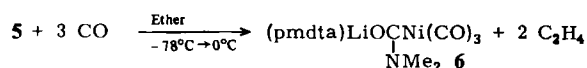


cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien  
 cod = 1,5-Cyclooctadien  
 cot = Cyclooctatetraen  
 pmtda = Pentamethyldiethylentriamin  
 tmeda = Tetramethylethylendiamin

Die gelb-braunen Kristalle des pmtda-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 pmtda 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)<sub>4</sub> und Ni(cod)<sub>2</sub>. 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)<sub>4</sub> oder **4** herstellbaren 18e-Komplex **6**<sup>[2]</sup>.



Die 400MHz-<sup>1</sup>H- und 75.5MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren einer Lösung von **5** in [D<sub>8</sub>]-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 NMe<sub>2</sub>-Gruppe um die Bindung zum Carbamoyl-C-Atom eingeschränkt ist. Die starke Abschirmung der Ethen-C- und -H-Atome von **5**, die der von (pmdta)LiCH<sub>3</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **7**<sup>[3]</sup> in [D<sub>8</sub>]-THF entspricht, deutet auf eine hohe negative Beladung des Bis(ethen)nickel-Komplextails 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<sup>[3,4]</sup>, 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

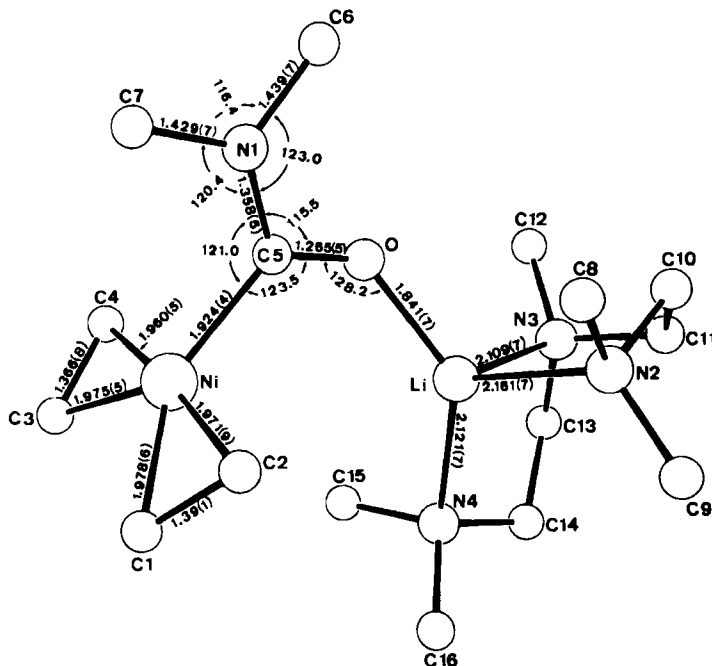


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes **5** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50337, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(C5–O–Li: 128.2°) an die Carbonylgruppe gebunden. Alle intramolekularen Abstände sprechen dagegen, **5** 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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie mit INADEQUATE-Pulsfolge: Unterscheidung Heteroatom-substituierter organischer Konstitutionsisomere anhand von <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>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 <sup>13</sup>C-

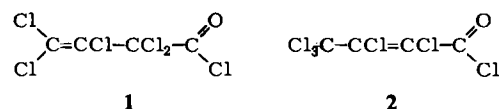
[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus, Dr. H. Bauer  
 Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie  
 Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

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. Kimpenhaus, 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  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Satelliten in einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Verknüpfungsmuster der C-Atome erhalten und somit zwischen verschiedenen Konstitutionen solcher Verbindungen unterschieden werden kann. Zur Messung der Satelliten wurden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Hauptsignale durch Doppelquantenkohärenz (Pulsfolge „INADEQUATE“<sup>[1]</sup>) reduziert; diese Methode wurde von Freeman et al. eingeführt<sup>[2]</sup>, aber bisher erst selten<sup>[3]</sup> auf Konstitutionsprobleme angewendet.

Bei der Chlorierung von 1-Ethoxypentachlorbutadien entsteht entweder Pentachlor-3-butensäurechlorid **1** oder Pentachlor-2-butensäurechlorid **2**<sup>[4]</sup>.

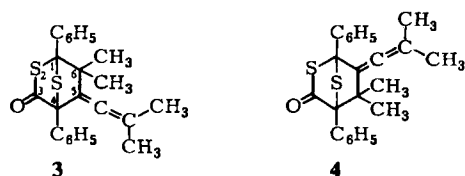


Figur 1 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des aliphatischen C-Atoms bei  $\delta=86.8$ ; es weist zwei Satellitenpaare mit den Kopplungskonstanten 67.3 und 62.6 Hz auf, die auch am Signal des Carbonyl-C-Atoms bzw. am Signal eines olefinischen C-Atoms auftreten. Dieser Befund ist – in Einklang mit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



Fig. 1. Ausschnitt aus dem eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -INADEQUATE-NMR-Spektrum von **1** bei 25 MHz (JEOL FX-100). Meßlösung: 2.5 mL **1**, 0.3 mL  $\text{CDCl}_3$  und ca. 10 mg  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (als Relaxationsreagens). Pulsfolge:  $90^\circ$  (x)- $\tau$ - $180^\circ$  ( $\pm$ y)- $\tau$ - $90^\circ$  (x)- $\Delta$ - $90^\circ$  ( $\phi$ )-Datenaufnahme;  $\tau$  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  $^{13}\text{C}$ -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-

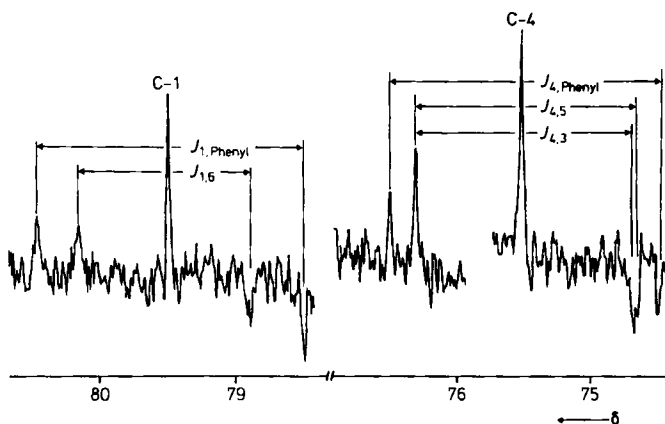


Fig. 2. Ausschnitt aus dem eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -INADEQUATE-NMR-Spektrum von **3** bei 25 MHz. Meßlösung: 1 g **3** und ca. 10 mg  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  in 1.5 mL  $\text{CDCl}_3$ . Pulsfolge wie in Fig. 1;  $\tau$  eingestellt für  $J_{\text{CC}}=45$  Hz. 33 400 Durchgänge, Wiederholungsintervall 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. Frenkiel, 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<sup>3,6</sup>]decan: 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<sup>[1]</sup>, da es thermisch unter Bildung von Benzoesäureanhydrid und Lichtemission zerfällt; zudem waren Elementaranalyse und iodometrische Peroxidtitration in Einklang mit der Summenformel  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Da Chemilumineszenz nur auf eine 1,2-Dioxetanstruktur hinweist, sie aber letztlich nicht beweist<sup>[2]</sup>, konnte es sich bei diesem „dimeren Benzoesäureanhydrid“ 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