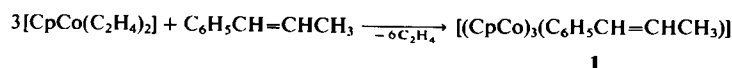


- [1] P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1036.
 [2] R. Gleiter, T. Kobayashi, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1081; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, R. Haider, *ibid.* 66 (1983) 1441.
 [3] L. A. Paquette, J. Dressel, K. L. Chasey, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 512; J. Dressel, *Dissertation*, The Ohio State University 1987; R. Gleiter, A. Toyota, P. Bischof, G. Krennrich, J. Dressel, P. D. Pansegrau, L. A. Paquette, unveröffentlicht.
 [4] H.-G. Capraro, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 97.
 [5] B. Kissler, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 185.
 [6] Wichtigste spektroskopische Daten von **6**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.69 (2 H, t, J = 1.1 Hz), 4.49 (2 H, br. s), 2.78–2.75 (2 H, m), 2.49–2.46 (2 H, m), 1.72–1.61 (2 H, m), 1.52 (2 H, br. s), 1.50–1.41 (2 H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 158.8, 98.6, 47.3, 41.9, 28.9, die größere Halbwertsbreite des Signals bei δ = 41.9 rührt von der Überlagerung zweier Signale her. Hochaufgelöstes MS: M^+ 146.1086 (ber. 146.1077).
 [7] R. R. Sauers, K. W. Kelly, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3286.
 [8] Wir danken Herrn C. Krieger, Heidelberg, für eine Röntgenstrukturuntersuchung von **19**.
 [9] M. Tichý, J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37 (1972) 3107. Wir danken Herrn Dr. Tichý, Prag, für eine Probe Twisten.
 [10] M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 888.
 [11] R. Gleiter, B. Kissler, unveröffentlicht.
 [12] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724. Wir danken Herrn Prof. D. Cremer, Köln, für eine 4-31G-Rechnung an **6**.
 [13] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.
 [14] Die diesen Berechnungen zugrundeliegenden Strukturparameter stammen aus MINDO/3-Rechnungen, bei denen sämtliche Freiheitsgrade – bei vorgegebener Symmetrie – variiert wurden. Im Fall von **5** und **6**, für die Röntgenstrukturdaten zur Verfügung standen, wurde eine gute Übereinstimmung von experimentell bestimmter und berechneter Geometrie festgestellt.
 [15] T. Koopmans, *Physica I* (1934) 104.
 [16] E. Heilbronner, A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 936.
 [17] R. Hoffmann, P. D. Mollère, E. Heilbronner, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4860.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}]_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3)$, ein metallorganischer Cluster mit flächenüberbrückendem Arenliganden**

Von Hubert Wadepohl*, Klaus Büchner und
Hans Pritzkow

Molekulare Komplexe, in denen ein Aren an mehr als ein Metallatom gebunden ist, sind noch selten^[1]. Obwohl etliche Übergangsmetallcluster mit η^6 -Arenliganden bekannt sind^[1], wurde erst vor zwei Jahren über die ersten Komplexe mit einem $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Benzolliganden über einer M_3 -Fläche berichtet^[2]. Uns gelang jetzt die einstufige Synthese des Arenkomplexes $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-trans-}\beta\text{-Methylstyrol})]$ **1** ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$), in dem der dreikernige Metallcluster am Aren mit ungesättigter Seitenkette aufgebaut wird. Das Jonas-Reagens $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ^[3] setzt sich bei 20–60°C mit *trans*- β -Methylstyrol in hoher Ausbeute glatt zu **1**^[4] um; mit Allylbenzol, das dabei quantitativ umgelagert wird, entsteht unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ebenfalls **1**. Mit Benzol oder Toluol gelingt die Reaktion nicht.



Die Konstitution von **1** geht klar aus den Spektren^[5] hervor: Das Fehlen von $^1\text{H-NMR}$ -Signalen im für freie

[*] Dr. H. Wadepohl, K. Büchner, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsschwerpunkts Nr. 31 vom Land Baden-Württemberg gefördert.

Arene typischen Bereich deutet auf einen Arenkomplex hin. Die massenspektrometrisch ermittelte Zusammensetzung $[(\text{CpCo})_3(\text{Methylstyrol})]$ ist jedoch nur dann mit den NMR-Spektren vereinbar, wenn der Arenligand auf der NMR-Zeitskala frei über dem $(\text{CpCo})_3$ -Dreieck drehbar ist^[6]. Gegenüber den in η^6 -Arenkomplexen gefundenen Werten^[7] sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale des Arens deutlich hochfeldverschoben. Die *trans*-Konfiguration der Seitenkette wird eindeutig durch das $^1\text{H-}^1\text{H}$ -Kopplungsmuster der olefinischen Protonen H6 und H7 belegt. Um Genaueres über die Bindungsverhältnisse zu erfahren, wurde eine Kristallstrukturanalyse von **1** durchgeführt^[8].

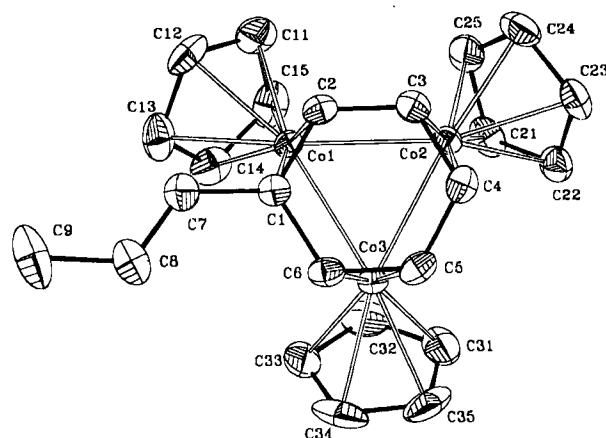
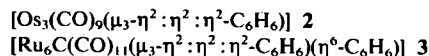


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (Standardabweichungen Co-C 0.002, C-C 0.005): Co1-Co2 2.501, Co1-Co3 2.503, Co2-Co3 2.496, Co1-C1 2.059, Co1-C2 2.019, Co2-C3 2.027, Co2-C4 2.027, Co3-C5 2.023, Co3-C6 2.017, C1-C2 1.432, C2-C3 1.435, C3-C4 1.412, C4-C5 1.438, C5-C6 1.415, C6-C1 1.466, C1-C7 1.461, C7-C8 1.317, C8-C9 1.512.

Ein gleichseitiges Dreieck von Co-Atomen wird symmetrisch und coplanar vom ebenen (größte Abweichung 0.02 Å) Aren überbrückt; das Co_3 -Dreieck und der C_6 -Ring stehen auf Lücke (Abb. 1). Die Ebene der 1-Propenyl-Seitenkette ist um 17.4° gegenüber der Ringebene verdreht. Überraschend sind die C-C-Bindungslängen im aromatischen Ring: sie zeigen nur geringe, kaum signifikante Alternanz (Mittelwerte 1.420(5) und 1.446(5) Å)! Die Substituenten an C1–C6 befinden sich außerhalb der Ringebene auf der von den Co-Atomen abgewandten Seite (C7 um 0.45 Å, H1 bis H5 um 0.2 bis 0.3 Å). Während die Kristallstrukturanalyse von **2** keine Aussage über eine Bindungsalternanz im Benzolring zulässt, liegen im μ_3 -Brückenliganden von **3** abwechselnd längere und kürzere Bindungen (Mittelwerte 1.39(2) und 1.48(2) Å), entsprechend einem Cyclohexatrien, vor^[2].



Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe werden auf Metall-Einkristallen parallel zur dichtest gepackten Oberfläche (z. B. Ni(111) oder Rh(111)) molekular adsorbiert^[9]. Über die Orientierung relativ zu den Oberflächenmetallatomen (C_6 -Centroid über einem Metallatom, einer zweizähligen (M_4) oder dreizähligen (M_3) Lage) herrscht allerdings eine gewisse Unsicherheit^[9, 10]. Nach LEED-Untersuchungen (LEED = Low-Energy Electron Diffraction) an Coadsorbaten $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CO}$ und $\text{C}_6\text{H}_6/2\text{CO}$ auf Rh(111) (planares Benzol über dreizähligen Lagen fixiert) hat Benzol zumindest in diesen Fällen die Kekulé-

Struktur mit stark alternierenden Bindungslängen^[11]. Dagegen liegt in **1** ein über einer dreizähligen Metallage fixiertes planares Aren mit weitgehendem Bindungslängenausgleich vor – ein im Hinblick auf die postulierte Analogie zwischen Metalloberflächen und Clustern^[12] bemerkenswertes Ergebnis.

Die ungesättigte Seitenkette am Benzolring scheint die Voraussetzung für die Bildung von **1** zu sein. Wir vermuten, daß ein CpCo-Fragment primär an dieser Stelle angreift. Der weitere Aufbau des Metallclusters könnte dann (nötigenfalls nach Verschiebung der Doppelbindung in α -Stellung zum Aren) über eine Zwischenstufe erfolgen, in der Methylstyrol zweimal als η^4 -koordinierendes Dien fungiert (3-6- η , 1-2:7-8- η). Verwandte Strukturen, in denen die Metallatome den Brückenliganden allerdings von entgegengesetzten Seiten koordinieren, wurden für $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2]$ -Komplexe substituierter Styrole^[13] und $[\{\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}\}_3(\eta^4:\eta^4:\eta^4\text{-Biphenyl})]$ ^[14] aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet. Die Reaktion der Zwischenstufe mit einem weiteren CpCo-Fragment könnte dann unter Rearomatisierung des Arens zu **1** führen.

Eingegangen am 20. Juli 1987 [Z 2367]

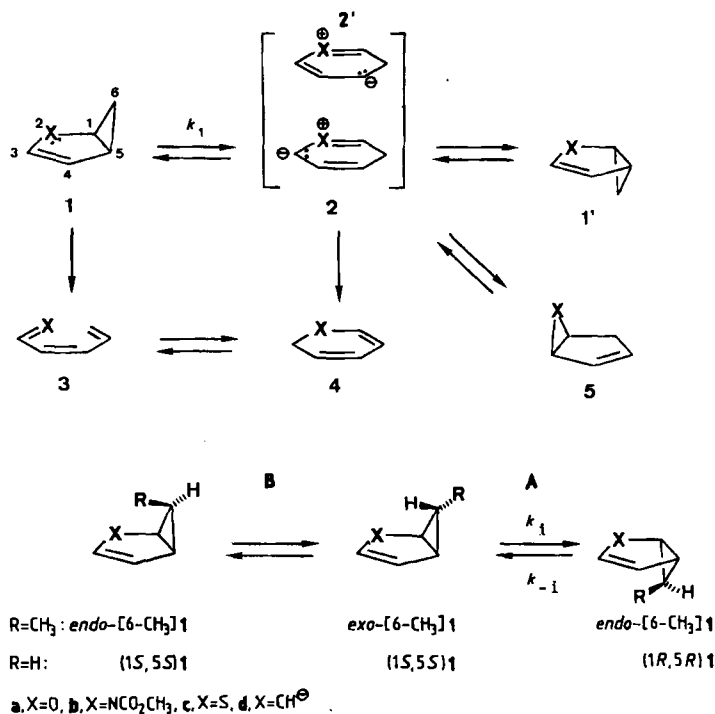
- [1] E. L. Muetterties, J. R. Blecke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499. Neuere Arbeiten über Verbindungen mit zweifach verbrückenden Arenliganden: K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295, zit. Lit.
- [2] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1682.
- [3] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520; K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [4] **Arbeitsvorschrift:** Bei Raumtemperatur werden 6.31 g (53.4 mmol) *trans*- β -Methylstyrol zu 4.81 g (26.7 mmol) $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in 100 mL Petroläther (Kp = 40–60°C) getropft. Nach 1 h erhitzt man weitere 3 h auf 60°C. Nach dem Abkühlen wird alles Flüchtige im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Toluol/Petroläther (1:1) an $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ H_2O chromatographiert. Aus dem dunkelbraunen Eluat erhält man bei 5°C 3.49 g (7.12 mmol, 80% bezogen auf Co) **1** als tiefbraune Kristallnadeln; $\text{Fp} = 182^\circ\text{C}$, korrekte C,H-Analysenwerte.
- [5] $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = 5.76$ (dq, $J_{\text{HH}} = 15.6$, 1.5 Hz, 1 H; H-6), 5.44 (dq, $J_{\text{HH}} = 15.6$, 6.5 Hz, 1 H; H-7), 4.58 (s, 15 H; Cp), 4.4 (m, 2 H; Aren-H), 4.2 (m, 3 H; Aren-H), 1.57 (dd, $J_{\text{HH}} = 6.5$, 1.5 Hz, 3 H; CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 140.1$ (d; Olefin-C), 116.4 (d; Olefin-C), 82.7 (d; Cp), 56.1 (s; C-1), 41.8 (d; Aren-C), 40.9 (d; Aren-C), 39.2 (d; Aren-C), 18.4 (q; CH_3). MS (direkte chemische Ionisation): m/z 490 (43% rel. Int., M^+), 370 (100, $[(\text{CpCo})_2 - 2\text{H}]^+$), 247 (20, $[(\text{CpCo})_2 - \text{H}]^+$), 207 (22), 189 (87, $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$), 124 (28, $[\text{CpCo}]^+$), 118 (15, $[\text{PhC}_7\text{H}_4]^+$), 117 (19, $[\text{PhC}_7\text{H}_4]^+$), 91 (8, $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$), 59 (15, Co^+), 44 (19).
- [6] Bei 220 K treten zwei $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 für die C,H₅-Kohlenstoffatome auf.
- [7] B. E. Mann, B. F. Taylor: *^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1981, S. 247 ff.
- [8] **Kristallstrukturanalyse** von **1**: Raumgruppe $P2_1$, $a = 8.725(5)$, $b = 7.542(5)$, $c = 15.151(6)$ Å, $\beta = 103.17(4)^\circ$, $V = 970.7$ Å³, $Z = 2$; 3030 Reflexe gemessen (Weissenberg-Diffraktometer, MoK_α , ω -Scan), davon 2893 beobachtet ($I \geq \sigma(I)$), numerische Absorptionskorrektur: 337 Parameter verfeinert (Co, C anisotrop, H isotrop, CH_3 als starre Gruppe), $R = 0.026$, $R_w = 0.027$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52636, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] E. L. Muetterties, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 83.
- [10] R. F. Lin, R. J. Koestner, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 134 (1983) 161.
- [11] M. A. Van Hove, R. F. Lin, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 778; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2532.
- [12] E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; 85 (1976) 451; *Science (Washington)* 196 (1977) 839; *Chem. Rev.* 79 (1979) 91, zit. Lit.
- [13] R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sarel, *Chem. Commun.* 1970, 1680; *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1930.
- [14] H. Lehmkuhl, H. Nehl, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 646.

1,5-Elektrocyclisierung in Homofuran, Homopyrrol und Homothiophen**

Von Frank-Gerrit Klärner* und Dietmar Schröder

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbonylylide und Azomethinylylide – die Produkte der Oxiran- bzw. Aziridin-Ringöffnung – haben erhebliches Interesse gefunden (z. B. als Partner in 1,3-dipolaren Cycloadditionen)^[1]. Die 1,5-elektrocyclische Ringöffnung^[2] der mit dem Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anion **1d** isoelektronischen Heterocyclen – Homofuran **1a**^[3], Homopyrrol **1b**^[4] und Homothiophen **1c**^[3] – sollte zu Ylid-Zwischenstufen vom Typ **2** führen, die auch als vinyloge Carbonylylide, Azomethinylylide bzw. Thiocarbonylylide **2'** aufgefaßt werden können.



Schema 1. Von **1** ausgehende Valenztautomerisierungen.

Bisher war nur die Epimerisierung von *exo*- und *endo*-6-Methylhomofuran bekannt (Schema 1 unten)^[5], von der man jedoch nicht wußte, ob sie tatsächlich, wie für den elektrocyclischen Prozeß gefordert, durch Bruch der zentralen Cyclopropan-Bindung C¹–C⁵ (Weg A) oder durch Bruch einer der peripheren Cyclopropan-Bindungen C¹–C⁶ oder C⁵–C⁶ (Weg B) stattfindet. Mit optisch aktivem **1** sollte eine Entscheidung möglich sein, da die Epimerisierung nach Weg A mit gleichzeitiger Racemisierung, die nach Weg B dagegen ohne Racemisierung ablaufen sollte.

Racemisches **1a** und **1b** trennten wir durch Mitteldruck-Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose partiell in die Enantiomere (mit 95proz. Ethanol als Laufmittel wurden als erste Fraktion (–)-**1a** bzw. (–)-**1b** und als zweite Fraktion (+)-**1a** bzw. (+)-**1b** erhalten)^[6]. Der Enantiomerenüberschuß (*ee*) an (+)-**1a** ($[\alpha]_D^{20} = 194.5^\circ$)

[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. D. Schröder
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.