

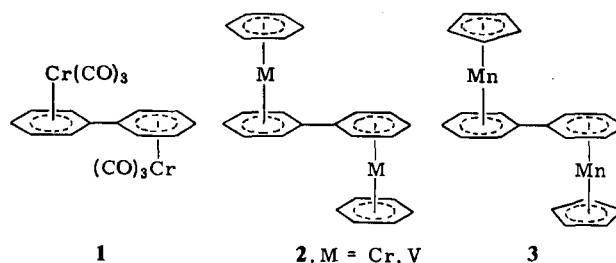
- [1] R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaides, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6453.
- [2] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 522.
- [3] Die einzigen früheren Mitteilungen über Synthese, Strukturuntersuchungen sowie über einige Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen von 1: a) B. Flürscheim, 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 μ 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, γ - und δ - CH_2), 1.8 (quin., β - CH_2), 2.83 (t, α - 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), ≤ 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, $V = 2718.2(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.067$ g \cdot cm⁻³, 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

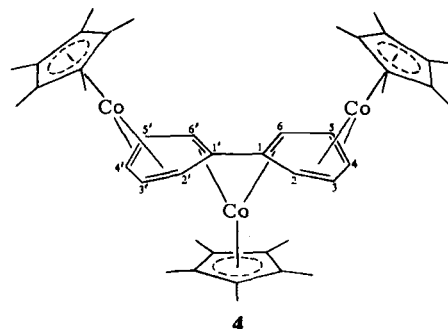
Von Herbert Lehmkuhl*, Hans Nehl, Reinhard Benn und Richard Mynott

In den wenigen bekannten Komplexen von Übergangsmetallen mit π -gebundenem Biphenyl wirkt dieses als einfach oder, wie in 1–3^[1–4], zweifach η^6 -gebundener Ligand. 1 entsteht neben (η^6 -Biphenyl)tricarbonylchrom beim Er-

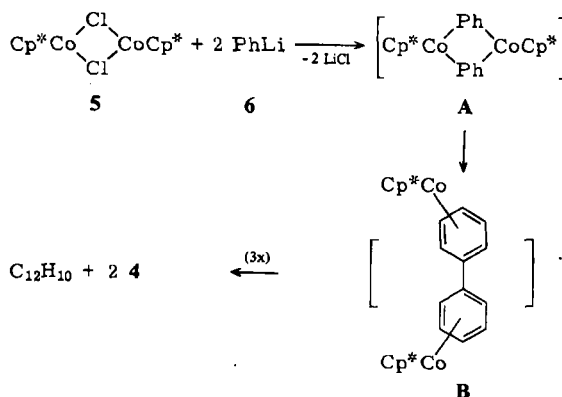
hitzen von $[Cr(CO)_6]$ mit Biphenyl^[1], während die Komplexe 2 und 3 nicht durch direkte Umsetzung mit Biphenyl erhalten werden. Die Verbindungen 2 werden aus $[(\eta^6-C_6H_6)(\eta^6-C_6H_5Li)M]$ und $[(\eta^6-C_6H_6)(\eta^6-C_6H_5Br)M]$ gebildet^[2,3], 3 entsteht aus intermediär auftretendem $[CpMn(C_6H_5)]$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



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



4 wurde in 69% Ausbeute neben freiem Biphenyl bei der Umsetzung von dimerem (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)cobaltchlorid 5^[5] mit Phenyllithium 6 in Form schwarzer Kristalle erhalten. Analog der Bildung von 3 aus in situ hergestelltem $[CpMnCl]$ und $PhMgBr$ ^[4] sollte aus 5 und $PhLi$ primär A und daraus durch reduktive Kupplung zweier Phenylreste B entstehen. Im Gegensatz zur η^6 -Koordination von Mangan im stabilen 3 wird Cobalt in B aufgrund der um 2 größeren Elektronenzahl jedoch nur eine η^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

Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle von analysenreinem **4** konnten bisher nicht erhalten werden, jedoch lassen sich aus NMR-Untersuchungen eindeutige Aussagen zur Struktur machen. Das ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) zeigt fünf Signale für zehn jeweils paarweise äquivalente Ligandprotonen (H2,2' bis H6,6'), was mit zwei gleichartigen, zu Biphenyl verknüpften Phenylresten vereinbar ist, sowie zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2 : 1 für die Methylprotonen der drei Cp^* -Gruppen, wie es für die vorgeschlagene Struktur mit drei η^4 -koordinierten Cp^*Co -Fragmenten, von denen zwei äquivalent sind, zu erwarten ist.

Die aus der chemischen Verschiebung und den H,H-Kopplungen resultierende Zuordnung der Protonensignale konnte durch Beobachtung von Kern-Overhauser-Effekten (NOE) zwischen den entsprechenden vicinalen Protonen gesichert werden. Dagegen wurden Signalerhöhungen durch NOE zwischen den nichtäquivalenten Cp^* -Resten sowie zwischen H2 und H6', wie sie bei Vorliegen einer *s-trans*-Anordnung des inneren Dienteils (C_2 -Symmetrie des Moleküls) zu erwarten wären, nicht beobachtet^[6].

Die zwölf jeweils paarweise äquivalenten C-Atome des Biphenyl-Liganden (C1,1' bis C6,6') geben sechs ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 1). Alle C-Atome sind an der Komplexierung beteiligt. Typisch für (η^4 -Dien)metall-Systeme ist, daß die terminalen Atome (C2, C5 und C6) der Dienteinheiten im Vergleich zum nicht-koordinierten Liganden stärker abgeschirmt sind als die inneren Atome (C1, C3 und C4). Auch stimmt mit den Befunden an (η^4 -Dien)metall-Komplexen überein, daß die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{C,H}}$ für die inneren Atome (C3, C4) größer sind als diejenigen für die terminalen Atome (C2, C5 und C6)^[7]. Analog zu bekannten $\text{CpCo}(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Verbindungen nehmen wir an, daß jeder Dienteil für sich planar^[8] ist, die beiden äußeren Dienteile gegenüber dem inneren jedoch abgewinkelt sind^[9].

Tabelle 1. NMR-Daten von **4**.

Proton	^1H -NMR [a]			^{13}C -NMR [c]		
	δ	Intensität	$J_{\text{H,H}}$ [Hz]	C-Atom [d]	δ	$^1J_{\text{C,H}}$ [Hz]
H2,2'	1.89 (d)	2	$^3J_{2,3} = 6.2$	C1,1'	93.9 (s)	
H3,3'	5.92 (m)	2	$^3J_{3,4} = 4.0$	C2,2'	52.4 (d) 157	
H4,4'	5.51 (m)	2	$^3J_{4,5} = 6.0$	C3,3'	81.9 (d) 168	
H5,5'	1.7 [b]		$^3J_{5,6} = 5.7$ $^4J_{3,5} = 1.4$	C4,4'	80.1 (d) 167	
				C5,5'	63.4 (d) 156	
H6,6'	0.17 (d)	2		C6,6'	51.8 (d) 160	
$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$	1.76 (s)	10		Cp^*	88.9 (s)	
$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$ [e]	1.47 (s)	5		$\text{Cp}^{*'} \text{ [e]}$	87.9 (s)	
				$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$	10.5 (q) 126	
				$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$ [e]	10.7 (q) 126	

[a] 400 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 3.58$; $\alpha\text{-H}$); 300 K. [b] Durch Signale der Restprotonen von $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\beta\text{-H}$) überlagert. [c] 75.4 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 25.3$; $\beta\text{-C}$); 313 K. [d] Die Resonanzen für C2 bis C6' wurden zugeordnet, indem die durch ^1H -NMR-Spektroskopie gesicherte Zuordnung mit einem $2\text{D-}^{13}\text{C}$, ^1H -korrelierten Spektrum auf das ^{13}C -NMR-Spektrum übertragen wurde. [e] $\text{Cp}^{*'} \text{ ist an das Co-Atom koordiniert, das sich über der Mitte des Biphenylgerüsts befindet.}$

In **4** ist die aromatische π -Elektronen-Delokalisierung weitgehend aufgehoben, was gleichbedeutend damit ist, daß Biphenyl in einer Kekulé-Struktur fixiert wird. Es gibt zwar eine Reihe von Beispielen für die Verminderung oder Aufhebung der Aromatizität von Benzol, Naphthalin oder Anthracen durch eine η^2 -, η^3 - oder η^4 -Komplexierung an geeignete Metallkomplex-Rümpfe^[18-22], Verbindung **4** ist unseres Wissens jedoch das erste Beispiel für die Um-

wandlung eines Arens mit 12π -Elektronen in ein System aus drei η^4 -gebundenen Dienen.

Arbeitsvorschrift

Eine bei -80°C bereitete Lösung von 4.9 g (10.7 mmol) **5** und 1.8 g (21.4 mmol) **6** in 80 mL Ether ließ man innerhalb einiger h auf 20°C erwärmen. Nach 24 h wurde der Ether im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Abfiltrieren des LiCl wurde vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zur Entfernung des restlichen LiCl wurden Extraktion mit Pentan, Filtrieren und Abziehen des Pentans vom Filtrat dreimal wiederholt. Anschließend wurde bei $20^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr Biphenyl entfernt. Der Rückstand wurde in 200 mL Pentan gelöst, filtriert und das Filtrat auf 40 mL eingengt. Bei -80°C bildeten sich langsam schwarze Kristalle von **4**. Ausbeute: 3.6 g (4.9 mmol; 69%); korrekte Elementaranalyse und passendes Massenspektrum.

Eingegangen am 13. Januar,
veränderte Fassung am 27. März 1986 [Z 1619]

- [1] S. Top, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 381.
- [2] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* 89 (1977) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 479.
- [3] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* 93 (1981) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 267.
- [4] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2213.
- [5] U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* 94 (1982) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 131; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 230.
- [6] Auch ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **4** mit denen der *s-cis/trans*-Isomere von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-butadien})]$ deutet auf eine *s-cis*-Konfiguration des inneren Dienteils hin, siehe auch G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344.
- [7] P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 257, 278, zit. Lit.
- [8] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 279 (1964) 191. – Bei $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-1,4-}\eta\text{-phenyl-1,3-cyclopentadien})]$ beträgt der Winkel zwischen der Ebene des Dienteils und C-5 36.5° .
- [9] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295, zit. Lit.
- [10] K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 63.
- [11] D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 884.
- [12] W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 47, zit. Lit.
- [13] G. Huttner, S. Lange, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 83 (1971) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 556.
- [14] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 95 (1983) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 620; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 920.
- [15] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc. London* 1963, 365.
- [16] H.-F. Klein, K. Ellrich, S. Lamac, G. Lull, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1377.
- [17] G. Allegra, G. Tettamanti Casagrande, A. Immirzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 289.
- [18] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1650.
- [19] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Organometallics* 2 (1983) 135.
- [20] H. van der Heijden, A. G. Orpen, P. Pasman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1576.
- [21] J. Browning, M. Green, B. R. Penfold, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 31.
- [22] P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.* 94 (1982) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 868; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1891.

Metallorganische Verbindungen aus Epoxiden**

Von Ekkehard Bartmann*

Professor Rudolf Gompfer zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallorganische Verbindungen, z. B. von Lithium oder Magnesium, können statt durch den üblichen Halogen-Metall-Austausch auch durch den Ersatz anderer Austrittsgruppen (selbst bei vergleichsweise wenig reaktiven Ethern und Aminen^[1]) durch Metallatome gebildet werden. Es

[*] Dr. E. Bartmann
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Neue Anschrift: E. Merck, Abt. FO IC OC
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt 1

[**] Experimentelle Mitarbeit: Angelika Bartmann, Frauke Ettl und Jutta Rausch.