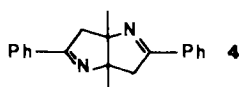


Angeichts der Dianionstruktur  $2a^{2-}/2K^+$  zeigt das Produkt der Einelektronenreduktion von **2a**, das Radikalanion  $2a^{\cdot-}/K^+$ , ein überraschendes Verhalten. Hier belegen Anzahl und Multiplizität der ESR-spektroskopisch bestimmten  $^1H$ - und  $^{14}N$ -Kopplungskonstanten<sup>[14]</sup> eine unsymmetrische Struktur, welche durch die Lokalisation von Spin(oder Ladungs)dichte in einem Teil des Ringes zustande kommt. Die  $^1H$ -ENDOR-spektroskopisch bestimmten Kopplungskonstanten der Protonen sprechen empfindlich auf Veränderungen des Gegenion-Lösungsmittel-Systems (und damit der Ionenpaarstruktur) an<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 25. Februar,  
ergänzt am 2. Mai 1985 [Z 1188]

- [1] H. D. Perlmutter, B. Trattner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 31 (1982) 116; B. M. Trost, R. M. Cory, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5573; S. Yogi, K. Hokama, O. Tsume, *Chem. Lett.* 1982, 1579; V. V. Kaminsky, R. N. Comber, A. J. Weber, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2337; E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *ibid.* 39 (1974) 940; R. D. Chambers, J. R. Masekiewicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 1005.
- [2] R. K. Russel, R. E. Wingard, Jr., L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7483; L. A. Paquette, R. K. Russel, R. E. Wingard, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1973, 1713.
- [3] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353.
- [4] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 543; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 812.
- [5] L. A. Paquette, J. M. Photis, G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1975) 3538.
- [6]  $^1H$ -NMR ( $[D_8]THF$ ): **2a'**:  $\delta$  = 2.08 (CH<sub>3</sub>), 5.65 (H-3), 7.3–7.85 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **2a''**:  $\delta$  = 2.21 (CH<sub>3</sub>), 5.89 (H-3), 7.3–7.85 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).
- [7] **2c**: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 8.178(1),  $b$  = 10.258(1),  $c$  = 11.905(2) Å,  $\alpha$  = 101.24(1),  $\beta$  = 89.44(1),  $\gamma$  = 109.27(1)°;  $Z$  = 2, 2910 beobachtete Reflexe,  $R$  = 0.041,  $R_w$  = 0.044. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51407, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8]  $^{13}C$ -NMR ( $[D_8]THF$ ): **2a'**, **2a''**:  $\delta$  = 22.3, 26.4 (CH<sub>3</sub>); 106.1, 108.2 (C-3); 126.5–131.4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 137.9, 138.6 q (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 154.9, 158.4 (C-4); 165.4, 169.5 (C-2); **2c**:  $\delta$  = 20.3 (CH<sub>3</sub>), 94.9 (C-3), 128.4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.4 q (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 154.2 (C-4), 164.3 (C-2). Die Zuordnung der Signale von C-2 und C-4 in **2a** erfolgt in Analogie zu der in **2c** und ist experimentell nicht gesichert.
- [9] **3**: Ausbeute 57%;  $F_p$  = 104°C;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.96 (CH<sub>3</sub>), 5.90 (H-4), 6.20 (H-2), 7.2–7.4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).
- [10] R. Askani, *Tetrahedron Lett.* 1971, 447; D. Paske, R. Ringshandl, J. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456.
- [11]  $^1H$ -NMR ( $[D_8]THF$ , –30°C): **2a**<sup>2-</sup>/2K<sup>+</sup>:  $\delta$  = 2.94 (CH<sub>3</sub>), 6.70 (H-3), 6.60 (p-H); 7.00 (m-H), 8.18 (o-H); **3**<sup>2-</sup>/2Li<sup>+</sup>:  $\delta$  = 2.85 (CH<sub>3</sub>), 5.92 (H-2, 4), 6.70 (p-H), 7.05 (m-H), 7.50 (o-H).
- [12] L. A. Paquette, J. F. Hansen, T. Kakihana, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 168; L. A. Paquette, T. Kakihana, J. F. Hansen, *Tetrahedron Lett.* 1970, 529; H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier, M. Wilhelm, B. Voss, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 962; M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinzbach, J. J. Daly, P. Schönholzer, *ibid.* 91 (1979) 1030 bzw. 18 (1979) 964.
- [13] Nach der Protonierung von **2a**<sup>2-</sup>/2K<sup>+</sup> kann der Bicyclus **4** nicht nach-



gewiesen werden. Dagegen konnte Gompper durch Protonierung eines Tetrazocin-Dianions das analoge Bicyclo[3.3.0]octan-System erhalten: R. Gompper, Vortrag am 27. März 1984 in Konstanz (Chemie-Dozententagung).

- [14] ESR-Kopplungskonstanten (K, THF, –70°C): **2a**<sup>•-</sup>/K<sup>+</sup>: 0.514 (1H), 0.342 (1H), 0.320 (1H), 0.257 (3H), 0.089 (1H), 0.065 (1H), 0.023 (3H), 0.289 (1N), 0.067 (1N) mT.
- [15]  $^1H$ -ENDOR-Kopplungskonstanten (z. B. K, Dimethoxyethan, –85°C): **2a**<sup>•-</sup>: 0.487 (1H), 0.285 (1H), 0.235 (1H), 0.169 (3H), 0.089 (1H), 0.085 (1H), 0.023 (3H).

## 2,5,7,10-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulen, ein fluktuierendes Valenztautomer mit Cyclopolyolefinstruktur\*\*

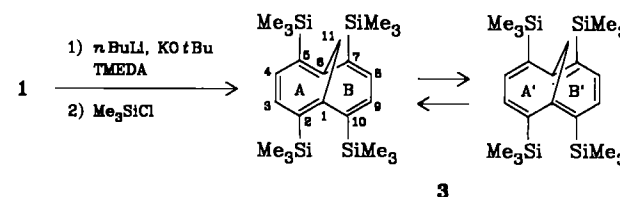
Von Richard Neidlein\*, Wolfgang Wirth, Alfred Gieren, Viktor Lamm und Thomas Hübner

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

1,6-Methano[10]annulen **1** hat eine aromatische Struktur mit einem der Hückel-Regel gehorchenden 10 $\pi$ -Elektronensystem im Perimeter<sup>[1,2]</sup>. In Abhängigkeit von den Substituenten können isolierbare Valenztautomere auftreten; so liegt das an der Methanobrücke (C-11) dicyansubstituierte Derivat **2** im Kristall mit Norcaradienstruktur vor<sup>[3]</sup>.



2,5,7,10-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulen **3** erwies sich jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse als erstes Cycloheptatrien/Cycloheptadien-Valenztautomer mit Cyclopolyolefinstruktur. Wird **1** in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Kalium-*tert*-butylalkoholat lithiiert und anschließend trimethylsilyliert, so kann **3** in 6% Ausbeute als farblose Kristalle isoliert werden.



Bei **3** liegt eine der beiden miteinander übereinstimmenden, den aromatischen Charakter von 1,6-Methano[10]annulen beschreibenden Grenzstrukturen als Valenztautomer vor. In Lösung bei Raumtemperatur fluktuieren Einfach- und Doppelbindungen, was durch ein einziges  $^1H$ -NMR-Signal der Perimeter-Protonen und ein einziges  $^{13}C$ -NMR-Signal der Perimeter-Kohlenstoffatome 2, 5, 7 und 10 belegt ist. Bei tiefer Temperatur beobachtet man infolge Verlangsamung der Fluktuation zunächst eine Verbreiterung und unterhalb 155 K eine Verdoppelung der Protonensignale.

Das Molekül **3** (Abb. 1)<sup>[4]</sup> hat eine gut erfüllte, nicht kristallographische Spiegelebene durch das Brücken-Kohlenstoffatom C11 und die Mittelpunkte der Bindungen C3–C4 und C8–C9. Durch das Bestreben der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen in den „peri“-Stellungen, einander auszuweichen, werden die Bindungsverhältnisse und die Molekülkonformation determiniert und die Aromatizität von 1,6-Methano[10]annulen aufgehoben. Im [10]Annulen-Perimeter von **3** alternieren Einfach- und Doppelbindungen. Die Einfachbindungen sind

[\*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dipl.-Chem. W. Wirth  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg  
Priv.-Doz. Dr. A. Gieren, Dr. V. Lamm, Dipl.-Chem. T. Hübner  
Max-Planck-Institut für Biochemie,  
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie  
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

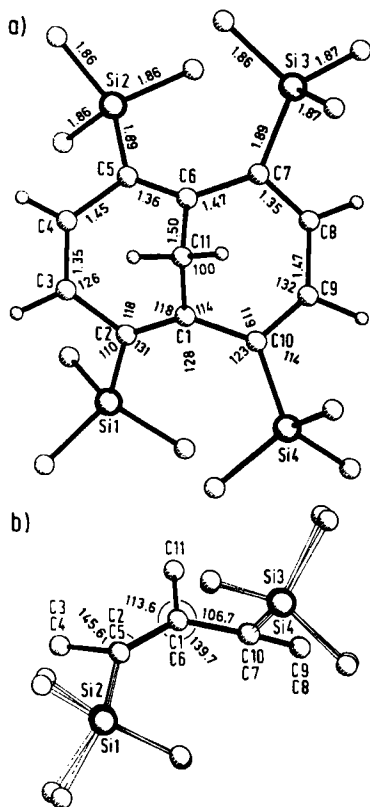


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** in einer Aufsicht (a, ohne H-Atome der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen) und einer Seitenansicht (b, ohne H-Atome, mit Interplanarwinkeln). Die angegebenen Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind über die spiegelsymmetrischen Molekülteile gemittelt und zur besseren Übersicht mit einer Stelle weniger als die signifikante Stelle angegeben (Standardabweichungen der Einzelwerte: 0.004–0.008 Å bzw. 0.2–0.5°).

1.45–1.47 Å lang, die Doppelbindungen 1.35–1.36 Å. Die beiden Siebenringe haben nicht die gleiche Konformation: Der Cycloheptatrienring A liegt in einer Wannen-, der Cycloheptadienring B in einer Briefumschlagkonformation vor. In Ring B sind die silylsubstituierten Atome C7 und C10 merklich von  $\text{sp}^2$  in Richtung  $\text{sp}^3$  umhybridisiert (Winkelsumme: 356.2°). Die Atome Si3 und Si4 liegen 0.75 Å außerhalb der Ebene der sechs coplanaren C-Atome des Ringes B. Die Umhybridisierung der analogen C-Atome des wannenförmigen Ringes A ist vergleichsweise gering (Winkelsumme: 358.9°). In beiden Fällen aber wird durch die Umhybridisierung die sterische Spannung zwischen den „peri“-Silylgruppen vermindert. Die Silylgruppen an Ring A einerseits und Ring B andererseits befinden sich auf verschiedenen Seiten des [10]Annulens (Abb. 1b). Die Aromatizität von 1,6-Methano[10]annulen wird durch die sterischen Effekte der Substituenten aufgehoben, die eine starke Torsion um die C6–C7- und C1–C10-Bindung bewirken. Der Torsionswinkel C5–C6–C7–C8 beträgt  $-127.5^\circ$ , der spiegelsymmetrie-äquivalente Winkel  $126.7^\circ$ . Berücksichtigt man noch die Umhybridisierung an C7 und C10, dann sind die  $p_z$ -Orbitale an diesen Bindungen um  $61.4^\circ$  gegeneinander verdreht. Der transannuläre C1–C6-Abstand beträgt 2.298 Å.

Bei der reversiblen Valenzisomerisierung in Lösung findet auch eine gegenseitige Konformationsumwandlung der Siebenringe statt; es entstehen gleiche Strukturen.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 20 mL TMEDA werden 5 g (33 mmol) **1**, 1 g Kalium-*tert*-butylalkoholat und 84 mL (210 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gegeben. Man erhitzt 1 h auf  $50^\circ\text{C}$ , gibt anschließend unter Eiskühlung 25 g (230 mmol) Trimethylsilylchlorid zu, rührt 1 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert mit verdünnter Salzsäure. Durch Extraktion mit Ether, Trocknen

über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$ , Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographische Reinigung (Silicagel, 30 cm, Ø 3 cm, Laufmittel Hexan) werden 910 mg (6%) **3** erhalten, farblose Kristalle vom  $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$ . UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 240 (4.15), 320 nm (3.88).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CCl}_3\text{F}_2/\text{D}_6\text{Aceton}$ ): 293 K:  $\delta$  (bez. auf  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ) = 0.30 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s,  $\text{CH}_3$ ), 6.84 (s, H-3, 4, 8, 9), 128 K:  $\delta$  = 0.11, 0.31 ( $\text{CH}_3$ ), 0.82, 1.66 ( $\text{CH}_2$ ), 6.47, 7.03 (Perimeter-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.87 (q,  $\text{CH}_3$ ), 39.7 (t, C-11), 132.4 (d, C-3, 4, 8, 9), 138.3 (s, C-2, 5, 7, 10).

Eingegangen am 27. März 1985 [Z 1241]

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 228.
- [2] a) ESR: F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1494; b) Elektronenbeugung: L. K. Montgomery, J. Croetzer, als persönliche Mitteilung zitiert in H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube, E. Vogel, *Angew. Chem.* 85 (1973) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 570; c)  $^1\text{H-NMR}$ : H. Günther, *Z. Naturforsch. B20* (1965) 948; d) Röntgen-Strukturanalyse: M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1429; e) Photoelektronenspektrum: R. Boschi, W. Schmidt, J.-C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4107; f) UV: H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2017; g) Bildungsenthalpie: W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner, E. Vogel, *ibid.* 52 (1969) 418; h) Dipolmomente: W. Bremser, H. T. Grunder, E. Heilbronner, E. Vogel, *ibid.* 50 (1967) 84.
- [3] E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* 94 (1982) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 869; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1882.
- [4] Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.933(4)$ ,  $b = 25.449(7)$ ,  $c = 11.654(4)$  Å,  $\beta = 108.92(3)^\circ$ ,  $V = 2786.8 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.027 \text{ g cm}^{-3}$ ; CAD4,  $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator, 3251 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $0^\circ < \theta < 26.5^\circ$ ,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, direkte Methoden,  $R = 0.073$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51356, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Bis(dihydro-1,2-azaborolyl)zinn – ein neuartiges Bor-Stickstoff-Stannocen\*\*

Von Günter Schmid\*, Dagmar Zaika und Roland Boese

Dihydro-1,2-azaborolyl-Liganden können Übergangsmetallen ein differenzierteres elektronisches „Angebot“ machen als die isoelektronischen Cyclopentadienyl(Cp)-Systeme. Neben der  $\eta^5$ - werden auch  $\eta^4$ - und  $\eta^3$ -Koordinationsbeobachtet<sup>[1]</sup>. Entsprechend seiner Elektronenkonfiguration sucht das Metall stärkeren Kontakt zum Akzeptoratom Bor, zum Donoratom Stickstoff, zum  $\text{C}_3$ -Allylteil oder gleichermaßen zu allen fünf Ringatomen. In den Stannocenen, die in den letzten Jahren synthetisiert und strukturell untersucht werden konnten, finden sich interessanterweise relativ starke Abweichungen von der  $\eta^5$ -Anordnung der Cp-Liganden. Außerdem sind die Cp-Ringe in der Regel nicht coplanar, sondern gewinkelt angeordnet.

In Bis(1-*tert*-butyl-2,3-dimethyl-dihydro-1,2-azaborolyl)zinn **1** konnten wir nun erstmals ein Hauptgruppenmetall an einen Dihydro-1,2-azaborolyl-Liganden binden (außer Li in 1-*tert*-Butyl-2,3-dimethyl-dihydro-1,2-azaborolyl **2**), das Verhalten des Metalls bezüglich seiner bevorzugten Koordinationsstelle studieren und Vergleiche mit Stannocenen anstellen.

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. D. Zaika, Dr. R. Boese, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Azaborolyl-Komplexe, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Anmerkung zur Nomenklatur: Die traditionelle Bezeichnung „Azaborolyl“ ist nach der IUPAC-Regel RB-1.2 durch „Dihydroazaborolyl“ zu ersetzen (*Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 409). – 18. Mitteilung: G. Schmid, G. Barbenheim, R. Boese, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.