

Die Dampfdruck-Isotopieeffekte der Quantenflüssigkeiten Helium und Wasserstoff nehmen eine Sonderstellung ein, weil bei ihnen die übliche Methode, an den klassischen Formeln Quantenkorrekturen anzubringen, nicht ausreicht. Die Theorie der Quanteneffekte in flüssigem Wasserstoff wurde von *Bigeleisen* [46] auf der Basis der Dampfdrucke von H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT und DT behandelt, wobei die Verhältnisse der Zustandssummen der Flüssigkeiten aus den Dampfdruck-Isotopieeffekten berechnet wurden. Das Konzept der freien Rotation der Moleküle im flüssigen Wasserstoff wurde dabei bestätigt, denn die beobachteten Effekte lassen sich vollständig aus den

[46] J. Bigeleisen, J. chem. Physics 39, 769 (1963).

Translationsfreiheitsgraden der Wasserstoffmoleküle erklären [*].

Eingegangen am 3. Dezember 1968 [A 721]

[*] Anmerkung bei der Korrektur (19. Sept. 1969): Es wird hingewiesen auf neuere Arbeiten von *Wolff* et al. zur Berechnung des Dampfdruck-Isotopie-Effektes aus verbesserten spektroskopischen Daten [48], auf die Übertragung der Theorie auf das Adsorptions-Gleichgewicht durch *van Hook* [49] und auf den calorimetrischen Nachweis der Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten bei isotonen Mischungen (Benzol/Perdeuterio-benzol und Cyclohexan/Perdeuteriocyclohexan) durch *Lal* und *Swinton* [50].

[47] M. Ito, J. chem. Physics 41, 1255 (1964).

[48] H. Wolff u. E. Wolff, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 393 (1969); H. Wolff, ibid. 73, 399 (1969).

[49] W. A. van Hook, J. physic. Chem. 71, 3270 (1967).

[50] M. Lal u. F. L. Swinton, Physica 40, 446 (1968).

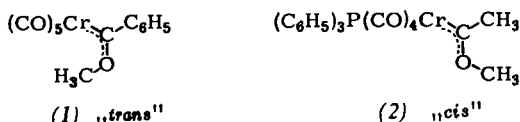
ZUSCHRIFTEN

Gehinderte Rotation um die CO-Bindung im Methoxymethylcarben-Ligand [1]

Von C. G. Kreiter und E. O. Fischer [2]

Aus Röntgenstrukturanalysen von Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0) [2] (1) und *cis*-Methoxymethylcarben-triphenylphosphin-tetracarbonylchrom(0) [3] (2) geht hervor, daß der Carbenkohlenstoff und die drei von ihm ausgehenden Bindungen sowie das C-Atom der Methoxygruppe praktisch in einer Ebene liegen; der Carbenkohlenstoff ist also sp^2 -hybridisiert und hat ein „freies“ p -Orbital senkrecht zur Bindungsebene. Die Cr—C-Abstände der Carbenliganden (2.05 bzw. 2.04 Å) entsprechen einer Bindungsordnung [4] von ca. 1.2. Durch die schwache Metall-Kohlenstoff-Rückbindung wird der Elektronenmangel am sp^2 -C-Atom nicht beseitigt, wohl aber durch eine π -Wechselwirkung mit einem der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs. So sind die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Abstände (1.31 bzw. 1.33 Å) viel kürzer als CO-Einfachbindungen; ihr partieller Doppelbindungscharakter ist auch mit der Lage der Methoxygruppe in der sp^2 -Ebene im Einklang.

Die Anordnung der Methoxygruppen in (1) und (2) ist verschieden. Nimmt man die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung als „Doppelbindung“ an, so steht die *O*-Methylgruppe in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zur *C*-Phenyl- bzw. *C*-Methylgruppe.



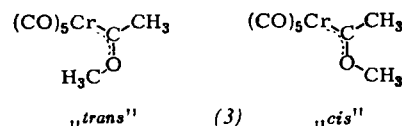
cis-trans-Übergänge durch Rotation um die CO-Bindung, falls deren Doppelbindungsanteil nicht zu groß ist, sollten NMR-spektroskopisch [5] gut nachzuweisen sein. Frühere ^1H -NMR-Messungen an Methoxymethylcarben-Komplexen wurden mit der Annahme erklärt, daß zwischen -50 und $+120^\circ\text{C}$ vorzugsweise nur ein Isomeres vorliegt [6].

Bei einer neuerlichen Untersuchung fanden wir jetzt für Methoxymethylcarben-pentacarbonylchrom(0) [7] (3) in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei $+40^\circ\text{C}$ zwei gleichintensive, scharfe Signale bei $\tau = 5.32$ und 6.97 , die sich eindeutig den Protonen der *O*-Methyl- und *C*-Methylgruppe zuordnen lassen. Beim Abkühlen der Lösung werden diese Signale zunächst breiter und teilen sich in je zwei breite, etwa gleich intensive Signale, die schließlich bei -40°C völlig scharf sind; die Erscheinung ist reversibel.

Das Spektrum bei -40°C weist ein Gemisch der *cis-trans*-Isomeren von (3) aus. Auffällig ist, daß die Signale bei

$\tau = 5.11$ und 7.00 gleiche Halbwertsbreiten haben, ebenso die bei $\tau = 5.61$ und 6.83 . Die Halbwertsbreiten der zuerst genannten Signale sind gringfügig größer; dies beruht wohl auf unterschiedlichen HCOCCH-Kopplungskonstanten der Protonen der beiden Methylgruppen in den Isomeren.

Die Zuordnung der Signale trafen wir analog zu Methylaminomethylcarben-pentacarbonylchrom(0) [8]. Dieser Komplex entsteht, wie eine Röntgenstrukturanalyse ergab, in der *cis*-Form [9]; die Überführung in das *trans*-Isomere gelingt nur basekatalysiert, nicht aber thermisch. Die Abschirmung der *N*-Methylgruppe ist beim *cis*-Isomeren größer als beim *trans*-Isomeren. Die HCNCCH-Kopplung ist beim *trans*-viel größer als beim *cis*-Komplex [8]. Wir nehmen an, daß auch bei (3) die *O*-Methylgruppe des *cis*-Isomeren stärker als die des *trans*-Isomeren abgeschirmt ist, worauf die HCOCCH-Kopplung, die sich aus den Linienbreiten abschätzen läßt, hinweist.



Beim Erwärmen des Isomerengemisches werden die Lebenszeiten der beiden Isomeren kürzer, was sich im Verbreitern, Zusammenfallen und Verschärfen der Signale spiegelt. Aus den Signalfallen lassen sich die Lebenszeiten der Isomeren bei verschiedener Temperatur berechnen [10]. Für den Übergang eines Isomeren von (3) in das andere wurde eine Aktivierungsenergie von 12.4 ± 1.0 kcal/mol bestimmt. Die sterischen Gegebenheiten lassen keinen Energieunterschied zwischen *cis*- und *trans*-Form erkennen, doch scheinen verschiedene Lösungsmittel die Isomeren unterschiedlich zu stabilisieren. In $[\text{D}_6]$ -Aceton und $[\text{D}_4]$ -Methanol sind beide Isomere in etwa gleichen Konzentrationen vorhanden. Dagegen überwiegt in $[\text{D}_1]$ -Chloroform, Chlorbenzol und Fluorbenzol eindeutig das *trans*-Isomere.

Tabelle: Chemische Verschiebung und Mengenverhältnis der *cis-trans*-Isomeren von Methoxymethylcarben-pentacarbonylchrom(0) (3) bei -40°C in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	τ (OCH ₃)		τ (CCH ₃)		Mengenverhältnis (%)	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
$[\text{D}_6]$ -Aceton	5.11	5.61	7.00	6.83	50	50
$[\text{D}_1]$ -Chloroform	5.19	5.69	7.03	6.99	90	10
$[\text{D}_4]$ -Methanol	5.17	5.66	7.03	6.95	61	39
Chlorbenzol	5.83	6.78	7.49	7.76	84	16
Fluorbenzol	5.77	6.70	7.44	7.69	83	17

Jede Änderung der drei Substituenten am Carbenkohlenstoff beeinflusst charakteristisch die Rotation um die CO-Bindung, wodurch die ^1H -NMR-Spektroskopie für Carbenkomplexe zu einem wichtigen Instrument zur Klärung von Bindungsproblemen wird.

Eingegangen am 24. Juli 1969 [Z 57]

[*] Dr. C. G. Kreiter und Prof. Dr. E. O. Fischer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] 16. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. — 15. Mitteilung: E. O. Fischer u. E. E. Offhaus, Chem. Ber. 102, 2449 (1969).

[2] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965); J. chem. Soc. (London) A 1968, 642.

[3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 814.

[4] F. A. Cotton u. R. M. Wing, Inorg. Chem. 4, 314 (1965).

[5] Vgl. J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959, S. 366; J. W. Emsley, J. Feeney u. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Pergamon Press, Oxford 1965, Bd. 1, S. 481.

[6] E. Moser u. E. O. Fischer, J. organometallic Chem. 13, 209 (1968).

[7] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[8] E. Moser u. E. O. Fischer, J. organometallic Chem. 15, 147 (1968).

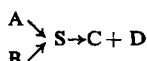
[9] P. E. Baikie, E. O. Fischer u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1967, 1199.

[10] M. T. Rogers u. J. C. Woodbrey, J. phys. Chem. 66, 540 (1962).

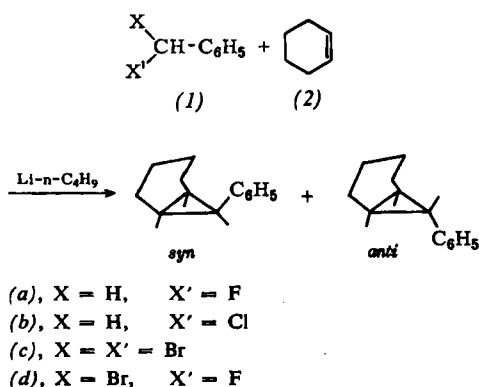
Zum Carben-/Carbenoid-Problem[**]

Von M. Schlosser und G. Heinz[*]

Konkurrenzexperimente liefern schlüssige Informationen über nicht-faßbare Zwischenstufen in Reaktionsfolgen^[1]: Wenn eine kurzlebige Spezies S wirklich das produkt-bildende Agens ist und sie sich aus zwei verschiedenen Ausgangsstoffen A und B bilden kann, dann sollten die jeweiligen Reaktionsprodukte C + D stets im gleichen Verhältnis gebildet werden, gleichgültig, ob die postulierte Zwischenstufe S aus A oder B freigesetzt worden ist.



Als Beitrag zur Frage, ob sich „freie“ Carbene (hier $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\ddot{\text{C}}\text{H}$) oder „Carbenoide“ (Carben-Metallsalz-Addukte, hier $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHLiX}$) an Olefine zu Cyclopropan-Derivaten anlagern^[2], haben wir die Benzylhalogenide (1a) bis (1d) mit n-Butyllithium in Gegenwart von Cyclohexen (2) behandelt und das Verhältnis der Produkte *syn*- und *anti*-7-Phenyl-norcaran in vier Lösungsmitteln gemessen (Abb. 1).



Die gefundene Abhängigkeit der *syn*-/*anti*-Verhältnisse von der Vorstufe bestätigt nur *scheinbar* die Carbenoid-Hypothese, denn auch die Ausgangsmaterialien Benzylfluorid (1a) und Benzylidenbromidfluorid (1d) führen zu voneinander abweichenden Diastereomeren-Verhältnissen, obgleich beide Male dasselbe „Carbenoid“ $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHLiF}$ durchlaufen werden müßte. Diese Unstimmigkeit legt die Vermutung nahe, daß das produkt-bildende Agens — sei es ein „freies“ Carben oder ein „Carbenoid“ — je nach Entstehungsart in verschiedenen reaktiven Zuständen freigesetzt werden kann.

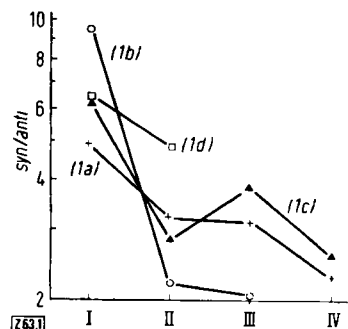


Abb. 1. Verhältnis von *syn*- zu *anti*-7-Phenyl-norcaran, das aus Cyclohexen, n-Butyllithium sowie den Benzylhalogeniden (1a)–(1d) erhalten wurde.

Reaktionsbedingungen: Zu einer Lösung von 40 mmol des Halogenids in 6 ml Cyclohexen und 6 ml eines Lösungsmittels (I = Petroläther, II = Diäthyläther, III = Tetrahydrofuran, IV = Glykoldimethyläther) wurden bei 0°C binnen 1 Std. 20 mmol n-Butyllithium (in 12.5 ml Hexan) zutropft. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch anhand authentischer Vergleichssubstanzen identifiziert.

Wenn die Reaktivitätsunterschiede dieser Zwischenstufen verschiedener Herkunft auch in Lösung^[3] auf unterschiedliche Anregungszustände zurückzuführen sind, sollten sich die *syn*-/*anti*-Verhältnisse ändern, wenn man die Konzentration des Substrats, also des Olefins, und somit die Zahl der Zusammenstöße vor der Reaktion variiert.

Wir beobachteten, daß Benzylidendibromid (1c) mit Cyclohexen unter der Einwirkung von n-Butyllithium *syn*- und *anti*-7-Phenyl-norcaran im Verhältnis 5.7 : 1 liefert. Das *syn*-/*anti*-Verhältnis steigt monoton bis auf über 30 an, wenn man das Cyclohexen (2) mit zunehmenden Mengen Petroläther(I) (bis zu einem Volumenverhältnis 1 : 12) mischt. Benzylchlorid (1b) verhält sich ähnlich (Abb. 2).

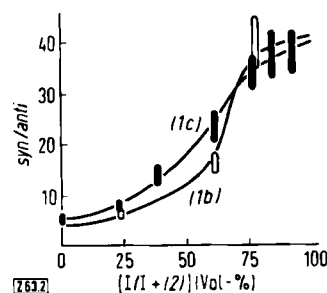


Abb. 2. Abhängigkeit des Verhältnisses von *syn*- und *anti*-7-Phenyl-norcaran von der Olefin-Konzentration bei der Einwirkung von n-Butyllithium auf Cyclohexen und (1c) oder (1b).

Reaktionsbedingungen: Zu einer Lösung von 20 mmol des Halogenids in 6 ml eines Petroläther-(I)/Cyclohexen-(2)-Gemisches wurden bei 0°C binnen 1 Std. 10 mmol n-Butyllithium, gelöst in 6.5 ml des gleichen Petroläther-Cyclohexen-Gemisches, zutropft. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch anhand authentischer Vergleichssubstanzen identifiziert.

Die gesteigerte Stereoselektivität kann nicht auf einen spezifischen Solvatationseffekt zurückgeführt werden: In einer Mischung aus Penten, Cyclohexen und Petroläther der Zusammensetzung 20 : 77 : 3 bilden sich 1-Phenyl-2-n-propylcyclopropan und 7-Phenyl-norcaran im *syn*-/*anti*-Verhältnis 3.2 : 1 bzw. 4.6 : 1; bei einem Mischungsverhältnis von