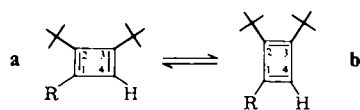
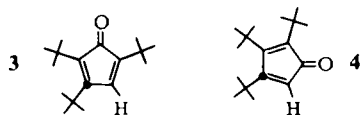


- Angew. Chem.* 94 (1982) Nr. 9

setzung eines rechteckigen Singulett-Grundzustandes – zwei existenzfähige, in einem dynamischen Gleichgewicht stehende Valenzisomere. Wir berichten hier über den ersten direkten spektroskopischen Beweis^[2] für dieses Postulat.



1, R = *t*-C₄H₉; 2, R = *t*-C₄D₉.



Da das Einfrieren des Gleichgewichts **1a** ⇌ **1b** (auch bei –185 °C geben die olefinischen C-Atome C-1 und C-3 ein einziges scharfes Signal) nicht gelingt^[3a], verwendeten wir die Isotopen-Störungs-Methode nach Saunders^[4], d. h. wir untersuchten das Gleichgewicht **2a** ⇌ **2b**.

2 läßt sich aus Di-*tert*-butylacetylen und (Nonadeuterio-*tert*-butyl)maleinsäureanhydrid herstellen^[3]. Das ¹³C-NMR-Spektrum eines Gemischs von **1** und **2** unterscheidet sich von dem von **1**^[3a] darin, daß bei **2** das Signal für C-1/C-3 (**1**: δ = 151) aufgespalten ist.

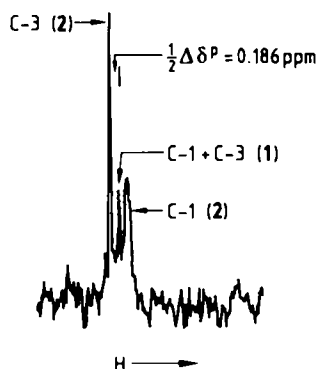


Fig. 1. Ausschnitt (C-1 + C-3) des 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektrums eines Gemischs von **1** und **2** (1:9) in deuteriertem Diethylether bei –82 °C.

Offenbar wird durch die Deuteriumsubstitution das Gleichgewicht **2a** ⇌ **2b** gestört, als Folge davon können C-1 und C-3 getrennt beobachtet werden. Nicht nur C-3, auch C-1 zeigt praktisch keinen eigentlichen (intrinsic) Isotopeneffekt. Das Hochfeldsignal ist durch vicinale ¹³C-D-Kopplung verbreitert, während das Tieffeldsignal keine Feinstruktur zeigt. Deshalb haben wir die Aufspaltung durch Verdopplung des Abstands zwischen dem Signal für C-1/C-3 in **1** und dem Tieffeldsignal für C-3 in **2** ermittelt. Die so erhaltene Aufspaltung Δδ^p (p ≡ perturbation) ist temperaturabhängig, sie steigt von 0.30 ppm bei –62 °C auf 0.45 ppm bei –96 °C und beträgt bei –82 °C (Fig. 1) 0.37 ppm. Die Temperaturabhängigkeit von Δδ^p spricht eindeutig für ein dynamisches Gleichgewicht **2a** ⇌ **2b** und gegen ein delokalisiertes π-System^[4b].

Da die chemischen Verschiebungen für C-1 und C-3 in **2** im „eingefrorenen“ Zustand nicht bestimmt werden können, ist man für die Festlegung der zu erwartenden Aufspaltung im statischen Molekül (Δδst) auf geeignete Modelle angewiesen. Nachbarschaftsverhältnisse wie in **2a** und **2b** (Verknüpfung von C-1 mit C-2 und C-4 über eine Einfach- und eine Doppelbindung; zusätzliche *tert*-Butylgruppe an C-3) finden sich in den Cyclopentadienonen^[5] **3**

und **4** wieder. Daraus läßt sich für Δδst ein Wert von 8.5 ppm abschätzen. Nach Gl. (a)^[4] erhält man für –82 °C die Gleichgewichtskonstante K = 1.0915; das entspricht einem Verhältnis der Valenzisomere von 52:48; aus der Temperaturabhängigkeit von K ergeben sich die Grundzustandsgrößen ΔH⁰ = –354 (±46) J mol^{–1} und ΔS⁰ = –1.1 (±0.3) J mol^{–1} K^{–1}.

$$K = \frac{\Delta\delta^{\text{st}} + \Delta\delta^{\text{p}}}{\Delta\delta^{\text{st}} - \Delta\delta^{\text{p}}} \quad (\text{a})$$

Da das Hochfeldsignal in **2** aufgrund der ¹³C-D-Kopplung C-1 zuzuordnen ist, muß das Gleichgewicht zugunsten von **2a** verschoben sein. Die Hochfeldverschiebung von C-1 ist plausibel, denn der Vergleich mit den Cyclopentadienonen zeigt, daß im Isomer **3** mit dem **2a**-analogen Substitutionsmuster (Doppelbindung zum *tert*-butylierten Nachbarn) das markierte C-Atom bei höherem Feld erscheint als das entsprechende von **4**. Die Bevorzugung von **2a** beruht auf einem „sterischen Isotopeneffekt“^[4c]: Die *t*-C₄D₉- ist kleiner als die *t*-C₄H₉-Gruppe, sie bringt **2a** mehr Energiegewinn als **2b**.

Eingegangen am 26. April,
in veränderter Fassung am 15. Juli 1982 [Z 21]

- [1] Zusammenfassungen: a) G. Maier, *Angew. Chem.* 86 (1974) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 425; b) Th. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
- [2] Kinetische Studie: D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4272; siehe auch Abschnitt 8 in [1a].
- [3] a) G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1837; b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.
- [4] a) M. Saunders, M. H. Jaffe, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2558; b) J. W. Faller, H. H. Murray, M. Saunders, *ibid.* 102 (1980) 2306; c) F. A. L. Anet, V. J. Basus, A. P. W. Hewett, M. Saunders, *ibid.* 102 (1980) 3945.
- [5] H.-O. Kalinowski, L. H. Franz, G. Maier, *Org. Magn. Res.* 17 (1981) 6. – Die dort für C-3 und C-4 in Cyclopentadienon **1d** (entspricht **4**) angegebenen δ-Werte müssen vertauscht werden.

Cluster-Synthese durch Austausch brückenbildender Carboxylat-Liganden**

Von Helmut Werner* und Peter Thometzek

Rezepte zur gezielten Synthese von Metallclustern aus kleineren, ein- oder zweikernigen Bausteinen sind nach wie vor rar^[1]. Vor kurzem fanden wir, daß Dipalladiumkomplexe (μ-X)(μ-Y)Pd₂(PR₃)₂ durch „[1+1]-Addition“ einer Pd⁰- und einer Pd^{II}-Verbindung erhältlich sind und daß sich hierfür sehr unterschiedliche Typen von Brückenliganden wie C₅H₅, 2-RC₃H₄, Cl, SR, RCO₂ etc. als geeignet erweisen^[2].

Nach MO-Rechnungen von Hofmann^[3] sollten auch Metallkomplexanionen [L_nM][–] zur Brückenbildung gegenüber dem Fragment (μ-Y)Pd₂(PH₃)₂⁺ fähig sein, sofern sie zwei Donororbitale der Symmetrie a₁ und b₂ haben, die mit entsprechenden Acceptororbitalen der Pd₂-Einheit überlappen können. Diese Voraussetzung ist z. B. für Carbonyl(cyclopentadienyl)metallate [C₅H₅(CO)_nM][–] (M = Ni, Fe, Cr; n = 1, 2, 3) erfüllt^[3]. Wir konnten in ersten Versuchen zeigen, daß der Komplex (C₅H₅)(*t*Bu-

[*] Prof. Dr. H. Werner, P. Thometzek
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und Degussa AG, Hanau, unterstützt.