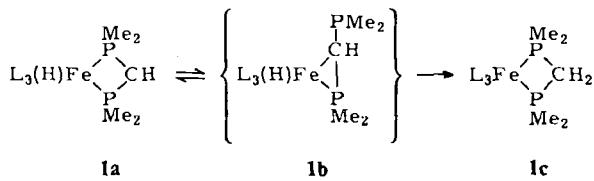
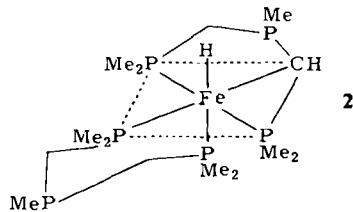


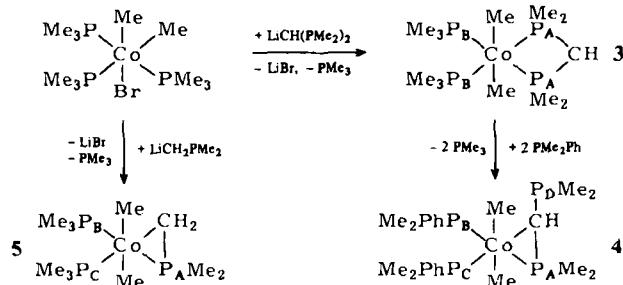
(R = Ph)^[1]. Als möglichen Hinweis auf eine Koordination des Typs **D** (R = Me) betrachten wir die Umlagerung **1a** → **1c** (L = PMe₃)^[2]. **1b** ist dabei aber nicht nachweisbar. Der Komplex **2** ist zwar gemäß **D** koordiniert^[2], doch läßt sich der Einfluß der Ringspannung im Bicyclus schwer abschätzen.



Wir fanden jetzt ein Beispiel, bei dem sich ein Diphosphinomethanid-Komplex des Typs **C** bei geringer Änderung in der Ligandenperipherie spontan in einen des Typs **D** – ohne zusätzliche Spannungseffekte – umlagert.



Der Komplex **3** liegt in Lösung in Form **C** vor^[3]. Ersetzt man die PMe₃-Liganden in **3** durch das sterisch geringfügig anspruchsvollere PMe₂Ph, entsteht **4** mit „raumsparender“ Anordnung vom Typ **D**^[3,4]. Dies wird durch Vergleich mit **5** bestätigt, das ebenfalls dieses Strukturelement aufweist^[3].



Die unterschiedliche Koordinationsweise von R₂PCHPR₂[⊖] in **3** und **4** macht deutlich, daß der offenbar geringe Energieunterschied eine gegenseitige Umwandlung beider Koordinationstypen, wie z. B. auch bei **1a** und **1b**, stark erleichtert. Somit konkurrieren Phosphor und Kohlenstoff in Phosphinomethaniden um komplexierte Übergangsmetallzentren ebenso wie um elektrophile Hauptgruppenverbindungen^[5].

Eingegangen am 5. August,
in veränderter Fassung am 24. September 1982 [Z 121]

[1] J.-M. Bassett, J. R. Mandl, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1145.
[2] H. H. Karsch, *Angew. Chem.* **94** (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 311; H. H. Karsch, D. Neugebauer, *ibid.* **94** (1982) 322 bzw. **21** (1982) 312.

[3] **3**: orange Kristalle, Fp = 95–97 °C (Zers.); MS: m/z 376 (M⁺); ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, +30 °C): δ_ACH₃ = 1.29 (X_AAA'X_b'-Spinsystem), δ_BCH₃ = 0.99 (X_bAA'X_b'-Spinsystem), δCoCH₂ = -0.18 ppm [¹J(PCoCH) = 6.8/8.3 Hz], δCH: wegen Signalüberlagerung Zuordnung unsicher; ³¹P(¹H)-NMR (36.43 MHz, -70 °C): AA'BB', δP_A = -17.8, δP_B = +20.3 [²J(PP): AA' = 118, BB' = 56, AB = A'B' = 72, AB' = A'B = 220 Hz]. - 4: orangebraune Kristalle, Fp = 95–99 °C (Zers.); MS: m/z 500 (M⁺); ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, +30 °C): δ_ACH₃ = 1.51/1.45, δ_BCH₃ = 0.86/0.80, δ_CCH₃ = 0.54/0.45, δ_DCH₃ = 1.13/0.99 [aus Symmetriegründen doppelt auftretende, verbreiterte und sich zum Teil überlagernde Dubletts, Zuordnung aus ³¹P(¹H)], δCoCH₂ = -0.35 ppm [¹J(PCoCH) = 8.0/7.6 Hz], δCoCH₃: wie **3**; ³¹P(¹H)-NMR (36.43 MHz, -70 °C): δP_A = -1.9 dd, δP_B = +34.4 d, δP_C = +32.3 d, δP_D = -53.9 s [²J(PP): AB = 205, AC = 46, BC < 6 Hz]. - **5**: gelbe Kristalle, Fp = 68–73 °C; MS: m/z 316 (M⁺); ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, +30 °C): δ_ACH₃ = 0.95 d, δ_BCH₃ = 0.92 d, δ_CCH₃ = 0.89 d, δCoCH₂ = -1.10 dt [¹J(PCoCH) = 8.9/7.8 Hz], δCH₂ = -0.28 dd [²J(PCH) = 4.9, ³J(PCoCH) = 7.1, ¹³J(PCoCH) ≈ 0 Hz]; ³¹P(¹H)-NMR (36.43 MHz, -70 °C): δP_A = -24.8 dd, δP_B = +30.5 d, δP_C = +26.1 d [²J(PP): AB = 208, AC = 43, BC < 6 Hz].

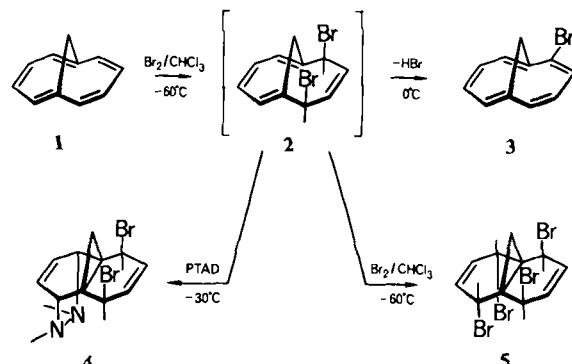
[4] Unter Inertgas werden 5 mmol (Me₂P)₂CoBr in 30 mL Tetrahydrofuran bei -40 °C mit 5 mmol LiCH₂PMe₂ bzw. LiCH₂(PMe₂)₂ 3 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstands mit 20 mL Pentan, Filtration, Einengen und Kühlen kristallisieren 1.3 g **3** (69%) bzw. 1.2 g **5** (76%). Zugabe von 1.4 g PMe₂Ph zur Reaktionslösung von **3** und analoge Aufarbeitung ergeben 1.4 g **4** (56%).

[5] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **34** (1979) 1171, 1178, zit. Lit.

Stereochemie der Bromierung von 1,6-Methano[10]annulen

Von Thomas Scholl, Johann Lex und Emanuel Vogel*

Die präparative Erschließung der Chemie des 1,6-Methano[10]annulens **1** erfolgt hauptsächlich über die Bromierung^[1]. Brom bei 0 °C sowie N-Bromsuccinimid bei 40 °C (in Chloroform bzw. Dichlormethan) wandeln **1** regioselektiv und in hoher Ausbeute in 2-Brom-1,6-methano[10]annulen **3** um. Die Bromierungsbefunde sind in Einklang mit den Ergebnissen von extended-Hückel- und CNDO-Rechnungen^[2].



Das Substitutionsprodukt **3** entsteht sehr wahrscheinlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus, denn bei Umsetzung von **1** mit Brom bei -60 °C (in Chloroform) läßt sich NMR-spektroskopisch ein durch stereo-selektive cis-1,4-Addition resultierendes, bis ca. -30 °C stabiles Dibromaddukt nachweisen (**2** oder dessen Isomer mit entgegengesetzter Konfiguration der Bromatome), das beim Erwärmen auf 0 °C in **3** übergeht^[1a].

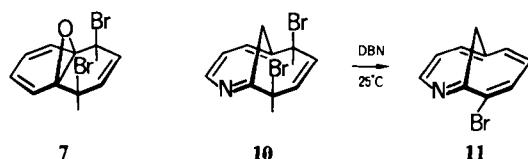
Bisher war nicht bekannt, ob sich Brom an **1** in *syn*- oder *anti*-Stellung bezogen auf die CH₂-Brücke addiert. Wir berichten hier über die Lösung dieses reizvollen stereochemischen Problems.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Th. Scholl, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

Der 2 zugrunde liegende Kohlenwasserstoff reagiert im Gegensatz zu 1 sehr leicht mit Dienophilen, wobei vom Norcaradien-Valenztautomer abgeleitete Addukte entstehen^[3]. In Paralleler hierzu konnte 2 bei -30°C (in Chloroform) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) als Diels-Alder-Addukt 4 mit Cyclopropanstruktur abgesangen werden. Wie die Röntgen-Strukturanalyse von 4 ergab, sind die Bromatome *syn*-ständig zum Cyclopropanring angeordnet. Damit ist erwiesen, daß die Addition von Brom an 1 von der Seite der CH_2 -Brücke her erfolgt, obwohl man aus sterischen Gründen einen Angriff aus entgegengesetzter Richtung vermutet hätte.

1 bildet bei -60°C (in Chloroform) unter erneuter *cis*-1,4-Addition von Brom ein Tetrabromaddukt, bei dem es sich nach früheren $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen^[1a] in Verbindung mit der Identifizierung des Dibromaddukts als 2 um das Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien-Derivat 5 mit *syn-anti*-Konfiguration der beiden Paare *cis*-1,4-ständiger Bromatome bezüglich des Cyclopropanrings handeln muß. Diese Zuordnung wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt.

Die von Effenberger et al.^[2] berichtete Isolierung eines 5 analogen Dibromdichloraddukts bei der Tieftemperatur-Bromierung von 1 in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid ist als Beweis dafür anzusehen, daß 2 und 5 nicht durch synchrone Bromaddition, sondern jeweils über eine σ -Komplex-Zwischenstufe gebildet werden.



Die gleiche Stereochemie der Bromierung wie bei 1 konnte auch bei 1,6-Oxido[10]annulen nachgewiesen werden. Eine Röntgen-Strukturanalyse des isolierbaren Dibromids 7^[1a] ergab nunmehr die *syn*-Konfiguration der Bromatome bezüglich des Epoxidrings. Für das Tetrabromaddukt^[1a] legt ein Vergleich des NMR-Spektrums mit dem von 5 eine analoge Struktur nahe.

Ein *syn*-Angriff von Brom ist für 1,6-überbrückte [10]Annulene offenbar typisch, denn die Bromierung von 2,7-Methanoaza[10]annulen^[4a] bei -75°C (in Dichlormethan) führt zu dem 2 und 7 in der Anordnung der Bromatome entsprechenden labilen Dibromaddukt 10, das beim Stehenlassen oder zweckmäßiger mit Diazabicyclononen (DBN) in Tetrahydrofuran unter regioselektiver Dehydrohalogenierung 3-Brom-2,7-methanoaza[10]annulen 11^[4b] bildet. Von 10, das sich nicht als Diels-Alder-Addukt abfangen ließ, konnte trotz der Instabilität eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt werden^[4c].

Die Stereochemie der Bromierung 1 \rightarrow 2 wird in der folgenden Mitteilung MO-theoretisch interpretiert^[5].

Eingegangen am 5. August 1982 [Z 124]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1927-1933

- [1] a) E. Vogel, W. A. Böll, M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1569; b) E. Vogel in: *Aromaticity*, *Chem. Soc. Spec. Publ.* 21 (1967) 113; c) *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1015.
- [2] F. Effenberger, H. Klenk, *Chem. Ber.* 109 (1976) 769; F. Effenberger, H. Klenk, W. D. Stohrer, *ibid.* 109 (1976) 777; M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, C. C. Thompson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1349.
- [3] P. Ashkenazi, D. Ginsburg, E. Vogel, *Tetrahedron* 33 (1977) 1169.
- [4] a) M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 853; b) nach Versuchen mit M. Schwamborn; zur Röntgen-Strukturanalyse von 11 siehe R. Destro, M. Simonetta, E. Vogel, *J. Am.*

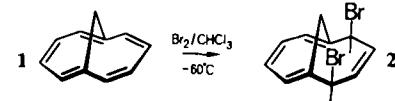
Chem. Soc. 103 (1981) 2863; c) E. Vogel, T. Kinkel, J. Lex, unveröffentlicht.

[5] R. Gleiter, M. C. Böhm, E. Vogel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 12.

MO-Modell zur Stereochemie der Bromierung von 1,6-Methano[10]annulen**

Von Rolf Gleiter*, Michael C. Böhm und Emanuel Vogel

Bei niedriger Temperatur addiert sich Brom an 1,6-Methano[10]annulen 1 *syn* zur CH_2 -Brücke^[1], wobei das labile Dibromid 2 entsteht.



Dieser aus sterischen Gründen überraschende Befund läßt sich durch π/σ -Wechselwirkung erklären, wie dies bei ähnlichen π/σ -nicht-orthogonalen Systemen diskutiert wurde^[2]. Semiempirische MO-Rechnungen an 1 mit einem modifizierten INDO-Verfahren^[3] sagen eine starke σ/π -Wechselwirkung voraus. Eine quantitative Analyse^[4] ergibt eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen zwei hochliegenden π -Orbitalen des Perimeters und je zwei präkanonischen σ -Orbitalen (PCMOs) (Fig. 1). Die resultierenden kanonischen π -Orbitale (CMOs) 7a₂ und 9b₂^[5] sind ebenfalls in Figur 1 dargestellt. Die π/σ -Wechselwirkung bewirkt eine Rotation der p _{π} -Atomorbitale an den Zentren C(2)/C(5) bzw. C(7)/C(10).

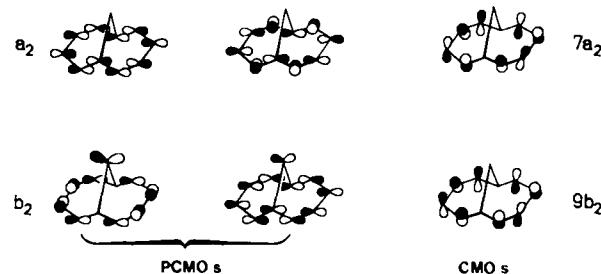


Fig. 1. Schematische Darstellung der wichtigsten präkanonischen σ -MOs von 1, die mit den π -Orbitalen wechselwirken (links), sowie die resultierenden kanonischen π -Orbitale 7a₂ und 9b₂ (rechts).

Unter der Annahme, daß sich ein Brommolekül dem Annulen 1 parallel (3a) oder senkrecht (3b) zur Perimeterebene nähert, ist die antibindende Wechselwirkung zwi-



schen den besetzten Niveaus des Halogens [im Falle von 3a π und π^* , im Falle von 3b π^* und σ] und 9b₂ sowie 7a₂, bei *syn*-Addition kleiner als bei *anti*-Addition. In Figur 2

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. C. Böhm
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen unterstützt.