

befindet sich ca. 20 pm unterhalb der Schnittstelle beider Ebenen der gegenüberliegenden Cyclopentadienylringe. Der FeC⁺-Abstand beträgt 296 und 301 ± 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 α-Ferrocenylcarbenium-Ionen sind daher: Ladungsverteilung auf Carbenium-C-Atom und Ferrocen-Einheit, konjugative Wechselwirkung zwischen Carbenium-C-Atom und dem benachbarten π-System, direkte Fe-C⁺-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. Lupan, 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. Nazzari, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6367.
[18] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7678.

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

Von Reinhard 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^{CSA}) neben der Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ_c auch eine Abhängigkeit vom Magnetfeld $B_0^{(1)}$:

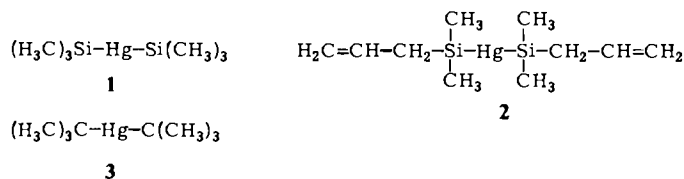
$$R_1^{CSA} = (2/15) \gamma_i^2 B_0^2 \Delta\sigma^2 \tau_c$$

Ist R_1^{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 ¹⁹⁹Hg in linearen Molekülen des Typs R—Hg—R eine relativ hohe Anisotropie der chemischen Verschiebung auf, deren Bedeutung für das Relaxationsverhalten kürzlich hervorgehoben wurde^[2]. Wir zeigen hier, daß Hochfeld-NMR-Spektrosko-

pie im Falle von Silylquecksilber-Verbindungen zum Verschwinden der ¹⁹⁹Hg, ¹H-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 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum deutlich die aufgrund der Kopplung ³J(¹⁹⁹Hg, ¹H) bzw. ²J(¹⁹⁹Hg, ¹³C) 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 ¹H-NMR-Spektrum praktisch zum Verlust der Kopplung führt. Den gleichen Effekt beobachteten wir bei Bis(allyldimethylsilyl)quecksilber 2 und sogar bei Di-tert-butylquecksilber 3.



Daß es sich bei hohem Feld in der Tat um beschleunigte Spin-Gitter-Relaxation des ¹⁹⁹Hg-Kerns handelt, zeigt zum einen der Befund, daß die durch ¹J(¹³C, ¹H)- und ¹J(¹³C, ²⁹Si)-Kopplung hervorgerufenen Satellitenlinien scharf bleiben (Fig. 1)^[3a], zum anderen wird dies aus den T₁-Daten deutlich. Nach Tabelle 1 folgen die bei drei verschiedenen Feldstärken gemessenen T₁-Werte im wesentlichen dem Verhältnis ($B_0^{(i)}/B_0^{(j)}$)², so daß R_1^{CSA} bereits bei 1.88 T den überwiegenden Beitrag zur Relaxation des ¹⁹⁹Hg-Kerns liefern muß^[3b].

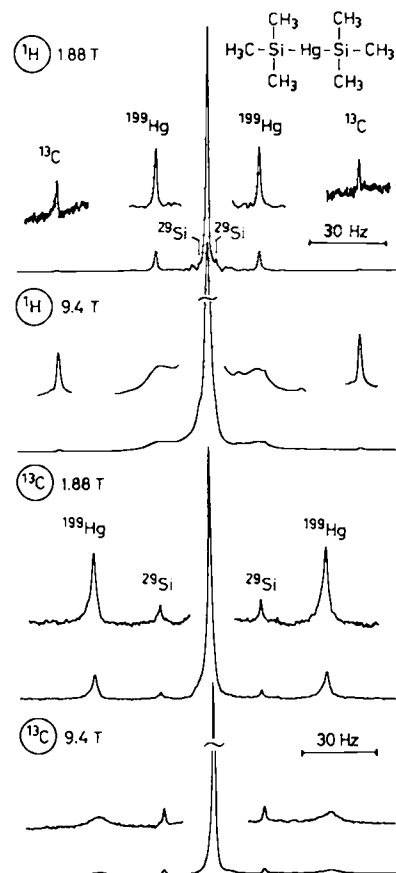


Fig. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von Bis(trimethylsilyl)quecksilber 1 [5] bei 1.88 und 9.4 T; das ¹³C-NMR-Spektrum ist ¹H-Breitband-entkoppelt. Aus den Satellitenspektren sind folgende Kopplungskonstanten zu erhalten: ¹J(¹³C, ¹H) = 119.6, ²J(²⁹Si, ¹H) = 6.6, ³J(¹⁹⁹Hg, ¹H) = 40.7; ¹J(¹³C, ²⁹Si) = 40.1, ²J(¹³C, ¹⁹⁹Hg) = 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}Hg -Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 [ms] für 1, 2 und 3 in verschiedenen Magnetfeldern B_0 [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^{CSA} von Bedeutung ist^[4], 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]

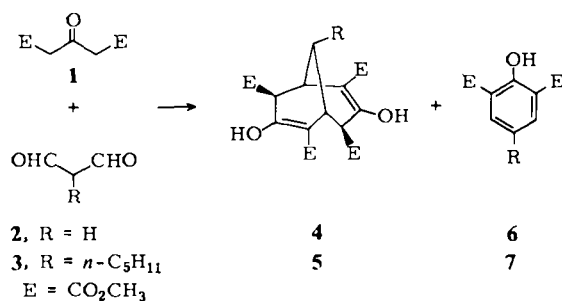
- [1] F. W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra*, Heyden, London 1976.
 [2] D. G. Gillies, L. P. Blaauw, G. R. Hays, R. Huis, A. D. H. Claque, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 420.
 [3] a) Sowohl ^{13}C als auch ^{29}Si relaxieren in kleinen Molekülen erfahrungsgemäß über den feldunabhängigen 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 Ethylacetoacetat in heißem Ethanol mit Natriumethanolat synthetisiert werden^[1a]; 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^[1b]. Organiker bezeichnen gepufferte^[1c] wäßrige Lösungen oft als „physiologische Bedingungen“^[1d]. 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%)^[2] 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 diene als Argument, um die Hypothese zu stützen, bei der Weiss-Reaktion von 1 mit Glyoxal bei pH 5 trete intermediär 2-Oxo-3-cyclopenten-1,3-dicarbonsäure-dimethylester auf^[3a]. In Anbetracht der bekannten Phenolbildung^[1a] und der möglichen Aromatisierung ist es überraschend, daß 1 mit 2 zu 4 reagiert – analog den Umsetzungen von 1 mit Glyoxal^[3b] bzw. *o*-Phthalaldehyd^[3c], bei denen Bicyclo[3.3.0]octan- bzw. Bicyclo[3.3.2]decen-Derivate entstehen; in beiden Fällen wird intermediär 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-Oxoglutarinsäure, Succindialdehyd und Methylamin^[1d].

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

2-Formyl-3-oxo-propionsäure-methylester^[5a] 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^[1a].

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^[5b] 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^[6] 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 vermindertem Druck getrocknet, Rohausbeute: 1.9 g. Durch Extraktion der wäßrigen Phase mit CH₂Cl₂ wurden 4.5 g 1 zurückgewonnen. Das Produkt wurde aus CHCl₃ kristallisiert, Ausbeute 0.35 g (21% bezogen auf 3); durch Umkristallisation aus CHCl₃/CH₃OH (1:1) wurde eine analysenreine Probe erhalten, $F_p = 129\text{--}131^\circ\text{C}$.

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-