

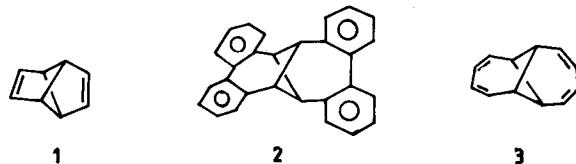
Die Thermolyse von **6** in der Gasphase bei 140–190°C führt zu **9**, **10** und **11**; deren Bildung folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit den bei den Formeln angegebenen Aktivierungsparametern. Es liegt nahe, die Bildung von **9**, **10** und **11** – wie bei der Thermolyse des unsubstituierten Bicyclo[2.1.0]pentans^[16] – über ein Diradikal **15** zu formulieren. In Einklang mit dieser Interpretation liefert die Flowpyrolyse^[13a] des Allens **11** neben *p*-Xylol die Isomere **9** und **10** (**9** : **10** : **11** = 7 : 4 : 89). Die Annahme eines intermediären Diradikals macht auch die gegenüber dem Stammsystem deutlich niedrigeren Aktivierungsenergien verständlich. Für die Bildung von **9** und **10** sind diese gegenüber der Cyclopentenbildung ($E_a = 45.6$ kcal mol⁻¹)^[16] um ca. 11 kcal mol⁻¹ niedriger, wobei die Resonanzstabilisierung des Allylradikals den wesentlichen Beitrag liefern sollte.

Eingegangen am 14. Juli 1987 [Z 2355]

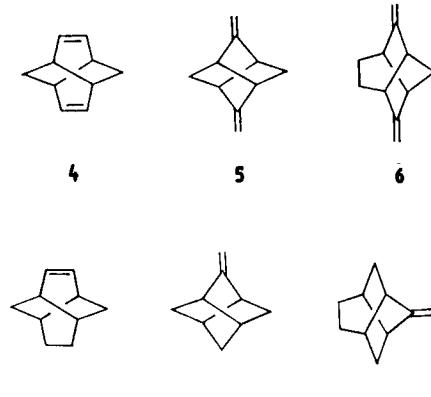
Relaiskonjugation über verdrillte sechs- und siebengliedrige Ringe**

Von Rolf Gleiter*, Bernd Kissler und Camille Ganter
Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Viergliedrige Ringe haben sich als gute Relais für die Wechselwirkung zwischen zwei aufeinander senkrecht stehenden π -Systemen erwiesen^[1]. Die Ergebnisse von Untersuchungen an den tricyclischen Systemen **1**–**3** stützen das Konzept der Relaiskonjugation zwischen räumlich getrennten, aber über σ -Bindungen verbundenen π -Systemen^[2,3].



In Fortsetzung dieser Studien untersuchten wir nun die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **4**–**6**, in denen zwei π -Systeme entweder durch einen sechs- oder einen siebengliedrigen verdrillten Ring separiert sind.

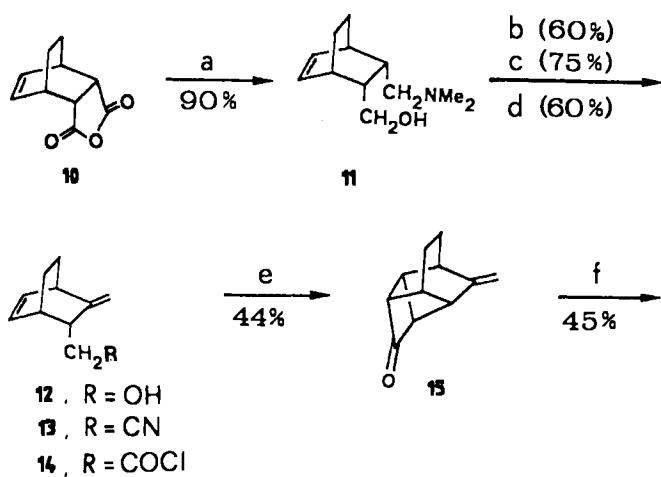


Die Synthese von Twistadien **4** war zuerst von Ganter et al.^[4] beschrieben worden; **6** wurde analog zu **5**^[5] hergestellt (Schema 1). Nach Standardverfahren wurde **14** aus **10** über die Zwischenstufen **11**–**13** erhalten und anschließend nach einer von Sauers et al.^[7] beschriebenen Methode in das entsprechende Keten überführt; dieses ergab durch intramolekulare Addition ausschließlich das tetracyclische Keton **15**, das zur Schlüsselverbindung **16** gespalten werden konnte. Die Twistbrendanstruktur von **16** ist durch Röntgenstrukturanalyse des Dimethylamids **19** belegt^[8]. Das Dien **6**^[6] konnte auf zwei Wegen aus **16** synthetisiert werden (über **17** und **18** oder über **19** und **20**), wobei die abschließende Eliminierung ohne die bei der Synthese von **5** beobachtete Umlagerung^[5] abließ.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. B. Kissler
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
Prof. Dr. C. Ganter
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der DFG und der BASF gefördert. B. K. dankt dem Land Baden-Württemberg für ein Graduiertenstipendium.

- [1] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; A. P. Krapcho, *Synthesis* 1978, 77.
- [2] W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971, S. 473; L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1002; U. H. Brinker, G. Schenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 679; W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4811.
- [3] U. H. Brinker, L. König, *Chem. Ber.* 116 (1983) 882.
- [4] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5239.
- [5] Z. Majerski, M. Zuanic, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3496, zit. Lit.
- [6] E. Lee-Ruff, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 952; D. R. Morton, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3947.
- [7] D. E. Applequist, D. E. McGreer, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1965.
- [8] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) und Elementaranalysen (**5**, **6**, **7**, **11**, **14**) charakterisiert. **6**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.79$ (dd, A-Teil des ABX-Systems, $J_{5a,5b} = -4.5$ Hz, $J_{4,5a} = 5.5$ Hz, 1 H; H_{5a}), 0.85 (s, 3 H; CH₃), 1.12 (dd, B-Teil, $J_{4,5b} = 1.5$ Hz, 1 H), 1.22 (s, 3 H; CH₃), 1.35 (s, 3 H; CH₃), 1.70 (dd, X-Teil, 1 H), 4.48 (s, 1 H; H₇), 4.52 (s, 1 H; H₇); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.1$ (q), 20.0 (q), 22.9 (t, $J(C=C)=159$ Hz; C5), 28.0 (s; C1), 29.0 (q), 31.9 (d; C4), 41.8 (s; C3), 96.1 (t; C7), 162.7 (s; C2); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 204$ nm ($\epsilon = 24\,500$). – **7**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 6 H; aliphat. CH₃), 1.86 (q, $J = 0.7$ Hz; CH₃), 1.89 (q, $J = 0.65$ Hz; CH₃), 5.06 (,,s“, 1 H; olef. H), 5.18 (,,s“, 1 H; olef. H); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.7$ (s), 21.9 (q), 22.9 (q, 2CH₃), 23.5 (q), 96.0 (t), 123.2 (s), 124.4 (s), 138.5 (s). – **9**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09$ (s, 3 H; CH₃), 1.74–1.77 (m, 3 H; CH₃), 2.20–2.24 (m, 2 H; H₅), 4.62 (,,s“, 1 H; H₇), 4.74 (,,s“, 1 H; H₇), 5.67–5.71 (m, 1 H; H₁); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.0$ (q), 30.0 (q, 2CH₃), 41.2 (s), 47.2 (t), 98.6 (t), 131.4 (d), 138.6 (s), 165.3 (s). – **10**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09$ (s, 3 H; CH₃), 1.12 (s, 3 H; CH₃), 1.12 (d, $J = 7$ Hz, 3 H; CH₃), 3.29 (q, jedes Signal weist zusätzlich Feinaufspaltung auf, 1 H; H₅), 4.89 (,,d“, $J = 2.5$ Hz; H₈), 4.93 (d, $J = 2.5$ Hz, 1 H; H₈), 5.03 (,,s“, 2 H; H₁, H₂); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (q), 29.2 (q), 30.0 (q), 44.3 (d), 48.1 (s), 103.6 (t), 132.0 (d), 139.4 (d), 165.1 (s). – **11**: IR (Film): $\nu = 1960$ cm⁻¹ (C=C=C); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.60$ (s, 3 H; CH₃), 1.65 (t, $J = 3$ Hz, 3 H; CH₃), 1.70 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H; CH₃), 2.58–2.65 (m, 2 H; H₄), 4.56 (sext., $J = 3$ Hz, 2 H; H₁), 5.18 (t (sept., $J_{4,5} = 7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H; H₅).
- [9] R. F. Bleiholder, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5032.
- [10] J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5839.
- [11] R. J. Crawford, H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 4033; J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981, S. 51 ff.
- [12] Die Ergebnisse der Flow- und der Blitzpyrolysen^[3] lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen. So wird das trockene Natriumsalz des Tosylhydrazons in fester Form in den Reaktionskolben eingetragen, wo es sich auf der heißen Glasoberfläche zersetzt. Dagegen müssen die flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase ein durch einen Röhrenofen geheiztes Quarzrohr passieren.
- [13] a) Unter Flowpyrolyse-Bedingungen (0.1 Torr, Quarzrohr, $l = 30$ cm, $\varnothing = 1$ cm, gepackt mit Quarzchips) beginnt **12** sich erst oberhalb 400°C in **7** umzuwandeln (575°C; **12** : **7** = 43 : 57); b) **13** lagert sich bei 300°C vollständig zu **12** um.
- [14] G. Leandri, C. Santelli-Rouvier, *Bull. Chem. Soc. Fr.* 1970, 1515.
- [15] U. H. Brinker, M. Boxberger, *Angew. Chem.* 96 (1984) 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 974.
- [16] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 679.



Schema 1. a) HNMe_2 , LiAlH_4 . b) H_2O_2 . c) $\text{TosCl}/\text{Pyridin}$, NaCN/DMF . d) KOH , SOCl_2 . e) $\text{NEt}_3/\text{Benzol}$. f) $t\text{BuOK}$. g) LiAlH_4 . h) $o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SeCN}$, $n\text{BuLi}$. i) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{THF}$. j) SOCl_2 , HNMe_2 .

Um die elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden $\text{C}=\text{C}$ -Einheiten zu untersuchen, ist die He_α -Photoelektronen(PE)-Spektroskopie die Methode der Wahl. Als Grundlage für die Interpretation der PE-Spektren von 4–6 dienten uns die Spektren der Monoene 7–9^[9–11]. In Tabelle 1 werden die ersten Ionisationsenergien mit den Or-

Tabelle 1. Vergleich zwischen den ersten vertikalen Ionisationsenergien $I_{\text{v},\text{j}}$ und den berechneten Orbitalenergien ε_j von 4–9. Werte in eV. $\text{j} = 1\text{--}3$ (4–6) und $1, 2$ (7–9).

Verbindung	$I_{\text{v},\text{j}}$	Zuordnung	$-\varepsilon_j$
4 [a]	8.46	$7b_3(\pi)$	8.24
	9.8	$6b_2(\pi)$	9.54
	10.5	$6b_3(\sigma)$	10.52
5 [a]	8.49	$7b_3(\pi)$	8.87
	9.40	$6b_2(\pi)$	9.76
	10.05	$6b_3(\sigma)$	10.95
6 [a]	8.60	$14b(\pi)$	9.01
	9.30	$15a(\pi)$	9.66
	10.35	$14a(\sigma)$	11.10
7 [b]	8.74	$13b(\pi)$	9.02
	9.57	$12b(\sigma)$	9.47
8 [b]	8.96	$12b(\pi)$	9.34
	10.2	$11b(\sigma)$	9.92
9 [b]	9.00	$13b(\pi)$	9.40
	9.75	$12b(\sigma)$	9.73

[a] Orbitalenergien mit 4-31G berechnet. [b] Orbitalenergien mit MINDO/3 berechnet.

bitalenergien verglichen, die sich aus ab-initio-(4-31G)^[12] und semiempirischen SCF-Rechnungen (MINDO/3)^[13, 14] unter der Annahme ergeben, daß Koopmans' Theorem^[15] gilt.

In den PE-Spektren von 4–6 sind die ersten beiden Banden deutlich aufgespalten ($\Delta \approx 0.7\text{--}1.3$ eV). Aus der Beobachtung, daß die Banden für die π -Ionisation von 7–9 zwischen den beiden ersten Banden von 4–6 liegen und die π -Einheiten in 4–6 weit (> 3 Å) voneinander entfernt sind, folgern wir, daß die Aufspaltung in 4–6 durch starke elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Ring in der Mitte der Moleküle und den beiden symmetrieadaptierten Linearkombinationen der π -Orbitale verursacht wird.

Eine quantitative Analyse dieser Wechselwirkung wurde nach einem von Heilbronner und Schmelzer^[16] vorgeschlagenen Verfahren durchgeführt. Abbildung 1 enthält die π - und die σ -artigen präkanonischen Orbitale (PCMOs), die daraus resultierenden kanonischen MOs sowie den Wert

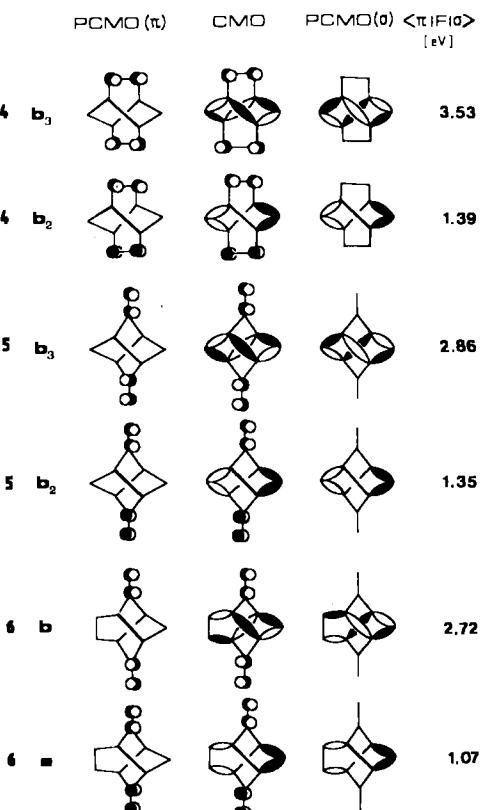


Abb. 1. Schematische Darstellung der symmetrieadaptierten π - und σ -MOs (PCMOs) der verdrillten Ringe sowie jeweils der beiden höchsten kanonischen MOs (CMOs). Die zweite Spalte enthält die Symmetrieklassifizierung, die letzte die Werte der Matrixelemente $\langle \pi | F | \sigma \rangle$ [eV].

des Matrixelements $\langle \pi | F | \sigma \rangle$, der ein Maß für die Größe der π/σ -Wechselwirkung ist. Diese Analyse ergibt für die Linearkombinationen $b_3(\pi)$ (4, 5) und $b(\pi)$ (6) starke Wechselwirkungen mit den entsprechenden σ -Orbitalen. Interessanterweise gehört in keinem der Systeme das σ -Orbital, das an der starken π/σ -Wechselwirkung beteiligt ist, zu den Ribbon-Orbitalen^[17] des verdrillten Rings.

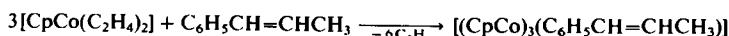
Eingegangen am 29. Mai,
veränderte Fassung am 22. Juli 1987 [Z 2269]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1036.
 [2] R. Gleiter, T. Kobayashi, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 1081; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, R. Haider, *ibid.* **66** (1983) 1441.
 [3] L. A. Paquette, J. Dressel, K. L. Chasey, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 512; J. Dressel, *Dissertation*, The Ohio State University 1987; R. Gleiter, A. Toyota, P. Bischof, G. Krennrich, J. Dressel, P. D. Pansegrouw, L. A. Paquette, unveröffentlicht.
 [4] H.-G. Capraro, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 97.
 [5] B. Kissler, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 185.
 [6] Wichtigste spektroskopische Daten von **6**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.69$ (2 H, t, $J = 1.1$ Hz), 4.49 (2 H, br. s), 2.78–2.75 (2 H, m), 2.49–2.46 (2 H, m), 1.72–1.61 (2 H, m), 1.52 (2 H, br. s), 1.50–1.41 (2 H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.8$, 98.6, 47.3, 41.9, 28.9, die größere Halbwertsbreite des Signals bei $\delta = 41.9$ röhrt von der Überlagerung zweier Signale her. Hochauflöstes MS: M^+ 146.1086 (ber. 146.1077).
 [7] R. R. Sauers, K. W. Kelly, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3286.
 [8] Wir danken Herrn C. Krieger, Heidelberg, für eine Röntgenstrukturerforschung von **19**.
 [9] M. Tichý, J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37** (1972) 3107. Wir danken Herrn Dr. Tichý, Prag, für eine Probe Twisten.
 [10] M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 888.
 [11] R. Gleiter, B. Kissler, unveröffentlicht.
 [12] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 724. Wir danken Herrn Prof. D. Cremer, Köln, für eine 4-31G-Rechnung an **6**.
 [13] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1285.
 [14] Die diesen Berechnungen zugrundeliegenden Strukturparameter stammen aus MINDO/3-Rechnungen, bei denen sämtliche Freiheitsgrade – bei vorgegebener Symmetrie – variiert wurden. Im Fall von **5** und **6**, für die Röntgenstrukturdaten zur Verfügung standen, wurde eine gute Übereinstimmung von experimentell bestimmter und berechneter Geometrie festgestellt.
 [15] T. Koopmans, *Physica* **1** (1934) 104.
 [16] E. Heilbronner, A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* **58** (1975) 936.
 [17] R. Hoffmann, P. D. Mollere, E. Heilbronner, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4860.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3)]$, ein metallorganischer Cluster mit flächenüberbrückendem Arenliganden**

Von Hubert Wadeophol*, Klaus Büchner und Hans Pritzkow

Molekulare Komplexe, in denen ein Aren an mehr als ein Metallatom gebunden ist, sind noch selten^[1]. Obwohl etliche Übergangsmetalcluster mit η^6 -Arenliganden bekannt sind^[1], wurde erst vor zwei Jahren über die ersten Komplexe mit einem $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -Benzolliganden über einer M_3 -Fläche berichtet^[2]. Uns gelang jetzt die einstufige Synthese des Arenkomplexes $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-}trans\text{-}\beta\text{-Methylstyrol})]$ **1** ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), in dem der dreikernige Metallcluster am Aren mit ungesättigter Seitenkette aufgebaut wird. Das Jonas-Reagens $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ^[3] setzt sich bei 20–60°C mit *trans*- β -Methylstyrol in hoher Ausbeute glatt zu **1**^[4] um; mit Allylbenzol, das dabei quantitativ umgelagert wird, entsteht unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ebenfalls **1**. Mit Benzol oder Toluol gelingt die Reaktion nicht.



Die Konstitution von **1** geht klar aus den Spektren^[5] hervor: Das Fehlen von $^1\text{H-NMR}$ -Signalen im für freie

[*] Dr. H. Wadeophol, K. Büchner, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsschwerpunkts Nr. 31 vom Land Baden-Württemberg gefördert.

Arene typischen Bereich deutet auf einen Arenkomplex hin. Die massenspektrometrisch ermittelte Zusammensetzung $[(\text{CpCo})_3(\text{Methylstyrol})]$ ist jedoch nur dann mit den NMR-Spektren vereinbar, wenn der Arenligand auf der NMR-Zeitskala frei über dem $(\text{CpCo})_3$ -Dreieck drehbar ist^[6]. Gegenüber den in η^6 -Arenkomplexen gefundenen Werten^[7] sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale des Arens deutlich hochfeldverschoben. Die *trans*-Konfiguration der Seitenkette wird eindeutig durch das $^1\text{H-}^1\text{H}$ -Kopplungsmuster der olefinischen Protonen H6 und H7 belegt. Um Genaueres über die Bindungsverhältnisse zu erfahren, wurde eine Kristallstrukturanalyse von **1** durchgeführt^[8].

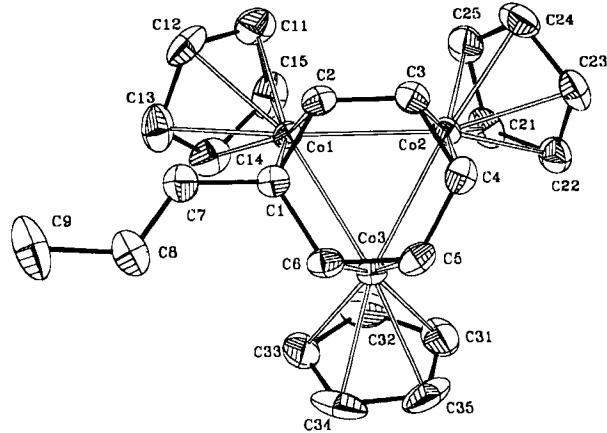
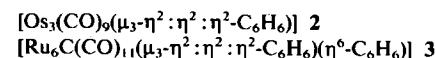


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] (Standardabweichungen Co-C 0.002, C-C 0.005): Co1-Co2 2.501, Co1-Co3 2.503, Co2-Co3 2.496, Co1-C1 2.059, Co1-C2 2.019, Co2-C3 2.027, Co2-C4 2.027, Co3-C5 2.023, Co3-C6 2.017, C1-C2 1.432, C2-C3 1.435, C3-C4 1.412, C4-C5 1.438, C5-C6 1.415, C6-C1 1.466, C1-C7 1.461, C7-C8 1.317, C8-C9 1.512.

Ein gleichseitiges Dreieck von Co-Atomen wird symmetrisch und coplanar vom ebenen (größte Abweichung 0.02 \AA) Aren überbrückt; das Co_3 -Dreieck und der C_6 -Ring stehen auf Lücke (Abb. 1). Die Ebene der 1-Propenyl-Seitenkette ist um 17.4° gegenüber der Ringebene verdreht. Überraschend sind die C-C-Bindungslängen im aromatischen Ring: sie zeigen nur geringe, kaum signifikante Alternanz (Mittelwerte 1.420(5) und 1.446(5) \AA !). Die Substituenten an C1–C6 befinden sich außerhalb der Ringebene auf der von den Co-Atomen abgewandten Seite (C7 um 0.45 \AA , H1 bis H5 um 0.2 bis 0.3 \AA). Während die Kristallstrukturanalyse von **2** keine Aussage über eine Bindungsalternanz im Benzolring zuläßt, liegen im μ_3 -Brückenliganden von **3** abwechselnd längere und kürzere Bindungen (Mittelwerte 1.39(2) und 1.48(2) \AA), entsprechend einem Cyclohexatrien, vor^[2].



Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe werden auf Metall-Einkristallen parallel zur dichtesten ge packten Oberfläche (z. B. Ni(111) oder Rh(111)) molekular adsorbiert^[9]. Über die Orientierung relativ zu den Oberflächenmetallatomen (C_6 -Centroid über einem Metallatom, einer zweizähligen (M_2) oder dreizähligen (M_3) Lage) herrscht allerdings eine gewisse Unsicherheit^[9, 10]. Nach LEED-Untersuchungen (LEED = Low-Energy Electron Diffraction) an Coadsorbaten $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CO}$ und $\text{C}_6\text{H}_6/2\text{CO}$ auf Rh(111) (planares Benzol über dreizähligen Lagen fixiert) hat Benzol zumindest in diesen Fällen die Kekulé-