

Die Zahl der bei der Reduktion übertragenen Elektronen konnte nicht durch potentiostatische Coulometrie ermittelt werden, doch ergab der Vergleich der Höhen der

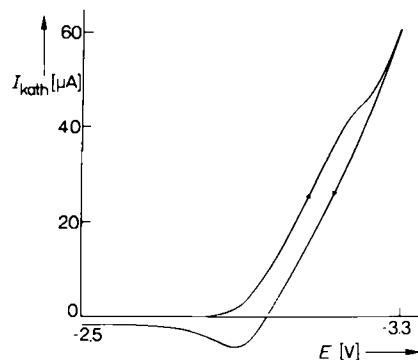


Fig. 2. Cyclic voltammogram of [2.2]Paracyclophane ($7 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Solvent: DMF. Leitsalz: Tetrabutylammonium-perchlorat (0.2 mol/L). Electrode: Quecksilber. Spannungsvorschub: 100 mV/s. Spannungsspannung zwischen -2.5 und -3.3 V (vs. SCE).

polarographisch bestimmten Reduktionswelle von [2.2]Paracyclophane und denen „ähnlicher“ Verbindungen (Naphthalin, Phenanthren, Anthracen), daß die Reduktion eine Zweielektronen-Übertragung ist. Zwar sind die experimentellen Ergebnisse in Einklang mit der Hypothese, bei der elektrochemischen Reduktion von [2.2]Paracyclophane entstehe ein Diradikal – auch die Bildung des 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophans bei der Bromierung spricht dafür^[2, 10] –, doch ist das Auftreten eines Dianions nicht auszuschließen.

Eingegangen am 29. Mai 1980,
in veränderter Fassung am 24. Februar 1982 [Z 53]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 654–659

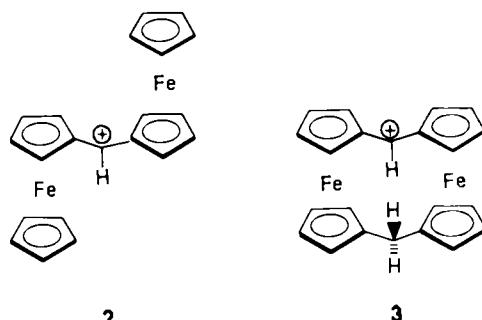
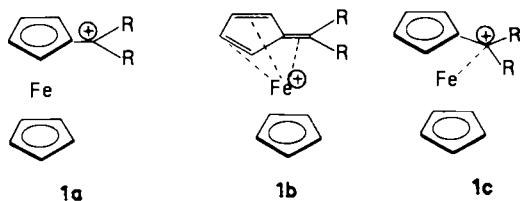
- [1] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, C. Wylder, *Angew. Chem.* 88 (1976) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 552.
[2] F. Gerson, W. B. Martin Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1883.
[6] T. Sato, K. Torizuka, M. Shimizu, Y. Kurihara, N. Yoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2420.
[10] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1365.

Einfluß konformativer Starrheit auf die Stabilisierung von α -Ferrocenyl-Carbokationen: Ein *cis*-fixiertes Diferrocenylcarbenium-Ion

Von Ulrich T. Mueller-Westerhoff*, Adel Nazzal,
Wolfram Prössdorf, James J. Mayerle
und Russell L. Collins

Die Stabilität von α -Ferrocenylcarbenium-Ionen **1** wurde durch Beteiligung von Strukturen wie **1b** und **1c** erklärt. Nach einer genauen Strukturbestimmung ist das Ferrocenyl(diphenyl)carbenium-Ion **1**, $R = C_6H_5$, am besten durch **1c** zu beschreiben^[7]. Cais et al. fanden^[8], daß das Tetrafluoroborat des Diferrocenylcarbenium-Ions in der *trans*-Konformation **2** kristallisiert; die beiden Ferrocen-Einheiten, die nicht verzerrt sind, neigen sich in Richtung des positiv geladenen zentralen C-Atoms. Es ist jedoch unklar, ob diese Struktur von Packungseffekten im Kristall

herrührt, oder ob in ihr optimale Stabilisierung möglich ist.



Im *cis*-fixierten Diferrocenylcarbenium-Ion **3** verhindert die CH_2 -Brücke jegliche Torsions- und Rotationsbewegungen; Strukturverzerrungen, in denen das positiv geladene C-Atom sich einem der beiden Fe-Atome nähert, sind energetisch sehr ungünstig. Wird dadurch **3** relativ zu **2** destabilisiert?

Das Tetrafluoroborat von **3** kann aus [1.1]Ferrocenophan^[15] als glänzende schwarze Nadeln hergestellt werden, die sich mit tiefgrüner Farbe in CH_2Cl_2 lösen (im UV-Spektrum ist die längstwellige Bande um 140 nm gegenüber der entsprechenden Bande von **2** bathochrom verschoben). Während bei [1.1]Ferrocenophan ein schneller Wechsel zweier *syn*-Konformationen stattfindet, liegt das Carbenium-Ion **3** nur in einer starren *syn*-Konformation vor: Im 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) erscheinen für das CH-Proton ein Singulett bei $\delta = 7.71$, für die CH_2 -Brücke zwei scharfe Doublets ($\delta = 2.05$ und 2.49, $J = 22$ Hz) und für die acht Sorten von Ferrocen-Protonen weitere acht Signale. Von den zwölf Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur die des Carbenium-C-Atoms ($\delta = 162.3$) und der ihm benachbarten C-Atome ($\delta = 108.1$) deutlich tieffeldverschoben (übrige: $\delta = 70$ –90).

Die konformative Starrheit des Kations **3** ist auf Konjugation zwischen dem positiv geladenen C-Atom und den beiden Ferrocen-Einheiten zurückzuführen. Nach dem Mößbauer-Spektrum tragen die Fe-Atome in **3** nicht mehr positive Ladung als die Fe-Atome in **2**, und die Ladung ist gleichmäßig auf beide Fe-Atome verteilt; jede Ferrocen-Einheit hat etwa ein Drittel der Ladung übernommen. Die geringe Restladung an der CH-Gruppe könnte erklären, warum kein Hydrid-Transfer in **3** stattfindet, obwohl die strukturellen Gegebenheiten ideal dafür sind. Im entsprechenden Carbanion hingegen ist ein schneller Protonen-Transfer zu beobachten^[18].

Die Röntgen-Strukturanalyse des Tetrafluoroborats von **3** ergab: 1) Das Kation ist in einer *syn*-Konformation fixiert. 2) Alle Cyclopentadienylringe sind planar (Abweichung 1 pm). 3) In beiden Ferrocen-Einheiten sind die Fünfringe jeweils nicht coplanar, sondern um 6.6 und 7.5° so gekippt, daß sich das Sandwich zum Zentrum des Kations hin öffnet. 4) Der FeC-Abstand beträgt im Durchschnitt 206 ± 2 pm; die Fe-Atome sind also symmetrisch zu ihren Liganden angeordnet. 5) Das positiv geladene C-Atom ist in Richtung des Molekülzentrums verschoben; es

[*] Dr. U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, Dr. W. Prössdorf, Dr. J. J. Mayerle
Physical Science Department, IBM Research Laboratory
5600 Cottle Road, San Jose, CA 95193 (USA)
Dr. R. L. Collins
Department of Physics, University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)

befindet sich ca. 20 pm unterhalb der Schnittstelle beider Ebenen der gegenüberliegenden Cyclopentadienylringe. Der FeC^{\oplus} -Abstand beträgt 296 und 301 ± 2 pm. Diese Anordnung ermöglicht eine – wenn auch geringe – Überlappung des $2p_z$ -Orbitals des Carbenium-C-Atoms mit den d-Orbitalen der Fe-Atome. Im Gegensatz zu früheren kristallographischen Untersuchungen erscheint beim cyclischen **3** gesichert, daß Packungseffekte keine signifikante Deformation der Struktur bewirken. Die Annäherung des Carbenium-C-Atoms und der Fe-Atome geht mit der Stabilisierung einher.

Die wesentlichen Stabilisierungsfaktoren bei α -Ferrocenylcarbenium-Ionen sind daher: Ladungsverteilung auf Carbenium-C-Atom und Ferrocen-Einheit, konjugative Wechselwirkung zwischen Carbenium-C-Atom und dem benachbarten π -System, direkte Fe-C $^{\oplus}$ -Wechselwirkung. Die ersten beiden Stabilisierungsarten erfordern keine Strukturänderung wie in **1b** und **1c**; da bei **3** auch die dritte Stabilisierungsart (mit Deformation) bedeutsam ist, nehmen wir an, daß die Struktur von Carbenium-Ionen des Typs **1** wesentlich durch **1c** beschrieben wird.

eingegangen am 16. Oktober 1981 [Z 54]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 686–695

- [7] U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 89.
- [8] a) S. Lupon, M. Kapon, M. Cais, F. H. Herbstein, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1025; b) R. Gleiter, R. Seeger, H. Binder, E. Fluck, M. Cais, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1028; c) M. Cais, S. Dani, F. H. Herbstein, M. Kapon, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5554.
- [15] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6367.
- [18] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7678.

Hochfeld-bedingte NMR-Spin-Entkopplung bei Organoquecksilber-Verbindungen

Von Reinhart Benn, Harald Günther*, Adalbert Maercker, Volkmar Menger und Peter Schmitt

Von den Mechanismen, die zur Spin-Gitter-Relaxationsrate R_1 ($= 1/T_1$) in der magnetischen Kernresonanz beitragen können, zeigt der Anteil der Anisotropie der chemischen Verschiebung (R_1^{CSA}) neben der Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ_c auch eine Abhängigkeit vom Magnetfeld $B_0^{(1)}$:

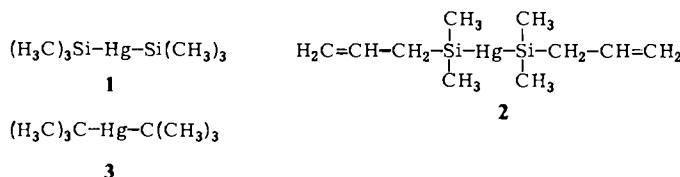
$$R_1^{\text{CSA}} = (2/15) \gamma_1^2 B_0^2 \Delta\sigma^2 \tau_c$$

Ist R_1^{CSA} der wichtigste Parameter, so können Atomkerne mit magnetischem Moment in hohen Feldern, wie sie heute in Kryomagneten zur Verfügung stehen, sehr schnell relaxieren. Bei Spin,Spin-Kopplung kann dies zur Linienverbreiterung beim Nachbarkern oder sogar zur Spin,Spin-Entkopplung führen.

Von den schwereren Metallkernen weist ^{199}Hg in linearen Molekülen des Typs R—Hg—R eine relativ hohe Anisotropie der chemischen Verschiebung auf, deren Bedeutung für das Relaxationsverhalten kürzlich hervorgehoben wurde^[2]. Wir zeigen hier, daß Hochfeld-NMR-Spektrosko-

pie im Falle von Silylquecksilber-Verbindungen zum Verschwinden der ^{199}Hg , ^1H -Spin,Spin-Kopplung und damit zu einem Informationsverlust führen kann.

Bis(trimethylsilyl)quecksilber **1** zeigt bei 1.88 T ($\nu_0(^1\text{H}) = 80$ MHz) im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum deutlich die aufgrund der Kopplung $^3J(^{199}\text{Hg}, ^1\text{H})$ bzw. $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{13}\text{C})$ zu erwartenden Satellitenlinien (Fig. 1). Wird dieselbe Probe bei 9.4 T ($\nu_0(^1\text{H}) = 400$ MHz) gemessen, so tritt eine selektive Linienverbreiterung auf, die im ^1H -NMR-Spektrum praktisch zum Verlust der Kopplung führt. Den gleichen Effekt beobachteten wir bei Bis(allyl-dimethylsilyl)quecksilber **2** und sogar bei Di-*tert*-butylquecksilber **3**.



Daß es sich bei hohem Feld in der Tat um beschleunigte Spin-Gitter-Relaxation des ^{199}Hg -Kerns handelt, zeigt zum einen der Befund, daß die durch $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ - und $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung hervorgerufenen Satellitenlinien scharf bleiben (Fig. 1)^[3a], zum anderen wird dies aus den T_1 -Daten deutlich. Nach Tabelle 1 folgen die bei drei verschiedenen Feldstärken gemessenen T_1 -Werte im wesentlichen dem Verhältnis $(B_0^{(i)}/B_0^{(1)})^2$, so daß R_1^{CSA} bereits bei 1.88 T den überwiegenden Beitrag zur Relaxation des ^{199}Hg -Kerns liefern muß^[3b].

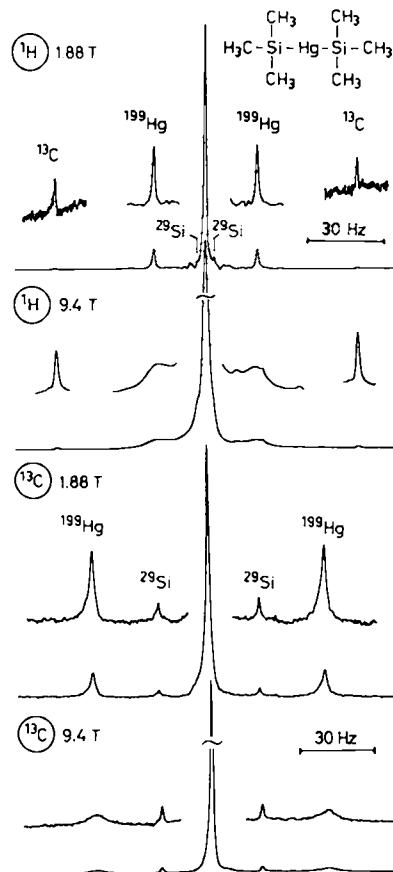


Fig. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis(trimethylsilyl)quecksilber **1** [5] bei 1.88 und 9.4 T; das ^{13}C -NMR-Spektrum ist ^1H -Breitband-entkoppelt. Aus den Satellitenspektren sind folgende Kopplungskonstanten zu erhalten: $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 119.6$, $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 6.6$, $^3J(^{199}\text{Hg}, ^1\text{H}) = 40.7$; $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 40.1$, $^2J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 92.1$ Hz.

[*] Prof. Dr. H. Günther, Prof. Dr. A. Maercker, V. Menger, P. Schmitt
FB 8, Organische Chemie, Universität-Gesamthochschule
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

Dr. R. Benn
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr