

Fig. 2. Schema der nicht symmetriekäquivalenten Teilinversionswege von 1 (mit relativen potentiellen Energien in kcal mol^{-1}). Die Orientierung der Isopropylgruppen in den Minima ist nur durch die Methin-CH-Bindungen wiedergegeben.

stände für diese drei Teilinversionen sind ebenfalls in Figur 1 aufgeführt. Erwartungsgemäß sind sie durch besonders kurze nichtbindende $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände charakterisiert (Ursache der Inversionsbarrieren). Der energieärmste berechnete Inversionsweg für 1 führt in vier Schritten (Teilinversionen mit gehinderter Rotation jeweils einer Isopropylgruppe) von M_1 über M_2 nach M_4 und von hier auf äquivalente Wegen über M'_2 zum invertierten C_{2h} -Minimum M'_1 . Die zweite (dritte) Teilumwandlung ist geschwindigkeitsbestimmend (Übergangszustand T_2); die berechnete freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger beträgt $19.46 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der gegenüber dem Meßwert (17 kcal mol^{-1}) etwas zu hohe Rechenwert dürfte daher röhren, daß unsere Funktion für nichtbindende $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstöße bei kurzen Abständen zu stark repulsiv ist^[4]. Die Aktivierungsentropien aller drei berechneten Teilumwandlungen sind deutlich negativ. Hierbei handelt es sich um einen vibrativen Effekt: Die gegenüber den Minima verstärkten nichtbindenden $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstöße sorgen in den Übergangszuständen für Frequenzerhöhungen und infolgedessen für Entropieveränderungen (Fig. 1).

Unsere Rechnungen ergeben also für die Inversion von 1 einen mehrstufigen Mechanismus. Die hintereinander geschalteten Rotationen der vier Isopropylgruppen verlaufen über tiefe Zwischenminima; ein synchroner Zahnradmechanismus ist daher energetisch erheblich ungünstiger als die mehrstufige Inversion. Bei synchroner Rotation aller Isopropylgruppen in 1 treten mehr kurze $\text{H}\cdots\text{H}$ -kontakte gleichzeitig auf als bei aufeinanderfolgenden Einzelrotationen.

Das vorliegende Beispiel gibt Anlaß zu dem allgemeineren Schluß, daß Zahnradmechanismen trotz ihrer konzeptionellen Attraktivität für Konformationsumwandlungen von Molekülen mit raumerfüllenden Substituenten keinesfalls die Regel sind. Tatsächlich scheint eher das Gegenteil zuzutreffen: Eindeutig bewiesene Zahnradprozesse sind selten; den wohl überzeugendsten Nachweis eines solchen Prozesses haben Mislow et al.^[5a] sowie Iwamura et al.^[5b] für

Bis(9-tritycyl)methan und verwandte Verbindungen geliefert.

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 11. Oktober 1983 [Z 510]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1353–1363

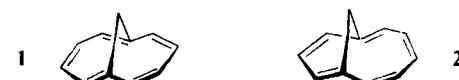
- [1] a) O. Ermer, S. Lifson, *Tetrahedron* 30 (1974) 2425; b) G. Casalone, T. Pilati, M. Simonetta, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2345.
- [2] a) R. F. Langley, T. T. Tidwell, *Tetrahedron Lett.* 1975, 777; b) D. S. Borse, T. H. Morton, *ibid.* 1975, 781.
- [3] a) O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121; b) O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; c) *Tetrahedron* 31 (1975) 1849; *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3964.
- [4] O. Ermer, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 53.
- [5] a) W. D. Hounshell, C. A. Johnson, A. Guenzi, F. Cozzi, K. Mislow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 6961; F. Cozzi, A. Guenzi, C. A. Johnson, K. Mislow, W. D. Hounshell, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 957; H.-B. Bürgi, W. D. Hounshell, R. B. Nachbar, K. Mislow, *ibid.* 105 (1983) 1427; b) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2547; *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 958.

Resonanzenergie überbrückter [10]Annulene**

Von Wolfgang R. Roth*, Manfred Böhm,
Hans-Werner Lennartz und Emanuel Vogel

Professor W. von E. Doering zum 65. Geburtstag gewidmet

Die experimentellen Bemühungen, die Hückel-Regel zu testen, die mit der Entdeckung (oder Wiederentdeckung) des Tropylium-Ions durch Doering vor 30 Jahren ihren ersten Höhepunkt erreichten, haben die Organische Chemie um eine Fülle aromatischer und nichtaromatischer cyclisch-konjugierter Ringsysteme (Annulene und von diesen abgeleitete ionische Spezies) bereichert. Während viele dieser Ringsysteme unter chemischen, spektroskopischen und strukturellen Gesichtspunkten bereits eingehend erforscht sind, liegen über ihre thermodynamischen Eigenschaften nur vereinzelte Untersuchungen vor. Für die überbrückten [10]Annulene 1^[1] und 2^[2] haben wir jetzt den Konjugationseffekt durch Hydrierwärmemessungen analysiert.



Als Maß der Stabilisierung haben wir die Resonanzenergie herangezogen. Diese Größe ist keine Observable, sondern die Differenz der experimentell ermittelten Bildungsenthalpie und der eines additiv aus lokalisierteren Zweizentrenbindungen aufgebauten hypothetischen Modells. Zur Berechnung dieses Modells folgen wir einem Vorschlag von Dewar, der das 1,3-Butadien als „normales“ Polyen definiert und Abweichungen gegenüber den Bindungsverhältnissen dieses Standards als Resonanz bezeichnet^[6a].

In der Regel wird die Bildungsenthalpie des Modells aus Bindungskrementen abgeschätzt oder durch quantenmechanische Rechnungen ermittelt. Beide Methoden sind unbefriedigend. Die Unzulänglichkeiten lassen sich

[*] Prof. Dr. W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[**] Hydrierwärme, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: [7].

vermeiden, wenn man Kraftfeldrechnungen für die Berechnung des Modells heranzieht. Justiert man das Kraftfeld an 1,3-Butadien, so liefert der Vergleich der experimentellen Bindungsenthalpie mit dem Rechenwert direkt die auf 1,3-Butadien normierte Resonanzenergie. Für eine große Zahl von Polyenen fanden wir durch einen solchen Vergleich, daß in nichtcyclischen Systemen eine gute Übereinstimmung (0.5 kcal/mol) zwischen experimenteller und berechneter Bindungsenthalpie besteht, hier also keine über das 1,3-Butadien hinausgehende Resonanzstabilisierung gegeben ist^[7]. Für „Cyclohexatrien“ 3 (Tabelle 1) wird dagegen eine zusätzliche Stabilisierung von 26.1 kcal/mol erhalten, die gut mit der aus quantenmechanischen Rechnungen abgeleiteten Resonanzenergie (23.3 kcal/mol^[6b]) übereinstimmt.

In Tabelle 1 sind die berechneten Resonanzenergien der überbrückten [10]Annulene 1 und 2 den Werten von Naphthalin 4 und Azulen 5 gegenübergestellt. Im Falle von 1, 2 und 5 wurden die experimentellen Bindungsenthalpien durch Hydrierwärmemessungen ermittelt. Da die Bindungsenthalpien der Reduktionsprodukte von 1 und 2 nicht bekannt sind, wurden diese Werte Kraftfeldrechnungen entnommen, so daß die Bindungsenthalpien „pseudo-experimentellen“ Charakter haben. Im Hinblick auf die hohe Zuverlässigkeit der Methode bei gesättigten Kohlenwasserstoffen dürften die Fehler hierbei jedoch gering sein.

Tabelle 1. Bindungsenthalpien und Resonanzenergien einiger cyclischer Polyyne.

Verb.	$H_f^0(g)$ exp. [kcal/mol]	$H_f^0(g)$ ber. [a] [kcal/mol]	Resonanzenergie [kcal/mol]
3		19.81	45.88
4		36.05	76.70
1		77.1 [7] 75.2	94.33
5		73.5	89.60
2		95.5	102.03
6		62.3 [7]	68.36
7		35.0 [7]	39.69
8		44.6	48.54
[a] Modifiziertes MM2-Kraftfeld [7].			

Die für die überbrückten [10]Annulene 1 und 2 sowie für 4 und 5 ermittelten Resonanzenergien spiegeln die unterschiedliche chemische Reaktivität dieser Verbindungen wider: 1 und 5 sind deutlich reaktiver als Naphthalin 4, teilen mit 4 jedoch die Fähigkeit zur Bildung von Substitutionsprodukten bei Einwirkung elektrophiler Agentien^[1]. 2 polymerisiert – in auffallendem Unterschied zu 1 – bereits an der Luft und ergibt mit Elektrophilen keine Substitutionsprodukte mehr^[2].

Die sehr verschiedenen Resonanzenergien von 1 und 2 dürften neben der unterschiedlich großen Abweichung des C₁₀-Perimeters von der Ebene vor allem durch die nur in 1 mögliche vorteilhafte transanulare Wechselwirkung (Homokonjugation über C¹–C⁶) begründet sein. Diese Interpretation stützt sich nicht nur auf die beim Übergang von 8 zu 7 und 6 beobachtete Zunahme der Resonanzenergie (Klammer-Effekt), sondern wird auch durch den kurzen C¹–C⁶-Abstand in 1 (2.235 Å), durch die Absorptions- und Emissionsspektren^[14] und durch den magnetischen Circular dichroismus^[15] von 1 nahegelegt. Im Licht der aus der Resonanzenergie und den Spektren abgeleiteten C¹–C⁶-Wechselwirkung in 1 erscheint es gerechtfertigt, 1,6-Methano[10]annulen als 9,10-Homonaphthalin zu betrachten.

Eingegangen am 15. August 1983 [Z 516]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1379–1387

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 228; E. Vogel, *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21* (1967) 113.
- [2] a) S. Masamune, D. W. Brooks, K. Morio, R. L. Sobczak, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8277; b) L. T. Scott, W. R. Brunsvold, *ibid.* 100 (1978) 4320; L. T. Scott, W. R. Brunsvold, M. A. Kirms, I. Erden, *ibid.* 103 (1981) 5216.
- [6] a) M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969; b) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4832, zit. Lit.
- [7] W. R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siepert, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [14] H. J. Dewey, H. Deger, W. Fröhlich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6412.
- [15] K. A. Klingensmith, W. Püttmann, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3375.

Alkin-Komplexe von Wolfram(IV)**

Von Klaus H. Theopold, Steven J. Holmes und Richard R. Schrock*

Alkinliganden können als Dianionen aufgefaßt werden^[1]. Unser Interesse an Alkyl-, Alkyldien- und Alkylidin-Komplexen von Wolfram(vi)^[3] ließ uns daher die Herstellung einfacher Alkin-Komplexe von Wolfram(IV) erstrebenswert erscheinen, denn wir hofften, daß diese Verbindungen bei Alkylierungen wie Wolfram(vi)-Komplexe reagieren würden. Diese Vermutung hat sich als zutreffend erwiesen, und wir berichten hier erstmals über die milde Protonierung eines Alkinliganden unter Bildung eines Vinyl-W^{VI}-Derivates. Die Synthese von W(C₂R₂)Br₄ und Mo(C₂R₂)Cl₄ (R = Me, Ph) wurde schon vor zehn Jahren beschrieben^[4], [Mo(C₂Ph₂)Cl₄]_x wurde vor kurzem nochmals zusammen mit den neuen Verbindungen [W(C₂Ph₂)Cl₄]_x, [Nb(C₂Ph₂)Cl₃]₄ und Re(C₂Ph₂)Cl₅ vorgestellt^[5].

Wolframtetrachlorid reagiert in Diethylether bei Raumtemperatur mit Alkinen zu W(C₂R₂)Cl₄·Et₂O (R = Me, Et, Ph). Etherfreies W(C₂Ph₂)Cl₄ entsteht bei der Umsetzung von WCl₆ mit Diphenylacetylen in CH₂Cl₂; in Gegenwart von Ether wandelt es sich leicht in W(C₂Ph₂)Cl₄·Et₂O um. Die IR-Spektren dieser Komplexe weisen eine Bande bei 1700–1750 cm⁻¹ auf, die charakteristisch für stark koordinativ gebundenes Alkin („Metallacyclopropen“) ist. Die

[*] Prof. Dr. R. R. Schrock, Dr. K. H. Theopold, Dr. S. J. Holmes
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 81-21282) und zum Teil durch die National Institutes of Health (GM 31978) unterstützt.