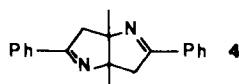


Angesichts der Dianionstruktur **2a**²⁻/2 K⁺ zeigt das Produkt der Einelektronenreduktion von **2a**, das Radikalanion **2a**¹⁻/K⁺, ein überraschendes Verhalten. Hier belegen Anzahl und Multiplizität der ESR-spektroskopisch bestimmten ¹H- und ¹⁴N-Kopplungskonstanten^[14] eine unsymmetrische Struktur,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

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. Tsuge, *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 ([D₆]THF): **2a'**: δ = 2.08 (CH₃), 5.65 (H-3), 7.3–7.85 (C₆H₅); **2a''**: δ = 2.21 (CH₃), 5.89 (H-3), 7.3–7.85 (C₆H₅).
- [7] **2c**: Raumgruppe P1, $a = 8.178(1)$, $b = 10.258(1)$, $c = 11.905(2)$ 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] ¹³C-NMR ([D₆]THF): **2a'**, **2a''**: δ = 22.3, 26.4 (CH₃); 106.1, 108.2 (C-3); 126.5–131.4 (C₆H₅); 137.9, 138.6 (C₆H₅); 154.9, 158.4 (C-4); 165.4, 169.5 (C-2); **2c**: δ = 20.3 (CH₃), 94.9 (C-3), 128.4 (C₆H₅), 128.9 (C₆H₅), 131.4 (C₆H₅), 134.4 (C₆H₅), 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 (CDCl₃): δ = 1.96 (CH₃), 5.90 (H-4), 6.20 (H-2), 7.2–7.4 (C₆H₅).
- [10] R. Askani, *Tetrahedron Lett.* 1971, 447; D. Paske, R. Ringshankl, J. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456.
- [11] ¹H-NMR ([D₆]THF, -30 °C): **2a**²⁻/2 K⁺: δ = 2.94 (CH₃), 6.70 (H-3), 6.60 (p-H); 7.00 (m-H), 8.18 (o-H); **3**²⁻/2 Li⁺: δ = 2.85 (CH₃), 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**²⁻/2 K⁺ 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**⁰⁰/K⁺: 0.514 (1 H), 0.342 (1 H), 0.320 (1 H), 0.257 (3 H), 0.089 (1 H), 0.065 (1 H), 0.023 (3 H), 0.289 (1 N), 0.067 (1 N) mT.
- [15] ¹H-ENDOR-Kopplungskonstanten (z. B. K, Dimethoxyethan, -85 °C): **2a**⁰⁰: 0.487 (1 H), 0.285 (1 H), 0.235 (1 H), 0.169 (3 H), 0.089 (1 H), 0.085 (1 H), 0.023 (3 H).

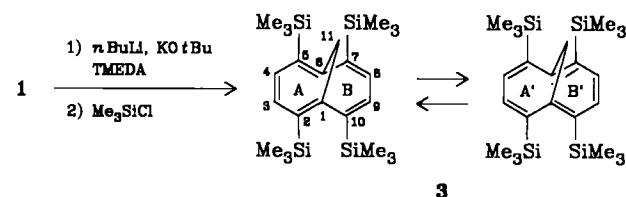
2,5,7,10-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulen, ein fluktuerendes Valenztautomer mit Cyclopolyolefinstruktur**

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 gehorgenden 10π-Elektronensystem im Perimeter^[1,2]. In Abhängigkeit von den Substituenten können isolierbare Valenztautomere auftreten; so liegt das an der Methanobrücke (C-11) dicyan-substituierte Derivat **2** im Kristall mit Norcaradienstruktur vor^[3].



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 Tetramethylthylendiamin (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 fluktuiert Einfach- und Doppelbindungen, was durch ein einziges ¹H-NMR-Signal der Perimeter-Protonen und ein einziges ¹³C-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)^[4] 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.

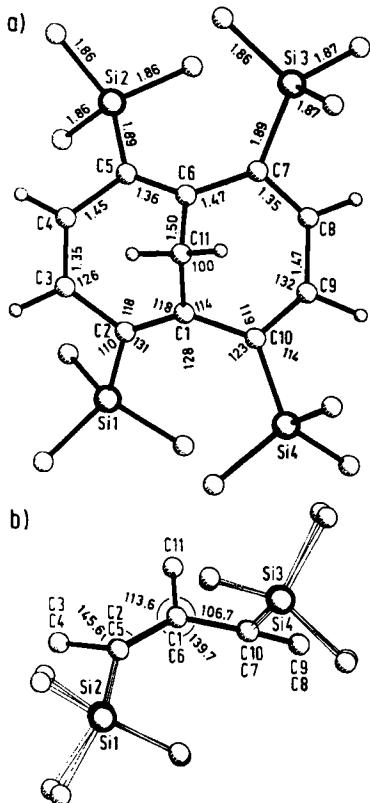


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 in einer Aufsicht (a, ohne H-Atome der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen) und einer Seitenansicht (b, ohne H-Atome, mit Interplanarwinkeln). Die angegebenen Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind über die spiegelsymmetrischen Molekülteile gemittelt und zur besseren Übersicht mit einer Stelle weniger als die signifikante Stelle angegeben (Standardabweichungen der Einzelwerte: 0.004–0.008 \AA bzw. 0.2–0.5°).

1.45–1.47 \AA lang, die Doppelbindungen 1.35–1.36 \AA . 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 sp^2 in Richtung sp^3 umhybridisiert (Winkelsumme: 356.2°). Die Atome Si3 und Si4 liegen 0.75 \AA außerhalb der Ebene der sechs coplanaren C-Atome des Ringes B. Die Umhybridisierung der analogen C-Atome des wattenförmigen 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]Annulengangs (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° , der spiegelsymmetriekomplementäre Winkel 126.7°. Berücksichtigt man noch die Umhybridisierung an C7 und C10, dann sind die p_z -Orbitale an diesen Bindungen um 61.4° gegeneinander verdreht. Der transanulare C1–C6-Abstand beträgt 2.298 \AA .

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°C, gibt anschließend unter Eiskühlung 25 g (230 mmol) Trimethylsilylchlorid zu, röhrt 1 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert mit verdünnter Salzsäure. Durch Extraktion mit Ether, Trocknen

über wasserfreiem MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographische Reinigung (Silicagel, 30 cm, \varnothing 3 cm, Laufmittel Hexan) werden 910 mg (6%) 3 erhalten, farblose Kristalle von $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$. UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 240$ (4.15), 320 nm (3.88). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CCl}_4\text{F}_2/\text{D}_6\text{JAceton}$): 293 K: δ (bez. auf $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) = 0.30 (s, CH_3), 1.53 (s, CH_2), 6.84 (s, H-3, 4, 8, 9), 128 K: δ = 0.11, 0.31 (CH_3), 0.82, 1.66 (CH_2), 6.47, 7.03 (Perimeter-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 1.87 (q, 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. B* 20 (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, $P2_1/c$, $a = 9.933(4)$, $b = 25.449(7)$, $c = 11.654(4)$ \AA , $\beta = 108.92(3)^\circ$, $V = 2786.8$ \AA^3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.027$ g cm^{-3} ; CAD4, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, 3251 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $0^\circ < \theta < 26.5^\circ$, $\omega/2\theta$ -Abstreuung, direkte Methoden, $R = 0.073$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung 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 η^5 - werden auch η^4 - und η^3 -Koordination beobachtet^[1]. Entsprechend seiner Elektronenkonfiguration sucht das Metall stärkeren Kontakt zum Acceptoratom Bor, zum Donoratom Stickstoff, zum 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 η^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

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