

$(1.933 \cdot 10^{-3} \text{ M})$ [vgl. $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BBr}_4^-$: $176.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($1.753 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)^[4]].

Im Vergleich zu Cyclopentadienylboranen des Typs (2) ist beim Cluster (3) die ^{11}B -Resonanz drastisch zu höheren Feldstärken verschoben (≈ 80 ppm). Daraus ist zu schließen, daß in (3) die positive Ladung nicht am Boratom lokalisiert ist, sondern sich über den ganzen Cluster verteilt. Interessanterweise beobachtet man an (3), nicht aber an (2), eine Kopplung der CH_3 -Protonen mit dem ^{11}B -Isotop.

Nach MO-Betrachtungen und darauf begründeten Regeln^[1, 5] für den Orbital- und Elektronenbedarf entspricht der Cluster in (3) einem Minimum auf der Energiehyperfläche. Die für (3) gültigen Bindungsverhältnisse sollten sich auch auf isoelektronische Systeme mit Nachbarelementen des Bors übertragen lassen^[6]. Für η^5 -Cyclopentadienyl-Hauptgruppen-element-Verbindungen bietet sich somit eine Bindungsalternative zur bisher diskutierten „zentrosymmetrischen π -Bindung“ an.

Arbeitsvorschrift

Zu 12.5 g (32 mmol) Bortriiodid in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -20°C langsam 4.0 g (16 mmol) (1) in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 1 h Röhren werden bei 0°C alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Mehrmalige Umkristallisation des Rückstandes aus CH_2Cl_2 liefert das Produkt (3) in Form farbloser Nadeln, $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 7.8 g (62 %).

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 685]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 26168-10-5 / (3): 62278-89-1 / BI₃: 13517-10-7.

[1] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975).

[2] A. Davison, P. E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

[3] Die zu (3) analogen Verbindungen mit B—Br- und B—Cl-Bindung im Cluster können aus den entsprechenden Cyclopentadienylhalogenboranen und den Halogeniden BX_3 oder AlX_3 dargestellt werden: W. Schmitt, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1977.

[4] I. Y. Ahmed, C. H. Schmutz, Inorg. Chem. 8, 1411 (1969).

[5] R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res. 9, 446 (1976); R. E. Williams, Inorg. Chem. 10, 210 (1971).

[6] Man vergleiche die Strukturen von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$ [A. Haaland, Acta Chem. Scand. 23, 2921 (1969)] und von $(\text{CCH}_3)_6^+$ [H. Hogeveen, P. W. Kwant, J. Am. Chem. Soc. 96, 2208 (1974)].

Bestimmung des Aktivierungsvolumens ΔV^\ddagger einfacher molekularer Umlagerungen mit hochauflösender ^1H -NMR-Spektroskopie bei hohen Drücken^[**]

Von Hans-Dietrich Lüdemann, Rudolf Rauchschwalbe und Elmar Lang^[*]

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger einfacher intra- und intermolekularer Umlagerungen ist die hochauflösende NMR-Spektroskopie hervorragend geeignet. In modernen Monographien sind der Ermittlung dieser Parameter aus der Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale eigene Kapitel gewidmet^[1]. Mißt man zusätzlich die Druckabhängigkeit der Spektren, so wird auch das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger aus der Beziehung

$$\frac{d \ln k}{dp} = \frac{-\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

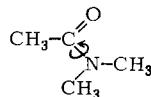
bestimmt.

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-D. Lüdemann, Dr. R. Rauchschwalbe, cand. phys. E. Lang
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Unter Verwendung einer kürzlich entwickelten Hochdruck-NMR-Zelle^[3], die es ermöglicht, im Standardprobenkopf eines Varian-XL-100-Spektrometers bei Drücken bis zu 2000 bar und variabler Temperatur Spektren mit einer Auflösung von 1 Hz aufzunehmen, haben wir den Einfluß erhöhten Druckes auf zwei einfache intramolekulare Umlagerungen untersucht.

1. *Rotation der Dimethylaminogruppe des Dimethylacetamids um die C—N-Bindung:*



Die Signale der beiden *N*-Methylgruppen in der Nähe der Koaleszenztemperatur (T_c) sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

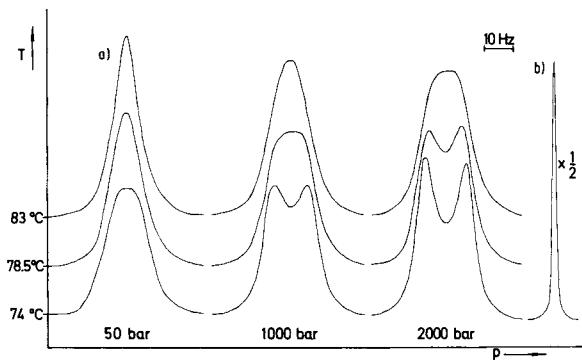
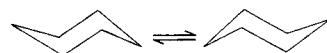


Abb. 1. a) Druckabhängigkeit der ^1H -NMR-Signale der *N*-Methylgruppen von Dimethylacetamid. b) Zum Vergleich ist das Signal der *C*-Methylgruppe angegeben; die Halbwertsbreite dieser Linie ändert sich nur geringfügig mit dem Druck.

Druckerhöhung verschiebt die Koaleszenz der Signale zu höheren Temperaturen ($\Delta T_c/\Delta p = 4.5 \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$). Aus T_c , dem Signalabstand und der Signalbreite bei tiefen Temperaturen wurde nach Standardverfahren^[1, 2] ΔG^\ddagger bei den verschiedenen Drücken errechnet und aus diesen Werten unter Annahme einer einfachen Arrhenius-Beziehung die Geschwindigkeitskonstante der Rotation zwischen 74 und 83°C ermittelt. Anwendung von Gl. (1) ergibt $\Delta V^\ddagger = 10.3 \pm 1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Für die Rotation der Dimethylaminogruppe muß das Molekül seine unmittelbare Umgebung also erheblich aufweiten.

2. *Ringinversion des Cyclohexans:*



Durch Druckerhöhung wird hier T_c zu tieferen Temperaturen verschoben ($\Delta T_c/\Delta p = -1.0 \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$). Innerhalb der Meßgenauigkeit wird die Differenz der chemischen Verschiebungen Δv nicht durch Druck beeinflußt, die Halbwertsbreite b_E nur geringfügig. Mit der im ersten Beispiel beschriebenen Methode wurden für -56 und -58°C die Geschwindigkeitskonstanten k der Inversion als Funktion des Druckes errechnet und $\Delta V^\ddagger = -1.9 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt. Die dabei verwendeten Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Druckabhängigkeit der Protonenresonanzen des Cyclohexans im Koaleszenzbereich.

Druck [bar]	50	1000	2000
Koaleszenztemperatur [K]	217	216	215
Frequenzdifferenz [Hz]	48.5	48.5	48.5
Halbwertsbreite [Hz]	15.5	16.5	17.0
Inversionsrate (217 K) $k_{217} [\text{s}^{-1}]$	87	96	107

Das überraschende Ergebnis ist, daß Druckerhöhung die Ringinversion stark beschleunigt. Qualitativ kann man daraus folgern, daß die Boot- oder Twistformen, die das Molekül im Prozeß der Ringinversion durchlaufen muß, geringfügig kleinere Molvolumina besitzen als die energetisch günstigeren Sesselformen. Zur besseren Beschreibung dieses Effektes sind weitere Untersuchungen an substituierten Cyclohexanen und in anderen Lösungsmitteln notwendig.

Experimentelles

Meßfrequenz: 100.1 MHz, FT-Technik, 16 k Kernspeicher, spektrale Weite: 1000 Hz. – *Beispiel 1*: Lösung (Vol. %) Dimethylacetamid (60), Tetramethylsilan (20) und $[D_6]$ -Aceton (20). – *Beispiel 2*: Lösung (Vol. %) Cyclohexan (40), Tetramethylsilan (30), $[D_2]$ -Dichlormethan (15) und $[D_{14}]$ -Methylcyclohexan (15).

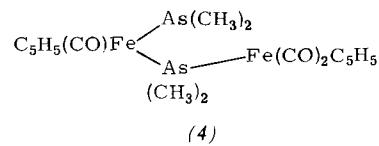
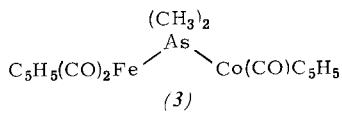
Eingegangen am 24. Januar 1977 [Z 683]

CAS-Registry-Nummern:

Dimethylacetamid: 127-19-5 / Cyclohexan: 110-82-7 / [D₁₄]-Methylcyclohexan: 10120-28-2.

- [1] *H. Günther*: NMR-Spektroskopie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 239ff.
 - [2] *A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin, A. Mannschreck*, *J. Mol. Spectrosc.* 31, 14 (1969).
 - [3] *U. Gaarz, H.-D. Lüdemann*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80, 607 (1976).

der Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Fe}—\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ erhalten wird, der sich über (4) bilden kann.

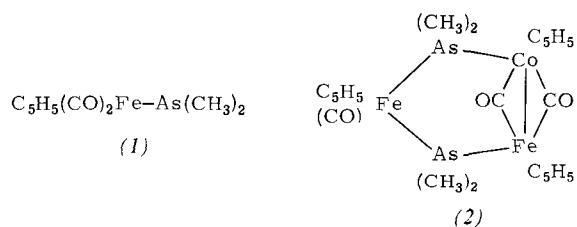


Der Heterocyclus (2) gibt sich im IR-Spektrum (Cyclohexan, cm^{-1}) durch drei CO-Valenzschwingungsbanden (1942 st, 1928 sst, 1758 sst) und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol, int. TMS, ppm) durch drei C_5H_5 -Signale (3.95, 4.35, 4.69) und vier CH_3 -Signale (1.26, 1.34, 1.43, 1.50) zu erkennen. Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt^[3]. Abbildung 1 zeigt die annähernde Planarität des neuartigen Fünfringsystems und die CO-überbrückte Hetero-Metall-Metall-Bindung. Da das IR-Spektrum von (2) in Lösung nur eine, die Festkörperstruktur aber zwei Brücken-CO-Gruppen ausweist, gehört (2) zu den fluktuierenden Molekülen^[4].

Ein Organometall-Fünfring mit Hetero-Metall-Metall-Bindung^[**][1]

Von *Erika Röttinger, Rainer Müller und Heinrich Vahrenkamp* [*]

Organometall-Arsane wie (1)^[2] sind als Lewis-Basen imstande, CO-Liganden in Metallkomplexen zu substituieren und dadurch As-verbrückte Zweikernkomplexe zu bilden. Zur Gewinnung von Hetero-Zweikernkomplexen sind dabei milde Reaktionsbedingungen erforderlich, während bei höheren Temperaturen die Umsetzung der Organometall-Arsane mit sich selbst in den Vordergrund tritt^[1]. Uns gelang nun erstmals die Kombination dieser beiden Reaktionsmöglichkeiten unter Bildung des dreikernigen Metall-Arsen-Fünfrings (2).



Dunkelgrünes (2) entsteht aus (1) mit überschüssigem $C_5H_5Co(CO)_2$ bei erhöhter Temperatur. Auch unter milderden Bedingungen bildet sich nicht der erwartete einfach As-verbrückte Zweikernkomplex (3). Deshalb muß angenommen werden, daß durch Umsetzung von (1) mit sich selbst zunächst das nicht isolierbare zweikernige Organometall-Arsan (4) entsteht, das dann mit dem Cobaltkomplex $C_5H_5Co(CO)_2$ reagiert. Dem entspricht, daß als Hauptprodukt der Reaktion

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Röttinger, Dipl.-Chem. R. Müller
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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

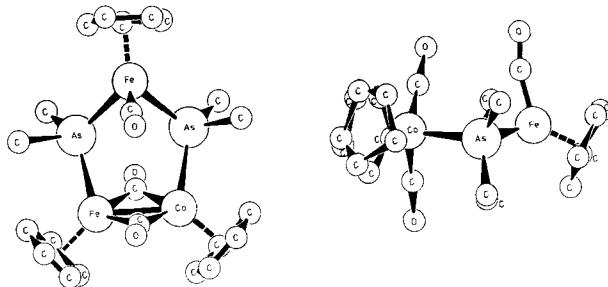


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von (2). Gemittelte Bindungslängen (im Uhrzeigersinn) $\text{Co}-\text{Fe} = 2.460$, $\text{Fe}-\text{As} = 2.363$, $\text{As}-\text{Fe} = 2.328$, $\text{Fe}-\text{As} = 2.340$, $\text{As}-\text{Co} = 2.348$ Å.

Bei den zwei bisher bekannten fünfgliedrigen Heterocyclen mit Carbonylmethall-Einheiten^[5] erlaubte der Syntheseweg nicht die Entstehung von heterobimetallischen Spezies. Komplexe wie (2) scheinen aber auf eine systematische Weise zugänglich zu sein. Der Vergleich der Stereochemie von (2) mit der einer offenkettigen M_3As_2 -Verbindung ohne Metall-Metall-Bindung^[6] zeigt nämlich, daß eine treibende Kraft bei der Bildung von (2) die Verminderung sterischer Spannungen ist. Hetero-Dreikernkomplexe mit zwei Dimethylarsen-Brücken^[7] sollten sich also zu Metall-Metall-verknüpften Heterocyclen wie (2) umlagern können, was durch vorläufige Befunde bestätigt wird^[8].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): 2.74 g (9.7 mmol) (1) und 2.70 g (15.0 mmol) $C_5H_5Co(CO)_2$ werden in 50 ml Cyclohexan 4 d bei 85°C gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Die erste, rote (Haupt-)Fraktion enthält $[C_5H_5(CO)Fe-As(CH_3)_2]_2$. Aus der zweiten, grünen Fraktion werden nach Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan (4:1) 0.36 g (11%) (2) vom $F_p=257$ bis 259°C (Zers.) erhalten.

Eingegangen am 23. Februar 1977 [Z 681]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52456-38-9 / (2): 62182-99-4 / $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$: 12078-25-0.