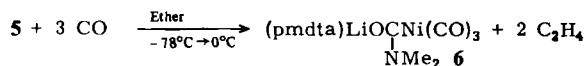


cdt = *trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien*
 cod = *1,5-Cyclooctadien*
 cot = *Cyclooctatetraen*
 pmdta = *Pentamethyldiethylenetriamin*
 tmeda = *Tetramethylethylene diamin*

Die gelb-braunen Kristalle des pmdta-stabilisierten Lithiumcarbamoyl-bis(ethen)nickel(0) **5** sind in polaren organischen Solventien wie Ether, Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril gut, in Toluol mäßig und in Pentan schlecht löslich. Wie die NMR-Spektren zeigen, wird beim Lösen von **5** in THF der Ligand pmdta freigesetzt; die geringe elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung ($\Lambda = 0.014 \text{ cm}^2/\Omega \text{M}$; 0.1 M, 0 °C) lässt auf eine sehr schwache Dissoziation in Ionen schließen.

Die Methanolyse von **5** in Gegenwart von cod ergibt Dimethylamin, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde, und die erwartete Menge Ethen sowie CO, Ni(CO)₄ und Ni(cod)₂. Offenbar wird das Stickstoffatom in **5** schon von sehr schwachen Säuren protoniert, wobei die Carbamoylgruppe zerfällt. Das in **5** gebundene Ethen wird durch cot quantitativ freigesetzt. NMR-spektroskopisch lässt sich ein Austausch zwischen gebundenem und überschüssigem Ethen bei Raumtemperatur nicht nachweisen. **5** reagiert mit CO bei -78 °C unter Verdrängung des Ethens zu dem auch aus Ni(CO)₄ oder **4** herstellbaren 18e-Komplex **6**^[2].



Die 400MHz-¹H- und 75.5MHz-¹³C-NMR-Spektren einer Lösung von **5** in [D₈]-THF sind zwischen +20 °C und -80 °C temperaturabhängig und zeigen bei -80 °C eine bemerkenswerte Komplexität. Bei 20 °C sind sie mit einer trigonal-planaren Koordination des Nickelatoms durch die beiden Ethen- und den Carbamoyl-Liganden vereinbar, wobei sich – bezogen auf die NMR-Zeitskala – alle Liganden um die Achse der Koordinationsbindung frei drehen, während die Rotation der NMe₂-Gruppe um die Bindung zum Carbamoyl-C-Atom eingeschränkt ist. Die starke Abschirmung der Ethen-C- und -H-Atome von **5**, die der von [(pmtda)LiCH₃]₂Ni(C₂H₄)₂ **7**^[3] in [D₈]-THF entspricht, deutet auf eine hohe negative Beladung des Bis(ethen)nickel-Komplexeils durch den Lithiumcarbamoyl-Liganden. Temperaturniedrigung bewirkt das Einfrieren der Ethen-Rotation (< -20 °C) und das Auftreten zweier bei -80 °C nachweisbarer Isomere **A** und **B** (ca. 1:1.5), die sich vermutlich in der Bindung des Lithiumatoms am Carbamoyl-Liganden (Li–O- bzw. Li–N-Kontakt) unterscheiden.

Im Kristall liegt 5 einheitlich vor. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Fig. 1), wird der planare Bis(ethen)nickel-Teil, dessen Strukturdaten bereits bekannt sind^[3,4], mit dem ebenfalls planaren Carbamoyl-Rest durch eine kurze Ni—C-Bindung verknüpft. Die Ebene des Carbamoylsystems ist nahezu senkrecht (84°) zur trigonalen Koordinationsebene des Übergangsmetalls. Die Geometrie des Carbamoyl-Liganden weicht nur wenig von der des Formamids sowie dessen komplexierten Derivaten ab. Das stark verzerrt tetraedrisch von Stickstoffatomen umgebene Lithiumatom ist über ein freies Elektronenpaar

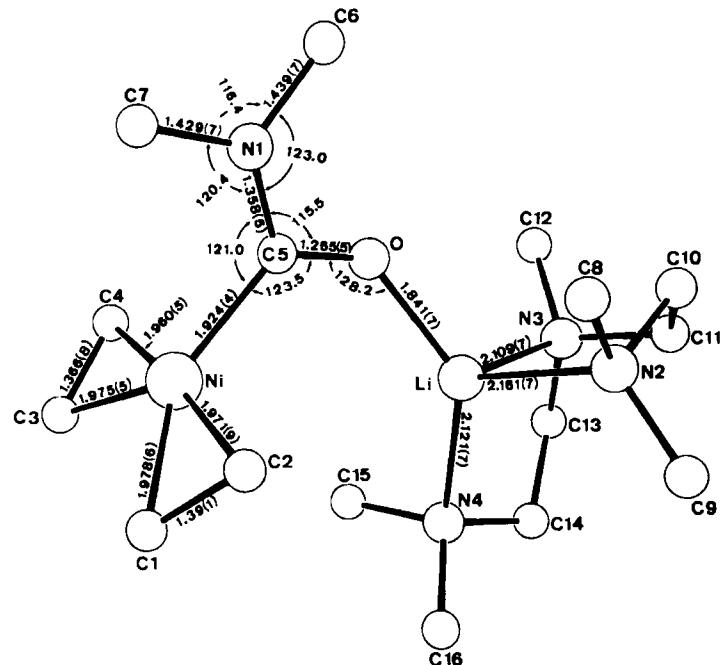


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes **5** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50337, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(C5—O—Li: 128.2°) an die Carbonylgruppe gebunden. Alle intramolekularen Abstände sprechen dagegen, **S** als Carbenkomplex zu formulieren.

Eingegangen am 14. März 1983 [Z 312]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983 786-793

- [1] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.
 - [2] K. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
 - [3] K. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
 - [4] K. Jonas, K. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 621; K. Jonas, C. Krüger, *ibid.* 92 (1980) 513 bzw. 19 (1980) 520.

**Strukturaufklärung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie
mit INADEQUATE-Pulsfolge:
Unterscheidung Heteroatom-substituierter
organischer Konstitutionsisomere anhand von
 ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten****

**Von Joachim Buddrus*, Hans Bauer, Hans Gotthardt
und Rüdiger Jung**

Die Unterscheidung von Konstitutionsisomeren organischer Verbindungen, deren Wasserstoffatome weitgehend oder vollständig durch Heteroatome substituiert sind, bereitet häufig Schwierigkeiten. Die herkömmliche ^{13}C -

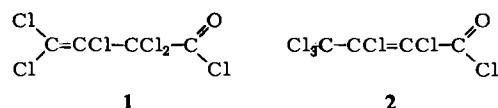
[*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus, Dr. H. Bauer
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

Prof. Dr. H. Gotthardt, R. Jung
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Minister für Forschung und Technologie der Bundesrepublik Deutschland (J. B., H. B.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie (H. G.) unterstützt. J. B. und H. B. danken Dr. W. Auf der Heyde und Dr. W. Kimpfenhaus, Chemische Werke Marl-Hüls, für Pentachlor-3-butensäurechlorid.

NMR-Spektroskopie liefert zwar Signale, diese können jedoch in vielen Fällen nicht zweifelsfrei interpretiert werden. Wir zeigen hier, daß durch Auswertung der ^{13}C - ^{13}C -Satelliten in einem ^{13}C -NMR-Spektrum das Verknüpfungsmuster der C-Atome erhalten und somit zwischen verschiedenen Konstitutionen solcher Verbindungen unterschieden werden kann. Zur Messung der Satelliten wurden die ^{13}C -NMR-Hauptsignale durch Doppelquantenkoärenz (Pulsfolge „INADEQUATE“^[1]) reduziert; diese Methode wurde von Freeman et al. eingeführt^[2], aber bisher erst selten^[3] auf Konstitutionsprobleme angewendet.

Bei der Chlorierung von 1-Ethoxypentachlorbutadien entsteht entweder Pentachlor-3-butensäurechlorid 1 oder Pentachlor-2-butensäurechlorid 2^[4].



Figur 1 zeigt das ^{13}C -NMR-Signal des aliphatischen C-Atoms bei $\delta = 86.8$; es weist zwei Satellitenpaare mit den Kopplungskonstanten 67.3 und 62.6 Hz auf, die auch am Signal des Carbonyl-C-Atoms bzw. am Signal eines olefinischen C-Atoms auftreten. Dieser Befund ist – in Einklang mit den Ergebnissen von IR- und UV-Untersuchungen^[5] – allein mit Struktur 1 vereinbar.

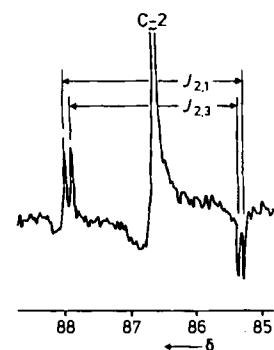
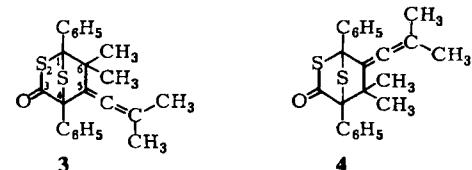


Fig. 1. Ausschnitt aus dem eindimensionalen ^{13}C -INADEQUATE-NMR-Spektrum von 1 bei 25 MHz (JEOL FX-100). Meßlösung: 2.5 mL 1, 0.3 mL CDCl_3 und ca. 10 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (als Relaxationsreagens). Pulsfolge: 90° (x)- τ - 180° ($\pm y$)- τ - 90° (x)- Δ - 90° (ϕ)-Datenaufnahme; τ eingestellt für $J_{\text{CC}} = 65$ Hz. 12704 Durchgänge, Wiederholungsintervall 5 s (Gesamtmeßzeit 16 h).

Bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien an 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat entstehen die heterobicyclischen Konstitutionsisomere 3 und 4, die zwar getrennt, aber mit den üblichen spektroskopischen Methoden nicht unterschieden werden konnten.



Figur 2 zeigt die ^{13}C -NMR-Signale der beiden Brückenkopf-C-Atome des Hauptisomers. Das Signal bei $\delta = 79.6$ weist zwei Satellitenpaare mit den Kopplungskonstanten 31.9 und 49.7 Hz auf, die auch am Signal des aliphatischen quartären C-Atoms bzw. am Signal eines aromatischen C-Atoms auftreten. Das Signal bei $\delta = 75.6$ zeigt drei Satellitenpaare (zum Teil überlagert) mit den Kopplungskonstan-

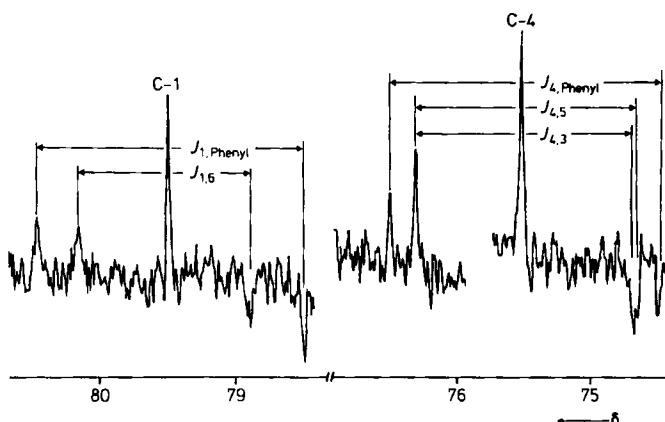


Fig. 2. Ausschnitt aus dem eindimensionalen ^{13}C -INADEQUATE-NMR-Spektrum von 3 bei 25 MHz. Meßlösung: 1 g 3 und ca. 10 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in 1.5 mL CDCl_3 . Pulsfolge wie in Fig. 1; τ eingestellt für $J_{\text{CC}} = 45$ Hz. 33400 Durchgänge, Wiederholungsintervall 6.1 s (Gesamtmeßzeit 57 h). Die Restsignale des Lösungsmittels wurden nicht registriert.

ten 41.8, 42.6 und 52.3 Hz. Die erste Kopplungskonstante wird auch am Signal des Carbonyl-C-Atoms, die zweite an dem eines allenischen C-Atoms und die dritte an dem eines aromatischen C-Atoms beobachtet. Diese Befunde sind nur mit Struktur 3 in Einklang.

Der Vorteil der INADEQUATE-Pulsfolge liegt darin, daß zwischen Strukturen wie 1 und 2 oder 3 und 4 eindeutig und ohne Heranziehung von Vergleichsverbindungen unterschieden werden kann.

Eingegangen am 9. März 1983 [Z 308]

- [1] R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350.
- [2] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempsell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4849.
- [3] R. Freeman, T. Frenkel, M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5545; A. C. Pinto, S. K. Do Prado, R. B. Filho, W. E. Hull, A. Neszmelyi, G. Lukacs, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5267.
- [4] A. Roedig, P. Bernemann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 600 (1956) 1; G. Maahs, *Angew. Chem.* 75 (1963) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 394; *ibid.* 77 (1965) 811 bzw. 4 (1965) 787.
- [5] A. Roedig, W. Wenzel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 728 (1969) 1.

Kristallstruktur von 2,4,5,7,9,10-Hexaoxa-1,3,6,8-tetraphenyltricyclo[6.2.0.0^{3,6}]decane: Ein authentisches Bisdioxetan

Von Waldemar Adam*, Ernst Schmidt, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans-Georg von Schnering
Professor Giuseppe Cilento zum 60. Geburtstag gewidmet

Dem stabilen Produkt der Photooxygenierung von Tetraphenyl-1,4-dioxin wurde die Bisdioxetanstruktur 1 zugeordnet^[1], da es thermisch unter Bildung von Benzoësäureanhydrid und Lichtenmission zerfällt; zudem waren Elementaranalyse und iodometrische Peroxidtitration in Einklang mit der Summenformel $C_{28}H_{20}O_6$. Da Chemilumineszenz nur auf eine 1,2-Dioxetanstruktur hinweist, sie aber letztlich nicht beweist^[2], konnte es sich bei diesem „dimeren Benzoësäureanhydrid“ im Prinzip auch um 2

[*] W. Adam, E. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80