

Schutz). Nach dem Abkühlen bildeten sich langsam schwarze, analysenreine Kristalle von **1**, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 20%.

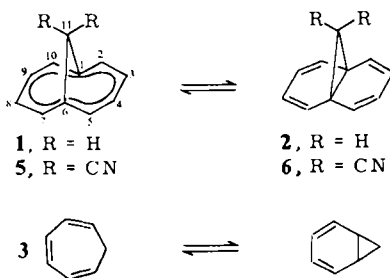
Eingegangen am 24. Februar 1982 [Z 98]

- [1] K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 802.  
 [2] Siehe z. B. F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980; A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975.  
 [3] R. Ritchie, G. Mitra, *J. Fluorine Chem.* **6** (1975) 291; A. I. Nikolaev, V. Ya. Kuznetsov, A. G. Babkin, *Zh. Neorg. Khim.* **22** (1977) 2380; E. G. Il'in, M. E. Ignatov, Yu. A. Buslaev, *Koord. Khim.* **4** (1978) 571; S. G. Sakharov, Yu. V. Kokunov, M. P. Gustyakova, I. I. Moiseev, Yu. A. Buslaev, *ibid.* **5** (1979) 1811.  
 [4] J. C. Dewan, A. J. Edwards, J. Y. Calves, J. E. Guerchais, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 978; J. Sala-Pala, J. Y. Calves, J. E. Guerchais, S. Brownstein, J. C. Dewan, A. J. Edwards, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1545; J. Sala-Pala, J. E. Guerchais, A. J. Edwards, unveröffentlicht.  
 [5] Orthorhombische Kristalle, Raumgruppe Fmm2;  $a = 16.56(1)$ ,  $b = 17.95(1)$ ,  $c = 22.43(2)$  Å. Patterson-Fourier-Technik; 1599 unabhängige Reflexe,  $R = 0.055$ . Die Moleküldaten werden durch weitgehende Fehlordnung der C-Atome im Kation beeinflusst.

## Theoretische Untersuchungen zur Valenztautomerie zwischen 1,6-Methano[10]annulen und Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen

Von Dieter Cremer\* und Bernhard Dick

1,6-Methano[10]annulen **1** muß aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften als Hückel-Aren mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronenzustand beschrieben werden<sup>[1a-d]</sup>. Untersuchungen von C-11-substituierten 1,6-Methano[10]annulen legen jedoch nahe, daß **1** sich in Lösung zum valenztautomeren Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen **2** umwandeln kann<sup>[1c,d]</sup>. Es besteht die Möglichkeit einer schnellen, reversiblen Valenztautomerie vom Typ  $1 \rightleftharpoons 2$ , ähnlich wie sie für das System Cycloheptatrien **3** – Norcaradien **4** angenommen wird<sup>[1e-g]</sup>.



Nach experimentellen sowie theoretischen Schätzungen<sup>[2]</sup> ist **4** um 4–12 kcal/mol gegenüber **3** destabilisiert. Das Gleichgewicht  $3 \rightleftharpoons 4$  ist demnach weit zur Seite des Cycloheptatriens verschoben. Ein Nachweis der Norcaradienkomponente gelang bisher nur indirekt. So reagiert **3** ebenso wie **1** mit Dienophilen zu Diels-Alder-Produkten, was auf eine vorgeschaltete Umlagerung  $3 \rightarrow 4$  bzw.  $1 \rightarrow 2$  hindeutet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich die Norcaradienkomponente erst im Moment des reaktiven Stoßes mit dem Dienophil bildet<sup>[2a]</sup>.

Um diese Fragen zu klären, haben wir das Energieprofil des Valenztautomerie-Prozesses  $1 \rightleftharpoons 2$  bzw.  $3 \rightleftharpoons 4$  durch ab-initio-Rechnungen bestimmt und daraus die Energiedifferenz  $\Delta E = E(2) - E(1)$  bzw.  $\Delta E = E(4) - E(3)$  abgelei-

tet<sup>[3]</sup>. Nach Berücksichtigung von Schwingungs- und Entropieeffekten ergeben sich für die Unterschiede in den freien Enthalpien  $\Delta G^0$  Werte von 4.5 bzw. 5.6 kcal/mol, was Konzentrationen von etwa 0.05% **2** bzw. 0.01% **4** bei Raumtemperatur entspricht.

Die Valenztautomerisierung von **1** ist ebenso wie die von **3** durch ein asymmetrisches Zweimuldenpotential (Fig. 1) charakterisiert. Ein asymmetrisches Einmuldenpotential, wie es für das 11-Cyan-11-methyl-Derivat von **1** diskutiert worden ist<sup>[4a]</sup>, kann nach unseren Rechnungen für die Umlagerung  $1 \rightarrow 2$  ausgeschlossen werden. Wir finden für die Energiebarrieren  $\Delta E^+$  der Hin- und Rückreaktion 7.3 bzw. 2.3 kcal/mol; diese Werte sind um 3 kcal/mol kleiner als die für das Gleichgewicht  $3 \rightleftharpoons 4$  berechneten Barrieren. Offensichtlich ist infolge des geringen Abstandes von C-1 und C-6 in **1** (2.26 Å gegenüber 2.50 Å in **3**<sup>[3]</sup>) die Bildung der Cyclopropanbindung begünstigt, während in **2** die Wechselwirkung der Walsh-Orbitale des Dreirings mit den  $\pi$ -Orbitalen der Butadieneinheiten bereits die weitaus günstigere  $\pi$ -Konjugation in **1** ahnen läßt.

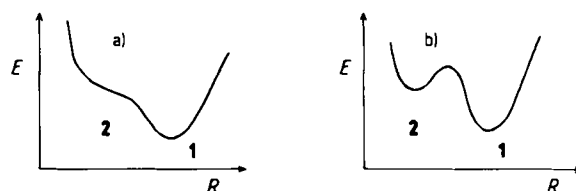


Fig. 1. Schematische Darstellung a) eines asymmetrischen Einmuldenpotentials und b) eines asymmetrischen Zweimuldenpotentials für das Valenztautomerie-Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$ .  $R$  ist der Abstand zwischen C-1 und C-6.

Nach experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Cycloheptatrienen können Substituenten die Lage des Valenztautomerie-Gleichgewichts zur Seite des Norcaradiens verschieben<sup>[4b-e]</sup>. So synthetisierte Ciganek 7,7-Norcaradiendicarbonitril als erstes stabiles Norcaradien-Derivat<sup>[4b]</sup>.

Der elektronische Einfluß der beiden CN-Gruppen berechnet sich im Falle des Cycloheptatriens zu etwa 10 kcal/mol<sup>[3]</sup>. Überträgt man diesen Wert auf das System  $1 \rightleftharpoons 2$ , so läßt sich voraussagen, daß Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen-11,11-dicarbonitril **6** mehr als 5 kcal/mol stabiler als das valenztautomere 1,6-Methano[10]annulen-11,11-dicarbonitril **5** ist. Diese Voraussage wird durch die von Vogel et al.<sup>[5]</sup> durchgeführte Synthese von **6** sowie dessen spektroskopische und strukturchemische Eigenschaften bestätigt.

Eingegangen am 13. Juli,  
 in veränderter Fassung am 20. September 1982 [Z 92]

- [1] a) E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 228; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **20** (1969) 237; c) H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube, E. Vogel, *Angew. Chem.* **85** (1973) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 570; d) H. Günther, H. Schmickler, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 807; e) G. Maier, *Angew. Chem.* **79** (1967) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 402; f) E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **759** (1972) 1; g) M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7791.  
 [2] a) T. Tsuji, S. Teratake, H. Tanida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 2033; b) P. M. Warner, S. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 331; c) M. J. S. Dewar, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 767; d) D. M. Hayes, S. D. Nelson, W. A. Garland, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1255.  
 [3] Die Gleichgewichtsgeometrien von **1** bis **4** wurden mit der MNDO-Methode und durch Hartree-Fock (HF)-Rechnungen mit minimaler Basis (STO-3G) bestimmt. Die Potentialkurve für die Umwandlung  $1 \rightleftharpoons 2$  wurde durch HF/4-31G-Rechnungen ermittelt. Die absoluten Energien für **1** und **2** berechnen sich zu -421.67075 bzw. -421.66278 Hartree.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Cremer, Dr. B. Dick  
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität  
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Für 3 und 4 wurden zusätzlich HF/6-31G\*-Rechnungen durchgeführt [ $E(3) = -269.68035$ ,  $E(4) = -269.67128$  Hartree]. Korrelationseffekte wurden nach dem Møller-Plesset-Störungsverfahren (2. Ordnung) abgeschätzt. Abschließend wurden durch Kraftfeldrechnungen die Nullpunktsschwingungsenergien sowie die Schwingungsbeiträge zu Enthalpie und Entropie ermittelt (D. Cremer, B. Dick, D. Christen, noch unveröffentlicht).

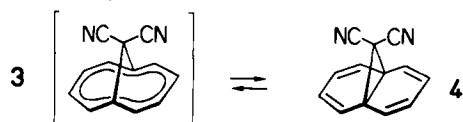
- [4] a) R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6426; b) E. Ciganek, *ibid.* 87 (1965) 652, 1149; c) M. Görlitz, H. Günther, *Tetrahedron* 25 (1969) 4467; d) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907; e) H. Günther, *ibid.* 1970, 5173.  
[5] E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* 94 (1982) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 11.

## Norcaradien-Valenztautomer eines 1,6-Methano[10]annulens: Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen-11,11-dicarbonitril

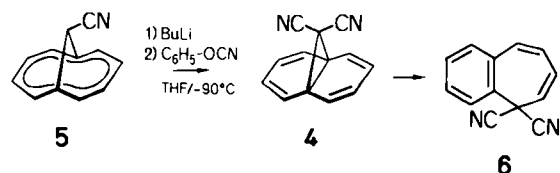
Von Emanuel Vogel\*, Thomas Scholl, Johann Lex und Georg Hohlneicher

In memoriam Otto Bayer

Das Hückel-aromatische 1,6-Methano[10]annulen und dessen unbekanntes Norcaradien-Valenztautomer (Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen) weisen nach ab-initio-Rechnungen von Cremer und Dick<sup>[1]</sup> einen Unterschied in der freien Enthalpie auf ( $\Delta G = 4.5$  kcal/mol), der dem zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien praktisch gleichkommt. Es ist daher zu erwarten, daß das postulierte 1,6-Methano[10]annulen – Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen-Gleichgewicht<sup>[4]</sup> unter dem Einfluß von  $\pi$ -Acceptor-Substituenten am Methylenkohlenstoffatom<sup>[5]</sup> ähnliche Verschiebungen nach der Seite der Norcaradien-Komponente erfährt, wie sie für das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht beobachtet werden.



3 und/oder 4 entsteht bei der Umsetzung von 5 mit Butyllithium und Phenylcyanat als <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbares Zwischenprodukt, das sich nach Berson-Willcott zum bekannten Cycloheptatrien-Derivat 6 umlagert und deshalb bisher nicht isoliert und voll charakterisiert werden konnte. Wie wir jetzt fanden, läßt sich das Dicyanid isolieren, wenn das Reaktionsprodukt unterhalb –10 °C aufgearbeitet und bei tiefer Temperatur aus Dichlormethan umkristallisiert wird; Ausbeute 27%. Die in farblosen Quadern gewonnene Verbindung isomerisiert in CHCl<sub>3</sub>-Lösung sehr rasch [ $t_{1/2}$  (20 °C) = 28 min] zu 6, im Kristall dagegen erst bei 65–68 °C.



Das temperaturunabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des Dicyanids zeigt bei  $\delta = 6.27$  und 6.43 ein AA'BB'-System mit  $J_{1,2} = 9.64$  und  $J_{2,3} = 6.20$  Hz, dessen

Zentrum gegenüber dem des AA'BB'-Systems der vinylischen Protonen in 1,6-Methano[10]annulen um 0.8 ppm nach höherem Feld verlagert ist. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist das C-1/C-6-Signal des Dicyanids ( $\delta = 54.5$ ) gegenüber dem des 1,6-Methano[10]annulens ( $\delta = 113.7$ ) um nicht weniger als 59 ppm hochfeldverschoben und kommt damit dem Signal von C-1/C-6 in Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-3,8-dien-11,11-dicarbonitril ( $\delta = 37.3$ ) nahe.

Die NMR-Spektren des Dicyanids sprechen zwar übereinstimmend für die Norcaradien-Struktur 4, lassen aber die Möglichkeit zu, daß die Gleichgewichtskonzentration von 3 bis zu 10% beträgt.

Eine präzisere Angabe über die maximale Konzentration von 3 läßt das Elektronenspektrum zu. Während 1,6-Methano[10]annulen ein für  $[4n+2]$ Annulene charakteristisches Dreibandenspektrum zeigt [mit einer intensiven ( $\epsilon = 68000$ ) Bande bei 256 nm], weist das Dicyanid ein aus zwei Banden bestehendes Spektrum auf [ $\lambda = 243$  nm ( $\epsilon = 6450$ ), 283 (2400) (in 2-Methyltetrahydrofuran)], das in seinem Habitus dem von Tricyclo[4.4.2.0<sup>1,6</sup>]dodeca-2,4,7,9-tetraen ähnlich ist. Eine im Bereich der langwelligen Bande des Dicyanids erkennbare schwache Schulter rührt wahrscheinlich von 3 ( $\leq 1\%$ ) her.

Die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 2) des Dicyanids lehrt, daß dieses auch im Kristall als 4 existiert. Anders als bei den 11,11-Dimethyl- und 11-Cyan-11-methyl-Derivaten von 1,6-Methano[10]annulen<sup>[14]</sup>, deren Strukturparameter zwischen den Erwartungswerten für die [10] Annulene- und Norcaradien-Struktur liegen (Abstand C-1—C-6 1.6–1.8 Å), entspricht im Dicyanid der Abstand C-1—C-6 (1.542 Å) der Länge einer Cyclopropanbindung, und in Einklang hiermit sind die Molekülsegmente C-2 bis C-5 und C-7 bis C-10 1,3-Dieneinheiten.

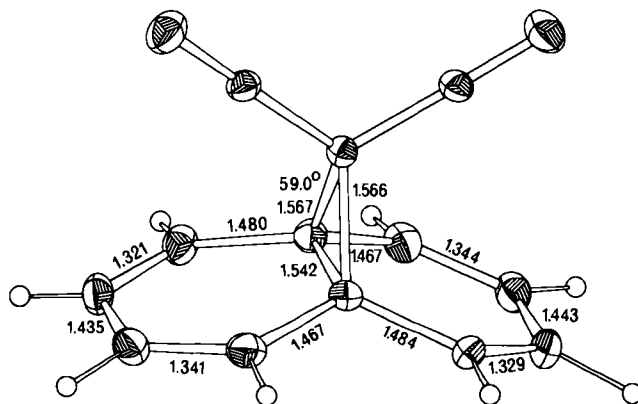


Fig. 2. Molekülstruktur von 4 im Kristall; Bindungslängen [Å].

Die Existenz von 4 sowie die jüngst im Wilkeschen Arbeitskreis gelungene Synthese von Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen-Übergangsmetall-Komplexen<sup>[16]</sup> untermauern die hauptsächlich auf theoretische Berechnungen gestützte Aussage, daß die energetischen Verhältnisse im „Aromat-Olefin-Gleichgewicht“ 1,6-Methano[10]annulen – Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen mit denen im Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht weitgehend übereinstimmen.

Eingegangen am 5. August 1982 [Z 126]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1882–1890

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, T. Scholl, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41  
Prof. Dr. G. Hohlneicher  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[1] D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 11.  
[4] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 237.  
[5] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907; H. Günther, *ibid.* 1970, 5173.