

befindet sich ca. 20 pm unterhalb der Schnittstelle beider Ebenen der gegenüberliegenden Cyclopentadienylringe. Der  $\text{FeC}^{\oplus}$ -Abstand beträgt 296 und  $301 \pm 2$  pm. Diese Anordnung ermöglicht eine – wenn auch geringe – Überlappung des  $2p_z$ -Orbitals des Carbenium-C-Atoms mit den d-Orbitalen der Fe-Atome. Im Gegensatz zu früheren kristallographischen Untersuchungen erscheint beim cyclischen **3** gesichert, daß Packungseffekte keine signifikante Deformation der Struktur bewirken. Die Annäherung des Carbenium-C-Atoms und der Fe-Atome geht mit der Stabilisierung einher.

Die wesentlichen Stabilisierungsfaktoren bei  $\alpha$ -Ferrocenylcarbenium-Ionen sind daher: Ladungsverteilung auf Carbenium-C-Atom und Ferrocen-Einheit, konjugative Wechselwirkung zwischen Carbenium-C-Atom und dem benachbarten  $\pi$ -System, direkte Fe-C $^{\oplus}$ -Wechselwirkung. Die ersten beiden Stabilisierungsarten erfordern keine Strukturänderung wie in **1b** und **1c**; da bei **3** auch die dritte Stabilisierungsart (mit Deformation) bedeutsam ist, nehmen wir an, daß die Struktur von Carbenium-Ionen des Typs **1** wesentlich durch **1c** beschrieben wird.

eingegangen am 16. Oktober 1981 [Z 54]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 686–695

- [7] U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 89.
- [8] a) S. Lupon, M. Kapon, M. Cais, F. H. Herbstein, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1025; b) R. Gleiter, R. Seeger, H. Binder, E. Fluck, M. Cais, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1028; c) M. Cais, S. Dani, F. H. Herbstein, M. Kapon, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5554.
- [15] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6367.
- [18] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7678.

## Hochfeld-bedingte NMR-Spin-Entkopplung bei Organoquecksilber-Verbindungen

Von Reinhart Benn, Harald Günther\*, Adalbert Maercker, Volkmar Menger und Peter Schmitt

Von den Mechanismen, die zur Spin-Gitter-Relaxationsrate  $R_1$  ( $= 1/T_1$ ) in der magnetischen Kernresonanz beitragen können, zeigt der Anteil der Anisotropie der chemischen Verschiebung ( $R_1^{\text{CSA}}$ ) neben der Abhängigkeit von der Korrelationszeit  $\tau_c$  auch eine Abhängigkeit vom Magnetfeld  $B_0^{(1)}$ :

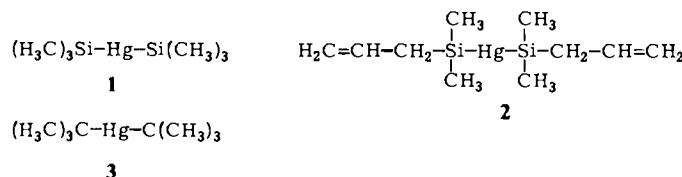
$$R_1^{\text{CSA}} = (2/15) \gamma_1^2 B_0^2 \Delta\sigma^2 \tau_c$$

Ist  $R_1^{\text{CSA}}$  der wichtigste Parameter, so können Atomkerne mit magnetischem Moment in hohen Feldern, wie sie heute in Kryomagneten zur Verfügung stehen, sehr schnell relaxieren. Bei Spin,Spin-Kopplung kann dies zur Linienverbreiterung beim Nachbarkern oder sogar zur Spin,Spin-Entkopplung führen.

Von den schwereren Metallkernen weist  $^{199}\text{Hg}$  in linearen Molekülen des Typs R—Hg—R eine relativ hohe Anisotropie der chemischen Verschiebung auf, deren Bedeutung für das Relaxationsverhalten kürzlich hervorgehoben wurde<sup>[2]</sup>. Wir zeigen hier, daß Hochfeld-NMR-Spektrosko-

pie im Falle von Silylquecksilber-Verbindungen zum Verschwinden der  $^{199}\text{Hg}$ , $^1\text{H}$ -Spin,Spin-Kopplung und damit zu einem Informationsverlust führen kann.

Bis(trimethylsilyl)quecksilber **1** zeigt bei 1.88 T ( $\nu_0(^1\text{H}) = 80$  MHz) im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum deutlich die aufgrund der Kopplung  $^3J(^{199}\text{Hg}, ^1\text{H})$  bzw.  $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{13}\text{C})$  zu erwartenden Satellitenlinien (Fig. 1). Wird dieselbe Probe bei 9.4 T ( $\nu_0(^1\text{H}) = 400$  MHz) gemessen, so tritt eine selektive Linienverbreiterung auf, die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum praktisch zum Verlust der Kopplung führt. Den gleichen Effekt beobachteten wir bei Bis(allyl-dimethylsilyl)quecksilber **2** und sogar bei Di-*tert*-butylquecksilber **3**.



Daß es sich bei hohem Feld in der Tat um beschleunigte Spin-Gitter-Relaxation des  $^{199}\text{Hg}$ -Kerns handelt, zeigt zum einen der Befund, daß die durch  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ - und  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung hervorgerufenen Satellitenlinien scharf bleiben (Fig. 1)<sup>[3a]</sup>, zum anderen wird dies aus den  $T_1$ -Daten deutlich. Nach Tabelle 1 folgen die bei drei verschiedenen Feldstärken gemessenen  $T_1$ -Werte im wesentlichen dem Verhältnis  $(B_0^{(i)}/B_0^{(1)})^2$ , so daß  $R_1^{\text{CSA}}$  bereits bei 1.88 T den überwiegenden Beitrag zur Relaxation des  $^{199}\text{Hg}$ -Kerns liefern muß<sup>[3b]</sup>.

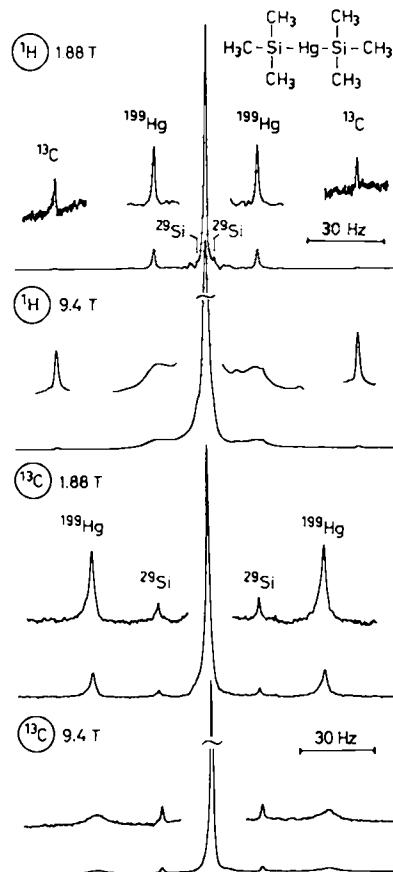


Fig. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Bis(trimethylsilyl)quecksilber **1** [5] bei 1.88 und 9.4 T; das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt. Aus den Satellitenspektren sind folgende Kopplungskonstanten zu erhalten:  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 119.6$ ,  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 6.6$ ,  $^3J(^{199}\text{Hg}, ^1\text{H}) = 40.7$ ;  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 40.1$ ,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 92.1$  Hz.

[\*] Prof. Dr. H. Günther, Prof. Dr. A. Maercker, V. Menger, P. Schmitt  
FB 8, Organische Chemie, Universität-Gesamthochschule  
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

Dr. R. Benn  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Tabelle 1.  $^{199}\text{Hg}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  [ms] für 1, 2 und 3 in verschiedenen Magnetfeldern  $B_0$  [ $\text{T}$ ] [a].

| $B_0$ | 1.88 | 6.35 | 9.40 |
|-------|------|------|------|
| 1     | 460  | 45.4 | 21.5 |
| 2     | 310  | 29.1 | 18.6 |
| 3     | 1280 | 136  | 63.5 |

[a] Gemessen nach der Inversion-Recovery-Methode [1] mit den Bruker-Spektrometern WP 80, WH 270, WH 400;  $\nu_0(^{199}\text{Hg}) = 14.3, 48.2$  bzw. 71.7 MHz; Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  (9:1); Konz.: 30 Gew.-%.

Da auch bei anderen Metallkernen  $R_1^{\text{CSA}}$  von Bedeutung ist<sup>[4]</sup>, muß bei Hochfeld-NMR-Untersuchungen von Organometall-Verbindungen die Möglichkeit beschleunigter Spin-Gitter-Relaxation beachtet werden, um Fehldeutungen vorzubeugen, insbesondere da stark verbreiterte Restsignale im Rauschpegel verschwinden können.

Eingegangen am 28. Dezember 1981 [Z 58]

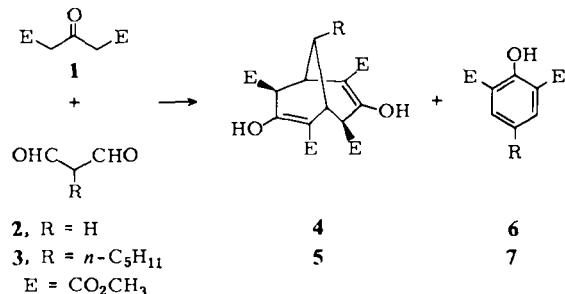
- [1] F. W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra*, Heyden, London 1976.
- [2] D. G. Gillies, L. P. Blaauw, G. R. Hays, R. Huis, A. D. H. Claque, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 420.
- [3] a) Sowohl  $^{13}\text{C}$  als auch  $^{29}\text{Si}$  relaxieren in kleinen Molekülen erfahrungsgemäß über den feldunabhängigen dipolaren Mechanismus. b) Für 2 ist die Feldstärkenabhängigkeit, offenbar wegen der nicht mehr linearen Struktur, weniger gut erfüllt.
- [4] G. R. Hays, D. G. Gillies, L. P. Blaauw, A. D. H. Claque, *J. Magn. Reson.* 45 (1981) 102.
- [5] Vgl. auch T. F. Schaaf, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4327; T. N. Mitchell, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* 150 (1978) 171.

## Synthese von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten unter physiologischen Bedingungen

Von Steven H. Bertz\* und Gary Dabbagh

Nach Prelog et al. können Phenole aus 1,3-Dicarbonylverbindungen und Diethyl-3-oxo-glutarat oder Ethylacetacetat in heißem Ethanol mit Natriumethanolat synthetisiert werden<sup>[1a]</sup>; bessere Ausbeuten lassen sich in einigen Fällen erhalten, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur in wässriger Lösung in Gegenwart von 0.1 – 1 Äquivalenten NaOH (pH 7–8) und Methanol als Cosolvens durchgeführt wird<sup>[1b]</sup>. Organiker bezeichnen gepufferte<sup>[1c]</sup> wässrige Lösungen oft als „physiologische Bedingungen“<sup>[1d]</sup>. Wir erhielten unter diesen Bedingungen aus Dimethyl-3-oxo-glutarat 1 und Malondialdehyd 2 bzw. *n*-Pentylmalondialdehyd 3 die Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate 4 (67%) bzw. 5 (31%).

Steigt der pH-Wert über 8 oder fällt er unter 7, so sinkt die Ausbeute an 4 und 5. Ebenfalls aus 1 und 2 entsteht das Phenol 6, wobei die Ausbeute bei pH 4.5 am größten



[\*] Dr. S. H. Bertz, Dr. G. Dabbagh  
 Bell Laboratories  
 6000 Mountain Avenue, Murray Hill, New Jersey 07974 (USA)

ist (43%); die Ausbeute des aus 1 und 3 gebildeten Phenols 7 erreicht bei pH 7 ein Maximum (26%). Dies erklärt, warum weniger 5 als 4 bei den jeweiligen Reaktionen entsteht. Bemerkenswerterweise erhält man unter Prelogs Bedingungen aus 1 und 2 nur 4 – allerdings ist die Ausbeute (49%)<sup>[2]</sup> geringer als unter physiologischen Bedingungen – und aus 1 und 3 nur 7 (10%). Die Verbindungen 4, 5 und 7 sind also am besten unter physiologischen Bedingungen herzustellen.

Die bevorzugte Bildung von 6 bei niedrigem pH-Wert diente als Argument, um die Hypothese zu stützen, bei der Weiss-Reaktion von 1 mit Glyoxal bei pH 5 trete intermedial 2-Oxo-3-cyclopenten-1,3-dicarbonsäure-dimethylester auf<sup>[3a]</sup>. In Anbetracht der bekannten Phenolbildung<sup>[1a]</sup> und der möglichen Aromatisierung ist es überraschend, daß 1 mit 2 zu 4 reagiert – analog den Umsetzungen von 1 mit Glyoxal<sup>[3b]</sup> bzw. *o*-Phthalaldehyd<sup>[3c]</sup>, bei denen Bicyclo[3.3.0]octan- bzw. Bicyclo[3.3.2]decen-Derivate entstehen; in beiden Fällen wird intermedial kein sechsgliedriger Ring gebildet. Es gelang uns also, die Lücke zwischen den Fällen zu schließen, in denen Fünfring- und Siebenring-Verbindungen gebildet werden und abzuleiten, wann die Aromatisierung als treibende Kraft der Reaktion wirksam wird. Der von uns untersuchte Reaktionstyp erinnert an die Tropinon-Synthese aus 3-Oxoglutarsäure, Succindialdehyd und Methylamin<sup>[1d]</sup>.

Um die Struktur zu beweisen, wurde 4 hydrolysiert und decarboxyliert<sup>[4a]</sup>, wobei Bicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion<sup>[4b]</sup> in 83% Ausbeute entstand; damit existiert eine neue Synthesemethode für diese nützliche Verbindung<sup>[4c]</sup>. 5 ergab nach Hydrolyse und Decarboxylierung (100%) das neue 9-Pentylbicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion<sup>[4d]</sup>.

2-Formyl-3-oxo-propionsäure-methylester<sup>[5a]</sup> reagiert mit 1 sowohl bei pH 5 (65%) als auch bei pH 7 (70%, als Na-Salz 78%) nur zum gemischten Ester der 2-Hydroxy-1,3,5-benzoltricarbonsäure; unter den milden Bedingungen tritt keine Umesterung ein. Aus Brommalondialdehyd entstand weder das Phenol- noch das Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivat, und zwar weder bei pH 5 noch bei pH 7; auch Prelog et al. hatten kein Produkt gefunden<sup>[1a]</sup>.

Der neue Weg zur Herstellung von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten ist günstig, da in einem Schritt unter sehr milden Bedingungen, unter denen andere funktionelle Gruppen nicht angegriffen werden, die molekulare Komplexität<sup>[5b]</sup> stark zunimmt.

## Arbeitsvorschrift

5: Zu 7.0 g (0.04 mol) 1 in 10 mL Methanol wurden sukzessive 10 mL 1.0 M NaOH und 1.7 g (0.01 mol) des Na-Salzes von 3<sup>[6]</sup> gegeben; es stellte sich ein pH-Wert von 8 ein. Nach viertägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde bis auf pH 3 angesäuert; die wässrige Phase wurde dekantiert und der organische Rückstand unter verminderter Druck getrocknet, Rohausbeute: 1.9 g. Durch Extraktion der wässrigen Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 4.5 g 1 zurückgewonnen. Das Produkt wurde aus CHCl<sub>3</sub> kristallisiert, Ausbeute 0.35 g (21% bezogen auf 3); durch Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (1:1) wurde eine analysenreine Probe erhalten, Fp = 129–131 °C.

Eingegangen am 24. November 1981 [Z 59]

[1] a) V. Prelog, J. Würsch, K. Königsbacher, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 258; siehe auch K.-F. Wedemeyer in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1976, S. 891; b) S. H. Bertz, *Synthesis* 1980, 708. c) Es ist nicht notwendig, einen Puffer (z. B. Phosphat/Citrat) zuzugeben, um den pH-Wert bei 7–8 zu stabilisieren. Starke CH-Säuren (z. B. 1 und 2) wirken im Gleichgewicht mit ihren Salzen ebenfalls als Puffersystem. d) Zwar sind „Physiologische Bedingungen“ normaler-