

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<sup>1,6</sup>]deca-2,4-dien-tricarbonyleisen<sup>[10]</sup> (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  $\pi$ -Elektronen des Liganden beansprucht, durch seine NMR-Parameter<sup>[11]</sup> (vgl. Tabelle 1 und 2) und durch sein UV-Spektrum<sup>[12]</sup> als normaler Dien-Komplex ausweist. Die inzwischen von Mills et al.<sup>[13]</sup> 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<sup>[14]</sup>) können als eine weitere Stütze für die homoaromatische Struktur (2a) gewertet werden<sup>[15]</sup>.

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 Dodecacarbonyltriessen 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.)

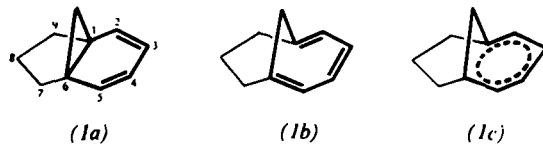
[12] Das UV-Spektrum entspricht dem von Bicyclo[4.2.0]-octa-2,4-dien-tricarbonyleisen; vgl. T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 366 (1960).

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

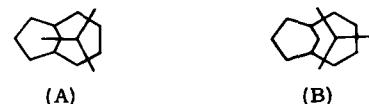
[14] C. J. Fritchie jr., Acta crystallogr. 20, 27 (1966).

[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<sup>1,6</sup>]deca-2,4-dien<sup>[1]</sup> erhalten werden<sup>[2]</sup>. 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- $\pi$ -Elektronensystem von (1a) bevorzugen, was einen Analogievergleich von (2) mit 1,3-Cyclohexadien-tricarbonyleisen<sup>[3]</sup> sowie mit 1,3-Butadien-tricarbonyleisen, dessen Struktur bekannt ist<sup>[4]</sup>, zuließe. Daraus ist eine Orientierung der M(CO)<sub>3</sub>-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<sup>[5]</sup> (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)<sub>3</sub>-Gruppe in 1,6-Methano-[10]annulen-tricarbonylchrom (5) der Form (B)<sup>[6]</sup>, wenn auch im C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>-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<sup>[2]</sup> des freien Liganden C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> 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), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>, hat — wie wir nun fanden — die für ein substituiertes Cyclohexadien-tricarbonyleisen erwartete Anordnung (A). Im wie Butadien-tricarbonyl-eisen<sup>[4]</sup> spiegelsymmetrischen Molekül betragen die Abstände Fe—C-2 = 2.17 und Fe—C-3 = 2.05 Å [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>; 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<sup>[7]</sup>) ist nicht größer als die Standardabweichung einer C—C-Bindungslänge (0.02 Å).

Auch der Komplex (3), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>, besitzt eine kristallographische Symmetrieebene durch das Metallatom und eine CO-Gruppe. Die M(CO)<sub>3</sub>-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

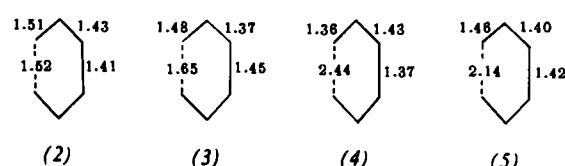
### Kristallstruktur der Tricarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Eisen(0) mit Tricyclo[4.3.1.0<sup>1,6</sup>]-deca-2,4-dien

Von R. L. Beddoes, P. F. Lindley und O. S. Mills<sup>[\*]</sup>

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

Atomen [vgl. (1c)]. Die erstgenannte Argumentation überzeugt nicht, da bei Annahme gewöhnlicher C—C—C-Bindungswinkel an den Methylen-C-Atomen (113°) die Distanz C-1—C-6 2.01 Å erreichen könnte. Eine Bestätigung dafür, daß der Abstand unbeeinflußt von der Länge der Methylen-Kette ist, sollte die noch nicht abgeschlossene Strukturanalyse von Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5-trien-tricarbonylchrom erbringen.

Zum Vergleich sind die Bindungsabstände (in Å) in den verschiedenen Liganden der Komplexe (2)–(5) zusammenge stellt:



In der Abbildung sind die Projektionen der Kristallstrukturen von (2) und (3) auf die jeweilige Spiegelebene überlagert. Es ist deutlich zu erkennen, daß Cr<sup>0</sup> relativ zum nur vier Koordinationsstellen des Liganden besetzenden Fe<sup>0</sup>

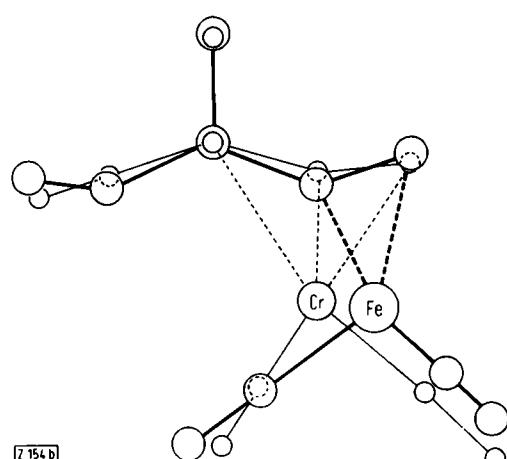


Abb. Überlagerung der Kristallstrukturen der Tricarbonyl-Komplexe von Eisen(0) und Chrom(0) mit Tricyclo[4.3.1.0<sup>1,6</sup>]deca-2,4-dien, (2) bzw. (3). Projektion in Richtung C-1—C-6. Die größeren Kreise beziehen sich auf den Komplex (2).

gegen die Ringmitte hin verschoben ist; die relativen Positionen der Metallatome sind in Einklang mit der Vorstellung, daß die M(CO)<sub>3</sub>-Gruppen über vier bzw. sechs π-Elektronen koordiniert werden.

Ein eingegangen am 5. September 1969 [Z 154b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[\*] R. L. Beddoes, P. F. Lindley und  
Prof. Dr. O. S. Mills  
Department of Chemistry, The University  
Manchester 13 (England)

[1] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison,  
Tetrahedron Letters 1963, 673.

[2] W.-E. Bleck, W. Grimme, H. Günther u. E. Vogel, Angew. Chem. 82, 292 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 4 (1970). Wir danken den Autoren für Kristallproben.

[3] B. F. Hallam u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1958, 642.

[4] O. S. Mills u. G. Robinson, Acta crystallogr. 16, 758 (1963).

[5] P. E. Baikie u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2704.

[6] P. E. Baikie u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1969, 328.

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

## ESR-Spektren von Radikalionen einiger 6a-Thiathiophthen-Derivate<sup>[1]</sup>

Von Fabian Gerson, Rolf Gleiter, Josef Heinzer und  
Hans Behringer [\*]

Die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen, über die im folgenden kurz berichtet wird, bieten eine vielversprechende Möglichkeit, die vorgeschlagenen<sup>[2, 3]</sup> MO-Modelle des 6a-Thiathiophthens zu überprüfen. Vor allem ist zu erwarten, daß aus den Meßdaten auf die Symmetrie des Systems, im allgemeinen, und auf die Form des untersten, in der neutralen Verbindung vakanten Orbitals, im speziellen, geschlossen werden kann.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Kopplungskonstanten der magnetischen Kerne für die Radikalionen der vier 6a-Thiathiophthen-Derivate (1) bis (4)<sup>[4]</sup> aufgeführt. Die Meßwerte wurden mittels eines Computer-Programms<sup>[5]</sup> verfeinert; der relative experimentelle Fehler dürfte deshalb 1% nicht übersteigen. Die Zuordnung — soweit sie nicht direkt aus dem ESR-Spektrum hervorgeht — stützt sich auf Analogievergleiche mit den entsprechenden Daten bekannter Radikalionen. (Eingeklammert ist die Anzahl äquivalenter Kerne, auf welche sich die Kopplungskonstante bezieht.)

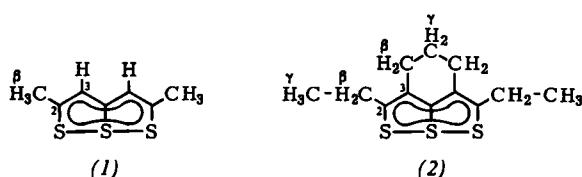


Tabelle 1. Kopplungskonstanten (in Gauß) für (1)<sup>⊖</sup> und (2)<sup>⊖</sup>.

Radikal- anion	T (°C)	a <sub>H3</sub>	Methyl oder Äthyl		Trimethylen	
			a <sub>H</sub> <sup>⊖</sup>	a <sub>H</sub> <sup>γ</sup>	a <sub>H</sub> <sup>⊖</sup>	a <sub>H</sub> <sup>γ</sup>
(1) <sup>⊖</sup>	+25	2.17 (zwei)	6.35 (sechs)	—	—	—
	—	—	4.10 (vier)	≤0.15 (sechs)	2.05 (vier)	0.31 (zwei)
(2) <sup>⊖</sup>			4.08 (zwei)		2.98 (zwei)	0.51 (ein)
	-40	—	3.54 (zwei)	≤0.15 (sechs)	1.19 (zwei)	≤0.15 (ein)

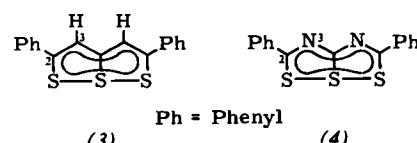


Tabelle 2. Kopplungskonstanten (in Gauß) für (3)<sup>⊖</sup> und (4)<sup>⊖</sup>.

Radikal- anion	T (°C)	a <sub>H3</sub>	a <sub>N3</sub>	Phenyl		
				ortho a <sub>H</sub>	meta a <sub>H</sub>	para a <sub>H</sub>
(3) <sup>⊖</sup>	+25	1.58 (zwei)	—	1.37 (vier)	0.45 (vier)	1.58 (zwei)
	bis	—	—	—	—	—
(4) <sup>⊖</sup>	-40	—	2.29 (zwei)	1.33 (vier)	0.44 (vier)	1.49 (zwei)

Die Radikalionen wurden durch elektrolytische Reduktion in N,N-Dimethylformamid ((1)<sup>⊖</sup> und (2)<sup>⊖</sup>) oder durch Reaktion mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan ((3)<sup>⊖</sup> und (4)<sup>⊖</sup>) dargestellt.

In Hinblick auf eine spätere detaillierte Diskussion der hier angegebenen Meßwerte beschränken wir uns auf folgende Bemerkungen: