

- 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. Lüthardt, 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. Gonzales, 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. Altmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1597–1605.
- [14] G. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Programmsystem zur Kristallstrukturbestimmung, Siemens AG, 1989.

zentren zu erwarten, zu einer Abnahme des magnetischen Moments. Trotz des erheblichen magnetischen Moments konnten wir vergleichsweise scharfe ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** erhalten.

In einem Experiment zur Bestimmung seiner thermischen Stabilität wurde eine C_6D_6 -Lösung von **1** auf 50 °C erwärmt und wiederholt NMR-spektroskopisch vermessen. Nach zwei Tagen tauchten im ^1H -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 ($\delta = 6$ –8) nach vier Wochen mindestens sieben breite und sich überschneidende Signale verschiedener Intensität aufwies. Die ^{13}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 ^{13}C -NMR-Spektrum. Genauere Überprüfung ergab, daß jedes der

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^[1]. Die Verschiebungen entwerten 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 ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von paramagnetischen metallorganischen Komplexen (Paramagnetic Isotope Effect on Chemical Shift, PIECS). Dieses Phänomen scheint weitverbreitet zu sein^[2] und könnte sich als nützliches Instrument für Untersuchungen der Struktur und Reaktivität von Molekülen mit ungepaarten Elektronen erweisen.

Bei Untersuchungen an paramagnetischen Organochromverbindungen^[3] haben wir vor kurzem Synthese und Struktur von $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu_3\text{-H})_4]\}$ **1** (siehe Schema 1, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) beschrieben^[4]. 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** $\mu_{\text{eff}} = 3.5 \mu_{\text{B}}$ auf; Abkühlung führt, wie bei antiferromagnetischer Kopplung der Metall-

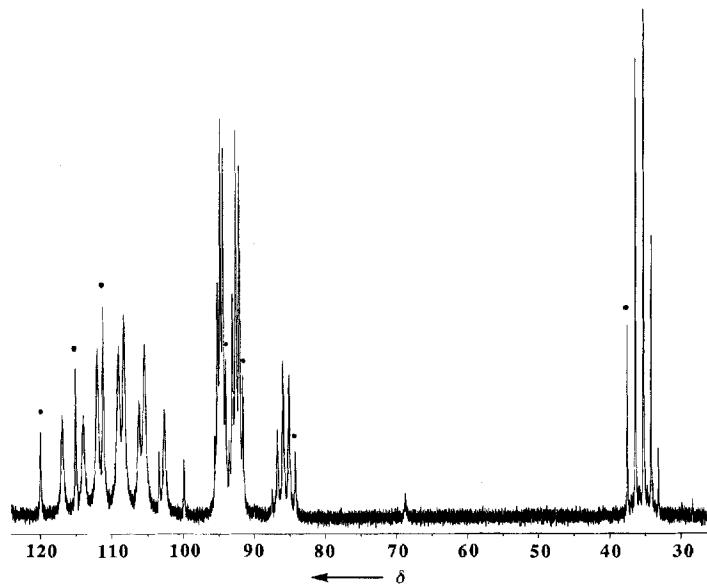


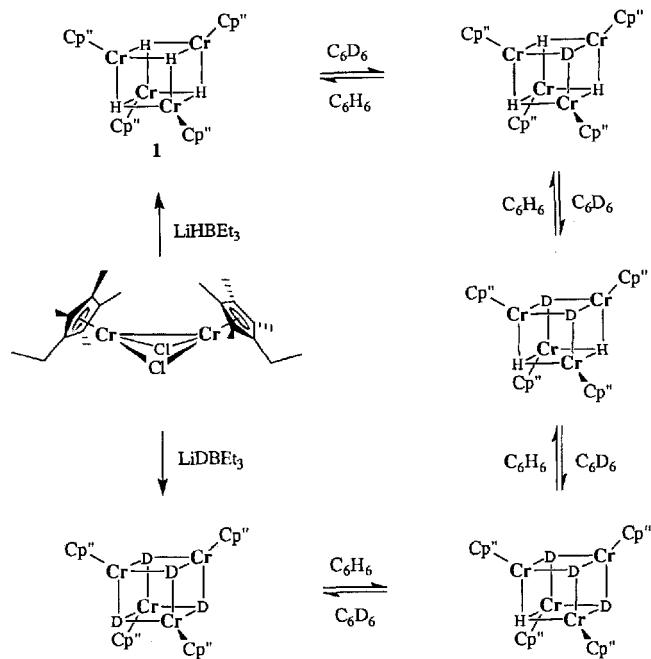
Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum (125.8 MHz, 298 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) einer statistischen Mischung von Isotopomeren der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{Cr}_4\text{-}(\mu_3\text{-H})_{4-n}(\mu_3\text{-D})_n]$ ($n = 0$ –4). Kreise markieren die Resonanzen von unmarkiertem $[\text{Cp}^*\text{Cr}_4\text{-}(\mu_3\text{-H})_4]$.

ursprünglichen Singulets 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 $[\text{Cp}^*\text{Cr}_4\text{-}(\mu_3\text{-H})_{4-n}(\mu_3\text{-D})_n]$, 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_6H_6 , gefolgt von Abziehen des Lösungsmittels, Zugabe von C_6D_6 und NMR-Analyse, zeigte nur die sieben ursprünglichen Singulets von **1**. Umsetzung von $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-Cl})_2]\}$ mit $\text{Li}[\text{DBE}_3]$ (95% D) lieferte eine Probe von **1**, deren ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Gruppen von jeweils sieben Resonanzen aufwies. Die sieben intensivsten Signale hatten die gleiche chemische Verschiebung wie die am stärksten tieffeldverschobenen Signale 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.



Schema 1.

verursacht, das von dem Hydridrestanteil im Deuteridreagens herrührt. Reaktion dieser Mischung mit H_2 im Überschuß (1 atm., mehrere Tage) stellte das Spektrum von $[D_0]\text{-}1$ wieder her. Schließlich lieferte auch die Umsetzung von **1** mit einer stöchiometrischen Menge D_2 eine Probe, deren ^{13}C -NMR-Spektrum wie das in Abbildung 1 aussah. Der H/D-Austausch geschieht am schnellsten mit $H_2(D_2)$ -Gas, langsamer mit Benzol oder Toluol und offensichtlich gar nicht mit gesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Cyclohexan).

Der beobachtete Isotopeneffekt auf die ^{13}C -chemischen-Verschiebungen reicht von $\Delta\delta = 0.37$ bis 3.06 pro H/D-Substitution (siehe Tabelle 1)! Die Ringkohlenstoffatome, welche direkt

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von $[D_n]\text{-}1$ in $[D_8]\text{Toluol}$ bei 298 K (δ -Werte).

Verb.	C_E	C_d [a]	C_u [a]	Me_d	Me_u	CH_2	CH_3
$[D_0]\text{-}1$	119.94	115.05	111.22	94.03	91.60	84.28	37.65
$[D_1]\text{-}1$	116.94	111.99	108.29	94.42	92.13	85.13	36.46
$[D_2]\text{-}1$	113.98	109.08	105.41	94.80	92.61	85.97	35.34
$[D_3]\text{-}1$? [b]	106.18	102.66	95.17	93.07	86.75	34.26
$[D_4]\text{-}1$? [b]	103.40	99.91	95.52	93.53	87.54	33.23

[a] d = tieffeld, u = hochfeld. [b] Resonanz durch größeres Signal verdeckt.

an das spintragende Chromatom gebunden sind, zeigen den größten Effekt; die betreffenden Resonanzen von $[D_0]\text{-}1$ und $[D_4]\text{-}1$ unterscheiden sich um bis zu $\Delta\delta = 11.7$. Das Methylkohlenstoffatom des Ethylsubstituenten (vier Bindungen vom nächsten Hydridliganden entfernt) erfährt den nächstgrößten Effekt, während die direkt an den Ring gebundenen Methylgruppen am wenigsten verschoben werden. Sukzessive H/D-Substitutionen schwächen den Effekt einheitlich; so hat etwa der Einbau des vierten Deuteriums nur noch etwa 90% des Effektes des ersten. Der Effekt ist etwas weniger markant im ^1H -NMR-Spektrum. Während die Protonen der Ethylgruppe nur geringe Verschiebungen zeigen, erfahren die ringständigen Methylgruppen Hochfeldverschiebungen um $\Delta\delta = 0.2 - 0.45$ pro H/D-Substitution. Diese Isotopeneffekte sind um min-

destens eine Zehnerpotenz größer als vergleichbare Verschiebungen in diamagnetischen Molekülen^[5]. Unserer Kenntnis nach ist dies die erste Beobachtung von paramagnetisch induzierten Isotopenverschiebungen in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie; analoge Effekte in der ^1H -NMR-Spektroskopie sind bekannt^[2]. Es ist zu vermuten, daß andere NMR-aktive Kerne gleichartige Effekte zeigen, deren Entdeckung wird nur durch die normalen Randbedingungen für die Detektion von relativ scharfen NMR-Signalen paramagnetischer Moleküle begrenzt (d. h. schnelle Elektronenrelaxation).

Was verursacht die ungewöhnlich großen Isotopenverschiebungen in **1**? Isotrope Verschiebungen haben im allgemeinen zwei Bestandteile, die Fermi-Kontaktverschiebung und die Dipolverschiebung^[11]. Ohne eine unabhängige Bestimmung der magnetischen Anisotropie von **1** ist die Trennung dieser beiden Effekte unmöglich. Beide hängen jedoch von der Größenordnung der magnetischen Suszeptibilität ab, und in diesem speziellen Falle halten wir es für möglich, daß der Isotopenaustausch direkt die Suszeptibilität des Komplexes beeinflußt. Wegen der niedrigeren Nullpunktsenergie von Cr-D-Bindungen sollten diese etwas kürzer als Cr-H-Bindungen sein. H/D-Austausch in **1** mag deshalb zu geringen Änderungen in den H(D)-Positionen führen und möglicherweise auch zur Verkürzung der Cr-Cr-Abstände. Solche Strukturunterschiede beeinflussen die Kopplungskonstante J der antiferromagnetischen Wechselwirkung, d. h. ($|J_{[D_0]\text{-}1}| < |J_{[D_4]\text{-}1}|$), was wiederum zu einer Umbesetzung der Spinzustände und damit zu einer Änderung der mittleren magnetischen Suszeptibilität führt. Als Unterstützung für diesen Vorschlag ist die Beobachtung anzuführen, daß die Richtung der durch Deuterierung induzierten Isotopenverschiebung in allen Fällen dem durch eine Temperatursenkung verursachten Effekt gleicht. Während χ_m von festem **1** bei Abkühlung abnimmt, werden die ^{13}C -NMR-Signale der Ringkohlenstoffatome und des Methylkohlenstoffatoms des Ethylsubstituenten nach hohem Feld verschoben und die Signale der Methylengruppe und der ringständigen Methylgruppen wandern gleichzeitig zu niedrigerem Feld. Tabelle 1 zeigt, daß gleichsinnige Verschiebungen auch durch sukzessive Deuterierung verursacht werden. Im Sinne unserer Hypothese sollten sowohl Kühlung als auch Deuterierung das Spingleichgewicht in Richtung niedrigerer mittlerer Spinnmultiplizität verschieben, und die parallelen Effekte auf die chemischen Verschiebungen sind in Einklang mit dieser Vorstellung.

Unabhängig von dem für PIECS verantwortlichen Mechanismus treten diese Effekte mit einiger Regelmäßigkeit auf und können sehr groß sein. Im folgenden zeigen wir, wie dieses Phänomen genutzt werden kann. Man beachte, daß die gemischten Isotopomere, d. h. $[D_1]\text{-}1$, $[D_2]\text{-}1$ und $[D_3]\text{-}1$, zwei chemisch verschiedene Cp'' -Liganden haben. Man hätte daher in Abbildung 1 insgesamt acht Signale für jede Art von Kohlenstoffatom erwarten sollen. Ein möglicher Grund für die Beobachtung von nur einer Resonanz für jedes Isotopomer ist das Auftreten eines dynamischen Prozesses. Solch ein Prozeß könnte bei tiefer Temperatur eingefroren werden. In diesem Sinne zeigt Abbildung 2 die Temperaturabhängigkeit einer Gruppe von ^{13}C -NMR-Signale. Abkühlung verursacht zuerst eine Verbreiterung, dann Koaleszenz der drei inneren Signale, und zuletzt tauchen insgesamt mindestens sieben scharfe Signale wieder auf. Die geschätzte Geschwindigkeitskonstante des Austauschprozesses ist $k_{248\text{K}} = 120 \text{ s}^{-1}$, und Einsetzen dieses Wertes in die Eyring-Gleichung liefert $\Delta G^\ddagger = 12 \text{ kcal mol}^{-1}$. Aktivierungsbarrieren für Hydridwanderungen in Metallclustern reichen von 3 bis 19 kcal mol^{-1} ^[6], und der für **1** gefundene Wert liegt innerhalb dieser Spanne. Dieser einfache Nachweis und die kinetische Charakterisierung der Hydridwanderung in **1** wären mit einem

Nichtklassische 1,2-Diboretane und 1,2-Diborolane **

Dirk Steiner, Christian Balzereit, Heinz-Jürgen Winkler, Nicolaos Stamatis, Matthias Hofmann, Paul von Rague Schleyer, Werner Massa und Armin Berndt*

Diboriran ist in der tautomeren H-verbrückten Form **1u**^{***} ($B-H-B$ -Diboriran)^[1, 2] $50.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[16] stabiler als in der klassischen Form **1u***^[13]. Wir zeigen hier, daß auch bei den homologen 1,2-Diboretanen und 1,2-Diborolanen die nichtklassischen Strukturen **2** ($B-H-B$ -Homodiboriran) und **3** ($B-H-B$ -Dihomodiboriran) bevorzugt sind, wenn die Boratome Elektronenmangelzentren sind. Die bekannten 1,2-Diboretane^[4] und 1,2-Diborolane^[5] tragen an den Boratomen Dialkylamino-substituenten ($R = Do = \text{Donor}$), die den Elektronenmangel der Boratome aufheben und damit – wie üblich^[6] – die klassischen Formen **2*** und **3*** begünstigen.

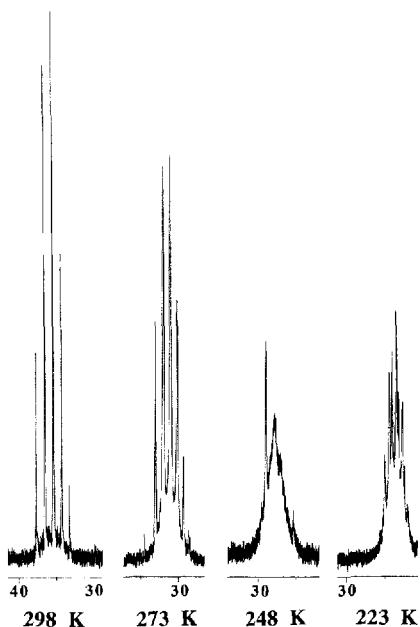


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Signale der Methylgruppen der Ethylsubstituenten von $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_4(\mu_3-\text{H})_{4-n}(\mu_3-\text{D})_n]$ ($n = 0-4$).

diamagnetischen Molekül – d. h. in Abwesenheit von PIECS – unmöglich gewesen.

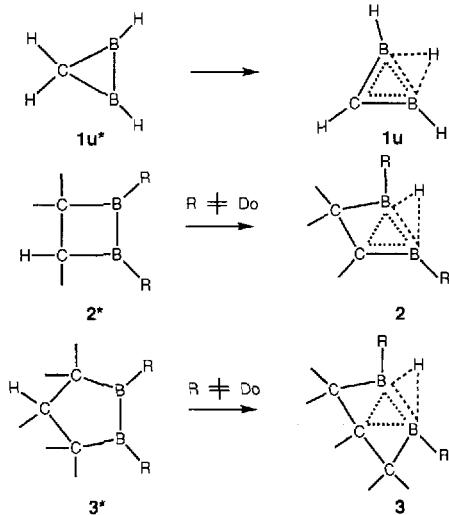
Mehrere Beispiele deuten an, daß in den NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen oft ungewöhnlich große Isotopeneffekte auf chemische Verschiebungen auftreten. Unter günstigen Begleitumständen können diese Isotopenverschiebungen Experimente (Markierungsstudien, dynamische NMR-Untersuchungen usw.) mit paramagnetischen Komplexen ermöglichen, welche mit diamagnetischen Molekülen unmöglich wären.

Experimentelles

1: Zu einer Suspension von 1.004 g (8.17 mmol) CrCl_3 in 60 mL THF wurden unter Röhren 1.271 g (8.14 mmol) $\text{EtMe}_2\text{C}_5\text{Li}$ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. In diese Lösung wurden 8.1 mL (8.1 mmol) LiH-BE_3 -Lösung (1.0 M in THF) langsam eingespritzt. Die Mischung wurde weitere 30 min gerührt, und dann wurde das THF unter Vakuum entfernt. Der so erhaltene klebrige braune Feststoff wurde mit Pentan extrahiert und der Extrakt filtriert. Die Pentanlösung wurde konzentriert und auf -30°C gekühlt, wobei 0.991 g (1.22 mmol, 60%) 1 ausfielen. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.9$ (s, 6H), 7.3 (s, 6H), 3.4 (s, 2H), 1.1 (s, 3H). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 119.9, 115.0, 111.2, 94.0, 91.6, 84.3, 37.6$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960(\text{s}), 2901(\text{s}), 2868(\text{s}), 2714(\text{w}), 1448(\text{s}), 1365(\text{s}), 1303(\text{w}), 1018(\text{m}), 945(\text{w}), 551(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$. Analyse berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cr}_4$: C 65.65, H 8.97; gefunden: C 65.55, H 8.88. μ_{eff} (299 K) = 3.50 μ_B (1.75 μ_B/Cr).
 $[\text{D}_3]-1$: Gleiches Verfahren wie oben beschrieben, außer der Verwendung von LiD-BE_3 (95% D). Lieferte eine Mischung von $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_4(\mu_3-\text{D})_3]$ $[\text{D}_3]-1$, ca. 80%) und $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}_4(\mu_3-\text{D})_3(\mu_3-\text{H})]$ ($[\text{D}_3]-1$, ca. 20%). ^1H -NMR (C_6D_6): $[\text{D}_3]-1$: $\delta = 6.8$ (s), 6.2 (s), 3.1 (s), 1.1 (s); $[\text{D}_3]-1$: $\delta = 7.0$ (s), 6.4 (s), 3.1 (s) 1.1 (s); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $[\text{D}_3]-1$: $\delta = 108.9, 103.7, 100.5, 95.4, 93.4, 87.6, 33.7$; $[\text{D}_3]-1$: $\delta = 111.7, 106.7, 103.2, 95.1, 93.0, 86.8, 34.8$.

Eingegangen am 10. Juni 1994 [Z 7025]

- [1] I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA, 1986.
- [2] a) R. R. Horn, G. W. Everett, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7173; b) B. Evans, K. M. Smith, G. N. La Mar, D. B. Viscio, *ibid.* **1977**, 99, 7070; c) K. H. Theopold, J. Silvestre, E. K. Byrne, D. S. Richeson, *Organometallics* **1989**, 8, 2001; d) N. Hebendanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 798; e) C. J. Medforth, F. Y. Shiau, G. N. La Mar, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 590.
- [3] K. H. Theopold, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 263.
- [4] R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1077.
- [5] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1988**, 20, 207.
- [6] a) L. R. Nevinger, J. B. Keister, *Organometallics* **1990**, 9, 2312; b) E. Band, E. L. Muetterties, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 639; c) J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 319.



Die nichtklassischen 1,2-Diboretane **2a,b** (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) erhält man durch Addition von Triethylsilan bzw. Dimethylstannan an das Methylenboran **4**^[2b]. Zwischenprodukte dürften die Borylborirane **5a,b** sein, die allerdings NMR-spektroskopisch auch dann nicht nachgewiesen werden können, wenn man die Gemische der genannten Reaktionskomponenten nicht wärmer als -40°C werden läßt. **2c** entsteht neben **1a**^[2b] aus dem Borylboriran **5d**^[7] und Tributylstannan. In quantitativer Ausbeute erhält man **2c** aus **6a**^[2b] und Tributylstannan, wobei als Primärprodukt **6b** zu erwarten ist, das sich durch intramolekulare Hydroborierung zunächst in **5c** umwandeln dürfte.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. D. Steiner, Dipl.-Chem. C. Balzereit, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, Dr. N. Stamatis, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. +4921/288917
Dipl.-Chem. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computer-Chemical-Centrum des Instituts für Organische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Cooperation und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken J. Gauss für das GIAO-MP2-Programm.

[***] Der Buchstabe u wird für die Stammverbindung einer Verbindungsklasse verwendet; mit einem Stern werden die (nichtexistierenden, aber vertrauteren) klassischen Formen nichtklassischer Verbindungen gekennzeichnet.