

( $J_{2,3} = 5.5$  Hz,  $J_{3,4} = 10.8$  Hz,  $J_{2,4} = 0.33$  Hz,  $J_{2,5} = 1.2$  Hz), aus denen eindeutig die Gegenwart einer Cycloheptatrien-Teilstruktur<sup>[8]</sup> hervorgeht. Der Kohlenwasserstoff liegt somit praktisch einheitlich als das Valenzautomere (1) vor.

Die Existenz eines paramagnetischen Ringstroms in (1), die weniger offen zu Tage tritt als im isomeren 1,7-Methano-[12]annulen, wird evident, wenn man die Resonanzverhältnisse bei (1) mit denen beim 9,10-Dihydro-1,6-methano-[12]annulen (11)<sup>[9]</sup> vergleicht. Nach Tabelle 1 wirkt sich der Übergang von (11) zu (1) auf die Resonanzen der Protonen des Cycloheptatrien-Strukturelements in der Weise aus, daß das AA'BB'-System von 2-H bis 5-H um ca. 0.5 ppm nach höherem Feld rückt, während komplementär hierzu die Dubletts von 13-H<sub>a</sub> und 13-H<sub>b</sub> um 0.72 bzw. 3.87 ppm nach tieferem Feld wandern.

Die beobachteten Signalverschiebungen sind kaum anders zu interpretieren, als daß (1), ungeachtet der relativ starken Abweichung des Annulen-Rings von der Planarität, durch einen paramagnetischen Ringstrom ausgezeichnet ist. Der bemerkenswerte Befund, daß die Resonanzen der beiden Brücken-Protonen 13-H<sub>a</sub> und 13-H<sub>b</sub> bei so unterschiedlicher Feldstärke auftreten, legt nahe, (3) als die bevorzugte Konformation des Moleküls anzunehmen. Modellbetrachtungen zufolge ist nämlich in (3) – anders als in (4) – der mittlere Abstand von 13-H<sub>b</sub> zum peripheren Annulen-Ring merklich geringer als der von 13-H<sub>a</sub>, und es entspricht somit der Erwartung, daß in (3) 13-H<sub>b</sub> den paramagnetischen Ringstrom stärker verspürt als 13-H<sub>a</sub>. Um diese vorläufige Aussage zur Konformation von (1) abzusichern, ist eine Röntgen-Strukturanalyse des Kohlenwasserstoffs beabsichtigt.

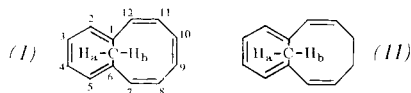


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte in CCl<sub>4</sub>) der Protonen des Cycloheptatrien-Strukturelements in (1) und in (11).

	$\tau$ 3-H, 4-H	$\tau$ 2-H, 5-H	$\tau$ 13-H <sub>a</sub>	$\tau$ 13-H <sub>b</sub>
(1)	3.83	4.27	7.71	3.00
(11)	3.30	3.70	8.43	6.87

Das UV-Spektrum von (1) [ $\lambda_{\max}$ (Cyclohexan) = 254 ( $\epsilon = 45900$ ), 262 (46100), 337 (1400), 420 (440, Sch), 296 nm (820)] ist den UV-Spektren der Dehydro-[12]annulene<sup>[10]</sup> weniger ähnlich als das des 1,7-Methano-[12]annulens, was hauptsächlich mit der erheblichen sterischen Konjugationsbehinderung in (1) zusammenhängen dürfte.

Eingegangen am 28. Dezember 1973 [Z 975b]

[1] Zur Synthese des 1,7-Methano-[12]annulens siehe E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

[2] Zur Definition des Begriffs „isodynamisch“ siehe J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971).

[3] J. A. Pople u. K. G. Untch, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4811 (1966).

[4] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

[5] Die Ausbeute an (1) läßt sich nahezu verdoppeln, wenn man das Addukt-Gemisch unmittelbar weiterverarbeitet und eine Trennung erst auf der Stufe von (7) vornimmt.

[6] Zur Darstellung von Cyclobutenen durch Thermolyse der Tosylhydrazon- von Cyclopropancarbaldehyden in basischem Medium siehe J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless u. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc. 87, 659 (1965); W. Kirmse u. K.-H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).

[7] Die Zuordnung stützt sich auf die Erfahrung, daß im 1,6-Methano-[10]annulen die Annulen-Protonen 2-H, 5-H stärker mit dem *anti*- als mit dem *syn*-ständigen Brücken-Proton fernkoppeln (W-Mechanismus); H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[8] H. Günther u. H. H. Hinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 787.

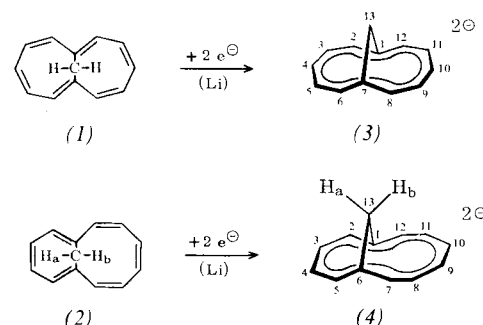
[9] Unveröffentlichte Versuche mit H. Düwel.

[10] K. G. Untch u. D. C. Wysocki, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2608 (1966); F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garratt u. I. C. Calder, ibid. 88, 2610 (1966).

## Die Dianionen von 1,7- und 1,6-Methano-[12]annulen – neue aromatische 14 $\pi$ -Elektronensysteme

Von Jean F. M. Oth, Klaus Müllen, Heinrich Königshofen, Max Mann, Yoshiteru Sakata und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Für die 4n $\pi$ -Elektronensysteme 1,7-Methano-[12]annulen (1)<sup>[1]</sup> und 1,6-Methano-[12]annulen (2)<sup>[2]</sup> wurde durch NMR-Analyse die Gegenwart von lokalisierten  $\pi$ -Bindungen nachgewiesen. Im Unterschied zu (1) und (2) stellen deren Dianionen (3) bzw. (4) (4n+2) $\pi$ -Elektronensysteme dar und sollten daher analog den Dianionen von [8]-, [12]- und [16]Annulen<sup>[3]</sup> aromatischen Charakter besitzen. Wie im folgenden gezeigt wird, entsprechen die Eigenschaften von (3) und (4) vollauf der Erwartung.



Die polarographische Reduktion der überbrückten [12]Annulene (1) und (2) (Quecksilbertropfenelektrode, 10<sup>-3</sup> M Lösungen in Dimethylformamid, Leitsalz Tetra-n-butyl-ammonium-perchlorat) läßt erkennen, daß beide Kohlenwasserstoffe bei relativ niedrigen Potentialen reversibel in das jeweilige Radikalanion und Dianion überführbar sind (siehe Tabelle 1). Obwohl bei (1) und (2) die Potentiale der ersten und zweiten Reduktionsstufe nur um 0.3 bzw. 0.2 V differieren, gelang es auf elektrochemischem Wege (Durchflußzelle), die Radikalanionen und Dianionen separiert zu gewinnen. Für das Radikalanion von (1) konnte durch Analyse seines ESR-Spektrums<sup>[4]</sup> C<sub>2v</sub>-Symmetrie abgeleitet werden. Daraus folgt, daß dieses Radikalanion, ähnlich denen anderer [4n]Annulene<sup>[5,6]</sup>, delokalisierte  $\pi$ -Bindungen aufweist.

Aufgrund der für (1) und (2) ermittelten Reduktionspotentiale war zu erwarten, daß sich die beiden [12]Annulene auch mit Alkalimetallen zu den Dianionen (3) bzw. (4) reduzieren lassen. Tatsächlich werden (3) und (4) – frei von Radikalanionen – leicht erhalten, indem man die betreffenden Kohlenwasserstoffe in 0.02 M D<sub>8</sub>-Tetrahydrofuran-Lösung bei –80°C

[\*] Prof. Dr. J. F. M. Oth [\*\*] und Dr. K. Müllen [\*\*]

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6/8

Dipl.-Chem. H. Königshofen, Dr. M. Mann, Dr. Y. Sakata und Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität 5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[\*\*] J. F. M. Oth und K. Müllen danken dem Schweizerischen National-Fonds und den Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Lonza und Sandoz für ihre großzügige Unterstützung.

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale der Reduktion von (1) und (2) (relativ zur Standard-Kalomelektrode). Durch cyclische Voltammetrie wurde die Reversibilität aller Reduktionsprozesse bewiesen.

	$R + e^- \rightleftharpoons R^{\ominus}$	$R^{\ominus} + e^- \rightleftharpoons R^{2\ominus}$
(1)	-1.47 V	-1.79 V
(2)	-1.51 V	-1.72 V

mit Lithium oder Kalium genügend lang in Kontakt bringt. (3) und (4) sind sowohl als Lithium- als auch als Kaliumsalze (in Tetrahydrofuran) bei Raumtemperatur völlig stabil. Die aromatische Natur der Dianionen (3) und (4) erschließt sich am eindeutigsten aus einem Vergleich ihrer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit denen von (1) bzw. (2). Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, bewirkt der Übergang von (1) und (2) in (3) bzw. (4), daß die Resonanzen der Annulen-Protonen um 1–2 ppm nach tieferem Feld wandern, während komplementär hierzu die der Brücken-Protonen um nicht weniger als 10–12 ppm nach höherem Feld rücken. Diese Signalverschiebungen sind als Beweis für die Existenz eines diamagnetischen Ringstroms in (3) und (4) zu werten, zumal Verschiebungen gleicher Größenordnung und Richtung auch bei der Dianionenbildung aus nichtüberbrückten [4n]Annulenen<sup>[7]</sup> festgestellt werden. Daß bei (4), anders als beim zugehörigen [12]Annulen, die Resonanzen der Annulen-Protonen 3-H, 4-H bei höherer Feldstärke auftreten als die der Protonen 2-H, 5-H<sup>[8]</sup>, ist ebenfalls als eine Manifestation des Ringstromeffekts zu betrachten. Interessanterweise ist die im [12]Annulen (2) beobachtete auffallende Differenz in den chemischen Verschiebungen der Brücken-Protonen (4.7 ppm), die letztlich auf die Abbeugung des peripheren Annulen-Rings und einen daraus resultierenden unterschiedlichen mittleren Abstand dieser Protonen zum Ring zurückgeführt wurde<sup>[2]</sup>, im Dianion praktisch aufgehoben. In (4) sind demnach die Brücken-Protonen dem Ringstromeffekt in vergleichbarem Maße ausgesetzt, was nur mit der Annahme vereinbar erscheint, daß der Ring nunmehr stark eingeebnet ist<sup>[9]</sup>. Diese Auffassung wird darüber hinaus durch die bemerkenswerte Ähnlichkeit in den Resonanzverhältnissen von (3) und (4) gestützt. Außer den Änderungen in den chemischen Verschiebungen hat die Überführung von (1) und (2) in die Dianionen eine weitgehende Nivellierung der ursprünglich stark alternierenden vicinalen Kopplungskonstanten zur Folge. Da für die Dianionen eine schnelle  $\pi$ -Bindungsverschiebung aufgrund der Temperaturunabhängigkeit ihrer NMR-Spektren ausgeschlossen werden konnte, bedeutet dies, daß die C–C-Bindungen des Annulen-Rings eine Angleichung in den Bindungsordnungen erfahren haben<sup>[10]</sup>.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) und H,H-Kopplungskonstanten J (in Hz) von (1) und (2) und ihren Dianionen (3) bzw. (4). Die Spektren von (3) und (4) wurden in  $\text{D}_8$ -Tetrahydrofuran aufgenommen, wobei das Hochfeldsignal von Tetrahydrofuran ( $\tau = 8.29$ ) als Standard diente.

	$\tau$ 2-H	$\tau$ 6-H	$\tau$ 3-H	$\tau$ 5-H	$\tau$ 4-H	$\tau$ 13-H	$J_{2,3}$	$J_{5,6}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$
(1) bei -135 °C	4.53	4.39	4.80	4.82	4.88	4.02	5.3	12.5	12.2	6.0
(1) bei +25 °C		4.46		4.81	4.88	3.96		9.0		9.2
(3) bei -80 °C		2.84		3.72	3.59	16.44		8.4		10.7

	$\tau_{2\text{-H}=\tau_{5\text{-H}}}$	$\tau_{3\text{-H}=\tau_{4\text{-H}}}$	$\tau_{7\text{-H}=\tau_{12\text{-H}}}$	$\tau$ 13-H <sub>a</sub>	$\tau$ 13-H <sub>b</sub>	$J_{2,3}=J_{4,5}$	$J_{3,4}$	$J_{2,13b}$
(2) bei +25 °C	4.27	3.83	$\approx 4.5$	7.71	3.00	5.5	10.8	1.26
(4) bei -80 °C	2.44	3.49		15.52	16.08	8.3	8.5	

Die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleich abgeleitete aromatische Struktur der Dianionen (3) und (4) ergibt sich auch aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen. Im Falle von (3) zeigt das  $^{13}\text{C}$ -

NMR-Spektrum für die Annulen-Protonen lediglich vier Signale<sup>[11]</sup>, woraus – wiederum in Verbindung mit der Temperaturunabhängigkeit des Spektrums – auf eine  $\text{C}_{2v}$ -Molekülsymmetrie geschlossen werden darf.

Eingegangen am 28. Dezember 1973 [Z 975c]

- [1] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).
- [2] E. Vogel, M. Mann, Y. Sakata, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 231 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).
- [3] T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3784, 3785 (1960); J. F. M. Oth u. G. Schröder, J. Chem. Soc. B 1971, 904.
- [4] Noch unveröffentlicht.
- [5] J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles u. G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3498 (1972).
- [6] H. M. McConnell u. D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. 28, 107 (1958).
- [7] Als Pendant zu den Brücken-Protonen sind hierbei, sofern vorhanden, die inneren Annulen-Protonen zu betrachten.
- [8] Dies entspricht den Resonanzverhältnissen im 1,6-Methano-[10]annulen; H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).
- [9] Die mit beträchtlicher Spannung verbundene Einebnung des peripheren Ringes weist auf eine hohe Resonanzstabilisierung in (4) hin.
- [10] H. Günther u. H. H. Hinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 787.
- [11] Beim Übergang von (1) zu (3) verschiebt sich die Resonanz des Brücken-Kohlenstoffatoms um annähernd den gleichen Betrag nach höherem Feld wie diejenige der Brücken-Protonen (10.5 ppm für C-13; 12.5 ppm für 13-H). Das Verbindungspaar (1) und (3) ist daher von Interesse im Zusammenhang mit der Frage, ob Ringstromeffekte für die  $^{13}\text{C}$ -kernmagnetische Resonanz Bedeutung besitzen; siehe hierzu H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973); A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beeman u. S. Masamune, Can. J. Chem. 51, 767 (1973).

## Hexakis(trifluorophosphan)vanadiumhydrid<sup>[1]</sup>

Von Thomas Kruck und Hans-Ulrich Hempel<sup>[\*]</sup>

Obwohl Trifluorophosphanmetallhydride sich gegenüber den konstitutionell und wohl auch strukturell vergleichbaren Carbonylmetallhydriden durch beträchtlich erhöhte thermische Stabilität auszeichnen, konnten entsprechende Derivate bisher nur von Metallen der VII. und VIII. Nebengruppe (Typ  $\text{HM}(\text{PF}_3)_5$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ; Typ  $\text{H}_n\text{M}(\text{PF}_3)_4$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$  mit  $n=2$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$  mit  $n=1$ ) erhalten werden<sup>[2]</sup>. Die Stabilisierung von Übergangsmetall–H-Bindungen durch den  $\text{PF}_3$ -Liganden ließ allerdings früh vermuten, daß im Hydrido-Komplex (3) erstmals eine Vanadiumverbindung  $\text{HVL}_6$  der echten Koordinationszahl 7 zugänglich und in Substanz beständig sein sollte. Der nunmehr gelungenen Synthese liegt ein totaler  $\text{CO}/\text{PF}_3$ -Austausch an einem Carbonylmetallat(-I) zugrunde. Bereits dieser präparative Befund erscheint bemerk-

[\*] Prof. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. H.-U. Hempel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 41, Haedenkampstraße 2