

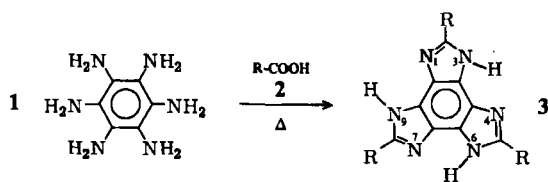
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

### Benzotri(imidazol) – ein neues Ringsystem aus Benzolhexamin\*\*

Von Bernd Kohne, Klaus Praefcke\*, Thomas Derz, Thomas Gondro und Felix Frolow

Von zwei Arbeitsgruppen<sup>[1,2]</sup> wurde kürzlich nach über 50 Jahren<sup>[3]</sup> der inzwischen leicht zugängliche<sup>[4]</sup> polyfunktionelle Synthesebaustein Benzolhexamin **1** wiederentdeckt und für Synthesen neuer Heteropolycyclen (Derivate eines Hexaazacoronens<sup>[1,5]</sup> und Hexaazatriphenylens<sup>[2]</sup>) verwendet. Wir haben nun gefunden, daß sich auch die Ringschlußreaktion zur Darstellung von Benzimidazolderivaten – Kondensation von z. B. Carbonsäuren mit 1,2-Benzoldiamin<sup>[6]</sup> – dreifach mit **1** durchführen läßt: Mit Hexansäure **2c** z. B. entsteht das Tripentylderivat **3c** des bisher nicht beschriebenen Ringsystems Benzotri(imidazol).

Die Kondensationsschritte zur Bildung der symmetrischen, trigonalen Verbindungen **3** können entweder gleichsinnig oder alternierend verlaufen sein; im letztgenannten Fall müßte das intermediäre, unsymmetrische Analogon von **3** in einem Imidazolsegment tautomerisieren<sup>[7]</sup>.



a, R = CH<sub>3</sub>; b, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; c, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

Nach der Elementaranalyse kristallisiert **3c** mit Wasser im Molverhältnis 1:2. Die Kristalle zeigen einen sehr breiten Schmelzbereich (138–154°C). Nach der Thermoanalyse<sup>[4]</sup> hat **3c** zwei scharfe Umwandlungspunkte (endotherm); die hellgelbe, hochviskose glasartige Schmelze kristallisiert nach Abkühlung auf Raumtemperatur auch während mehrerer Wochen nicht wieder.

\* Prof. Dr. K. Praefcke, Dr. B. Kohne, T. Derz, T. Gondro  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Dr. F. Frolow  
Chemical Services, The Weizmann Institute of Science  
Rehovot 76100 (Israel)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Technischen Universität Berlin (FIP 5/11 und PA 1) gefördert. Frau S. Völzke danken wir für analytisch-chemische Mitarbeit und Dr. G. Pötscher für eine ONLINE-Literaturrecherche des Ringsystems der Titelverbindung. K. P. dankt dem Minerva-Komitee, Heidelberg, für ein Stipendium zum Studienaufenthalt am Weizmann Institute of Science.

Das Massenspektrum von **3c**<sup>[4]</sup> weist unter anderem einen sehr intensiven Molpeak (C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>, *m/z* 408) und einen Basispeak bei *m/z* 352 (β-Spaltung einer Seitenkette) auf. Besonderes Merkmal des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums<sup>[4]</sup> ist ein sehr breites Signal bei δ = 12.64 (Iminoprotonen<sup>[8]</sup>, die offenbar durch Wasserstoffbrückenbildung stark entschirmt sind). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum treten für die sechs zentralen und für die drei peripheren Gerüstkohlenstoffatome je ein Singulett (δ = 123.20 bzw. 150.44) auf. Die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten sind mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse<sup>[9]</sup> (Abb. 1) in Einklang.

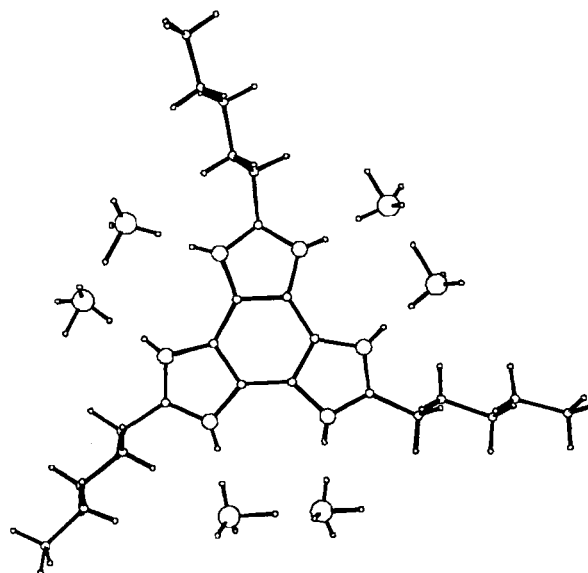


Abb. 1. Struktur von **3c**·2 H<sub>2</sub>O im Kristall [9]. Das Bild zeigt die Tautomerenfehlordnung in den Imidazolringen und die statistische Fehlordnung der Wasser-H-Atome.

Das Molekül hat im Kristall C<sub>3</sub>-Symmetrie. Die thermischen Bewegungen der aliphatischen Ketten sind groß und nehmen zum Kettenende hin zu. Die Abstände N1-C2 und N3-C2 (1.33 bzw. 1.34 Å) zeigen, daß im Kristall ein Gemisch von zwei Tautomeren vorliegt, was durch zwei mit einem Populationsparameter von 0.5 an die Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome (Differenz-Fourier-Analyse) gestützt wird.

Der zentrale Sechsring und die Imidazolringe sind mit einer Abweichung von 0.01 Å fast planar. Die Winkel zwischen dem Sechsring und den Imidazolringen bzw. zwischen den Imidazolringen selbst betragen 2 bzw. 4°. Die Verbindungslinie zwischen erstem und letztem Kohlenstoffatom der Alkylketten steht in einem Winkel von 118° zur Ebene eines Imidazolringes. Das Molekül hat somit im Kristall Schalen- oder Kronenform. Jedes Molekül von **3c** ist im Kristall von sechs H<sub>2</sub>O-Molekülen umgeben (Wasser-Clathrat), die sich ihrerseits jeweils auf einer dreizähligen Symmetrieachse befinden und sowohl Wasserstoffbrücken untereinander als auch zu den Stickstoffatomen von jeweils drei Molekülen **3c** bilden.

Eingegangen am 9. Januar,  
ergänzte Fassung am 11. April 1986 [Z 1614]

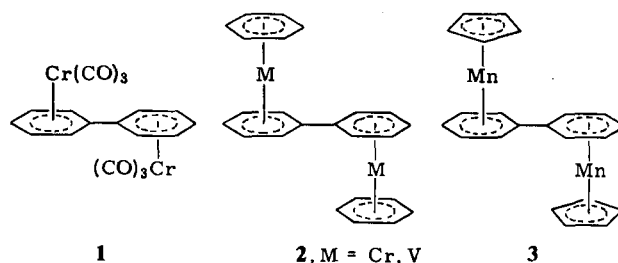
- [1] R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaides, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6453.
- [2] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 522.
- [3] Die einzigen früheren Mitteilungen über Synthese, Strukturuntersuchungen sowie über einige Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen von 1: a) B. Flürscheim, E. L. Holmes, *J. Chem. Soc.* 1929, 330; b) I. E. Knaggs, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 131 (1931) 612; c) H. J. Backer, S. van der Baan, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 56 (1937) 1175.
- [4] **Arbeitsvorschrift:** 3c: In einer Schüttelflasche werden 3.1 g (12 mmol) leuchtend gelbes 2,4,6-Trinitro-1,3,5-benzotriamin [2] in 150 mL frisch destilliertem Essigsäureethylester ca. 80 h bei Raumtemperatur hydriert (ca. 4–5 bar  $H_2$  – vgl. [1] –, Katalysator: 450 mg 10proz. Pd/Aktivkohle). Die 1 enthaltende Suspension – bei vollständiger Hydrierung ist das verwendete Lösungsmittel farblos – wird zunächst im Wasserstrahl- und schließlich im Ölpumpenvakuum vom Essigsäureethylester und Reaktionswasser befreit. Der Pd/Aktivkohle-haltige Rückstand liefert mit 11.6 g (0.1 mol) Hexansäure 2c in 1 h bei 160°C unter Reinststickstoff und nach Aufarbeitung (Lösen in Ether, Neutralisation mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung, Waschen mit Wasser etc.) ca. 3.0 g rotbraunes Rohprodukt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Methanol (50+1) gewinnt man hieraus 45 mg (8.4%) gelben Feststoff, aus dem man nach HPLC-Reinigung (Knauer-HPLC-Pumpe 64 und variabler Wellenlängenmonitor,  $\lambda = 254$  nm; Umkehrphasen-Säule:  $l = 250$  mm,  $d = 16$  mm, Polygosil 10  $\mu$ m; Methanol: 40 mL/min) und Umlösen aus Essigester 327 mg (6.1%, Ausbeuten beziehen sich auf Trinitrobenzotriamin) reines 3c  $\cdot 2H_2O$  als gelbstichige Spieße isoliert [7]. – Schmelzbereich 138–154°C (Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 2); Thermoanalyse (Mettler-System TA 3000): zwei scharfe Phasenübergänge: 1) 144.9°C ( $\Delta H = 42.7$  kJ/mol) und 2) 162.4°C ( $\Delta H = 30.6$  kJ/mol). –  $^1H$ -NMR ( $(CD_3)_2SO$ , 270 MHz):  $\delta = 0.85$  (t,  $CH_3$ ), 1.2–1.45 (m,  $\gamma$ - und  $\delta$ - $CH_2$ ), 1.8 (quin.,  $\beta$ - $CH_2$ ), 2.83 (t,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 12.64 (s, sehr breit, N–H). –  $^{13}C$  [ $^1H$ ]-NMR ( $(CD_3)_2SO$ , 20 MHz):  $\delta = 13.85$ , 21.88, 27.78, 28.46 und 30.86 (aliph.), 123.20 (s, zentral arom.), 150.44 (peripher arom.). – MS:  $m/z$  408 ( $M^+$ , 82%), 379 ( $M^+ - C_2H_5$ , 14), 365 ( $M^+ - C_3H_7$ , 36), 352 ( $M^+ - C_4H_8$ , 100),  $\leq 350$  keine weiteren Peaks > 10%. – Eine korrekte Elementaranalyse für  $C_{24}H_{36}N_6 \cdot 2H_2O$  liegt vor.
- [5] B. Kohne, K. Praefcke, A. Reichmann, *Chem.-Ztg.* 109 (1985) 17.
- [6] Vgl. E. C. Wagner, W. H. Millett, *Org. Synth. Coll. Vol. II* (1943) 65, zit. Lit. sowie zahlreiche weitere Beispiele in *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie* 23 E III und IV (1980) 1070 bzw. 1112.
- [7] Auch Essigsäure 2a und Propionsäure 2b liefern mit 1 analoge Produkte als gelbstichige Kristalle: 3a ( $C_{12}H_{12}N_6$ ): Ausb. 36%; Fp > 350°C; MS:  $m/z$  240 ( $M^+$ , 100%), 239 ( $M^+ - H$ , 48). – 3b ( $C_{15}H_{18}N_6$ ): Ausb. 2.6%; Fp = 191.3°C; MS:  $m/z$  282 ( $M^+$ , 40%), 281 ( $M^+ - H$ , 14), 267 ( $M^+ - CH_3$ , 40). – 3a und 3b ergeben passende  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren.
- [8] Vgl.  $\delta_{NH} = 10.1$  in Benzimidazol (Lösungsmittel:  $CHCl_3$  oder  $CCl_4$ ): E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer, Berlin 1976, H 325.
- [9] Kubisch, Raumgruppe  $P2_13$ ,  $a = 13.956(1)$  Å,  $V = 2718.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.067$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>, 3176 gemessene, 1062 unabhängige und 1047 beobachtete Reflexe,  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.031$ . Die Messung wurde bei 85 K mit einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer unter Verwendung von  $CuK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å) ausgeführt. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Phasenbestimmung. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach jedem wiederholten Verfeinerungsprozeß auf idealisierten Positionen neu berechnet. Sämtliche Berechnungen wurden mit dem SHELX-Programm ausgeführt (G. M. Sheldrick: *SHELX 76 A Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51927, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

## $[(\eta^5-C_5Me_5)Co]_3C_{12}H_{10}$ – ein Komplex des Biphenyls mit Kekulé-Struktur

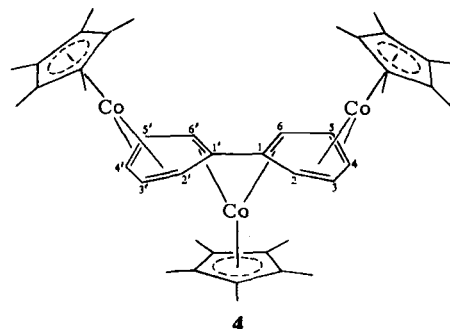
Von Herbert Lehmkuhl\*, Hans Nehl, Reinhard Benn und Richard Mynott

In den wenigen bekannten Komplexen von Übergangsmetallen mit  $\pi$ -gebundenem Biphenyl wirkt dieses als einfach oder, wie in 1–3<sup>[1–4]</sup>, zweifach  $\eta^6$ -gebundener Ligand. 1 entsteht neben ( $\eta^6$ -Biphenyl)tricarbonylchrom beim Er-

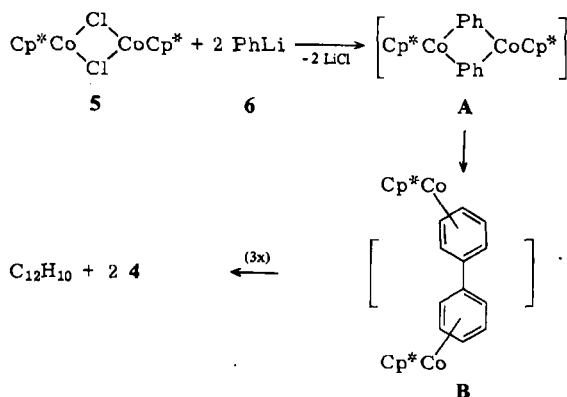
hitzen von  $[Cr(CO)_6]$  mit Biphenyl<sup>[1]</sup>, während die Komplexe 2 und 3 nicht durch direkte Umsetzung mit Biphenyl erhalten werden. Die Verbindungen 2 werden aus  $[(\eta^6-C_6H_6)(\eta^6-C_6H_5Li)M]$  und  $[(\eta^6-C_6H_6)(\eta^6-C_6H_5Br)M]$  gebildet<sup>[2,3]</sup>, 3 entsteht aus intermediär auftretendem  $[CpMn(C_6H_5)]$  ( $Cp$ =Cyclopentadienyl)<sup>[4]</sup>.



Wir haben jetzt den neuartigen dreikernigen Metallkomplex  $[(Cp^*Co)_3C_{12}H_{10}]$  4 erhalten, bei dem der 12e-Ligand Biphenyl dreimal als  $\eta^4$ -koordinierendes Dien fungiert ( $Cp^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl).



4 wurde in 69% Ausbeute neben freiem Biphenyl bei der Umsetzung von dimerem ( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)cobaltchlorid 5<sup>[5]</sup> mit Phenyllithium 6 in Form schwarzer Kristalle erhalten. Analog der Bildung von 3 aus in situ hergestelltem  $[CpMnCl]$  und  $PhMgBr$ <sup>[4]</sup> sollte aus 5 und  $PhLi$  primär A und daraus durch reduktive Kupplung zweier Phenylreste B entstehen. Im Gegensatz zur  $\eta^6$ -Koordination von Mangan im stabilen 3 wird Cobalt in B aufgrund der um 2 größeren Elektronenzahl jedoch nur eine  $\eta^4$ -Koordination anstreben. So bleibt in B ein freies, konjugiertes Diensystem. Unter Disproportionierung bildet sich daher aus B Biphenyl und 4, in dem das Diensystem in B durch ein drittes  $Cp^*Co$ -Fragment komplexiert wird.



[\*] Prof. Dr. H. Lehmkuhl, Dr. H. Nehl, Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr