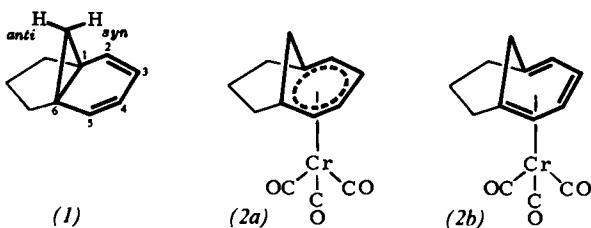


Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien-tricarbonylchrom, ein homoaromatischer Übergangsmetall-Komplex

Von W.-E. Bleck, Wolfram Grimme, Harald Günther und Emanuel Vogel^[*]

Der Gedanke, den Norcaradien-Kohlenwasserstoff Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien^[1] (1), der seine Existenz dem Klammer-Effekt der Trimethylen-Gruppierung verdankt, als Homoaromat — Abkömmling des hypothetischen Homobenzols — aufzufassen^[2], findet in den spektralen und chemischen Eigenschaften der Verbindung keine Stütze^[1,3]. Übernimmt (1) jedoch die Funktion eines Liganden in einem Übergangsmetall-Komplex, dessen Zentralatom die Bindung an ein 6π -Elektronensystem bevorzugt, so besteht die Möglichkeit, daß sich die Elektronen von Doppelbindungen und Dreiring unter Ausbildung einer homoaromatischen Struktur [entsprechend (2a)] — oder alternativ einer Cycloheptatrien-Struktur [entsprechend (2b)] — umordnen. Unter diesem Aspekt beanspruchen Synthese und Struktur eines Carbonylchrom-Komplexes von (1) Interesse.



Die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs (1) mit Triammin-tricarbonylchrom $[(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ^[4] in siedendem n-Hexan (48 Std.) führte zu einer dunkelroten Lösung, aus der sich nach Filtration und Abkühlen auf -15°C ein Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ (2) ($m/e = 268$) in rotvioletten Kristallen abschied. Der an der Luft einige Zeit beständige Komplex wurde durch Sublimation (bei 90°C , 10^{-4} Torr) und anschließende Umkristallisation aus n-Hexan analysenrein erhalten (sintert ab 95°C unter Zers.); Ausbeute 67% (bez. auf $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$). Da (2) drei CO-Gruppen enthält, muß der $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ -Ligand unter Einbeziehung von sechs seiner Elektronen an das Chromat gebunden sein. Dies sowie die Feststellung, daß (2) bei Einwirkung von 2,2'-Diamino-diäthylamin^[5] in Äther den Ausgangskohlenwasserstoff zurückliefert, engt die Strukturmöglichkeiten auf die oben erwähnte Alternative (2a) oder (2b) ein.

Das IR-Spektrum (in CS_2) von (2) weist drei starke CO-Banden bei 1967, 1900 und 1868 cm^{-1} auf. Das UV-Spektrum [Maximum bei 412 ($\epsilon = 3500$) mit Schultern bei 300 (4500) und 540 nm (650); in n-Hexan] unterscheidet sich deutlich von dem des Komplexes 1,6-Dimethylcycloheptatrien-tricarbonylchrom^[6] (3) [Maxima bei 352 ($\epsilon = 3900$) und 490 nm (570) sowie Schultern bei 272 (8100) und 400 nm (3000); in n-Hexan], läßt indessen hinsichtlich der Lage der Banden Verwandtschaft mit dem Spektrum von 1,6-Methano-[10]-annulen-tricarbonylchrom (4) [Maxima bei 253 ($\epsilon = 23600$) und 402 nm (8200) sowie Schultern bei 300 (5600) und 550 nm (710); in n-Hexan] erkennen.

Einen näheren Einblick in die π -Elektronen-Struktur von (2) vermittelt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in C_6D_6): Dieses zeigt für die vier olefinischen Protonen ein AA'XX'-System mit $\tau_{2,5} = 4.29$ und $\tau_{3,4} = 5.51$, für die beiden Brücken-Protonen ein AB-System bei $\tau = 10.82$ und 12.43 ($J = 3.4\text{ Hz}$) und für die sechs Protonen der $(\text{CH}_2)_3$ -Klammer ein Multiplett zwischen $\tau = 8.2$ und 9.7. Die Analyse des AA'XX'-Systems ergab folgende Werte der Kopplungskonstanten: $J_{2,3} = J_{4,5} = 6.73\text{ Hz}$, $J_{3,4} = 6.18\text{ Hz}$, $J_{2,4} = J_{3,5} = 0.69\text{ Hz}$ und $J_{2,5} = 1.09\text{ Hz}$. Als weiterer wichtiger NMR-Parameter sei die zu $164 \pm 2\text{ Hz}$ gefundene $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplungskonstante von einem der Brücken-Protonen (H_{syn}) angeführt; der relativ hohe Wert dieser Konstante geht konform mit der kleinen geminalen Kopplung der Brücken-Protonen.

Tabelle 1. H,H-Kopplungskonstanten J (in Hz) der olefinischen Protonen in (2), (3), (4) und (6).

	$J_{2,3} = J_{4,5}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4} = J_{3,5}$	$J_{2,5}$
(2)	6.73	6.18	0.69	1.09
(4)	7.05	7.31	0.37	1.18
(3)	6.83	8.49	0.71	0.29
(6)	6.77	4.06	1.51	≈ 0

Die für den Komplex zur Diskussion stehende Cycloheptatrien-Struktur (2b) ist hauptsächlich aufgrund der Kopplungskonstanten als unwahrscheinlich anzusehen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zeigt (2) in den Kopplungen der olefinischen Protonen größere Ähnlichkeit mit (4) als mit (3). Dies betrifft insbesondere das Größenverhältnis von $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$ sowie von $J_{2,4}$ und $J_{2,5}$. Während nämlich bei (2) und (4) die Relationen $J_{2,3} \approx J_{3,4}$ und $J_{2,4} < J_{2,5}$ gelten, stellt man bei (3) $J_{2,3} < J_{3,4}$ und $J_{2,4} > J_{2,5}$ fest. Noch aufschlußreicher ist der Befund, daß sich bei (2) die geminale Kopplung und die $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplung der Brücken-Protonen gegenüber den entsprechenden Konstanten im freien Liganden (1)^[1] praktisch nicht verändert haben. Der Abstand C-1-C-6 in (2) ist demnach sehr wahrscheinlich nicht wesentlich größer als der in (1).

Die Frage, ob (2) als homoaromatisch angesprochen werden darf, sollte sich am ehesten anhand der chemischen Verschiebungen entscheiden lassen. Nach Tabelle 2 bewirkt der Übergang von (1) in den Tricarbonylchrom-Komplex (2), daß die Resonanzen der Brücken-Protonen um 2.13 (H_{syn}) bzw. 2.18 ppm (H_{anti}) und die der olefinischen Protonen um 1.33 (H-3, H-4) bzw. 0.44 ppm (H-2, H-5) nach höherem Feld rücken. Um beurteilen zu können, inwieweit diese Änderungen in den chemischen Verschiebungen durch die Komplexbildung als solche bedingt sind, seien die Verhältnisse beim Ligand-Komplex-Paar 1,6-Methano-[10]annulen (5) — 1,6-Methano-[10]annulen-tricarbonylchrom (4), in dem die geometrischen Gegebenheiten denen im vorliegenden System ähnlich sein sollten, zum Vergleich herangezogen. Nach den Ergebnissen von NMR-Analysen^[7] und Röntgen-Strukturuntersuchungen^[8,9] ist hier sowohl der Ligand als auch der Komplex aromatisch, so daß es gerechtfertigt ist, die beobachteten Resonanzverschiebungen in der Hauptsache der Komplexbildung zuzuschreiben.

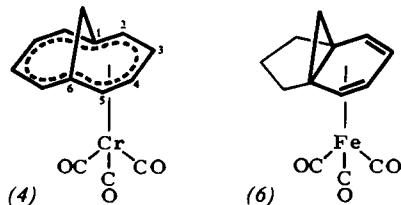


Tabelle 2. Chemische Verschiebungen (τ -Werte in ppm; in C_6D_6) der Protonen in (1), (2), (4), (5) und (6).

	$\text{H}_{2,5}$	$\Delta\tau$	$\text{H}_{3,4}$	$\Delta\tau$	H_{syn}	$\Delta\tau$	H_{anti}	$\Delta\tau$	Lit.
(1)	3.85	0.44	4.18	1.33	10.30 [a]		8.64 [a]	2.18	[b]
(2)	4.29		5.51		12.43 [a]		10.82 [a]		[b]
(5)	2.79		3.08		10.40		10.40		[7]
(4)	3.80		5.67		11.14		11.77		[7]
(6)	6.62		5.10		9.10 [a]		8.89 [a]		[b]

[a] Diese Zuordnung stützt sich auf die beobachtete Fernkopplung von H_{syn} mit den Methylenprotonen des fünfgliedrigen Ringes; sie wurde für (1) und (2) durch vollständige Deuterierung [6] im Fünfring gesichert. [b] Diese Arbeit.

Aus der Gegenüberstellung der Daten in Tabelle 2 ergibt sich demnach, daß bei (2) die Resonanzfrequenzen der Brücken-Protonen H_{syn} und H_{anti} bei unerwartet hohem, die der olefinischen Protonen dagegen bei unerwartet tiefem Feld gefunden werden. Bei der Komplexbildung von (1) treten somit zusätzlich Abschirmungs- bzw. Entschirmungs-Effekte

auf, die sich mit der Gegenwart eines diamagnetischen Ringstroms im Komplex (2) erklären lassen. Wir schlagen dementsprechend für den Komplex die homoaromatische Struktur (2a) vor. Diese Strukturzuordnung wird noch durch die Tatsache unterstrichen, daß sich Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien-tricarbonyleisen^[10] (6) [Fp = 49 °C; UV-Spektrum: Maxima bei 247 ($\epsilon = 17500$) und 305 nm (3500) mit einer Schulter bei 390 nm (350); in n-Hexan], dessen Zentralatom nur die vier π -Elektronen des Liganden beansprucht, durch seine NMR-Parameter^[11] (vgl. Tabelle 1 und 2) und durch sein UV-Spektrum^[12] als normaler Dien-Komplex ausweist. Die inzwischen von Mills et al.^[13] durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Atomabstände in (2), vor allem der zu 1.65 Å gefundene Abstand C-1—C-6 (der C-1—C-6-Abstand im 2,5-Dimethyl-7,7-dicyan-norcaradien beträgt 1.50 Å^[14]) können als eine weitere Stütze für die homoaromatische Struktur (2a) gewertet werden^[15].

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 154a]

[*] Dr. W.-E. Bleck, Priv.-Doz. Dr. W. Grimme, Priv.-Doz. Dr. H. Günther und Prof. Dr. E. Vogel Institut für Organische Chemie der Universität Köln 1, Zülpicher Straße 47

[1] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; E. Vogel, W. Wiedemann, H.-D. Roth, J. Eimer u. H. Günther, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] Zum Konzept der Homoaromatizität siehe S. Winstein in „Aromaticity“, Special Publ. Nr. 21. The Chemical Society, London 1967, S. 5; Quart. Rev. (chem. Soc., London) 23, 141 (1969).

[3] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967).

[4] W. Hieber, W. Abeck u. H. K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 (1955).

[5] E. W. Abel, M. A. Bennett u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 2323.

[6] W.-E. Bleck, Dissertation, Universität Köln 1969.

[7] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965); H. Günther, R. Wenzl u. W. Grimme, J. Amer. chem. Soc. 91, 3808 (1969).

[8] Zur Röntgen-Strukturanalyse der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure siehe M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965).

[9] Zur Röntgen-Strukturanalyse von 1,6-Methano-[10]annulen-tricarbonylchrom siehe P. E. Baikie u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1969, 328.

[10] Die Verbindung (6) wurde durch Umsetzung von (1) mit Dodecacarbonyltreisen in siedendem Benzol (6 Std.) dargestellt.

[11] H. Günther u. R. Wenzl, Angew. Chem. 81, 919 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 900 (1969). (In der dort angegebenen Tabelle sind die Daten für (6) irrtümlich mit denen des Benzocyclobutadien-tricarbonyleisens vertauscht; auch muß für $\tau_{A,A'}$ 5.10 statt 5.51 ppm stehen.)

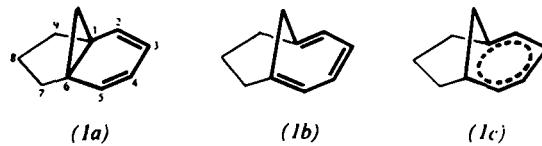
[12] Das UV-Spektrum entspricht dem von Bicyclo[4.2.0]-octa-2,4-dien-tricarbonyleisen; vgl. T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 366 (1960).

[13] R. L. Beddoes, P. F. Lindley u. O. S. Mills, Angew. Chem. 82, 293 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 4 (1970).

[14] C. J. Fritchie jr., Acta crystallogr. 20, 27 (1966).

[15] Ein (2) analoger Komplex wurde bei der Reaktion von Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5-trien (1) mit Triamintricarbonylchrom erhalten [6, 13].

Vor kurzem konnten entsprechende Komplexe von Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien^[1] erhalten werden^[2]. Während alle chemischen und physikalischen Charakteristika den freien Kohlenwasserstoff als Dien (1a) bestätigten, sind für den Komplexliganden auch die valenzisomeren Strukturen (1b) und (1c) in Betracht zu ziehen.



Im Tricarbonyleisen-Komplex (2) sollte allerdings das Zentralatom die Bindung an das 4- π -Elektronensystem von (1a) bevorzugen, was einen Analogievergleich von (2) mit 1,3-Cyclohexadien-tricarbonyleisen^[3] sowie mit 1,3-Butadien-tricarbonyleisen, dessen Struktur bekannt ist^[4], zuließe. Daraus ist eine Orientierung der M(CO)₃-Gruppe wie in (A) zu erwarten.



Dem Tricarbonylchrom-Komplex (3) käme mit dem Cycloheptatrien-Liganden (1b) in Analogie zu exo-7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien-tricarbonylchrom^[5] (4) ebenfalls die Anordnung (A) zu — vorausgesetzt, daß der Raumspruch der Trimethylen-Gruppierung und der in ihr nächsten CO-Gruppe dies nicht verhindert. Hingegen entspricht die Orientierung der M(CO)₃-Gruppe in 1,6-Methano-[10]annulen-tricarbonylchrom (5) der Form (B)^[6], wenn auch im C₁₁H₁₀-Liganden die Bindungslängen nicht alternieren und unter Einbeziehung des nicht an der Komplexbindung beteiligten Rings weiterhin Resonanz erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu ist die Konjugation mit einem zweiten Ring im Beispiel (1) nicht möglich. Aus dem Vergleich der NMR-Spektren^[2] des freien Liganden C₁₀H₁₂ und der Komplexe (2) und (3) geht hervor, daß der Ligand in (2) der Struktur (1a) stärker näherkommt als in (3). Die Koordination könnte also für (2) durchaus über die Norcaradienform zustandekommen, während für (3) eine Bindungsöffnung durch Vergrößerung des Abstandes C-1—C-6 [auf maximal 2.1 Å wie in (5)] wahrscheinlich ist.

Der Komplex (2), C₁₀H₁₂Fe(CO)₃, hat — wie wir nun fanden — die für ein substituiertes Cyclohexadien-tricarbonyleisen erwartete Anordnung (A). Im wie Butadien-tricarbonyl-eisen^[4] spiegelsymmetrischen Molekül betragen die Abstände Fe—C-2 = 2.17 und Fe—C-3 = 2.05 Å [C₄H₆Fe(CO)₃; Fe—C 2.14 und 2.06 Å]. Die C—C-Bindungslängen im „Butadien“-Teil von (2) unterscheiden sich nicht signifikant (1.43 (2×) und 1.41 Å). Der Abstand C-1—C-6 = 1.52 Å bedeutet, daß die tricyclische Norcaradienform des freien Liganden auch im Komplex vorliegt; die Differenz zum entsprechenden Wert für 2,5-Dimethyl-7,7-dicyan-norcaradien (1.50 Å^[7]) ist nicht größer als die Standardabweichung einer C—C-Bindungslänge (0.02 Å).

Auch der Komplex (3), C₁₀H₁₂Cr(CO)₃, besitzt eine kristallographische Symmetrieebene durch das Metallatom und eine CO-Gruppe. Die M(CO)₃-Gruppierung hat jedoch die Orientierung (B). Ähnlich wie bei (5) findet man das Cr-Atom ≈ 2.18 Å von C-2 bis C-5 und ≈ 2.50 Å von C-1 sowie C-6 entfernt. Der auf 1.65 Å vergrößerte Abstand C-1—C-6 weist darauf hin, daß der Ligand nicht mehr als Tricyclus koordiniert ist. Allerdings ist dieser Abstand noch um 0.5 Å kürzer als in (5). Dies läßt sich unter zwei Aspekten interpretieren: 1. Die Atome C-1 und C-6 stoßen einander ab, werden aber durch den Klammer-Effekt der Trimethylen-Kette in ihre Positionen gezwungen; 2. es existiert eine als homoaromatisch aufzufassende Bindungsbeziehung zwischen diesen

Kristallstruktur der Tricarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Eisen(0) mit Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]-deca-2,4-dien

Von R. L. Beddoes, P. F. Lindley und O. S. Mills^[*]

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden nur ausnahmsweise stabile Komplexe sowohl mit dem Dienophil Fe(CO)₃ als auch mit dem Trienophil Cr(CO)₃, was mit ihrer Befähigung zur Valenzisomerisierung in Zusammenhang zu bringen ist.