

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).

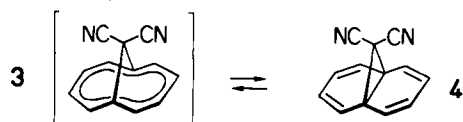
- [4] a) R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6426; b) E. Ciganek, *ibid.* 87 (1965) 652, 1149; c) M. Görlitz, H. Günther, *Tetrahedron* 25 (1969) 4467; d) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907; e) H. Günther, *ibid.* 1970, 5173.  
[5] E. Vogel, T. Scholl, J. Lex,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

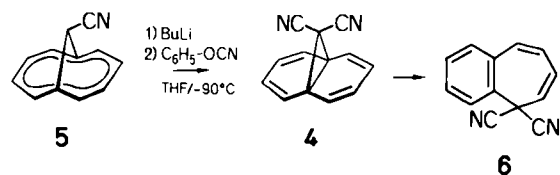
Von Emanuel Vogel\*, Thomas Scholl, Johann Lex und Georg Hohlneicher

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.

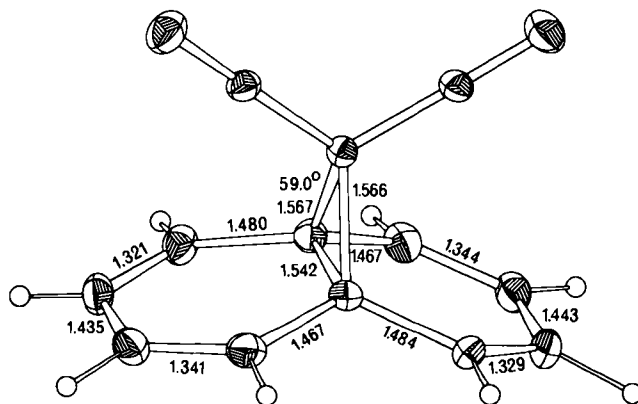


Fig. 2. Molekülstruktur von 4 im Kristall; Bindungslängen [Å].

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.

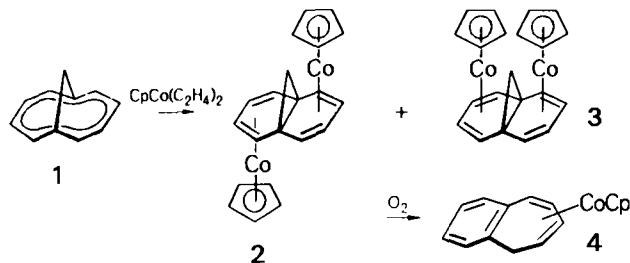
- [14] M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1597; R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6426; eine Strukturanalyse von 4 bei tiefer Temperatur wird gegenwärtig von M. Simonetta durchgeführt.
- [16] P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.* 94 (1982) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 11.

## Erste Metallkomplexe der Norcaradienform von 1,6-Methano[10]annulen

Von Peter Mues, Reinhard Benn, Carl Krüger, Yi-Hung Tsay, Emanuel Vogel und Günther Wilke\*

Bisher existierte als einziger Übergangsmetallkomplex des 1,6-Methano[10]annulens 1 ein Tricarbonylchromadukt<sup>[1]</sup>, in dem der Annulenligand bemerkenswerterweise und im Unterschied zu Komplexen des Cycloheptatriens benzoide Bindungen ähnlich denen in freiem 1 aufweist. Versuche, das im Valenztautomeren-Gleichgewicht mit 1 vermutlich vorliegende Norcaradien-Derivat Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen durch Komplexierung an Fe(CO)<sub>3</sub> abzufangen, verliefen bisher erfolglos<sup>[\*\*]</sup>, obwohl nach neuesten ab-initio-Rechnungen das aromatische System nur ca. 5 kcal/mol stabiler ist als das tricyclische Tautomer<sup>[2]</sup>. Auch durch Umsetzung von 1 mit Dicarboxyl(cyclopentadienyl)cobalt konnte das Norcaradien-Derivat nicht als Komplex erhalten werden<sup>[\*\*]</sup>.

Wie wir jetzt fanden, führt die Reaktion von 1 mit  $\eta^5$ -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt<sup>[3]</sup> zum Erfolg. In Pentan bei Raumtemperatur entstehen aus den beiden Komponenten die dunkelroten, kristallisierten, luftstabilen Komplexe 2 (35% Ausbeute, Fp (Zers.) = 108–109 °C) und 3 (< 1% Ausbeute).



Konstitutionsbeweisend sind insbesondere die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren; sie zeigen für 2 im Gegensatz zu 3 sowohl zwei verschiedene Cp-Gruppen als auch zwei verschiedene komplexierte Butadien-Einheiten und Brücken-H-Atome. Die Aufhebung der Aromatizität durch Valenzisomerisierung zum Norcaradien-Derivat in den Cobaltkomplexen manifestiert sich in der Tieffeldverschiebung der Brückenprotonen ( $\delta$  = 0.95 und 1.87 in 2,  $\delta$  = 1.33 in 3) von über 1 ppm im Vergleich mit 1 und in deren kleiner geminaler Kopplung (<sup>2</sup>J = 1.8 Hz in 2) sowie durch deren <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-H)-Kopplung von etwa 164 Hz. Darüber hinaus sind die H,H-Kopplungen in den Butadieneinheiten von 2 und 3 denen von Butadien(Cp)Co sehr ähnlich<sup>[3]</sup>. (In 2 ist AA' = 3.8 bzw. 3.7 Hz und AB = 6.1 bzw. 5.5 Hz; in 3 AA' = 4.2 und AB = 5.4 Hz.) In 2 und 3 konnten alle Signale durch Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie eindeutig zugeordnet werden. Die hieraus resultierenden Strukturen für 2 und 3 stimmen völlig mit den Ergebnissen der Kristallstruktur-Untersuchungen überein<sup>[\*\*]</sup>.

Die Abstände zwischen den Brückenkopfatomern verdienen besonderes Interesse: Mit 1.512(5) Å in 2 und 1.499(5) Å in 3 sind sie sehr viel kürzer als der Abstand C-1—C-6 in 1 (2.26 Å)<sup>[4]</sup>. Damit ist eindeutig erwiesen, daß 1 unter den Bedingungen der Komplexierung den Cyclopropanring schließt. Beide isomere Komplexe unterscheiden sich in der Geometrie des tricyclischen Gerüsts. Während in 2 die Dien-Systeme *exo-endo*-fixiert sind, liegt 3 in einer *endo-endo*-Form vor. Sämtliche an diesem System  $\pi$ -gebundenen CpCo-Gruppen weisen identische Geometrien auf. Besondere Verhältnisse scheinen im Molekül 3 vorzuliegen. Die Spannung des Moleküls wird besonders durch extrem lange CC-Bindungen zum Brückenatom C-11 deutlich (1.568(5) und 1.573(5) Å).

2 reagiert in Pentan mit Luftsauerstoff unter partieller Entkomplexierung zu Verbindung 4. Sie entsteht vermutlich durch Berson-Willcott-Umlagerung, die auch bei 1 unter Thermolysebedingungen beobachtet wird<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 10. August 1982 [Z 130]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1891–1898

[\*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. P. Mues, Dr. R. Benn [\*], Prof. Dr. C. Krüger [\*\*\*], Dr. Y.-H. Tsay [\*\*\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1  
Prof. Dr. E. Vogel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*] NMR-Spektroskopie.

[\*\*] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Experimente im Arbeitskreis von E. Vogel.

[\*\*\*] Nähere Angaben zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7541 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50247, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [1] a) Synthese: E. O. Fischer, H. Rühle, E. Vogel, W. Grimme, *Angew. Chem.* 78 (1966) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 518; b) <sup>1</sup>H-NMR: H. Günther, W. Grimme, *ibid.* 78 (1966) 1063 bzw. 5 (1966) 1043; H. Günther, R. Wenzl, W. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3808; c) Röntgen-Strukturanalyse: P. E. Baikie, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A* 1969, 328.
- [2] D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 11.
- [3] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
- [4] R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 3146.
- [5] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 237.