

lacyclopenten mit einem kürzlich beschriebenen Chlorooxoaluminat als Gegenion ist^[9].

Eingegangen am 11. April,
in veränderter Fassung am 15. Juni 1983 [Z 336]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 874-886

- [1] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 482 (1981) 65.
- [6] W. Clegg, M. Haase, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 445; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1009.
- [7] H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* 88 (1976) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 669.
- [9] U. Thewalt, F. Stollmaier, *Angew. Chem.* 94 (1982) 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 209.

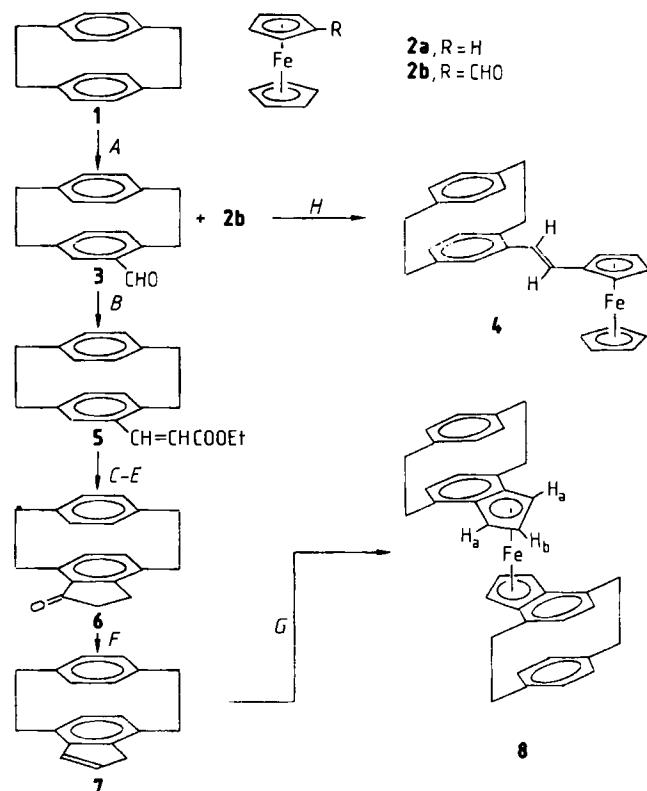
Neue Verknüpfung der Cyclophan- und der Ferrocen-Chemie**

Von Sayed El-Tamany, Friedrich-Wilhelm Raulfs und Henning Hopf*

[2.2]Paracyclophan **1** und Ferrocen **2a** sind Prototypen mehrlagiger organischer bzw. metallorganischer Moleküle. Uns interessierte, ob sich aus diesen beiden Sandwichverbindungen viellagige Systeme aufbauen lassen, die alternierend aus organischen und metallorganischen Komponenten bestehen. Um dabei möglichst weitreichende elektronische Wechselwirkungen zwischen den „Lagen“ zu erzielen, empfiehlt es sich, **1** und **2** entweder durch ungesättigte Strukturelemente oder durch Anellierung zu verbinden^[1].

Eine Verknüpfung der ersten Art gelingt, indem man das Handelsprodukt **2b** mit dem aus **1** durch Rieche-Formyllierung^[2] leicht gewinnbaren Aldehyd **3** nach McMurry kuppelt (Lenoir-Variante)^[3]. Neben dem Hauptprodukt **4** (33%), braunrote Nadeln aus Ethanol/Chloroform (Fp = 175–177 °C), entstehen auch Dimere von **3** (7%) und **2b** (24%), die sich jedoch chromatographisch von **4** leicht trennen lassen. Für dessen *E*-Konfiguration spricht die ¹H-Kopplungskonstante der beiden Olefinprotonen ($\delta = 6.77$ bzw. 6.56) von 16.0 Hz^[4].

Auch für die zweite Verknüpfungsart dient **3** als Ausgangsmaterial: Durch Wittig-Horner-Reaktion wird der Aldehyd in dem ungesättigten Ester **5** umgewandelt, der sich mit Routinemethoden zum Fünfringketon **6** cyclisieren lässt. Bamford-Stevens-Eliminierung ergibt das Olefin **7**, das in Analogie zu einer Synthese von Bisindenyleisen zu **8** umgesetzt wird^[5]. Der Strukturbeweis für dieses bereits vierlagige Molekül, das bei Sublimation (200–220 °C/10⁻³ Torr) dunkelviolette Kristalle ergibt, beruht



A: $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3/\text{TiCl}_4$, CH_2Cl_2 (92%); B: $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}/\text{NaH}$, Tetrahydrofuran (THF) (85%); C: 1. NaOH , 2. HCl (91%); D: Pd/C , H_2 , Essigester (91%); E: Polyphosphorsäure, 120 °C (79%); F: 1. H_2NNHTs , H^+ , EtOH (86%), 2. Na , $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Rückfluß (79%); G: 1. Na (Suspension), THF, 2. FeCl_2 , THF (14%); H: TiCl_4/Zn , Pyridin/THF (33%).

auf den spektroskopischen Daten^[4]. Verglichen mit Bisindenyleisen^[5] ist die chemische Verschiebung der Fünfringprotonen H_b und H_a in **8** bemerkenswert: Während H_b in beiden Ferrocenderivaten an nahezu gleicher Stelle absorbiert ($\Delta\delta = 0.11$), werden die Protonen H_a in **8** durch die magnetische Anisotropie der überbrückenden Benzolringe so stark hochfeldverschoben, daß sich die Reihenfolge der Signale umkehrt ($\Delta\delta = 0.79$).

Eingegangen am 18. April 1983 [Z 349]

- [1] Die Komplexierung von Cyclophanen mit der (n^5 -Cyclopentadienyl)isen⁺-Einheit ist bekannt: A. R. Koray, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 345 und zit. Lit., besonders E. D. Laganis, R. G. Finke, V. Boekelheide, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 2657. Die dabei gebildeten 1:1- bzw. 1:2-Addukte verfügen jedoch nicht über intakte Ferrocen-Einheiten. Bei den 2:1-Produkten sind überdies die komplexierungsfähigen Flächen der Cyclophane abgesättigt, so daß keine direkte Möglichkeit zum Aufbau oligomerer Strukturen besteht. Diese Einschränkung besteht bei den hier vorgestellten Verknüpfungsmöglichkeiten nicht; die erforderlichen Dialdehyde von **1** und **[2.2]Indenophan** wurden bereits hergestellt (S. Ehrhardt, F.-W. Raulfs, H. Hopf, unveröffentlicht).
- [2] A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* 93 (1960) 88.
- [3] D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [4] **4**: UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 456$ ($\epsilon = 1200$), 319 (16400), 236 (sh, 17300), 207 nm (34700); **8**: ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS): $\delta = 6.32$ (s, 4 H), 6.12 (s, 4 H), 5.63 (s, 4 H), 3.75 (t, $J = 2.3$ Hz, 2 H, H_b), 3.67 (d, $J = 2.3$ Hz, 4 H, H_a), 2.85 (ps-t, 4 H), 2.72–2.52 (m, 12 H, Brücken-CH₂); IR (KBr): 3005 w, 2940 w, 2920 m, 2850 m, 1498 m, 1435 m, 1100 w, 853 m, 800 m, 792 m cm⁻¹; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 530$ ($\epsilon = 500$), 418 (1100), 300 (16000), 216 nm (37000). – Die spektroskopischen und analytischen Daten aller hier erstmals hergestellten Substanzen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [5] a) J. J. Eisch, R. B. King: *Organometallic Synthesis*, Vol. 1. Academic Press, New York 1965, S. 73ff; b) G. Wilkinson, *Org. Synth.* 36 (1956) 31.

[*] Prof. Dr. H. Hopf, S. El-Tamany, F.-W. Raulfs
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig
[**] Cyclophane, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk (Projekt „Chemie und Physik unkonventioneller Materialien“) unterstützt. – 19. Mitteilung: S. El-Tamany, H. Hopf, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1682.