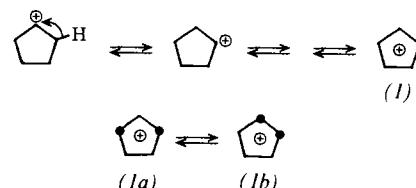
- [1] G. F. Hatch, J. W. Neely, R. W. Kreilick, J. Magn. Res. 16, 408 (1974).
- [2] Spektrometer: Bruker CXP 200; typische Parameter: Frequenz 50.3 MHz, Spektrenbreite 125 bzw. 166 kHz, Pulslänge 8 bzw. 6 μs , 32 K Akkumulationen, Aufnahmzeit 44 min, Datenpunkte 8 K (nach Nullpunktfüllen).
- [3] F. H. Köhler, Z. Naturforsch. B 29, 708 (1974).
- [4] Auch die Signale von C_α und C_β 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. Voitländer, 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 D_{5d} zu C_{2h} .
- [8] F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. 160, 299 (1978).
- [9] F. H. Köhler, W. Prößdorf, J. Am. Chem. Soc. 100, 5970 (1978).

Experimenteller und theoretischer Nachweis der entarteten Isomerisierung via Kohlenstoff-Platzwechsel beim Cyclopentylkation in der Gasphase^{**}

Von Wilfried Franke, Helmut Schwarz, Helga Thies, Jayaraman Chandrasekhar, Paul von Ragué Schleyer, Warren J. Hehre, Martin Saunders und Gary Walker^[1]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Während die entartete Isomerisierung von Cyclopentylkationen (1) via Hydridwanderung wohlbekannt ist^[11], konnte die Umlagerung unter Reorganisation des C_5 -Gerüstes $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ 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-pentenen (3a), (3b) die $[\text{M} - \text{Br}]^+$ -Ionen in der Gasphase erzeugt und die unimolekulare Ethylen-Abspaltung aus diesen Ionen (Lebensdauer $t \approx 10^{-5}$ s) mit der MIKES-Methode^[2] 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.

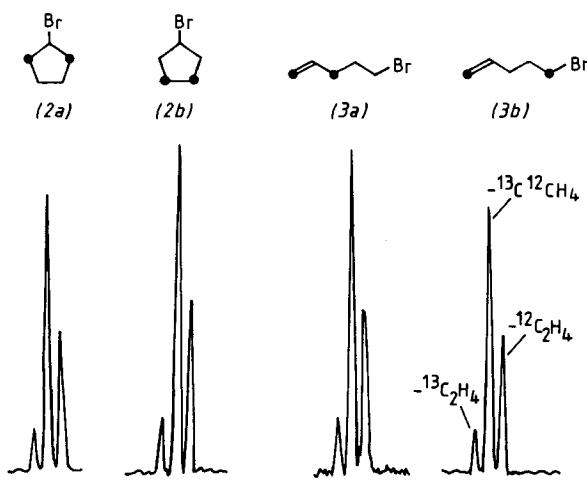
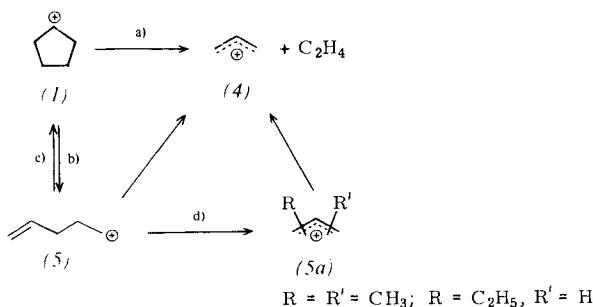


Abb. 1. Unimolekulare Ethylen-Abspaltung aus den $[M - Br]^+$ -Ionen von (2a), (2b), (3a) und (3b). Ein ● bedeutet ein ^{13}C -markiertes Zentrum.

Tabelle 1. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverteilung [%] bei der Ethylen-Eliminierung aus den $[M - Br]^+$ -Ionen von (2a), (2b), (3a) und (3b). Die Daten wurden aus den in Abb. 1 wiedergegebenen Flächen erhalten.

Ethylen	Vorläufer			berechnet für C-Äquilibrierung
	(2a)	(2b)	(3a)	
$^{13}\text{C}_2\text{H}_4$	10.4	9.9	10.4	9.8
$^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$	59.0	59.7	61.6	58.8
$^{12}\text{C}_2\text{H}_4$	30.6	30.4	28.0	31.4

Aus den Daten in Tabelle 1 ist zu schließen, daß vor der Ethylen-Eliminierung alle fünf C-Atome der $[M - Br]^+$ -Ionen sowohl bei den cyclischen als auch den acyclischen Vorläufern statistisch gleichwertig geworden sind. Dieser Befund ist nicht vereinbar mit diversen, in der Literatur^[1b,3] diskutierten Modellen wie a) Cycloreversion (1) \rightarrow (4), b) zweistufiger Zerfall von (1) über (5), c) Kopf/Schwanz-Cyclisierung (1) \rightleftharpoons (5) und daran anschließende C_2H_4 -Abspaltung, oder d) Hydridwanderung entlang der C_5 -Kette (5) \rightarrow (5a) und Heterolyse zu (4).



Alle Befunde sind jedoch in Einklang mit einem Prozeß, bei dem der Ethylen-Eliminierung aus den $[M - Br]^+$ -Ionen aus (2) und (3) eine entartete Isomerisierung von Cyclopentylkationen via C-Äquilibrierung vorgelagert ist. Das nach MINDO/3 berechnete, für die Extremwerte jeweils geometrie-optimisierte Reaktionsprofil enthüllt (Abb. 2), daß die C-Äquilibrierung im Prinzip sowohl über das bisektierte Cyclobutylmethyl-Kation (6) als auch das nicht-klassische, pyramidal Kation (7)^[4] ablaufen könnte, da die Übergangszustände TS₁ und TS₂ energetisch niedriger liegen als TS₃. Die eigentliche Ethylen-Eliminierung erfolgt jedoch nicht aus (6), z. B. via Cycloreversion oder zweistufig über (5). Von allen berechneten Reaktionswegen verläuft der energetisch günstigste Pfad immer über das nicht-klassische C_5H_5^+ -Ion

(7). Elektronische Reorganisation in (7) führt schließlich zu einem Übergangszustand (8), der einem partiell geöffneten Cyclopropylkation entspricht, das durch C_2H_4 „solvatisiert“ ist^[5].

Ob freie Pentenylkationen (5) im gesamten Reaktionsverlauf (Ionisierung, Br-Verlust, C-Äquilibrierung, C_2H_4 -Abspaltung) überhaupt auftreten^[3], ist höchst zweifelhaft. (5), das als primäres Carbokation auf der Energiedurchflächen kein Minimum besitzt, isomerisiert spontan via Hydridwanderungen zu acyclischen C_5H_5^+ -Ionen, aus denen eine Ethylen-Abspaltung energetisch extrem aufwendig wäre. Der experimentelle Befund, daß die $[M - Br]^+$ -Ionen aus (3) ebenfalls C-Äquilibrierung erfahren haben (Tabelle 1), ist allerdings verträglich mit der Vorstellung, daß der Bruch der C-Br-Bindung in den Molekül-Ionen von (3) nicht zu (5), sondern zunächst via π -Elektronenbeteiligung entweder zu (6) oder zu (1) führt^[6]; diese Ionen reagieren dann ihrerseits nach dem Schema in Abbildung 2 weiter.

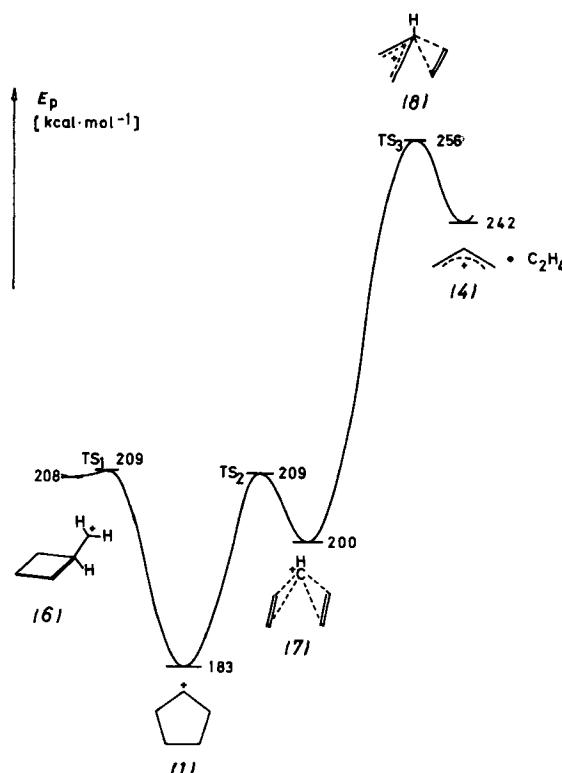


Abb. 2. MINDO/3-Reaktionsprofil zur C-Äquilibrierung im Cyclopentylkation (1) und zur Reaktion $\text{C}_5\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$.

Die Frage, ob sich das Gleichgewicht (1a) \rightleftharpoons (1b) auch in kondensierter Phase einstellt, kann noch nicht schlüssig beantwortet werden. ^{13}C -NMR-Untersuchungen von (2a) und (2b) in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ ergeben für (1a) eine Tieffeldverschiebung von 4 Hz, während das ^{13}C -Signal für (1b) um 10 Hz hochfeldverschoben ist (bezogen auf (1)). Eine Umlagerung (1a) \rightleftharpoons (1b) sollte also leicht experimentell verfolgbar sein. Unsere Untersuchungen geben bisher jedoch keine Hinweise für eine C-Gleichverteilung bei Temperaturen unterhalb -20°C . Daraus folgt, daß – in Übereinstimmung mit den theoretischen Befunden – die Aktivierungsenergie größer als 16 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein muß. Experimente bei höherer Temperatur sollten weitere Klärung ermöglichen, wenn es gelingt, die Zersetzung der Ionen zu unterbinden.

(7) repräsentiert eines der einfachsten Beispiele aus der wachsenden Anzahl pyramidal strukturierter Carbokationen. Formal entstehen diese Ionen durch die Wechselwirkung einer CH^+ -„Haube“ mit 4-Elektronensystemen, und

ihre besondere Bedeutung liegt u. a. darin, daß sie als Bindeglieder zwischen der Strukturvorstellung der klassischen organischen und der metallorganischen Chemie angesehen werden können^[4].

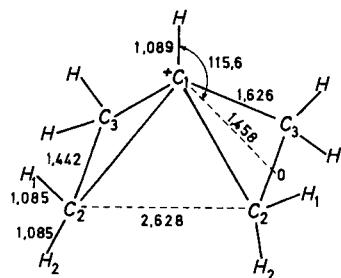


Abb. 3. Geometrie von (7) nach STO-3G: Symmetrie C_{2v} ; $\angle H_1C_2O = 119.9^\circ$, $\angle H_2C_2O = 119.7^\circ$, $\angle H_1C_2O_C_1 = 260.9^\circ$, $\angle H_2C_2O_C_1 = 105.4^\circ$.

ab-initio-Rechnungen liefern für (7) ebenfalls ein Energienminimum; dieses liegt – wie auch nach den MINDO/3-Rechnungen – höher als das für das klassische Cyclopentylkation (1) erhaltene, und zwar um 45.4 kcal·mol⁻¹ (Basisatz STO-3G; berechnete Geometrie: Abb. 3) oder 30.8 kcal·mol⁻¹ (4-31G/STO-3G).

Eingegangen am 1. April 1980 [Z 488]

- [1] a) G. A. Olah, J. Lukas, J. Am. Chem. Soc. 90, 933 (1968); G. A. Olah, A. M. White, ibid. 91, 3954 (1969); b) M. S. Shaw, R. Westwood, D. H. Williams, J. Chem. Soc. B 1970, 1773; c) Übersicht zu entarteten Carbokation-Umlagerungen: R. E. Leone, J. C. Barborak, P. von R. Schleyer in G. A. Olah, P. von R. Schleyer: Carbonium Ions. Vol. 4. Wiley, New York 1973, Kap. 33, S. 1873.
- [2] Zur Methode: J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger, T. Y. Ridley, Anal. Chem. 45, 1023A (1973); U. P. Schlunegger, Angew. Chem. 87, 731 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 679 (1975); K. Leusen, H. Schwarz, ibid. 88, 589 (1976) bzw. 15, 509 (1976).
- [3] K. B. Tomer, J. Turk, R. H. Shapiro, Org. Mass Spectrom. 6, 235 (1972); B. J. Stapleton, R. D. Bowen, D. H. Williams, Tetrahedron 34, 259 (1978).
- [4] Zu pyramidalen Carbokationen dieses Strukturtyps siehe: H. Hogeweij, P. W. Kwant, Acc. Chem. Res. 8, 413 (1975); C. W. Jefford, J. Mareda, J. C. Perlberger, U. Burger, J. Am. Chem. Soc. 101, 1370 (1979); G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, P. W. Westerman, K. Kunde, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, ibid., im Druck; C. W. Jefford, V. de los Heros, Tetrahedron Lett. 1980, 913.
- [5] Mit dem Prozeß (7) → (8) + C₂H₄ ist strukturell verwandt die H₂-Abspaltung aus C₃H₇⁺. Hierbei wird ein Übergangszustand durchlaufen, der ebenfalls durch ein partiell geöffnetes Cyclopropylkation charakterisiert ist, das aber durch ein H₂-Molekül „solvatisiert“ wird. Details hierzu und auch zu den MINDO/3-Rechnungen siehe: H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, Tetrahedron 35, 1969 (1979).
- [6] Nach Baldwins Regeln wäre der Prozeß (3)⁺ → (6) + Br⁻ gegenüber der Alternative (3)⁺ → (1) + Br⁻ favorisiert: J. E. Baldwin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 734.

Flüssigkeits-Chromatographie von Enantiomeren: Bestimmung der Enantiomerenreinheit trotz intensiver Peak-Überlappung^[**]

Von Albrecht Manschreck, Mladen Mintas, Georg Becher
und Georgine Stühler^[†]

Für die Bestimmung der Enantiomerenreinheit *P* eines chiralen Substrats sind mehrere Methoden bekannt^[2], von denen jedoch keine universell ist.

[†] Prof. Dr. A. Manschreck, Dr. M. Mintas, Dr. G. Becher, G. Stühler
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Flüssigkeits-Chromatographie an Triacetylcellulose, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für (±)-(1) und (−)-(1) danken wir Prof. Dr. K. H. Büchel und Dr. G. Jäger, Bayer AG, Leverkusen. Prof. Dr. A. Tallec, Rennes (Frankreich), danken wir für (3) sowie für Diskussionsbeiträge, Dr. M. Holik und Dipl.-Phys. R. Küspert für nützliche Hinweise. Als 1. bzw. 2. Mitteilung gelten [1a] bzw. [1b].

Unter den chromatographischen Methoden ist die Umwandlung der Enantiomere in Diastereomere und deren Analyse an einem achiralen Sorbens am meisten erprobt. Dieses Vorgehen setzt voraus, daß bei der Umwandlung keine Racemisierung eintritt und daß die Enantiomerenreinheit des Reagens bekannt ist^[2]. Die Chromatographie an optisch aktiven stationären Phasen benötigt keinen Standard für *P* und ist deshalb eine der wenigen absoluten^[2] Methoden. Durch Gas-Chromatographie an derartigen Phasen sind in vielen Fällen Basislinien-Trennungen von Enantiomeren gelungen; hierbei ermöglichen die Peak-Flächen die direkte Berechnung von *P*. Allerdings benötigt die Gas-Chromatographie meistens erhöhte Temperaturen. Die Flüssigkeits-Chromatographie (LC) läßt sich dagegen bei Raumtemperatur durchführen, so daß die Geschwindigkeit möglicher Zersetzung und Racemisierungen herabgesetzt ist. Dieses Verfahren wurde jedoch für *P*-Bestimmungen nicht oft verwendet, weil Enantiomere häufig überlappten Peaks ergeben^[1a, 3]. Die Zerlegung der überlappten experimentellen Chromatogramme kann zu unzutreffenden Peak-Flächen führen. Aus diesen Gründen würde eine Methode, die trotz Peak-Überlappung oder gar -Verschmelzung (Abb. 1a) anwendbar ist, die analytischen Möglichkeiten erweitern.

$$P = \frac{\epsilon b \int \alpha dv}{[\alpha] l \int A dv} = \frac{\int \alpha dv}{C_+ \int A dv} \quad (1)$$

In Gl. (1)^[4] ist *v* das jeweilige Eluat-Volumen, $\alpha(v)$ der Drehwinkel und *A*(*v*) die Extinktion (siehe z. B. Abb. 1). Der Faktor^[4] $C_+ = \alpha_+/A_+$ verknüpft Drehwinkel und Extinktion des überwiegenden, rechtsdrehenden Enantiomers. Erscheint dieses bei höherem *v*, so kann das Eluat im Bereich Δv in Abbildung 1 *keine nennenswerte Menge des benachteiligten Enantiomers enthalten*.

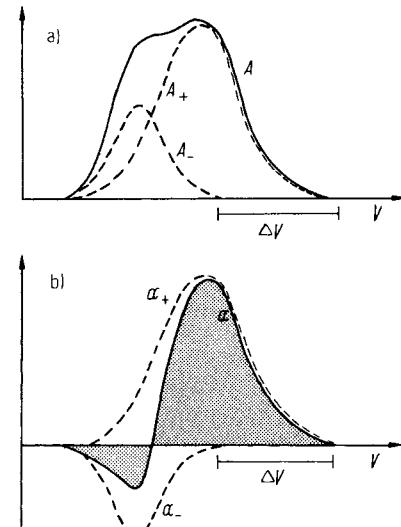


Abb. 1. Schematische Chromatogramme a) $A(v)$ und b) $\alpha(v)$ für eine Enantiomerenmischung, in der das rechtsdrehende Enantiomer überwiegt, nach Durchgang durch ein optisch aktives Sorbens. *v*: jeweiliges Eluat-Volumen; Δv : *v*-Bereich, in dem das Eluat keine nennenswerte Menge des benachteiligten Enantiomers enthält; *A*: Extinktion des Eluats; A_+ und A_- : Extinktionen der Enantiomere ($A_+ + A_- = A$); α : Drehwinkel des Eluats; α_+ und α_- : Drehwinkel der Enantiomere ($\alpha_+ + \alpha_- = \alpha$). Die Ableitung [4] von Gl. (1) hängt nicht von der hier gewählten speziellen Kurvenform (z. B. der Symmetrie) der beiden Komponenten (----) ab.

In diesem Bereich ist also α gleich α_+ und *A* gleich A_+ , d. h. $\alpha_+/A_+ = C_+$ kann durch Auftragung von α gegen *A* (vgl. Abb. 2b) und Entnahme der Steigung bei hohem *v* gemessen werden. $\int \alpha dv$ besteht aus einer positiven und einer negativen Fläche und ist wie $\int A dv$ aus demselben Experiment zu-