

3a–c nur mit maximal 20%, beim Triphenyl-Derivat 3d hingegen bevorzugt (zu ca. 75%) ab^[7]. Ein 6-Cyan-cyclohexadienyldenamid 4 ließ sich in keinem Fall nachweisen.

Die 1H-Azepin-Konstitutionen der Verbindungen 2a–c (bläßgelb) und 2d (intensiv gelb) sind durch Röntgen-Strukturanalyse von 2a gesichert^[8] (siehe Abb. 1). ¹H- und ¹³C-NMR-Daten erlaubten zwar, eine Cyclohexadienyldenamid-Formulierung 4 auszuschließen, ermöglichten jedoch keine eindeutige Entscheidung zugunsten von 2^[9].

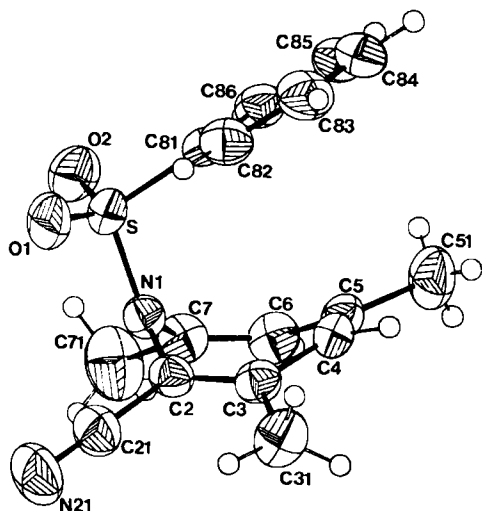


Abb. 1. Struktur von 2a im Kristall. ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1–C2 143.1(3), C2–C3 134.2(3), C3–C4 144.8(3), C4–C5 134.8(3), C5–C6 145.5(3), C6–C7 133.1(3), C7–N1 144.1(3), N1–S 165.1(2), S–O1 142.6(2), S–O2 142.5(2), S–C81 176.0(2), C2–C21 144.0(3), C21–N21 113.9(3), C2–N1–C7 115.9(2), N1–S–C81 106.9(1), O1–S–O2 121.1(1), C2–C21–N21 177.8(3).

Der siebengliedrige Ring in 2a liegt in der für 1H-Azepine typischen Bootform^[10,6] vor; die Winkel zwischen den Ebenen C2, C3, C6, C7 und N1, C2, C7 bzw. C3, C4, C5, C6 betragen 128.7 bzw. 154.4°. Das leicht pyramidale Stickstoff-Zentrum N1 liegt 18 pm außerhalb der Ebene C2, C7, S; die N1–S-Bindung ist um 20.0° (in Richtung auf axiale Position) abgelenkt. Der zum Siebenring endständige Phenylring ist nahezu parallel zur Ebene C3, C4, C5, C6 orientiert^[11] (Abweichung 6.8°).

Eingegangen am 31. Mai 1985 [Z 1322]

- [1] a) Vor 1963 waren nur benzoanellierte 1H-Azepine bekannt; zur Synthese von Monobenzo-Derivaten vgl. K. Dimroth, H. Freyschlag, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2602; 90 (1957) 1628; b) zur Synthese von 1: K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041, zit. Lit.; vgl. auch W. Lwowski, T. J. Marich, T. W. Mattingly, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1200; c) neuere Übersicht: R. K. Smalley in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford 1984, Kap. 5.16.
- [2] R. Adams, K. R. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4770.
- [3] R. Adams' vorsichtige Formulierung „... a new quinonoid substance probably having structure X“, vgl. [2], wird bei Registrierung von 4a (=X) in *Beilsteins Handbuch*, 4. Erg.-W., Bd. 11, Springer, Berlin 1984, S. 80, durch den Zusatz „(?) ... vermutlich ...“ berücksichtigt.
- [4] Die Syntheseschrittfolge [2]; anstelle von Blausäure wird jedoch Trimethylsilylcyanid verwendet. Ansatz: 2.0 mmol 3a–d, 10.0 mmol SiMe₃CN, 4.0 mmol NEt₃ in 25 mL 95proz. EtOH. Für die Synthese von 2d sei cand. chem. B. Ziegler (Marburg) gedankt.
- [5] a) R. Adams, L. Werbel, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5799, zit. Lit.; vgl. auch [2]; b) H. H. Eckhardt, H. Perst, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2125.
- [6] Vgl. die analog realisierbare 1H-Azepin-Synthese durch Nucleophil-Einwirkung auf 4-Methoxy-2,5-cyclohexadienyldenamide: H. H. Eckhardt, D. Hege, W. Massa, H. Perst, R. Schmidt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 699, zit. Lit.

- [7] Nucleophil-Angriff am Imin-C-Atom ist bei 2,4-Cyclohexadienyldenaminen die Ausnahme, Michael-Addition hingegen die Regel, vgl. [2]; dies gilt ähnlich für 2,4-Cyclohexadienone. Übersicht: J. Bracht, E.-L. Dreher, A. Rieker, P. Schneider in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. VII/3b, Thieme, Stuttgart 1979, S. 749, zit. Lit.
- [8] 2a: Inversionszwilling (ca. 1:1) in Raumgruppe P3₁ (P3₂); a = 1105.4(2), c = 1101.3(3) pm, Z = 3, ρ_c = 1.284 g cm⁻³; 1443 unabhängige Reflexe, davon 1423 mit F₀ > 3σ verwendet. R_F(F²) = 0.024, R_w(F) = 0.020, R(F) = 0.023. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 503, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Ausgewählte NMR-Daten für 2a (Fp = 161°C; 156–157°C [2]): ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, TMS int.): 5.90 (br., 1 H, H-6), 5.48 (br., 1 H, H-4), 2.27 (d, 3 H, J = 1.0 Hz, Me-7), 2.08 (s, 3 H, Me-3), 1.54 (d, 3 H, J = 1.2 Hz, Me-5); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, δ(CDCl₃) = 77.0): 151.6 (C3), 144.1 (C5), 138.8 (C7), 128.1 (C6), 127.8 (C4), 116.3 (C2), 102.1 (C2), 24.1 (C5), 23.3 (C7), 19.7 (C3) [10]. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für 2b (Fp = 141°C), 2c (Fp = 134°C) und 2d (Fp = 200°C) sind weitgehend analog. – IR (KBr): für 2a–d ν_{CN} zwischen 2210 [2] und 2200 cm⁻¹. 2a–d wurden zusätzlich durch Elementaranalysen und Massenspektren charakterisiert.
- [10] Priv.-Doz. Dr. S. Berger (Marburg) sei für die Bestimmung der ¹³C-Konktivitäten mit der INADEQUATE-Technik gedankt. Vgl. dazu H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 66, zit. Lit.
- [11] Zwei andere N-Arylsulfonyl-1H-Azepin-Derivate weisen im Unterschied zu 2a exo-Aryl-Orientierung auf; vgl. J. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. M. Barrett, R. J. Haluska, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5023; R. Allmann, A. Frankowski, J. Streith, *Tetrahedron* 28 (1972) 581.

Vortäuschung von CC-Bindungen durch ungewöhnlich große ²J_{CC}-Werte – ein Problem bei der Anwendung der INADEQUATE-¹³C-NMR-Spektroskopie**

Von Hans Bauer, Joachim Buddrus*,

Wolfgang Auf der Heyde und Wolfgang Kimpenhaus

Professor Robert Kosfeld zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen werden ¹³C-¹³C-Kopplungen zunehmend herangezogen^[1–6]; bewährt hat sich dabei die Doppelquantenkohärenz-NMR-Spektroskopie mit der Pulsfolge INADEQUATE^[7]. Dabei setzt man voraus, daß eine CC-Kopplung oberhalb eines bestimmten Wertes von einer CC-Bindung herrührt. Dies trifft jedoch, wie wir nun fanden, nicht immer zu.

Das eindimensionale INADEQUATE-¹³C-NMR-Spektrum von 3-Butoxy-2,4,4-trichlor-cyclobutenon 2d weist neben den erwarteten ¹³C-¹³C-Kopplungen eine unerklärlich große Kopplung zwischen C-2 und C-4 (64.1 Hz) auf (Abb. 1); dies ist ein typischer Wert für Kopplungen zwischen direkt verknüpften C-Atomen. Da an der Konstitution kein Zweifel besteht^[8], kann es sich nur um eine Kopplung über zwei Bindungen handeln. ²J_{CC}-Werte^[9] sind in der Regel nicht größer als 5 Hz, in Ausnahmefällen, wozu die Kopplung in Ketonen über die Carbonylgruppe gehört, übersteigen sie nicht 20 Hz. Wir haben deshalb weitere Verbindungen untersucht, die Strukturmerkmale von 2d aufweisen.

Bei Aceton 1a und den chlorierten Derivaten 1b–1e (Schema 1) steigt ²J_{CC} von +16.1 Hz in 1a^[10] auf 31.5 Hz

*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus, Dr. H. Bauer

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Postfach 778, D-4600 Dortmund 1

Dr. W. Auf der Heyde, Dr. W. Kimpenhaus
Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Abteilung Analytik
Chemische Werke Hüls AG
Postfach 1320, D-4370 Marl

[**] Wir danken Herrn H. Herzog, Dortmund, für seine Hilfe bei Herstellung und NMR-Messung einiger Verbindungen sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Roth, Berlin, für einige Hinweise.

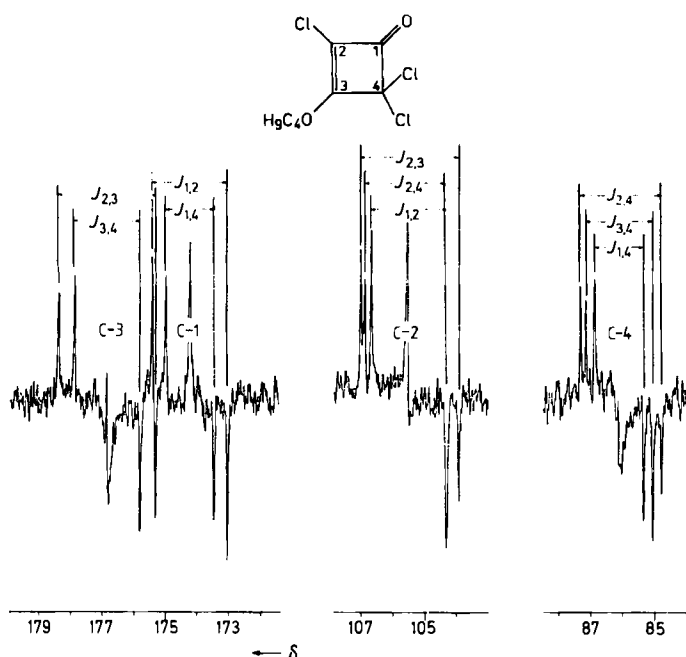
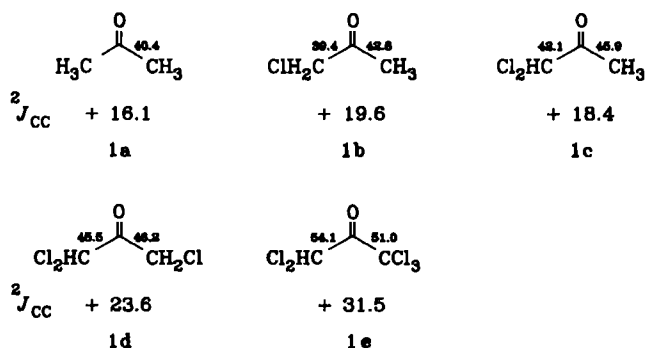


Abb. 1. INADEQUATE- ^{13}C -NMR-Spektrum von **2d** bei 25 MHz (drei Ausschnitte). Meßlösung: 1,5 g **2d** und ca. 10 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (Relaxationsreagens) in 1 mL C_6D_6 . Aufnahmebedingungen: 3000 Hz, 16 K. Die Wartezeit τ in der Pulsfolge [7] entspricht $J_{\text{CC}} = 58$ Hz. 35404 Durchgänge mit 5 s Wiederholungsintervall.

in **1e**. Die positiven Vorzeichen von **1b–1e** folgen aus der lediglich bei **1c** unterbrochenen Stetigkeit der Zunahme der Absolutwerte. Der Substituenteneffekt eines Chloratoms auf $^2J_{\text{CC}}$ beträgt im Durchschnitt ca. +2.5 Hz.

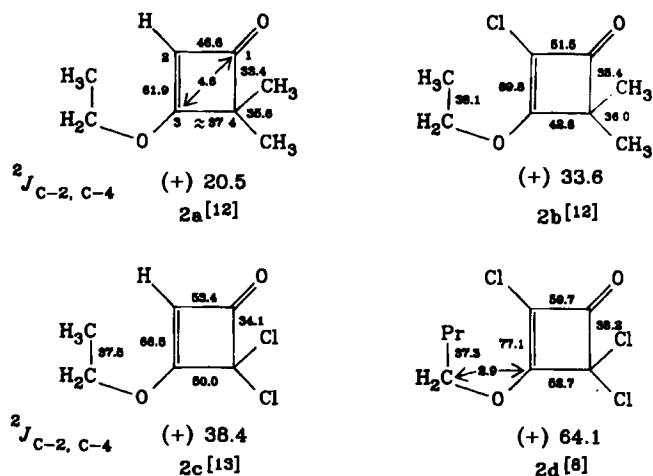


Schema 1. J_{CC} und $^2J_{\text{CC}}$ in Hz. ^{13}C -chemische Verschiebungen siehe [11].

In der 3-Alkoxy-cyclobutenon-Reihe **2a–2d** (Schema 2) steigt $^2J_{\text{C-2, C-4}}$ von (+)20.5 Hz in **2a** auf (+)64.1 Hz in **2d**. Die Vorzeichen sind wahrscheinlich ebenfalls positiv, da der Einfluß der Chloratome der gleiche wie bei den Acetonverbindungen sein sollte. Der Vergleich der Werte von **2a** und **2b** sowie von **2c** und **2d** zeigt, daß hier der Substituenteneffekt der Chloratome auf $^2J_{\text{CC}}$ mit ca. 13 bzw. ca. 26 Hz bedeutend größer ist als in der Acetonreihe.

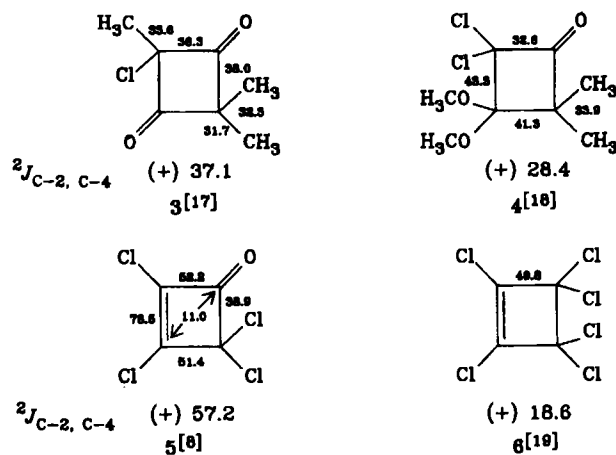
Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{C-2, C-4}}$ von **2a–2d** resultieren aus den Beiträgen von je zwei Kopplungswegen (über die Bindungen C-2/C-1/C-4 und C-2/C-3/C-4)^[15,16]. Zu Vergleichszwecken wurden die Verbindungen **3–6** untersucht (Schema 3).

Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{C-2, C-4}}$ in **3**, das zwei identische Kopplungswegen über jeweils eine Carbonylgruppe hat, beträgt 37.1 Hz; jeder Kopplungsweg trägt folglich mit



Schema 2. J_{CC} und $^2J_{\text{CC}}$ in Hz. ^{13}C -chemische Verschiebungen siehe [14].

18.5 Hz zur Gesamtkopplung bei. Da die entsprechende Kopplungskonstante in **2b–2d**, aber auch in **4** und **5**, erheblich größer ist, muß ein beträchtlicher Anteil gleichen Vorzeichens von dem Kopplungsweg über die CC-Doppelbindung herrühren; dieser Kopplungsweg existiert auch in **6**, so daß die Kopplungskonstante von 18.6 Hz nicht über-rascht.



Schema 3. J_{CC} und $^2J_{\text{CC}}$ in Hz. ^{13}C -chemische Verschiebungen siehe [20].

Derzeit können die zum Teil ungewöhnlich großen $^2J_{\text{CC}}$ -Werte in chlorierten Ketonen, insbesondere in den Cyclobutenonderivaten, nicht erklärt werden. Ungeachtet dessen mahnen sie zur Vorsicht bei der Ermittlung von CC-Konnektivitäten unbekannter Verbindungen über ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen: *Nicht jede Kopplungskonstante, die größer als ca. 25 Hz ist, ist ein Indiz für eine CC-Bindung.*

Eingegangen am 28. März,
in veränderter Fassung am 24. Juni 1985 [Z 1243]

- [1] R. Freeman, T. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5545.
- [2] A. Pinto, S. K. Do Prado, R. B. Filho, W. E. Hull, A. Neszmelyi, G. Lukacs, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5267.
- [3] F. J. Schmitz, S. K. Agarwal, S. P. Gumaisekara, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4845.
- [4] J. Buddrus, H. Bauer, H. Gotthardt, R. Jung, *Angew. Chem.* 95 (1983) 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 548.
- [5] N. S. Bhacca, M. F. Balandin, A. D. Klinghorn, T. A. Frenkiel, R. Freeman, G. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2538.
- [6] W. Kreiser, V. Rüschenbach, H. Bauer, J. Buddrus, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2231.

- [7] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4849; A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, *ibid.* 103 (1981) 2102.
 [8] G. Maahs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 686 (1965) 55.
 [9] Zusammenfassung: P. E. Hansen, *Annu. Rep. NMR-Spectrosc.* 17A (1981) 66; V. Wray, P. E. Hansen, *ibid.* 17A (1981) 99.
 [10] H. Dreeskamp, K. Hildenbrand, G. Pfisterer, *Mol. Phys.* 17 (1969) 429.
 [11] Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **1a**, **b** sind beschrieben: M. Yalpani, B. Modardi, E. Khoshdel, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 254; die der anderen Verbindungen (in C_6D_6) betragen (C-1, C-2, C-3): **1c**: 70.6, 194.3, 23.1; **1d**: 68.3, 189.5, 44.5; **1e**: 92.6, 179.7, 62.1.
 [12] Darstellung von **2a** und **2b** nach H. H. Wasserman, J. U. Piper, E. V. Dehmlow, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1451.
 [13] N. Morita, T. Asao, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1972, 925.
 [14] ^{13}C -chemische Verschiebungen (in CDCl_3) (C-1, C-2, C-3, C-4, weitere C-Atome): **2a**: 192.9, 102.0, 190.0, 59.3, 19.0 (2CH_3), 68.9 (OCH_2), 13.6 (CH_3); **2b**: 190.8, 92.8, 184.9, 58.8, 19.2 (2CH_3), 70.4 (OCH_2), 15.2 (CH_3); **2c**: 178.4, 110.0, 182.4, 87.6, 72.0 (OCH_2), 14.4 (CH_3); **2d**: 173.4, 104.8, 176.1 (*t.* $J_{\text{C,H}} = 2.9\text{ Hz}$), 85.4, 75.2 (OCH_2).
 [15] J. L. Marshall, L. G. Faehl, R. Kattner, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 163.
 [16] M. Klessinger, H. van Megen, K. Wilhelm, *Chem. Ber.* 115 (1982) 50.
 [17] W. T. Brady, P. L. Ting, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3417.
 [18] W. T. Brady, R. D. Watts, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4047.
 [19] G. Maahs, P. Hegenberg, *Angew. Chem.* 78 (1966) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 888.
 [20] ^{13}C -chemische Verschiebungen (in CDCl_3) (C-1, C-2, C-3, C-4): **3**: 204.8, 75.8, 204.8, 70.5, 21.0 ($\text{CCl}-\text{CH}_3$), 18.7 (2CH_3); **4**: 200.9, 88.7, 103.2, 64.2, 53.2 (2OCH_3), 20.4 (2CH_3); **5** und **6** siehe G. E. Hawkes, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1276.

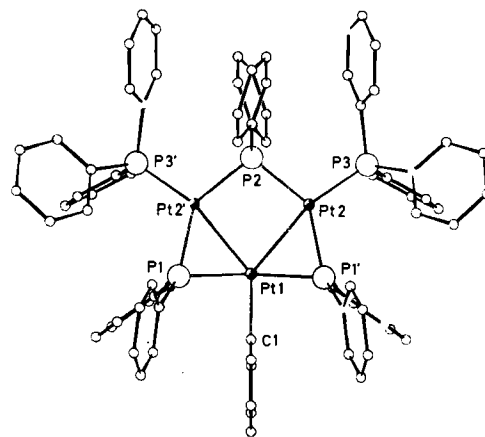


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Die Spiegelebene verläuft durch Pt1, P2 und den Phenylring an Pt1. Die Phenylgruppen an P2 sind fehlgeordnet und liegen auf zwei Positionen, so daß der Komplex *m*-Symmetrie aufweist. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Position angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Pt2 2.758(4), Pt1-P1 2.28(2), Pt2-P1' 2.23(2), Pt2-P2 2.29(1), Pt2-P3 2.24(2), Pt1-C1 2.00(1); Pt2-Pt1-Pt2' 81.1(1), Pt1-P1-Pt2' 75.4(6), Pt2-P2-Pt2' 103.1(1).

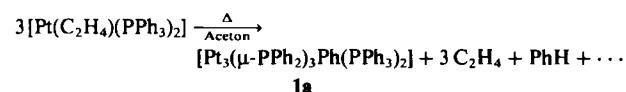
–20°C überraschend dunkelrote Kristalle eines Isomers von **1a** erhalten (**1b**·2CH₂Cl₂, Abb. 2)^[4]. Umkristallisation von **1b**·2CH₂Cl₂ aus Toluol/Pentan bei Raumtemperatur

Gerüstisomerisierung des Clusters [Pt₃(μ-PPh₂)₃Ph(PPh₃)₂] durch Umkristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln

Von Robert Bender, Pierre Braunstein*, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio Camellini

Heteronucleare Komplexe mit μ-PR₂-Gruppen sind wegen der elektronischen Eigenschaften dieser 3e-Donorliganden und wegen deren struktureller Flexibilität interessant. Der Winkel M-P-M kann 70–110° betragen, je nachdem, ob Metall-Metall-Bindungen vorliegen oder nicht^[1]. Die Chemie von Komplexen mit μ-PR₂ und verwandten Liganden ist vielfältig^[2]; es ist zu erwarten, daß Phosphan-/Phosphido-reiche Cluster, die bisher kaum untersucht wurden, andere Strukturen und Eigenschaften haben als die analogen Cluster mit besseren π-Acceptorliganden (z.B. CO).

Wir berichten hier über das erste Beispiel eines Clusters, von dem zwei Isomere existieren, die in Abhängigkeit vom Solvens entstehen, das für die Kristallisation verwendet wird. Beim Erhitzen von [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] in Aceton wird eine rote Lösung erhalten, aus der der Pt₃-Cluster **1a** als hellrote Nadeln isoliert wird^[3].



1a hat *m*-Symmetrie^[4] (Abb. 1). Der gleiche Komplex wurde als C₆H₆-Solvat (C₂-Symmetrie) von Carty et al. schon früher erhalten^[5]. Bei den unzähligen Versuchen, Kristalle von **1a** zu züchten, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind, wurden aus CH₂Cl₂/Pentan bei

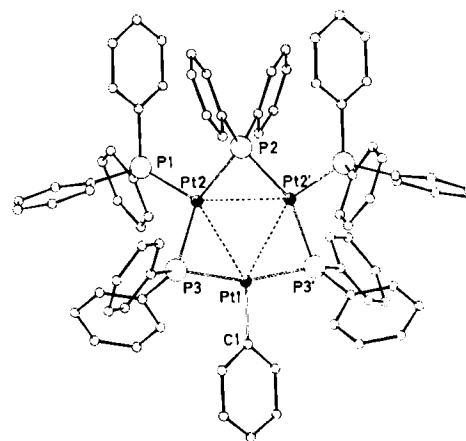
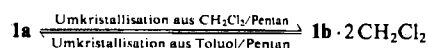


Abb. 2. Struktur von **1b**·2CH₂Cl₂ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1...Pt2 2.956(3), Pt2...Pt2' 3.074(4), Pt2-P1 2.244(4), Pt2-P2 2.252(3), Pt1-P3 2.250(4), Pt2-P3 2.297(3), Pt1-C1 2.011(17); P3-Pt1-P3' 159.8(1), P2-Pt2-P3 148.5(2), Pt1-P3-Pt2 81.1(1), Pt2-P2-Pt2' 86.1(1), Pt2-Pt1-Pt2' 62.6(1), Pt1-Pt2'-Pt2 58.7(1).

ergibt erneut **1a**. Welches Isomer isoliert wird, hängt also vom Lösungsmittel ab, das für die Kristallisation verwendet wird; in Lösung könnte immer die gleiche Spezies vorliegen.



Die beiden Isomere unterscheiden sich in den Pt-Pt-Abständen und Pt-P-Pt-Winkeln. **1a** enthält eine gewinkelte Pt₃-Kette mit zwei kurzen Pt-Pt- (2.758(3) Å) und einem langen Pt2-Pt2'-Abstand (3.586(2) Å). Die Pt-Atome werden durch drei PPh₂-Liganden verbrückt; die drei P- und die drei Pt-Atome liegen nahezu in einer Ebene (Abweichung 0.17(5) Å für P1 und P1'; 0.08(7) Å für P2). In **1b**·2CH₂Cl₂ verläuft die C₂-Achse durch Pt1 und P2; die drei Pt-Atome bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit 2.956(3) und 3.074(4) Å Kantenlänge. Zwar sind normale

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. R. Bender
 Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS
 Université Louis Pasteur
 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)
 Prof. A. Tiripicchio, Prof. Dr. M. Tiripicchio Camellini
 Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
 Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR
 I-43100 Parma (Italien)