

nenverteilung wie in der Grenzstruktur $9'$ unter Mitwirkung eines freien Elektronenpaares die thermische Umwandlung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems in ein *cis,cis*-1,3-Butadien-Strukturelement ermöglicht.

Eingegangen am 25. Januar 1982 [Z 112]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1016-1020

- [1] a) Übersicht: E. Heilbronner in D. Ginsburg: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York 1959, S. 246; b) neuere Beispiele: V. B. Mochalin, Yu. N. Porshnev, *Russ. Chem. Rev.* 46 (1977) 530.
- [2] a) J. Becker, C. Wentrup, E. Katz, K.-P. Zeller, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5110; b) L. T. Scott, M. A. Kirms, *ibid.* 103 (1981) 5875.
- [3] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2931.
- [4] a) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2932; b) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1977) 1788; c) Zusammenfassung: M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529.

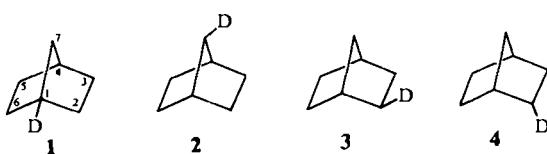
Karplus-Kurve für $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ in Kohlenwasserstoffen**

Von Raset Aydin, Jean-Pierre Loux und Harald Günther*

Von den NMR-Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind insbesondere die zwischen vicinalen Kernen aufgrund der von Karplus postulierten und experimentell gefundenen Torsionswinkel-Abhängigkeit für die Konformationsanalyse wichtig. Während die Karplus-Kurve für $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ ^[1] gut untersucht wurde, ist dies für $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht der Fall^[2]; insbesondere sind bisher keine Kohlenwasserstoffe studiert worden. Wir haben deshalb die deuterierten Norbornane 1-4 hergestellt und die $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten nach der bekannten Beziehung

$$^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 6.5144 \cdot ^3J(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$$

aus den gemessenen $^{13}\text{C}, ^2\text{H}$ -Kopplungskonstanten berechnet^[3]. In Tabelle 1 sind die hier interessierenden $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte zusammen mit den durch Elektronenbeugungsmessungen^[4] bestimmten CCCH-Torsionswin-



[*] Prof. Dr. H. Günther, Dr. J.-P. Loux, Dr. R. Aydin
Universität-Gesamthochschule, Fachbereich 8, OC II
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

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

Tabelle 1. $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ [Hz] in Norbornan; zugehörige CCCH-Torsionswinkel ϕ [$^\circ$] in Klammern.

C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
1	—	6.76 (154)	8.75 (180)	—	—
2	2.21 (65)	—	—	8.54 (172)	—
3	—	—	1.06 (120)	—	8.78 (170)
4	—	—	2.36 (121)	—	≈ 0 (85)
				5.28 (20)	7.08 (155)

keln ϕ aufgeführt. Die Abhängigkeit der $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte von ϕ lässt sich durch die Funktion

$$^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 3.81 - 0.90 \cos \phi + 3.83 \cos 2\phi \quad (\text{a})$$

beschreiben, die in Figur 1 graphisch dargestellt ist. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen von Berechnungen für

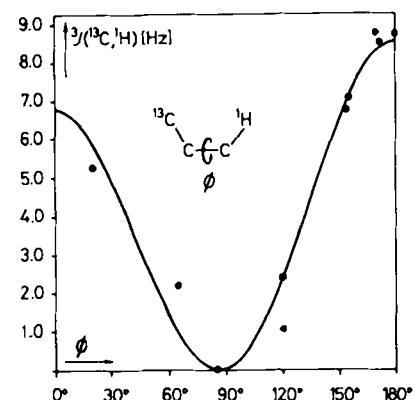


Fig. 1. Torsionswinkel-Abhängigkeit von $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ in Norbornan; • experimentell, — berechnet nach Gl. (a).

Propan^[5] ist ausgezeichnet. Gl. (a) kann somit unter Beachtung der bekannten Vorbehalte^[1] zur Konformationsanalyse von Kohlenwasserstoffen verwendet werden und als Grundlage zur Untersuchung von Substituenteneffekten auf $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ dienen.

Eingegangen am 11. Februar 1982 [Z 115]

- [1] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2870.
- [2] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 14 (1981) 175.
- [3] R. Aydin, H. Günther, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 398.
- [4] A. Yokozeki, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 2356.
- [5] R. Wasyliden, T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 961; M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1.

$\text{C}_\alpha\text{C}_\alpha$ -Verknüpfung zweier $\{(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2\}$ -Fragmente durch reduktive Dimerisierung eines kationischen Carbinkomplexes^[1]

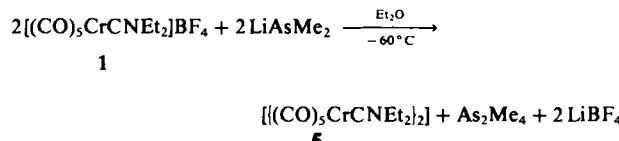
Von Ernst Otto Fischer*, Dieter Wittmann,
Dieter Himmelreich und Dietmar Neugebauer

Addition von Nucleophilen an das Carbin-Kohlenstoffatom des kationischen Aminocarbin-Komplexes $\{(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2\}\text{BF}_4^-$ 1^[2] führt zu zahlreichen, auf herkömmlichem Wege meist nicht zugänglichen Aminocar-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich,
Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

ben-Komplexen $[(CO)_5Cr(C(NEt_2)Nu)]$. So erhält man z. B. bei der Umsetzung von **1** mit Kalium-diphenylarsenid den an C_α arsensubstituierten Aminocarben-Komplex $[(CO)_5Cr(C(AsPh_2)NEt_2)]$ **4**^[5].

Einen völlig andersartigen Reaktionsverlauf beobachten wir hingegen nun bei der Umsetzung von **1** mit Lithium-dimethylarsenid: Statt der erwarteten Addition des Nucleophils unter Bildung des zu **4** analogen Komplexes erfolgt reduktive $C_\alpha C_\alpha$ -Verknüpfung zweier $[(CO)_5CrCNEt_2]$ -Fragmente zum μ -Bis(aminocarben)-Komplex **5** (ca. 30% Ausbeute; Elementaranalyse, MS, IR, NMR, Röntgen-Strukturanalyse).



Das hierbei als Oxidationsprodukt entstehende Tetramethyldiarsan kann koordiniert in Pentacarbonyl(tetramethyldiarsan)chrom(0) massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Aus der gehinderten Rotation um die $C_\alpha-C'_\alpha$ -Bindung in **5** resultieren zwei Konformere, auf deren Existenz in Lösung sowohl IR- als auch 1H -NMR-Daten hinweisen.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **5** ergab, daß die beiden $[(CO)_5CrCNEt_2]$ -Fragmente kristallographisch über eine C_2 -Achse miteinander verbunden sind. Der μ -Bis(aminocarben)-Komplex zeigt mit 219.0(7) pm den längsten bisher gefundenen $Cr-C_{\text{Carben}}$ -Abstand^[6], jedoch keine Verkürzung der Bindungen $C_\alpha-C'_\alpha$ (148.0(9) pm) und $C_\alpha-N$ (130.6(9) pm). Der Winkel zwischen den beiden planaren Einheiten $Cr-C_\alpha-N-C'_\alpha$ und $Cr^*-C'_\alpha-N^*-C_\alpha$ von 97.6° schließt ein verbrückendes delokalisiertes π -System

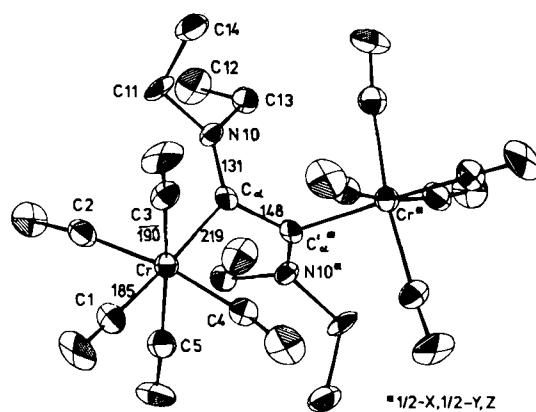


Fig. 1. Molekülstruktur von μ -[1,2-Bis(diethylamino)ethanidyliden]-bis(pentacarbonylchrom) **5** im Kristall.

aus^[7]. Jedes Metallatom erreicht einen Ladungsausgleich durch ausgeprägte Verkürzung der Bindung zum *trans*-Carbonylliganden ($Cr-C1$ 184.8(10) pm).

Die Bildung von **5** konnten wir inzwischen auch bei der Umsetzung von **1** mit Lithium-acetylacetonat nachweisen; gleichfalls entsteht die Verbindung als Nebenprodukt bei der zuvor erwähnten Synthese von **4**.

Der neuartige Reaktionstyp – reduktive Dimerisierung eines kationischen Carbinkomplexes unter $C_\alpha C_\alpha$ -Verknüpfung – kann also bei Verwendung stark reduzierender Nu-

cleophile zur dominierenden Konkurrenzreaktion gegenüber der Addition des Nucleophils an das Carbin-Kohlenstoffatom werden.

Ein eingegangen am 5. März 1982 [Z 123]
Das vollständige Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1036–1049

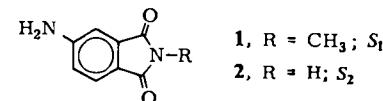
- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 70. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 69. Mitteilung: E. O. Fischer, V. N. Postnov, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreissl, *Angew. Chem. 88* (1976) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15* (1976) 616.
- [3] U. Schubert, E. O. Fischer, D. Wittmann, *Angew. Chem. 92* (1980) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19* (1980) 643.
- [4] E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber. 114* (1981) 3209.
- [5] U. Schubert, *J. Organomet. Chem. 185* (1980) 373.

Polarität von organischen Gläsern**

Von Heinz Langhals*

Für die quantitative Beschreibung der Solvens-Polarität werden üblicherweise empirische Polaritätsskalen verwendet, da rein physikalische Solvenseigenschaften wie der Brechungsindex oder die Dielektrizitätskonstante für die meisten chemischen Anwendungen nur unzureichende Maßgrößen sind^[2]. Die von *Winstein* entwickelte empirische *Y*-Skala, die auf Solvolysereaktionen basiert, dient zur Zeit allgemein als Bezugssystem. Sie ist aber auf polare Medien beschränkt, während die mit der *Y*-Skala linear korrelierenden, aus spektroskopischen Daten abgeleiteten sekundären Polaritätsskalen, z. B. die $E_T(30)$ -Skala von *Dimroth* und *Reichardt*, auch in Medien mit geringer Polarität angewendet werden können.

Die empirischen Polaritätsmaße sind nur für die flüssige Phase definiert; es ist jedoch zu prüfen, inwieweit eine Ausdehnung auf Feststoffe möglich ist (siehe auch^[4]). Hierfür lassen sich die Phthalimide **1** und **2** verwenden,



die sich auch in Medien mit geringer Polarität gut lösen und mit ihrer starken Solvatochromie in der Fluoreszenz empfindlich auf polare Solvationseffekte ansprechen.

$$S = 28590 [\text{kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot \lambda_{\text{max}}^{-1} \quad (1)$$

Aus λ_{max} der Fluoreszenz wird mit Gl. (1) die molare Emissionsenergie S analog zu den E_T -Werten berechnet; S korreliert linear mit der $E_T(30)$ -Skala.

$$\begin{aligned} E_T(30) &= -1.93 \cdot S_1 + 160.4 \\ E_T(30) &= -1.81 \cdot S_2 + 155.7 \end{aligned}$$

Geeignete Modell-Feststoffe für die Polaritätsuntersuchungen sind organische Gläser, z. B. Polymethylmeth-

[*] Dr. H. Langhals
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem BMFT (Projekt ET 4428 A) unterstützt.