

## Experimentelles

In einer typischen Reaktion wurde eine Mischung aus 0.67 mmol  $B_4H_{10}$  und 0.67 mmol  $MeC\equiv CH$  in einem Reaktionsgefäß (1 L) auf 70 °C erhitzt. Während der Reaktion wurden kontinuierlich Proben in ein Kratos-MS30-Massenspektrometer, gekoppelt an ein MSS-Datensystem, geleitet. Sobald das Alkin abreagiert hatte (nach ca. 0.4 h), wurde die Mischung in ein von flüssigem Stickstoff umgebenes U-Rohr gepumpt und die Reaktion dadurch beendet. Dieser Prozess wurde zwanzig Mal wiederholt, und die gesammelten Produkte wurden an einer Hochvakuum-Tieftemperatur-Fraktioniersäule getrennt [14]. Die die Säule verlassenden Spezies wurden massenspektrometrisch erfaßt und das gewünschte Produkt (in diesem Fall **4a**) gesammelt. Eine geringe Menge an 2-Me-2,3- $C_2B_4H_6$  (nachgewiesen anhand des NMR-Spektrums [15]) war stets als Verunreinigung enthalten [3] und konnte auch durch wiederholtes Fraktionieren nicht vollständig entfernt werden. Analoges Vorgehen mit  $EtC\equiv CH$  und  $MeC\equiv CMe$  statt  $MeC\equiv CH$  lieferte **5a** bzw. **6a**; dabei waren die Verbindungen 2-Et-2,3- $C_2B_4H_6$  bzw. 2,3-Me<sub>2</sub>-2,3- $C_2B_4H_6$  [16] als geringfügige Verunreinigungen zugegen. Die NMR-Spektren wurden bei ca. 230 K aufgenommen. Die experimentellen chemischen Verschiebungen der Nebenisiomere sind nur für Signale angegeben, die deutlich von denen der Hauptisomere getrennt sind.

**4a**: Ungefähre Ausbeute: 2%; EI-MS:  $m/z$ (%) = 92 ( $M^+$ , 73), 76 ( $M^+ - CH_4$ , 79), 63 ( $M^+ - C_2H_5$ , 100);  $^{11}B$ -NMR (128 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.6 (d, 2B,  $J(B,H_e)$  = 145 Hz; B(2)), -20.1 (ddd, 2B,  $J(B,H_e)$  = 165,  $J(B,H_\mu(2,3/4,5))$  = 63,  $J(B,H_\mu(3,4))$  = 37 Hz; B(3,4));  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 18.0 ( $CH_3$ ), -24.5 ( $CH_2$ );  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.25 (br.s, 2H; B(2,5)H), 2.23 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.61 (s, 3H;  $CH_3$ ), 0.68 (br.s, 2H;  $H_\mu(2,3/4,5)$ ), -0.91 (m, 1H;  $^3J(H,H)$  = 16,  $J(H,H)$  = 4;  $CH_{exo}$ ), -1.40 (m, 1H;  $^2J(H,H)$  = 16,  $J(H,H)$  = 6 Hz;  $CH_{endo}$ ), -2.16 (br.s, 1H;  $H_\mu(3,4)$ ).

**4b**:  $^{11}B$ -NMR:  $\delta$  = -21.8 (ddd,  $J(B,H_e)$  = 169,  $J(B,H_\mu(2,3))$  = 64,  $J(B,H_\mu(3,4))$  = 37 Hz; B(3,4));  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 0.68 (d, 3H,  $^3J(H,H)$  = 8 Hz;  $endo-CH_3$ ), -0.27 (br.s, 2H;  $H_\mu(2,3/4,5)$ ), -0.80 (m, 1H;  $CH_{exo}$ ).

**5a**: Ungefähre Ausbeute: 1.5%; EI-MS:  $m/z$ (%) = 106 ( $M^+$ , 97), 77 ( $M^+ - C_2H_5$ , 84), 63 ( $M^+ - C_3H_7$ , 100);  $^{11}B$ -NMR:  $\delta$  = 0.3 (d, 2B,  $J(B,H_e)$  = 149 Hz; B(2/5)), -20.6 (ddd, 2B,  $J(B,H_e)$  = 165,  $J(B,H_\mu(2,3/4,5))$  = 64,  $J(B,H_\mu(3,4))$  = 37 Hz; B(3,4));  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 3.27 (br.s, 2H; B(2/5)H), 2.24 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.95 (q, 2H,  $^3J(H,H)$  = 7 Hz;  $CH_2CH_3$ ), 0.97 (t, 3H,  $^3J(H,H)$  = 7 Hz;  $CH_2CH_3$ ), 0.54 (br.s, 2H;  $H_\mu(2,3/4,5)$ ), -0.95 (m, 1H,  $^2J(H,H)$  = 16,  $J(H,H)$  = 4 Hz;  $CH_{exo}$ ), -1.41 (m, 1H,  $^2J(H,H)$  = 16,  $J(H,H)$  = 6 Hz;  $CH_{endo}$ ), -2.27 (br.s, 1H;  $H_\mu(3,4)$ ).

**5b**:  $^{11}B$ -NMR:  $\delta$  = -22.7 (ddd, 2B,  $J(B,H_e)$  = 169,  $J(B,H_\mu(2,3/4,5))$  = 64,  $J(B,H_\mu(3,4))$  = 37 Hz; B(3,4)).

**6a**: Ungefähre Ausbeute: 4%; EI-MS:  $m/z$ (%) = 106 ( $M^+$ , 96), 91 ( $M^+ - CH_3$ , 49), 77 ( $M^+ - C_2H_5$ , 89), 63 ( $M^+ - C_3H_7$ , 100);  $^{11}B$ -NMR:  $\delta$  = 4.3 (d, 2B,  $J(B,H_e)$  = 145 Hz; B(2/5)), -20.4 (ddd, 2B,  $J(B,H_e)$  = 169,  $J(B,H_\mu(2,3/4,5))$  = 61,  $J(B,H_\mu(3,4))$  = 37 Hz; B(3,4));  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 3.26 (br.s, 2H; B(2,5)H), 2.24 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.60 (s, 3H; C(1) $CH_3$ ), 0.63 (d, 3H,  $^3J(H,H)$  = 6 Hz;  $endo-CH_3$ ), 0.05 (br.s, 2H;  $H_\mu(2,3/4,5)$ ), -0.58 (br.m, 1H;  $CH_{exo}$ ), -2.21 (br.s, 1H;  $H_\mu(3,4)$ ).

**6b**:  $^{11}B$ -NMR:  $\delta$  = 2.8 (d, 2B,  $J(B,H_e)$  = 141 Hz; B(2/5)), -19.7 (ddd, 2B,  $J(B,H_e)$   $\approx$  173,  $J(B,H_\mu(2,3/4,5))$   $\approx$  64,  $J(B,H_\mu(3,4))$  = 37 Hz; B(3,4));  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 3.03 (br.s, 2H; B(2,5)H), 2.17 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.66 (s, 3H; C(1) $CH_3$ ), 0.95 (d, 3H,  $^3J(H,H)$  = 6 Hz;  $exo-CH_3$ ), 0.78 (br.s, 2H;  $H_\mu(2,3/4,5)$ ), -1.10 (br.m, 1H;  $CH_{endo}$ ), -2.13 (br.s, 1H;  $H_\mu(3,4)$ ).

2-Et-2,3- $C_2B_4H_6$ :  $^{11}B$ -NMR:  $\delta$  = -0.48 (m, 1B,  $J(B,H_e)$  = 160 Hz; B(5)), -2.71 (dd, 1B,  $J(B,H_e)$  = 157,  $J(B,H_\mu)$  = 46 Hz; B(4)), -3.48 (dd, 1B,  $J(B,H_e)$  = 155,  $J(B,H_\mu)$  = 49 Hz; B(6)), -50.43 (m, 1B,  $J(B,H_e)$  = 182 Hz; B(1));  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 6.12 (br.s, 1H; C(3)H), 3.51 (br.s, 1H; B(5)H), 3.33 (br.s, 1H; B(4)H), 3.27 (br.s, 1H; B(6)H), 2.47 (q, 2H,  $^3J(H,H)$  = 7 Hz;  $CH_2$ ), 1.16 (t, 3H,  $^3J(H,H)$  = 7 Hz;  $CH_3$ ), -0.99 (br.s, 1H; B(1)H), -2.15 (br.s, 1H;  $H_\mu(5,6)$ ), -2.18 (br.s, 1H;  $H_\mu(4,5)$ ).

Eingegangen am 21. Juni 1994 [Z 7055]

- [1] a) C. L. Bramlett, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4269–4270; b) R. N. Grimes, C. L. Bramlett, *ibid.* **1967**, *89*, 2557–2560; c) R. N. Grimes, C. L. Bramlett, R. L. Vance, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1066–1070; d) D. A. Franz, J. W. Howard, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4010–4011; e) D. A. Franz, R. N. Grimes, *ibid.* **1971**, *93*, 387–394.  
[2] a) R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Kirk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1510–1511; b) M. A. Fox, R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Kirk, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1849–1853.  
[3] Korrekturen gegenüber Lit. [2b]:  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 2.33 sollte 2.23 sein, 1.61 (s, 3H;  $CH(e)$ ) (das Signal der Methylgruppe von **4a** wurde damals irrtümlich für das zweier  $CH$ -Gruppen gehalten, da die relative integrierte Intensität des Signals im  $^1H$ -NMR-Spektrum durchweg zu 2 statt zu 3 bestimmt wurde), -2.16 (s, 1H;  $BH(1)B$ );  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 18.0 (C(1) $H_3$ ).  $H(j)$  in Lit. [2b] von der Verunreinigung 2-Me-2,3- $C_2B_4H_6$ .  
[4] T. Onak, D. Tran, J. Tseng, M. Diaz, J. Arias, S. Herrera, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9210–9215, zit. Lit.

- [5] M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491; P. von R. Schleyer, J. Gauss, M. Bühl, R. Greatrex, M. A. Fox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1766–1768.  
[6] GAUSSIAN 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomez, L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.  
[7] IGLO: W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200; W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933; W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165.  
[8] Die Numerierung entspricht der von der IUPAC für *arachno-B<sub>3</sub>H<sub>11</sub>* empfohlenen: *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell, Oxford, **1990**, S. 220.  
[9] R. Köster, G. Benedikt, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 187–209.  
[10] A. B. Burg, H. Heinen, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1021–1025; I. B. Mishra, A. B. Burg, *ibid.* **1972**, *11*, 664–666; D. E. Coons, D. F. Gaines, *ibid.* **1987**, *26*, 1985–1988; R. W. Miller, K. J. Donaghy, J. T. Spencer, *Organometallics* **1991**, *10*, 1161–1172.  
[11] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22.  
[12] B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22.  
[13] N. N. Greenwood, R. Greatrex, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 857–868, zit. Lit.  
[14] J. Dobson, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2183; D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1986**, S. 193.  
[15] T. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1686–1690.  
[16] T. Onak, F. J. Gerhart, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3378–3380.

## Ein 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazadecapentaen, ein Modell-Oligonitril mit Helixstruktur im kristallinen Zustand \*\*

Martin Buhmann, Manfred H. Möller, Ute Rodewald und Ernst-Ulrich Würthwein\*

Professor C. Reichardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyacetylene (Polyene) haben in jüngerer Zeit wegen ihrer besonderen elektrischen und optischen Eigenschaften als neue Materialien Bedeutung erlangt. Zu unserer Überraschung gibt es dagegen kaum Untersuchungen zu entsprechenden linearen Polynitrilen, d. h. definierten ungesättigten Ketten mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen in alternierender Folge<sup>[1]</sup>. Die hierbei vorliegenden polaren C=N-Bindungen, aber auch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen sollten zu interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften führen, die bei Polyacetylenen nicht möglich sind. Im Rahmen eines systematischen organisch-chemischen Konzeptes haben wir neue Wege für die kontrollierte Synthese von Oligonitrilen mit definierter Kettenlänge entwickelt. In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten berichteten wir über 1-Oxa-3,5-diazaheptatriene<sup>[2]</sup> und 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraene<sup>[3]</sup>; hier teilen wir unsere Ergebnisse zu der bislang längsten derartigen Verbindung mit zehn Kettenatomen, einem 1-Oxa-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-deca-

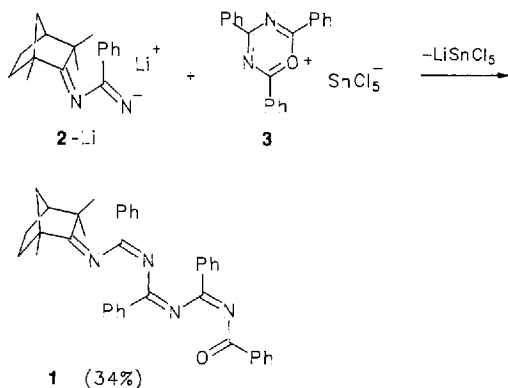
[\*] Prof. Dr. E.-U. Würthwein, Dr. M. Buhmann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. +251/83-9772

Dr. M. H. Möller, Dipl.-Ing. U. Rodewald  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

[\*\*] Ungesättigte Heteroketten, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Henkel (Universität Duisburg) für die Tieftemperaturmessung. – 2. Mitteilung: [3a].

pentaen, mit. Alle diese Moleküle enthalten für weitere Kettenverlängerungen<sup>[4]</sup> eine terminale Carbonylfunktion, die das Oligonitril-Elektronensystem nur unwesentlich beeinflusst.

Das Zielmolekül **1** wird einfach durch Umsetzung des lithiierten 1,3-Diazabutadiens **2**-H<sup>[5]</sup> mit dem 1,3,5-Oxoniadiazin-Salz **3**<sup>[6]</sup> bei  $-78^{\circ}\text{C}$  synthetisiert und durch Flash-Chromatographie



sowie Umkristallisation gereinigt (außerdem entstehen ca. 10 % 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin). Die Konstitution von **1** wurde IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) eindeutig bestimmt. **1** gibt bei Raumtemperatur in Lösung nur einen Satz scharfer NMR-Signale; das Vorliegen mehrerer Isomere oder Ring-Ketten-Tautomere, wie wir sie bei den kürzeren Homologen festgestellt haben<sup>[2,3]</sup>, kann damit für das uns zugängliche NMR-Zeitfenster ausgeschlossen werden.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Eigenschaften von **1** [a].

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  – 3050  $\text{cm}^{-1}$  (w, arom. C-H), 2950 (m), 2860 (w, aliph. CH), 1685 (m, C=O), 1640 (s, C=N), 1600 (vs), 1580 (s), 1560 (vs), 1480 (w), 1440 (m), 1310 (s), 1260 (vs), 1165 (m), 1020 (m), 690 (vs);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  – 0.53 (br. s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95–1.14 (m, 3H, Trimethylnorbornyliden-II), 1.32–1.58 (m, 3H, Trimethylnorbornyliden-II), 1.77 (d, 1H, Trimethylnorbornyliden-H), 7.11 (m, 2H, arom. H), 7.21–7.49 (m, 12H, arom. H), 7.90 (m, 2H, *o*-H), 8.11 (m, 2H, *o*-H), 8.18 (m, 2H, *o*-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  – 16.17 ( $\text{CH}_3$ ), 22.67 ( $\text{CH}_3$ ), 24.62 ( $\text{CH}_3$ ), 25.56 ( $\text{CH}_3$ ), 32.83 ( $\text{CH}_3$ ), 43.20 ( $\text{CH}_2$ ), 45.64 (CH), 46.40 ( $\text{C}_{\text{qu}}$ ), 53.63 ( $\text{C}_{\text{qu}}$ ), 127.6, 127.7, 127.9, 128.0, 128.8, 129.1, 129.4 (*o*/*m*-C), 131.1, 131.1, 131.7 (*p*-C), 134.0, 134.1, 135.1, 136.4 (*i*-C), 160.2 (NC=N), 161.4 (NC=N), 162.2 (NC=N), 178.1 (C=O), 186.8 (C=N); UV (Diethylether):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 210 (4.518), 251 nm (4.530); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 564 (2) [ $M^+$ ], 459 (6) [ $M^+$  – PhCO], 384 (3), 356 (7) [ $M^+$  – PhCO – PhCN], 309 (28) [ $M^+$  – PhCO –  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$ ], 239 (30), 105 (77) [ $\text{PhCO}^+$ ], 103 (100) [ $\text{PhCN}^+$ ], 77 (48) [ $\text{Ph}^+$ ].

[a] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.

Zur Bestimmung der Konfiguration und der Konformation von **1** im kristallinen Zustand wurde eine Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> durchgeführt. In der folgenden Diskussion wird die kristallographische Numerierung (Abb. 1) verwendet. In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle von **1**, von denen eines einheitlich als (*P*)-Helix mit (*Z*)-konfigurierter N4=C5-Bindung (Isomer **1a**) und das andere zu 68 % als (*M*)-Helix mit (*E*)-N4=C5-Bindung (Isomer **1b**) und zu 32 % als (*M*)-Helix mit (*Z*)-Konfiguration der N4=C5-Bindung (Isomer **1c**) vorliegt, wobei die Strukturen von **1b** und **1c** durch Fehlordnung überlagert sind. Die  $3_1$ -Helixstrukturen im Oligonitrilteil aller drei Isomere **1a-c** werden durch all-(*Z*)-konfigurierte C=N-Bindungen und gleichsinnige *gauche*-Konformationen an den C-N-Einfachbindungen gebildet, wobei der Drehsinn der Helix von Isomer **1a** dem der Isomere **1b** und **1c**

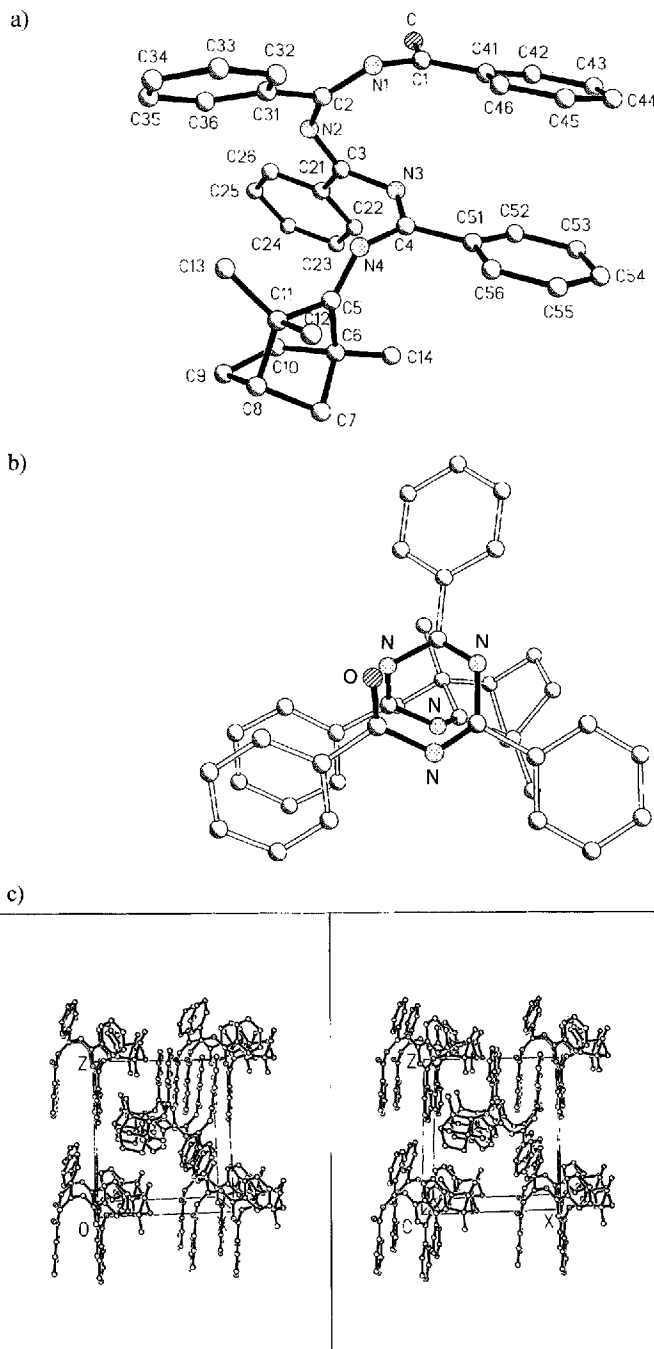


Abb. 1. XS-Plot (SHELXTL-PLUS-Programm [14]) der Strukturen der Isomere **1a** (a) und **1b** (Aufsicht, b) im Kristall. Das Stereodiagramm (c) zeigt die Kristallpackung von **1** (Aufsicht auf die *x,z*-Ebene).

entgegengesetzt ist. Alle Isomere enthalten synthesebedingt eine (*R*)-Trimethylnorbornyliden-Endgruppe und sind daher diastereomer zueinander. Die Isomerie und die Fehlordnung sind für uns Hinweis darauf, die Bedeutung der Konfiguration der Trimethylnorbornylidengruppe nicht überzubewerten und als nahezu kugelförmige Endgruppe zu betrachten. Offensichtlich finden unterschiedliche Konfigurationen Platz im Kristallgitter. Eine Abhängigkeit des Helixdrehsinns von der absoluten Konfiguration der Trimethylnorbornylidengruppe besteht demnach nicht, vielmehr liegen die Helices unter Vernachlässigung der Konfiguration des Trimethylnorbornylidenrestes und der N4=C5-Bindung als Bild/Spiegelbild-Isomere vor. Die Ganghöhe der Helices beträgt 3.4–4.3 Å; etwa ebensoweit sind die

beiden Phenylgruppen an C1 und C4 voneinander entfernt (3.5–3.8 Å); in Graphit<sup>[8]</sup> findet man entsprechende Abstände zwischen den Schichten, so daß man ähnliche elektronische Wechselwirkungen erwarten kann.

Das Einnehmen einer dreidimensionalen Struktur statt einer planaren all-*trans*-Konfiguration läßt sich anhand einfacher Modellverbindungen erklären. 1,3-Diazabutadien liegt nach experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen<sup>[9, 10]</sup> hinsichtlich der zentralen C-N-Einfachbindung bevorzugt in der *gauche*-Konformation vor; so kann durch Bindungsdipolkompensation ein niedriges Gesamtdipolmoment erreicht werden. Die (*Z*)-Konfiguration der C=N-Bindung ist schon bei den kürzeren Oligonitril-Modellverbindungen<sup>[2, 3]</sup> begünstigt. Die Kombination dieser beiden Strukturelemente führt zwangsläufig zu Tertiärstrukturen mit Helixelementen.

Mit quantenchemischen ab-initio-Rechnungen (MP3/6-31G\*/6-31G\*)<sup>[11]</sup> an Isomeren von 1-Oxa-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen als Modellverbindungen (d.h. ohne Berücksichtigung der Phenylgruppen) wurde versucht, Hinweise für eine energetische Bevorzugung der Helixstruktur an isolierten Molekülen in der Gasphase zu erhalten (Abb. 2). Solche

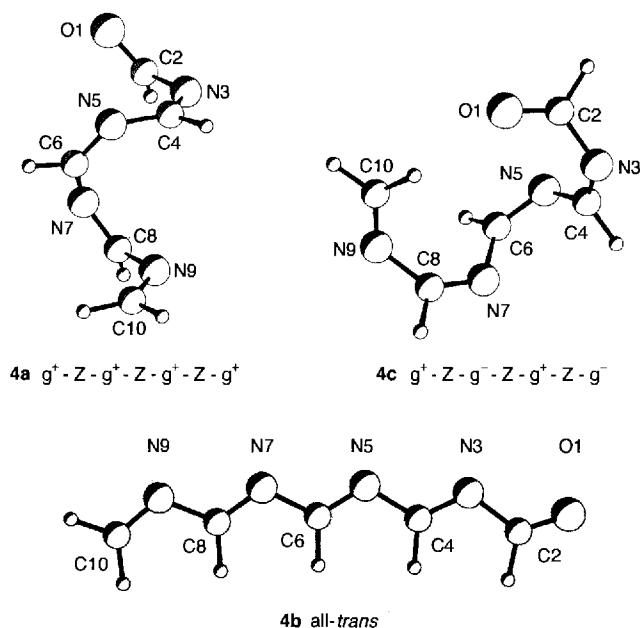


Abb. 2. Quantenchemisch berechnete Strukturen **4a–c** (ab initio).

Hinweise ergaben sich nicht; vielmehr ist die Helixstruktur **4a** relativ energiereich ( $E_{\text{rel}}(\mathbf{4a}) = 7.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und weist ein hohes Dipolmoment auf (8.02 Debye), dessen Vektor etwa in Richtung der Helixachse liegt. Die berechnete Ganghöhe (ca. 4 Å) entspricht der in **1** röntgenographisch bestimmten. Noch energiereicher ist wie erwartet das planare, durch die Ungleichheit der C-N-C- und N-C-N-Bindungswinkel bogenförmige, all-*trans*-konfigurierte Isomer **4b** ( $E_{\text{rel}}(\mathbf{4b}) = 10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\mu = 11.79 \text{ Debye}$ )<sup>[12]</sup>. Als energieärmste Struktur wird ein Isomer mit all-*(Z)*-Konfiguration und C-N-Einfachbindungen alternierend in der (+)-*gauche*- und der (–)-*gauche*-Konformation berechnet ( $E_{\text{rel}}(\mathbf{4c}) = 0.00 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{tot}}(\text{MP3/6-31G}^*/6-31\text{G}^*) = -486.86848 \text{ Hartree}$ ); durch die so entstehenden kürzeren Helixabschnitte mit entgegengesetztem Drehsinn wird die beste Dipolmomentkompensation erzielt ( $\mu = 1.92 \text{ Debye}$ ). Nach diesen Ergebnissen ist die röntgenographisch bestimmte

Tertiärstruktur ein Resultat intra- und intermolekularer Packungseffekte, wobei die sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen an C1 und C4 wichtig sind. In den Packungsdiagrammen von **1** (Abb. 1c) fällt auf, daß die Phenylringe an C1 und C4 parallel zur *y,z*-Ebene angeordnet sind. So kann eine besonders günstige Packung der in der Aufsicht (Abb. 1b) dreizähligen Propellern ähnelnden Helices (3<sub>1</sub>-Helices) erreicht werden. Bei den kürzeren Homologen stimmen die Strukturen im Kristall und die aus quantenchemischen Modellrechnungen (ebenfalls ohne Berücksichtigung der Phenylsubstituenten) sehr gut überein<sup>[2, 3]</sup>.

Die festgestellte Strukturvielfalt läßt auf eine hohe intramolekulare Flexibilität schließen. In unseren früheren Studien konnten wir niedrige Barrieren für Rotationen um die C-N-Einfachbindungen abschätzen (ca. 4–5 kcal mol<sup>–1</sup>)<sup>[10]</sup>; auch (*E*)/(*Z*)-Isomerisierungen der C=N-Bindungen scheinen möglich, wobei Übergangszustände mit zwitterionischer Cumulenstruktur durchlaufen werden (ca. 20 kcal mol<sup>–1</sup> Aktivierungsenergie bei 1,3-Diazabutadienen<sup>[9]</sup>, ca. 12 kcal mol<sup>–1</sup> bei *N*-Acyliminen<sup>[13]</sup>). Dies mag auch die Diskrepanz zwischen dem einfachen Signalsalz im Lösungs-NMR-Spektrum und den komplexen röntgenographischen Ergebnissen erklären. Die röntgenographischen und die quantenchemischen Ergebnisse liefern auch eine überzeugende Erklärung für die Elektronenspektren von **1**; da offensichtlich kein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem vorliegt ( $\lambda_{\text{max}} < 270 \text{ nm}$ ), sondern eine Aneinanderreihung aus stark verdrehten Amidin- und einer Amideinheit, tritt im UV-Spektrum von **1** keine langwellige  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbande auf; die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge sind vielmehr von den Arenbanden überdeckt.

#### Experimentelles

**1**: Eine Lösung von 1.11 g (4.4 mmol) *N,N*-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)benzamidin [5] **2-H** in 15 mL THF wird bei –78 °C langsam mit 2.7 mL (4.4 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Nach 5 min wird eine Suspension von 2.65 g (4.4 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat **3** [6] in 50 mL THF zugegeben, und die Reaktionsmischung wird bei –78 °C gerührt. Man läßt in ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, kühlt nach 27 h Reaktionszeit auf 0 °C ab und schüttelt die gelbe, trübe Lösung mit 40 mL eiskalter 1 N Natriumhydroxid-Lösung aus. Die wäßrige Lösung wird zweimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen trocknet man über Magnesiumsulfat und entfernt die Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen, filtriert und flash-chromatographisch aufgearbeitet (Petrolether/Diethylether 2/1, **1**:  $R_f(\text{DC}) = 0.24$ ). Der erhaltene gelbe Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 0.84 g (34 %) **1**, hellgelbe Kristalle; Schmp. 155 °C.

Eingegangen am 8. Juni 1994 [Z 7014]

- [1] D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 1751–1760; *Adv. Polymer Sci.* **1972**, 10, 35–107.
- [2] M. Buhmann, M. H. Möller, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 957–967.
- [3] a) M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2467–2476; b) M. Buhmann, Dissertation, Universität Münster, **1993**; c) H. Naarmann, E.-U. Würthwein, M. Buhmann, DE-A 4 223 264, **1992** [*Chem. Abstr.* **1994**, 120, 269854g].
- [4] W. Funke, K. Hornig, M. H. Möller, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2069–2077.
- [5] F. Bondavalli, O. Bruno, P. Schenone, W. Filipelli, S. Russo, E. Marmo, *Farmaco* **1987**, 42, 335–340.
- [6] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 334–345; siehe auch R. Fuks, M. Strebel, A. Wenders, *Synthesis* **1977**, 788–789.
- [7] Kristallographische Daten von **1** ( $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}$ ,  $M_r = 564.7$ ): triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 1093.4(2)$ ,  $b = 1195.7(2)$ ,  $c = 1300.7(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 68.59(3)$ ,  $\beta = 86.36(3)$ ,  $\gamma = 80.45(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.201 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ . Messung bei 293(2) K mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; 18826 gemessene Reflexe, davon 18541 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0326$ ). Lösung mit Direkten Methoden. SHELXTL-PLUS-Programm [14],  $R = 0.0648$ ,  $wR2 = 0.1754$ . Bestätigung der Strukturlösung durch einen kleineren Datensatz aus einer Tieftemperaturmessung (77 K) am gleichen Kristall. Alle Hauptlagen der Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, alle Wasserstoffatome geometrisch bestimmt und deren Positions- und

- Temperaturparameter an die der zugehörigen Kohlenstoffatome gekoppelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58228 angefordert werden.
- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford **1985**, S. 303 ff.
- [9] P. Luthardt, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1705–1710.
- [10] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8654–8668.
- [11] GAUSSIAN 92, Revision B: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1992**. MP3: C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618; M. J. Frisch, R. Krishnan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *75*, 66. Details der berechneten Strukturen (GAUSSIAN 92 Archive Entries) können bei E.-U. W. angefordert werden.
- [12] Finite-Cluster-Rechnungen vom Polymer mit all-trans-Konfiguration: J. Chandrasekhar, P. K. Das, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 679–685.
- [13] R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1597–1605.
- [14] G. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Programmsystem zur Kristallstrukturbestimmung, Siemens AG, **1989**.

## Ungewöhnlich große Isotopeneffekte auf NMR-chemische Verschiebungen paramagnetischer metallorganischer Verbindungen\*\*

Robert A. Heintz, Thomas G. Neiss und Klaus H. Theopold\*

Die Anwendung der NMR-Spektroskopie auf paramagnetische Verbindungen leidet typischerweise unter sogenannten isotropen Verschiebungen und mehr oder weniger starken Signalverbreiterungen<sup>[1]</sup>. Die Verschiebungen entwerfen die empirische Korrelation von Resonanzfrequenz mit der chemischen Umgebung, und die breiten Signale verdecken Kern-Kern-Kopplungen und verhindern manchmal sogar das Auffinden von Resonanzen. Trotz dieser offenkundigen Nachteile kann Paramagnetismus dennoch für die NMR-Spektroskopie von Vorteil sein. Wir berichten hier über ungewöhnlich große Isotopeneffekte auf <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen von paramagnetischen metallorganischen Komplexen (Paramagnetic Isotope Effect on Chemical Shift, PIECS). Dieses Phänomen scheint weitverbreitet zu sein<sup>[2]</sup> und könnte sich als nützliches Instrument für Untersuchungen der Struktur und Reaktivität von Molekülen mit ungepaarten Elektronen erweisen.

Bei Untersuchungen an paramagnetischen Organochromverbindungen<sup>[3]</sup> haben wir vor kurzem Synthese und Struktur von  $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu_3\text{-H})_4]_4\}$  **1** (siehe Schema 1,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) beschrieben<sup>[4]</sup>. Messungen der magnetischen Suszeptibilität mit einer Faraday-Waage bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß das effektive magnetische Moment von **1** temperaturabhängig ist. Bei Raumtemperatur weist **1**  $\mu_{\text{eff}} = 3.5 \mu_B$  auf; Abkühlung führt, wie bei antiferromagnetischer Kopplung der Metall-

zentren zu erwarten, zu einer Abnahme des magnetischen Moments. Trotz des erheblichen magnetischen Moments konnten wir vergleichsweise scharfe <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **1** erhalten.

In einem Experiment zur Bestimmung seiner thermischen Stabilität wurde eine C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung von **1** auf 50 °C erwärmt und wiederholt NMR-spektroskopisch vermessen. Nach zwei Tagen tauchten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei neue Resonanzen (bei  $\delta = 7.5$  und 6.9) auf, die in ihrer Erscheinung sehr denen der ringständigen Methylgruppen von **1** ähnelten, und eine Schulter auf der Hochfeldseite der Methylenresonanz. Fortgesetztes Erwärmen führte zum Erscheinen weiterer Signale, so daß der Tieffeldteil des Spektrums ( $\delta = 6\text{--}8$ ) nach vier Wochen mindestens sieben breite und sich überschneidende Signale verschiedener Intensität aufwies. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Probe durchliefen eine parallele Entwicklung; jede der sieben ursprünglichen Resonanzen von **1** spaltete sich in eine Gruppe von mehreren Signalen auf. Abbildung 1 zeigt ein solches <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Genauere Überprüfung ergab, daß jedes der

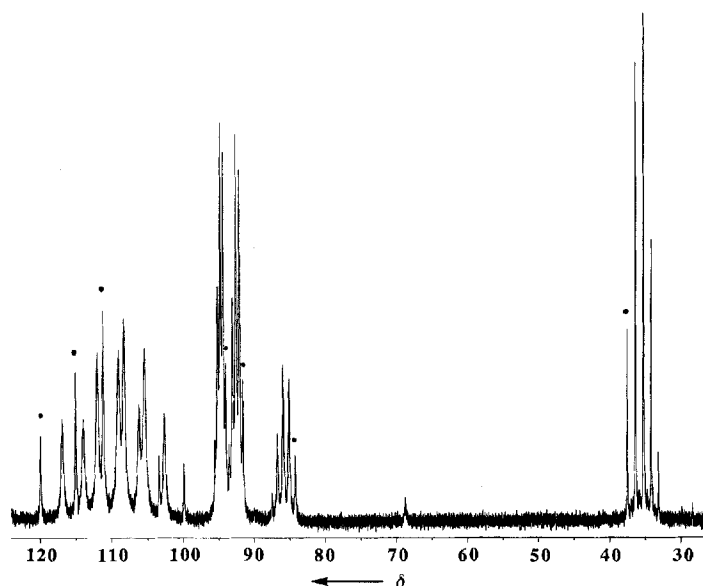


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125.8 MHz, 298 K, (D<sub>8</sub>)Toluol) einer statistischen Mischung von Isotopomeren der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*_4\text{Cr}_4-(\mu_3\text{-H})_{4-n}(\mu_3\text{-D})_n]$  ( $n = 0\text{--}4$ ). Kreise markieren die Resonanzen von unmarkiertem  $[\text{Cp}^*_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-H})_4]$ .

ursprünglichen Singulett in eine Gruppe von fünf Resonanzen im ungefähren Verhältnis 13:30:33:19:5 überführt worden war. Wir konnten zeigen, daß dieses Spektrum von einer Mischung von Isotopomeren der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*_4\text{Cr}_4-(\mu_3\text{-H})_{4-n}(\mu_3\text{-D})_n]$ , d. h.  $[\text{D}_0]\text{-1}$ ,  $[\text{D}_1]\text{-1}$ , ...  $[\text{D}_4]\text{-1}$ , herrührt, die durch H/D-Austausch mit dem deuterierten Lösungsmittel entstanden (Schema 1). Die Ergebnisse mehrerer Experimente stützen diese Hypothese. Längeres Erwärmen von **1** in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, gefolgt von Abziehen des Lösungsmittels, Zugabe von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und NMR-Analyse, zeigte nur die sieben ursprünglichen Singulett von **1**. Umsetzung von  $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})_2]_2\}$  mit Li[DBEt<sub>3</sub>] (95% D) lieferte eine Probe von **1**, deren <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Gruppen von jeweils sieben Resonanzen aufwies. Die sieben intensivsten Signale hatten die gleiche chemische Verschiebung wie die am stärksten tieffeldverschobenen Signalen in Abbildung 1; sie sind damit vollständig deuteriertem  $[\text{D}_4]\text{-1}$  zuzuordnen. Die Gruppe von weniger intensiven Signalen erscheint bei intermediären Verschiebungen und wird von  $[\text{D}_3]\text{-1}$

[\*] Prof. Dr. K. H. Theopold, Dr. R. A. Heintz  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Center for Catalytic Science and Technology, University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)  
Telefax: Int. + 302/831-6335

Dr. T. G. Neiss  
Hercules Inc., Wilmington, DE 19808 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die US National Science Foundation (CHE-9122580) und die Alfred P. Sloan Foundation (Sloan Research Fellowship für K.H.T., 1992–1994) gefördert.