

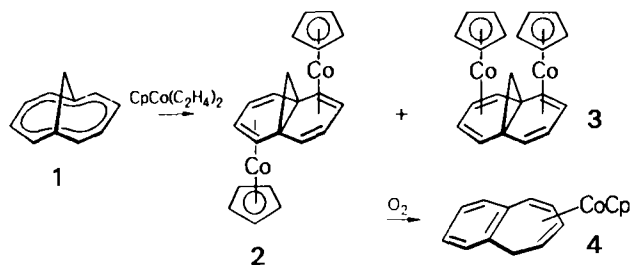
- [14] M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1597; R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6426; eine Strukturanalyse von 4 bei tiefer Temperatur wird gegenwärtig von M. Simonetta durchgeführt.
- [16] P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. 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^[1], 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^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen durch Komplexierung an Fe(CO)₃ abzufangen, verliefen bisher erfolglos^[**], obwohl nach neuesten ab-initio-Rechnungen das aromatische System nur ca. 5 kcal/mol stabiler ist als das tricyclische Tautomer^[2]. Auch durch Umsetzung von 1 mit Dicarboxyl(cyclopentadienyl)cobalt konnte das Norcaradien-Derivat nicht als Komplex erhalten werden^[**].

Wie wir jetzt fanden, führt die Reaktion von 1 mit η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt^[3] 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 ¹H-NMR-Spektren; sie zeigen für 2 im Gegensatz zu 3 sowohl zwei verschiedene Cp-Gruppen an 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 (δ = 0.95 und 1.87 in 2, δ = 1.33 in 3) von über 1 ppm im Vergleich mit 1 und in deren kleiner geminaler Kopplung (²J = 1.8 Hz in 2) sowie durch deren ¹J(¹³C-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^[3]. (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^[**].

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)^[4]. 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 π -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^[5].

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) ¹H-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.