

## Experimentelles

**1** wurde durch Umsetzung von 32 mg Rb, 555 mg  $\text{PrCl}_3$ , 211 mg Pr und 18 mg C erhalten. Die Ausgangssubstanzen wurden in einer Argon-Glove-Box in eine Niobampulle eingewogen, die anschließend in ein evakuiertes Quarzglasrohr eingeschmolzen wurde. Das Reaktionsgemenge wurde bei 950 °C aufgeschmolzen (4 h) und anschließend 50 Tage bei 800 °C im Ofen belassen. Man erhielt karminrote Kristalle von **1** in ca. 95% Ausbeute. Die verbleibenden 5% bestanden aus etwas unumgesetztem  $\text{PrCl}_3$ , sowie aus gelben Nadeln, die als  $[\text{Pr}_2\text{NCl}_3]$  [18] identifiziert werden konnten. **1** reagiert stürmisch mit Wasser unter Gasentwicklung und ist luftempfindlich.

Eingegangen am 23. April 1993 [Z 6028]

- [1] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, 80, 56.
- [2] A. Simon, U. Schwanitz-Schüller, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 705.
- [3] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] G. Meyer, T. Schleid, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 217; G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93.
- [5] H. M. Artelt, S. Uhrandt, G. Meyer, unveröffentlicht.
- [6] H. M. Artelt, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1320.
- [7] H. M. Artelt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1.
- [8] Kristallstrukturdaten von  $[\text{Rb}\{\text{Pr}_2(\text{C}_2)\}_2\text{Cl}_2]$ : hexagonal, Raumgruppe  $P6_3/m$  (Nr. 176),  $a = 8.4499(7)$ ,  $c = 14.976(4)$  Å,  $V = 926$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , gemessene Reflexe: 7438, unabhängige: 1188, Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ : 1137; anisotrope Verfeinerung bis auf die Kohlenstoffatome, die mit  $U_{11} = 300$  pm<sup>2</sup> fixiert wurden;  $R = 0.083$ ,  $R_w = 0.052$ ; Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe-AED-2 ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung;  $\mu = 162$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 71^\circ$ ); Strukturlösung mit SHELX 76 und SHELXS 86, empirische Absorptionskorrektur. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76 344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400114, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [10] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 118.
- [11] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 2.
- [12] H. M. Artelt, G. Meyer, unveröffentlicht.
- [13] A. Simon, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, 29, 143.
- [14] H. M. Artelt, T. Schleid, G. Meyer, unveröffentlicht.
- [15] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [16] K. Jödden, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 570.
- [17] M. Simon, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 460.
- [18]  $[\text{Pr}_2\text{NCl}_3]$  kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam* (Nr. 72),  $a = 13.531(1)$ ,  $b = 6.8512(7)$ ,  $c = 6.107(1)$  Å,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.039$ .

## Ein neues 1,6-Methano[10]annulen-Derivat mit Bisnorcaradien-Struktur – Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen\*\*

Von Richard Neidlein\* und Ulrich Kux

Professor Werner Schroth zum 65. Geburtstag gewidmet

1,6-Methano[10]annulen **1**, vor nunmehr fast drei Jahrzehnten erstmals von Vogel und Roth<sup>[1]</sup> synthetisiert, ist ein 10- $\pi$ -Elektronen-Hückel-Aren; einige Derivate liegen in der Bisnorcaradien-Struktur **2** vor.

**1** ist nach ab-initio-Rechnungen<sup>[2]</sup> hinsichtlich der freien Energie gegenüber seinem Valenztautomer **2** nur um ca. 4.5 kcal mol<sup>-1</sup> [2a] begünstigt; dieser Wert entspricht nahezu



[\*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. U. Kux  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 364, D-69 120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/56-3430

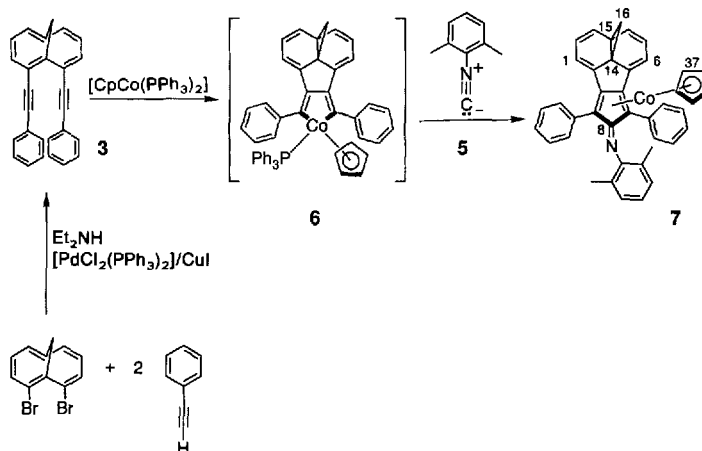
[\*\*] Herrn Dr. W. Kramer danken wir für die Messung der NMR-Spektren.

dem der Cycloheptatrien/Norcaradien-Tautomerie<sup>[3]</sup>. Es existieren mehrere Wege, obiges Gleichgewicht in Richtung des Valenztautomers **2** zu verschieben:

- 1) Substitution am Methylen-Kohlenstoffatom C-11 mit Acceptorgruppen wie z.B. in 1,6-Methano[10]annulen-11,11-dicarbonitril<sup>[4]</sup>.
- 2) Komplexierung, z.B. mit Cyclopentadienylcobalt<sup>[5]</sup>.
- 3) *peri*-2,10-Etheno-Verbrückung, wie z.B. in 2,10-Etheno-1,6-methano[10]annulen<sup>[6]</sup>.

Um das bislang nur wenig erforschte Reaktionsverhalten von 1,6-Methano[10]annulen-Derivaten gegenüber metallorganischen Reagentien eingehend zu untersuchen, setzten wir 2,10-Bis(phenylethynyl)-1,6-methano[10]annulen **3**<sup>[7]</sup> und das entsprechende 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin **4**<sup>[8]</sup> mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid **5** in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen um. Aus **3** erhielten wir dabei **7**, welches bestätigt, daß eine *peri*-2,10-Etheno-Verbrückung das 1/2-Gleichgewicht zugunsten von **2** verschiebt.

Bei der Reaktion von **3** mit  $\pi$ -Cyclopentadienyl-bis(triphenylphosphan)cobalt<sup>[9]</sup> bei Raumtemperatur in Benzol entstand eine braunrote Verbindung, bei der es sich vermutlich um den nicht weiter charakterisierten Cobaltacyclus **6** handelt; Addition von Isocyanid **5** zum Reaktionsgemisch und Erhitzen unter Rückfluß ergaben nach Fällung mit *n*-Hexan einen dunklen Feststoff. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan wurden schwarze, glitzernde Kristalle von **7** erhalten (66% Ausbeute über beide Stufen).



Wie die NMR-Spektren zeigen, liegt **7** ausschließlich als Bisnorcaradien-Valenztautomer vor (Tabelle 1). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Protonen H-1 bis H-6 bei relativ hohem Feld (bezogen auf die von **1**); die

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **7** und **10**. RT = Raumtemperatur.

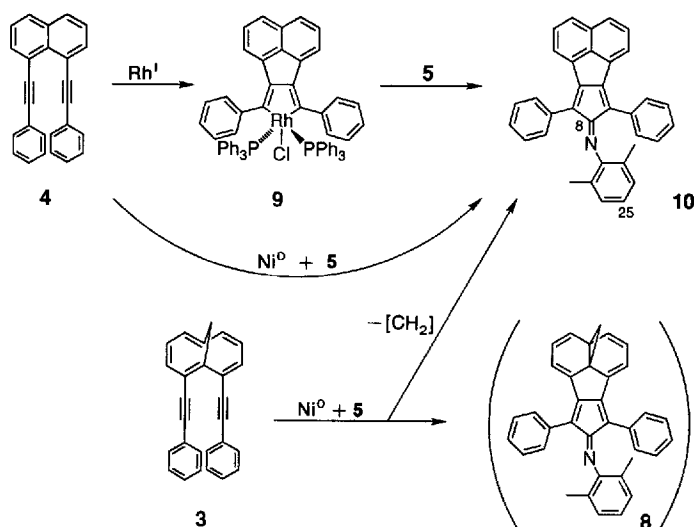
**7**: Schmp. 175–176 °C (aus Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 1.22$  (s, 2 H; H-16), 1.62 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>), 4.86 (s, 5 H; H-37), 6.03 (m, 2 H), 6.26 (m, 1 H), 6.37 (m, 3 H), 6.48 (m, 2 H), 6.75 (m, 1 H), 7.16 (br. s, 6 H; Ph), 7.70–8.08 (br. s, 4 H; Ph); <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 18.8$  (q; CH<sub>3</sub>), 19.2 (q; CH<sub>3</sub>), 22.0 (t,  $J_{C-16, H-16} = 166.0$  Hz; C-16), 45.5 (s; C-14 oder C-15), 56.4 (s; C-14 oder C-15), 83.0 (d; C-37), 88.6 (s), 114.5 (d), 120.5 (d), 121.1 (d), 126.4 (s), 126.7 (d), 126.74 (d), 126.9 (d), 127.1 (d), 127.3 (s), 127.9 (d), 129.9 (d), 135.3 (s), 138.0 (s), 146.5 (s), 148.9 (s), 173.2 (s; C-8); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1568$  cm<sup>-1</sup> (C=N).

**10**: Schmp. 227–228 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –60 °C):  $\delta = 2.15$  (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), 6.66 (m, 3 H; H-24/25/26), 7.12 (m, 5 H), 7.46 (m, 2 H), 7.59 (m, 4 H), 7.79 (m, 2 H), 8.00 (m, 3 H); <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –60 °C):  $\delta = 19.1$  (q; CH<sub>3</sub>), 119.7 (d), 120.0 (d), 121.8 (s), 123.3 (d), 124.8 (s), 126.5 (d), 126.6 (d), 126.8 (d), 127.0 (d), 127.6 (d), 127.9 (d), 128.1 (d), 128.4 (d), 129.9 (d), 131.2 (s), 131.4 (s), 132.8 (s), 132.9 (s), 144.0 (s), 147.7 (s), 147.8 (s), 153.1 (s), 171.2 (s; C-8); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1629$  cm<sup>-1</sup> (C=N).

exakte Zuordnung der Protonen gelang durch selektive Entkopplungsexperimente. Die Frage, welches der drei 1,3-Dien-Systeme in **7** mit Cyclopentadienylcobalt komplexiert ist, konnte ebenfalls beantwortet werden. Die Tatsache, daß für die acht Protonen des 1,6-Methano[10]annulen-Teils in **7** nur vier Signale erhalten wurden, legt die Komplexierung der Iminocyclopentadien-Einheit nahe.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kern-Overhauser-Effekt(NOE)-Experimente ergaben, daß sich die Cyclopentadienylcobalt-Einheit sowie die Protonen der 1,6-Methano[10]annulen-Brücke auf derselben Molekülseite in **7** befinden. Endgültig bewiesen wurde die Bisenorcaradien-Struktur von **7** durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Man findet für die Brückenkopf-Kohlenstoffatome C-14 und C-15 zwei Singulets bei  $\delta = 45.5$  bzw. 56.4 und für die Methylen-Brücke C-16 ein Triplett bei  $\delta = 22.0$  (die Multiplizitäten wurden in einem gated-decoupling-Experiment bestimmt); die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstante von C-16 beträgt 166.0 Hz, ein für Cyclopropan-Kohlenstoffatome charakteristischer Wert (160–170 Hz).

**7** ist eine der wenigen Komplexverbindungen des 1,6-Methano[10]annulens<sup>[15]</sup>; des weiteren handelt es sich hierbei um das erste 1,6-Methano[10]annulen-Derivat, in dem mit Hilfe eines Übergangsmetallkomplexes eine regioselektive C-C-Verknüpfung zwischen *peri*-2,10-angeordneten, „parallelen“<sup>[10]</sup> Dreifachbindungen erzielt wurde. Verbindungen wie **7** schlagen eine Brücke zu den in jüngster Zeit intensiv untersuchten Fullerenen  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$ ; bei Cyclopropanierungen<sup>[11]</sup> dieser Fullerene entstehen Verbindungen mit 1,6-Methano[10]annulen-Untereinheiten, bei denen wie in **7** *peri*-2,10-Anellierungen verwirklicht sind.

Die Reaktion von **3** mit Isocyanid **5** in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Bis(1,5-cyclooctadien)nickel führte in Toluol bei ca. 120 °C überraschenderweise nur in geringer Ausbeute zum erwarteten Reaktionsprodukt **8**; es wurde fast ausschließlich das Iminocyclopentadien **10** erhalten, das von uns zuvor schon auf zwei unabhängigen Wegen synthetisiert worden war<sup>[7, 12]</sup>. Die Bildung von **8** konnte massenspektrometrisch anhand des Molekülpeaks bewiesen werden: die Massenspektren von **8** und **10** sind ansonsten praktisch gleich. Für eine vollständige Charakterisierung lag **8** in zu geringer Menge vor.



Die Bildung von **10** aus **3** ist sehr ungewöhnlich, da bekannt ist, daß bei 1,6-Methano[10]annulen-Derivaten – mit Ausnahme der 11,11-Dihalogen-Verbindungen<sup>[13]</sup> – üblicherweise bei thermischer Beanspruchung der Carben-Zer-

fall durch die energetisch begünstigte „Berson-Willcott-Umlagerung“<sup>[14]</sup> unterlaufen wird, ein Prozeß, bei dem nur eine der Brücken- oder Dreiring-C-C-Bindungen gespalten wird. Offenbar ist der Gewinn der Naphthalin-Resonanzenergie in diesem Falle ausreichend, um die Abspaltung der Methylengruppe zu gestatten. Eine Erklärung hierfür könnten energieoptimierte Molekülmodelle von **8** und **10** (Abb. 1) liefern.

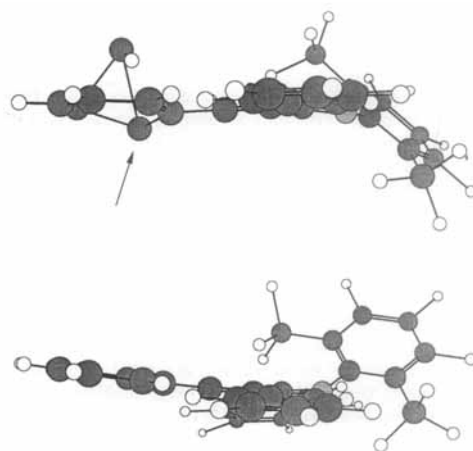


Abb. 1. Mit dem Chem3D-2.0-Programm der Firma Cambridge Scientific Computing erhaltene, energieoptimierte Molekülmodelle von **8** (oben) und **10** (unten).

Wie zu erwarten ist, erhält man für das Naphthalingerüst in **10** eine planare Anordnung; im Falle von **8** befindet sich jedoch das dem anellierten Ring zugewandte Brückenkopf-C-Atom des 1,6-Methano[10]annulens deutlich außerhalb der Molekülebene (Pfeil). Dies legt eine Verzerrung des Moleküls nahe, die zu einer erleichterten Abspaltung der Methylengruppe führen könnte; ob der Nickelkomplex hierbei in das Reaktionsgeschehen eingreift, kann noch nicht beantwortet werden.

Eingegangen am 17. April 1993 [Z 6017]

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 228.
- [2] a) D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 865; b) L. Farnell, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7650; c) R. C. Haddon, K. Raghavachari, *ibid.* **1985**, 107, 289.
- [3] M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7791; H. Frauenrath, M. Kapon, M. B. Rubin, *Isr. J. Chem.* **1989**, 29, 307.
- [4] E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 869.
- [5] P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 868.
- [6] R. Arnz, J. Walkimar de M. Carneiro, W. Klug, H. Schmickler, E. Vogel, R. Breuckmann, F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 683.
- [7] U. Kux, Dissertation, Universität Heidelberg, 1993.
- [8] a) B. Bossenbroek, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7111; b) J. Ipaktschi, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 45, 4403; c) A. E. Jungk, Dissertation, Universität Heidelberg, 1970.
- [9] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 157.
- [10] Parallel ist hierbei nicht im streng mathematischen Sinne zu verstehen: Eine Röntgenstrukturanalyse [8c] von **4** ergab eine deutliche Abweichung von einer exakt parallelen Anordnung der Dreifachbindungen, und im Falle von **3** ist aus sterischen Gründen eine noch größere Abstoßung der Dreifachbindungen voneinander zu erwarten, da sich vicinale *peri*-Positionen im 1,6-Methano[10]annulen aufgrund der leicht gefalteten Struktur näher als im planaren Naphthalin sind [13].
- [11] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7300; L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1231.
- [12] Darstellung von **9** nach E. Müller, *Synthesis* **1974**, 761.
- [13] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1969**, 20, 237.
- [14] J. A. Berson, M. R. Willcott III, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2752.