

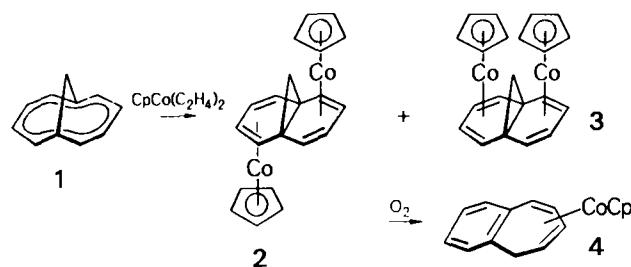
- [14] M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1597; R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6426; eine Strukturanalyse von 4 bei tiefer Temperatur wird gegenwärtig von M. Simonetta durchgeführt.  
 [16] P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. 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>[2]</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 Dicarboonyl(cyclopentadienyl)cobalt konnte das Norcaradien-Derivat nicht als Komplex erhalten werden<sup>[\*\*]</sup>.

Wie wir jetzt fanden, führt die Reaktion von 1 mit η<sup>5</sup>-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).



[\*] 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.

Konstitutionsbeweisend sind insbesondere die <sup>1</sup>H-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 ( $\delta = 0.95$  und 1.87 in 2,  $\delta = 1.33$  in 3) von über 1 ppm im Vergleich mit 1 und in deren kleiner geminaler Kopplung ( $^2J = 1.8$  Hz in 2) sowie durch deren  $^1J(^{13}C\text{-H})$ -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 Brückenkopfatomen 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 Gerüstes. 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

- [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.