

Experimentelles

1 wurde durch Umsetzung von 32 mg Rb, 555 mg PrCl_3 , 211 mg Pr und 18 mg C erhalten. Die Ausgangsstoffe 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 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. Uhrlandt, 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 $[\text{Rb}\{\text{Pr}_3(\text{C}_2)\}\text{Cl}_{10}]$: hexagonal, Raumgruppe $P\bar{6}_3/m$ (Nr. 176), $a = 8.4499(7)$, $c = 14.976(4)$ Å, $V = 926$ Å³, $Z = 2$, gemessene Reflexe: 7438, unabhängige: 1188, Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$: 1137; anisotrope Verfeinerung bis auf die Kohlenstoffatome, die mit $U_{11} = 300$ pm² fixiert wurden; $R = 0.083$, $R_w = 0.052$; Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe-AED-2 (MoK_α -Strahlung); $\mu = 162$ cm⁻¹, $2\theta_{\max} = 71^\circ$; Strukturlösung mit SHEXL 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. Schnerring, *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 Schnerring, *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^[11] synthetisiert, ist ein 10-π-Elektronen-Hückel-Aren; einige Derivate liegen in der Bisnorcaradien-Struktur 2 vor.

1 ist nach ab-initio-Rechnungen^[21] hinsichtlich der freien Energie gegenüber seinem Valenztautomer 2 nur um ca. 4.5 kcal mol⁻¹^[2a] begünstigt; dieser Wert entspricht nahezu



[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. U. Kux

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-3430

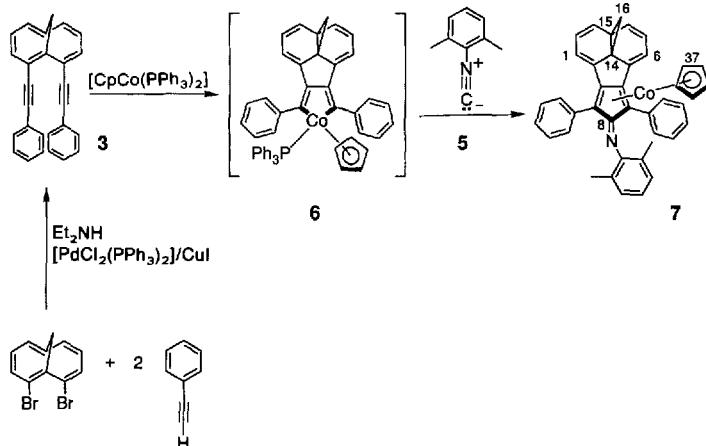
[**] Herrn Dr. W. Kramer danken wir für die Messung der NMR-Spektren.

dem der Cycloheptatrien/Norcaradien-Tautomerie^[3]. 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^[4].
- 2) Komplexbildung, z.B. mit Cyclopentadienylcobalt^[5].
- 3) *peri*-2,10-Etheno-Verbrückung, wie z.B. in 2,10-Etheno-1,6-methano[10]annulen^[6].

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^[7] und das entsprechende 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin 4^[8] 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 π-Cyclopentadienyl-bis(triphenylphosphoran)cobalt^[9] 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 ¹H-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.

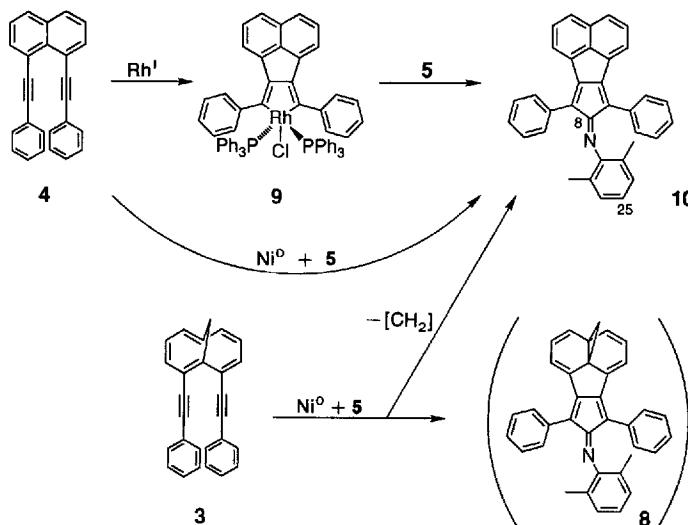
7: Schmp. 175–176 °C (aus Dichlormethan); ¹H-NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 1.22$ (s, 2 H; H-16), 1.62 (s, 3 H; CH_3), 2.52 (s, 3 H; CH_3), 4.86 (s, 5 H; H-3), 6.03 (m, 2 H), 6.26 (m, 1 H), 6.37 (m, 3 H), 6.48 (m, 2 H), 6.75 (m, 4 H), 7.16 (br. s, 6 H; Ph), 7.70–8.08 (br. s, 4 H; Ph); ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 18.8$ (q; CH_3), 19.2 (q; CH_3), 22.0 (t, $^{1}\text{J}_{\text{C}-16,\text{H}-16} = 166.0$ 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⁻¹ (C=N).

10: Schmp. 227–228 °C; ¹H-NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , -60 °C): $\delta = 2.15$ (s, 6 H; CH_3), 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); ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl_3 , -60 °C): $\delta = 19.1$ (q; CH_3), 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⁻¹ (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. ^1H - ^1H -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 Bisnorcaradien-Struktur von **7** durch das ^{13}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 Triplet bei $\delta = 22.0$ (die Multiplizitäten wurden in einem gated-decoupling-Experiment bestimmt); die ^{13}C - ^1H -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^[5]; 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“^[10] Dreifachbindungen erzielt wurde. Verbindungen wie **7** schlagen eine Brücke zu den in jüngster Zeit intensiv untersuchten Fullererenen C_{60} und C_{70} ; bei Cyclopropanierungen^[11] 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^[7, 12]. 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^[13] – üblicherweise bei thermischer Beanspruchung der Carben-Zer-

fall durch die energetisch begünstigte „Benson-Willcott-Umlagerung“^[14] 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.

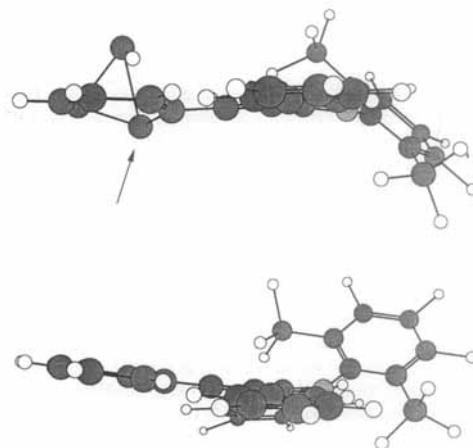


Abb. 1. Mit dem Chem3D 2.0-Programm der Firma Cambridge Scientific Computing erhaltene, energieoptimierte Molekülmodelle von **8** (oben) und **10** (unten).

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.