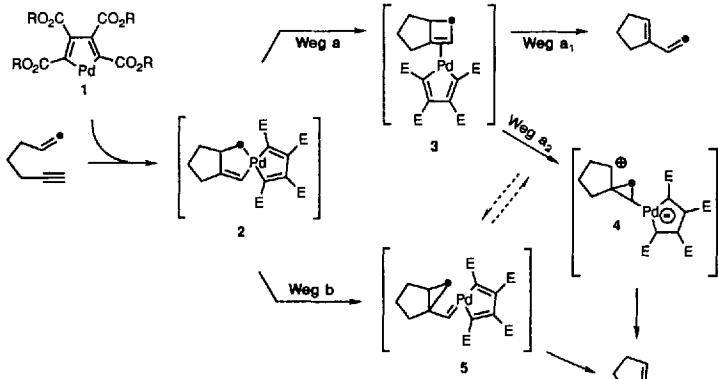


- stimmt. $k(\mathbf{1a}) = 1.54 \times 10^{-2}$, $k(\mathbf{1b}) = 1.06 \times 10^{-4}$, $k(\mathbf{1c}) = 4.77 \times 10^{-5}$, $k(\mathbf{1d}) = 1.83 \times 10^{-4}$.
- [6] Das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande von Thiazolidin-2-thion ist mit einem Absorptionskoeffizienten von 13200 bei 280 nm beobachtbar.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1a** bei 296 K: $C_8H_{12}NOS_2$, $M = 203.32$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 33.524(3)$, $b = 6.258(2)$, $c = 10.459(3)$ Å, $\beta = 106.71(1)$, $V = 2101.5(9)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.642$ g cm $^{-3}$, 1725 unabhängige Reflexe gemessen, anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome ergab unter Berücksichtigung von 1271 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ $R = 0.048$ und $R_w = 0.064$. Kristallstrukturdaten von **1d** bei 296 K: $C_8H_{12}NOS_2$, $M = 161.24$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.3517(8)$, $b = 13.9516(6)$, $c = 7.3806(6)$ Å, $\beta = 104.320(7)$, $V = 733.5(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.406$ g cm $^{-3}$, 1154 unabhängige Reflexe gemessen, anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome ergab unter Berücksichtigung von 996 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ $R = 0.083$ und $R_w = 0.119$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Der Verdrillungswinkel τ wurde von F. K. Winkler und J. D. Dunitz (vgl. [2a]) wie folgt definiert: $\tau = 1/2(\omega_1 + \omega_2)$, wobei ω_1 und ω_2 die Torsionswinkel O-C4-N-C1 bzw. C2-N-C4-C5 sind. Gemäß dieser Definition liegen die Werte für τ zwischen -180° und $+180^\circ$. Je größer die Verzerrung, desto näher liegt dieser Wert bei 90° oder -90° , je kleiner, desto näher bei 0° , 180° oder -180° . Wir haben daher die Verdrillungswinkel in der Form $|\tau|$ (für $0^\circ \leq |\tau| \leq 90^\circ$) bzw. $|180^\circ - |\tau||$ (für $90^\circ \leq |\tau|$) angegeben, um Verwirrung bezüglich der Größe von τ zu vermeiden.

Zum Mechanismus der TCPC^{HFB}-katalysierten Metathese von 1,6-Eninen – Nachweis von Alkylidenpalladium-Zwischenstufen **

Von Barry M. Trost* und A. Stephen K. Hashmi

Die gerade beginnende Chemie von Pd^{IV} eröffnet eine neue Dimension der Organischen Chemie des Palladiums^[1, 2]. Pd^{IV} Zwischenstufen, z.B. **2**, werden – so nimmt man an – bei der Metathese von 1,6- und 1,7-Eninen durchlaufen, die durch Ester von Palladacyclopentadien-tetracarbonsäure („Tetra-kis(hydroxycarbonyl)palladacyclopentadien“, Methylester = TCPC) **1**^[3] katalysiert wird. Versuche mit markierten Ausgangsverbindungen zeigen, daß endständige Acetylene zwei unterschiedliche Reaktionswege, disubstituierte Acetylene jedoch nur einen Weg beschreiten (Schema 1)^[4]. Die Cyclobuten-Zwischenstufe **3** und einer der beiden Cyclopropyl-



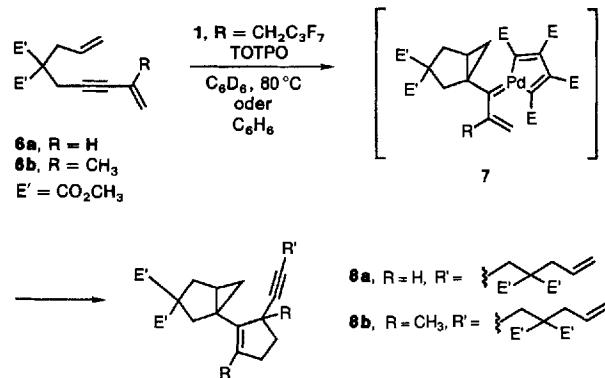
Schema 1. **1**, R = Me = TCPC. E = CO₂R.

[*] Prof. Dr. B. M. Trost, Dr. A. S. K. Hashmi
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den National Institutes of Health, General Medical Sciences, gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium für A.S.K.H., dem University of California, San Francisco, Mass Spectrometry Center, das von der NIH Division of Research Resources gefördert wird, danken wir für die Massenspektren. – TCPC^{HFB} = Palladacyclopentadien-tetracarbonsäuretetra(heptafluorbutylester).

Komplexe **4** oder **5**, wobei wir **4** als den wahrscheinlicheren annehmen, erklären das resultierende Markierungsmuster. Ergebnisse neuerer Arbeiten, in denen Cyclobutene in guten Ausbeuten isoliert werden konnten, stützen Weg a^[5]. Die Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Metathese führte zu einem neuen Produkttyp, dessen Struktur (im Gegensatz zu unserer bisherigen Präferenz) den Alkyliden-Komplex **5** als reaktive Zwischenstufe nahelegt, die über eine höchst ungewöhnliche Cycloadditionsreaktion weiterreagiert.

Da eine Esterfunktion am endständigen Alkin-Kohlenstoffatom die „normale“ Metathese^[3] fördert, untersuchten wir die Effekte eines nicht polarisierten sp^2 -Substituenten, einer Vinylgruppe (d. h. **6**). Erhitzen des Enins **6** mit 5 % TCPC^{HFB} (**1**, R = CH₂C₃F₇)^[3b] und 5 % Tri-*o*-tolylphosphit (TOTPO) in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) führt erwartungsgemäß zum [2 + 2 + 2]-Addukt^[3a] aus einer Abspaltung des Palladacyclopentens (vgl. **2**) neben einem strukturell einheitlichen Dimer, das bei der Reaktion ohne DMAD mit 70 % Ausbeute das einzige Produkt ist (Schema 2). Mit nur 0.1 Mol-% TOTPO



Schema 2. TOTPO: siehe Text.

steigt die Ausbeute an Dimer auf 87 %. Da die Reaktion mit und ohne Phosphit gleich gut abläuft, wurde in den meisten Fällen kein Phosphit zugegeben. Umfassende ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen (einschließlich DEPT, HOM2DJ, COSY, NOESY und HETCOR), Massenspektrometrie und Verbrennungsanalyse (Tabelle 1) bestätigen **8a**^[6] als Struktur des Dimers. Das methylierte Edukt **6b** ergibt in 66 % Ausbeute das entsprechende Dimer **8b**^[6]. In beiden Fällen wurde nur ein einziges Stereoisomer gefunden.

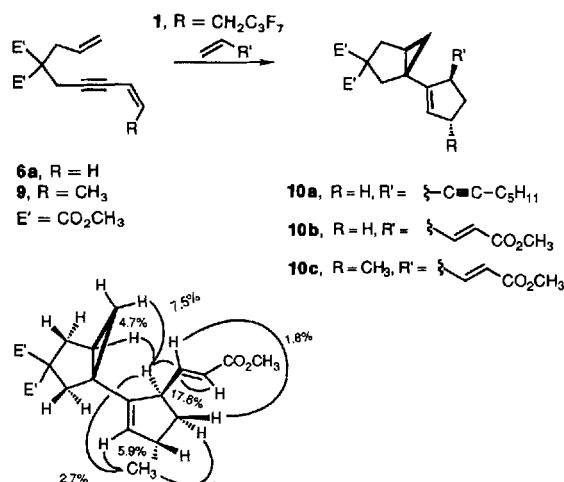
Um zu erklären, daß das Dimer durch Abspaltung des Vinylalkyliden-Komplexes **7**^[7] mit der Doppelbindung im Ausgangsenin gebildet wurde, versuchten wir, die wahrscheinliche Zwischenstufe mit gespannten Olefinen (z.B. Norbornen oder Norbornadien), aktivierten Olefinen (z.B. Styrol, Acrylsäuremethylester oder Butylvinylether) oder einem isolierten Acetylen (5-Decin) abzufangen, was jedoch nicht gelang. Dagegen ergab die Zugabe von 2.5 Äquiv. 1-Nonen-3-in 65 % des Kreuzproduktes **10a** neben 24 % des Homodimers **8a** (Schema 3). Überraschenderweise verließ die Abspaltung mit nur 1 Äquiv. (E)-2,4-Pentadiensäuremethylester **11** vollständig unter Bildung von **10b**^[6] mit 80–86 % Ausbeute. **10c**^[6], mit 90 % Ausbeute aus dem Enin **9** und dem Dien **11** erhalten, erlaubt die Zuordnung aller ¹H-NMR-Signale. Die Auswertung der NOEs der nicht vicinalen Wasserstoffatome in Kombination mit den Kopplungskonstanten führt für **10c** zu der in Schema 3 angegebenen Konfiguration.

Die Entstehung dieser Produkte wird am besten über Zwischenstufen wie **7** gedeutet. Man konnte erwarten, daß sol-

Tabelle 1. IR- und NMR-spektroskopische Daten von **8a, b** und **10a–c**.

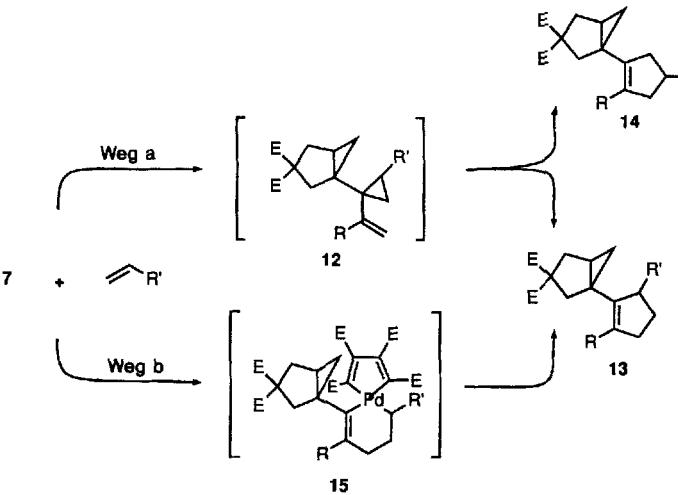
8a: IR (rein, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3004, 2955, 2849, 1739, 1733, 1642, 1436, 1325, 1290, 1251, 1218, 1204, 1178, 1097, 1071, 966, 921, 816, 791, 735 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.60 (ddt, J = 17.0 Hz, 10.0 Hz, 7.5 Hz, 1 H), 5.48 (m, 1 H), 5.12 (ddm, J = 17.0 Hz, 2.1 Hz, 1 H), 5.09 (ddm, J = 10.0 Hz, 2.1 Hz, 1 H), 3.71 (s, 3 H), 3.70 (s, 3 H), 3.70 (s, 3 H), 3.67 (s, 3 H), 3.13 (br m, 1 H), 2.74 (m, 2 H), 2.71 (m, 1 H), 2.67 (m, 1 H), 2.63 (dd, J = 13.7, 1.4 Hz, 1 H), 2.57 (d, J = 13.7 Hz, 1 H), 2.55 (m, 1 H), 2.49 (dd, J = 13.7 Hz, 4.9 Hz, 1 H), 2.33–2.45 (m, 1 H), 2.21–2.27 (m, 1 H), 2.03–2.18 (m, 1 H), 1.85 (m, 2 H), 0.80 (ddm (W-Kopplung involviert), 1 H), 0.36 (dd, J = 5.8 Hz, 4.6 Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 173.6, 172.6, 170.7(2), 145.0, 132.2, 125.1, 119.7, 85.9, 75.4, 58.6, 57.2, 52.9, 52.7, 52.5(2), 39.3, 36.5, 36.2, 36.0, 33.2, 30.8, 29.2, 23.5, 23.0, 15.5.
8b: IR (rein, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2929, 2843, 1737, 1436, 1290, 1250, 1217, 1202, 1177, 1143, 1092, 1071, 925 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.62 (ddt, J = 17.0 Hz, 10.0 Hz, 7.5 Hz, 1 H), 5.08–5.15 (m, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 2.65–2.75 (m, 8 H), 2.41 (dd, J = 13.7 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 2.26–2.37 (m, 1 H), 2.09–2.16 (m, 1 H), 1.99–2.07 (m, 1 H), 1.70 (s, 1 H), 1.36–1.42 (m, 1 H), 1.31 (s, 3 H), 0.98 (m, 1 H), 0.27 (dd, J = 5.6 Hz, 4.3 Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 173.8, 172.7, 170.8(2), 139.6, 137.6, 132.3, 119.6, 90.7, 74.5, 59.4, 57.3, 52.8, 52.7, 52.4(2), 45.6, 42.2, 41.4, 36.5, 36.2, 35.2, 27.2, 25.9, 23.8, 22.9, 14.7, 12.8.
10a: IR (rein, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2933, 2858, 1737, 1455, 1435, 1315, 1288, 1249, 1203, 1174, 1114, 1098, 1070 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.52 (m, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 3.70 (s, 3 H), 3.21 (m, 1 H), 2.62–2.78 (m, 4 H), 2.52 (dd, J = 13.7 Hz, 4.9 Hz, 1 H), 2.41 (m, 1 H), 2.21 (m, 2 H), 2.14 (td, J = 7.0 Hz, 2.4 Hz, 2 H), 1.98 (m, 1 H), 1.88 (m, 1 H), 1.47 (m, 2 H), 1.33 (m, 3 H), 0.90 (m, 4 H), 0.38 (dd, J = 5.8 Hz, 4.7 Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 173.7, 172.7, 145.2, 125.0, 82.3, 81.5, 58.5, 52.8, 52.7, 39.4, 36.3, 36.1, 33.0, 30.9, 30.8, 29.3, 28.4, 23.5, 22.0, 18.6, 15.3, 13.8.
10b: IR (rein, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3004, 2954, 2849, 1739, 1651, 1435, 1347, 1315, 1249, 1203, 1174, 1152, 1098, 1071, 1045, 1018, 985, 732 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.86 (dd, J = 15.6 Hz, 9.2 Hz, 1 H), 5.80 (d, J = 15.6 Hz, 1 H), 5.57 (m, 1 H), 3.74 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.70 (s, 3 H), 3.23 (br m, 1 H), 2.71 (d, J = 13.5 Hz, 1 H), 2.09–2.57 (m, 6 H), 1.70–1.78 (m, 1 H), 1.47–1.53 (m, 1 H), 0.67–0.72 (m, 1 H), 0.37 (dd, J = 5.7 Hz, 4.4 Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 173.4, 172.5, 167.4, 152.4, 145.1, 132.3, 48.6, 39.3, 35.9, 31.3, 30.6, 29.2, 23.6, 16.0.
10c: IR (rein, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3003, 2954, 2927, 2867, 1733, 1651, 1453, 1435, 1346, 1314, 1249, 1203, 1171, 1130, 1098, 1071, 1041, 994, 854 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.86 (dd, J = 15.6 Hz, 9.1 Hz, 1 H), 5.77 (dd, J = 15.6 Hz, 0.9 Hz, 1 H), 5.46 (dd, J = 1.9 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.70 (s, 3 H), 3.24 (m, 1 H), 2.81 (ddqdd, J = 7.7 Hz, 7.3 Hz, 6.9 Hz, 1.9 Hz, 1.8 Hz, 1 H), 2.71 (d, J = 13.6 Hz, 1 H), 2.58 (d, J = 13.6 Hz, 1 H), 2.56 (dd, J = 13.5 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 2.45 (ddm, J = 13.7 Hz, 5.0 Hz, 1 H), 1.92 (ddd, J = 12.8 Hz, 10.1 Hz, 7.3 Hz, 1 H), 1.65 (ddd, J = 12.8 Hz, 8.6 Hz, 7.7 Hz, 1 H), 1.49 (ddd, J = 8.4 Hz, 5.0 Hz, 4.4 Hz, 1 H), 1.00 (d, J = 6.9 Hz, 3 H), 0.71 (ddd, J = 8.4 Hz, 5.9 Hz, 1.3 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 0.37 (dd, J = 5.9 Hz, 4.4 Hz, 1 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 173.4, 172.5, 167.4, 152.4, 145.1, 132.3, 119.8, 58.6, 52.9, 52.7, 51.3, 48.4, 40.3, 39.2, 37.8, 35.8, 29.0, 23.8, 20.4, 15.9.

che Zwischenstufen eher eine Cyclopropanierung^[8, 9] (Schema 4, Weg a) eingehen, als eine Cyclopentanellierung über das Palladacyclohexen **15** (Schema 4, Weg b). Eine Vinylcyclo-



Schema 3. Synthese von **10a–c** und NOE-Effekte zu **10c** (unten).

clopropan-Cyclopenten-Umlagerung von **12** ergäbe jedoch die zwei Cyclopentene **13** und **14**, wobei das letztere überwiegen würde^[10]. Dagegen stimmt eine [4 + 2]-Cycloaddition eines Palladadiens mit anschließender reduktiver Eliminierung gut mit unseren Beobachtungen überein. Obwohl eine solche Cycloadditionsreaktion bisher nicht beschrieben wurde^[11], sprechen sowohl das Scheitern des Versuchs, die Vinylcyclopropane nachzuweisen bzw. **7** mit nicht-konjugierten Olefinen abzufangen, als auch die Regioselektivität der Reaktion für einen Verlauf über Weg b (Schema 4).



Schema 4.

Die für die Metalla-Diels-Alder-Reaktion erforderlichen elektronischen und koordinativen Effekte könnten die ungewöhnlichen strukturellen Eigenschaften, die das Afbangreaktens aufweisen muß, bewirken. Diese Reaktion enthält zwei neue Schritte: eine Metallacyclopenten-Metallavinylcyclopropan (Cyclopropylalkyliden-Metallkomplex^[12])-Umlagerung und eine [4 + 2]-Cycloaddition von Metalladienen. Diese Prozesse werden durch Pd^{IV} -Zwischenstufen anscheinend erleichtert und stützen Weg b (Schema 1) als den wahrscheinlich bedeutenderen Reaktionsweg zur Metathese von terminalen Acetylenen. Die Einführung einer Vinylgruppe am Acetylenkohlenstoffatom stabilisiert die Zwischenstufe und lenkt das ursprüngliche Cyclopenten auf Weg b (Schema 1), während eine Estergruppe die reduktive Eliminierung nach Weg a (Schema 1) fördert. Diese neue Methode scheint synthetisch breiter anwendbar zu sein.

Eingegangen am 2. Februar 1993 [Z 5847]

- [1] Übersicht: A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 83; *Platinum Met. Rev.* **1993**, 37, 2.
- [2] Zur Übersicht über einige unserer Arbeiten, die sich mit derartigen Spezies befassen, siehe B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 34. Siehe auch B. M. Trost, S. Matsubara, J. J. Caringi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8745; B. M. Trost, C. Chan, G. Rüter, *ibid.* **1987**, 109, 3486. Eine reversible Überführung der TCPC-Einheit in **2** in eine Cyclobutadienylpalladium(II)-Einheit kann nicht eindeutig ausgeschlossen werden, erscheint aber wenig wahrscheinlich. Vgl.: K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 169.
- [3] a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4753; b) B. M. Trost, M. K. Trost, *ibid.* **1991**, 113, 1850; c) *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3647.
- [4] B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1636.
- [5] B. M. Trost, M. Yanai, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Die Verbindung ist spektroskopisch voll charakterisiert und die Summenformel durch hochauflösendes MS und/oder Verbrennungsanalyse bestätigt.
- [7] Das Valenzisomer von **7**, ein Metallacyclobuten, könnte als Zwischenstufe ebenso angenommen werden, es würde die Produkte allerdings nicht auf einem so direkten Wege wie der Carbenkomplex bilden.

- [8] Zur Pd-katalysierten Cyclopropanierung siehe: a) K. Shimamoto, M. Ishida, H. Shinozaki, Y. Ohfune, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4167; b) Y. V. Tomilov, A. B. Kostitsyn, E. V. Shulishov, O. M. Nefedov, *Synthesis* **1990**, 246; T. R. Hoye, C. J. Dinsmore, D. S. Johnson, P. F. Korkowski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4518; M. W. Majchrzak, A. Kotelko, J. B. Lambert, *Synthesis* **1983**, 469; M. Suda, *ibid.* **1981**, *714*; A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petinot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 695; A. Nakamura, T. Koyama, S. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 593; S. Bien, Y. Segal, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1685.
- [9] Zu anderen Metallen siehe: a) M. Buchert, H. U. Reissig, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2723; b) D. F. Harvey, K. P. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5066; c) H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 981; d) D. F. Harvey, K. P. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8916; e) J. W. Herndon, S. U. Turner, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 286; f) W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2653.
- [10] T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. M. Naqvi, *Org. Reac.* **1985**, *33*, 247; H.-U. Reissig in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 375–443; J. Salai, *ibid.* S. 809–878.
- [11] Vinylalkylen-Metallkomplexe dienen normalerweise in [4 + 2]-Cycloadditionen als Dienophile, nicht als Dien-Einheit. Einen guten Literatur-einstieg zu diesem Verhalten bietet: W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaelser, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642. Obwohl dieser Bericht von Fischer-Carbenkomplexen handelt und sowohl die Alkoxygruppe als auch die Metalliganden beachtliche Effekte ausüben, ist dieser Typ von Komplex das einzige aktuelle Analogon. Das möglicherweise gegensätzliche Verhalten von wenig stabilisierten Vinylalkylen-Metallkomplexen ist ein interessantes Thema für weitere Studien.
- [12] Über solche Komplexe siehe [8e] und J. W. Herndon, G. Chatterjee, P. P. Patel, J. U. Matasi, S. U. Turner, J. J. Harp, M. D. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7808; J. W. Herndon, S. U. Turner, W. F. K. Schnatter, *ibid.* **1988**, *110*, 3334.

Metallorganische molekulare Bäume als Mehrelektronen- und Mehrprotonenspeicher: CpFe⁺-induzierte Nonaallylierung von Mesitylen und phasentransferkatalysierte Synthese eines redoxaktiven Nonaeisenkomplexes**

Von Françoise Moulines, Laurent Djakovitch, Roland Boese, Bruno Gloaguen, Werner Thiel, Jean-Luc Fillaut, Marie-Hélène Delville und Didier Astruc*

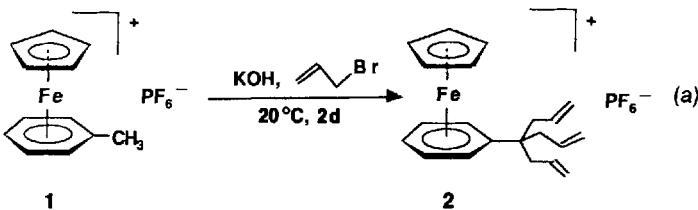
Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Interesse an der Theorie^[11] und den Methoden zur Synthese^[2] stark verzweigter Verbindungen hat in letzter Zeit wieder zugenommen^[3]. Eine besondere Herausforderung ist die Funktionalisierung der Seitenketten (Arme) durch Redoxsysteme; auf diese Weise sollten molekulare elektronische Funktionseinheiten zugänglich sowie Redoxkatalysen, bei denen viele Elektronen übertragen werden, möglich sein^[4]. Wir stellen hier eine Methode zur Synthese von Arborolen mit neuartiger Topologie mit Hilfe von Organometallverbindungen vor. Dabei wird Mesitylen in einer Eintopfreaktion neunfach funktionalisiert und anschließend zu einem Nonaeisenkomplex umgesetzt, in dem die Eisenzentren quasiäquivalente, reversible Fe^{II}/Fe^I-Redoxsysteme sind.

Aktiviert man Arene durch π -Komplexierung an Zwölf-elektronen-Übergangsmetallkomplexfragmenten, erleichtert dies nucleophile Reaktionen^[5–7]. Trahanovsky und Card

entwickelten eine andere Methode, bei der eine Alkylseitenkette deprotoniert und anschließend elektrophil angegriffen wird; als Metallkomplexfragmente wurden Cr(CO)₃^[5a, e], Mn(CO)₃^[5e, f], FeCp⁺ [Cp = (η^5 -C₅H₅)]^[6, 7, 9] und Fe(η^6 -aren)²⁺^[7c] verwendet. Bei der Eintopfreaktion von [FeCp(η^6 -C₆Me₆)]PF₆ mit Alkyl-, Allyl- und Benzylhalogeniden in Gegenwart von KOR (R = H, tBu) entstehen scheibenförmige, hexasubstituierte „Tentakel-Sandwichkomplexe“^[7b, 9]. Bislang konnten nur Polymethylarene hergestellt werden, bei denen jeder Methylsubstituent in einen Substituent mit einem^[9c, e] oder zwei^[9d] funktionalisierten Ästen überführt wurde. Wir berichten hier über die Synthese eines Arens mit Substituenten, die sich zu drei funktionalisierten Ästen verzweigen.

Komplex **1** reagiert mit KOH in Allylbromid, wobei nach chromatographischer Aufarbeitung in guter Ausbeute der gelbe, harzartige Komplex **2** mit drei Allyl-Ästen isoliert werden kann^[10a] [Gl. (a)]. Unter den gleichen Bedingungen konn-



ten die Methylgruppen in Polymethylaren-Eisenkomplexen in Substituenten mit drei funktionalisierten Ästen überführt werden, wenn die Methylgruppen nicht benachbart sind (*m*- und *p*-Xylol, Mesitylen). Die Substitution aller neun sauren Methylwasserstoffatome in [FeCp(η^6 -mesitylen)] **3** mit Benzylbromid ist aus sterischen Gründen nicht möglich; unter drastischeren Bedingungen konnten maximal sieben oder acht Benzylarme eingeführt werden. Dagegen wird **3** bei 20 °C innerhalb von 9 Tagen mit Allylbromid und KOH in DME (Dimethoxyethan) im Eintopfverfahren neunfach allyliert (Schema 1). Das dabei entstandene Nonaolefin **4**^[10b] wurde in 68 % Ausbeute erhalten, als Nebenprodukt fällt das entmetallierte Aren **5** in 30 % Ausbeute an. Komplex **4** wird am effizientesten durch Photolyse mit sichtbarem Licht in Acetonitril in Gegenwart eines Äquivalents PPh₃ entmetalliert^[11] (dabei entsteht der verhältnismäßig luftstabile Komplex [FeCp(NCMe)₂(PPh₃)]PF₆^[11b]). Nach Umkristallisieren aus Pentan kann **5** in 90 % Ausbeute isoliert werden (Schmp. 35.5 °C). Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse von **5**^[12]. Die anisotropen Aus-

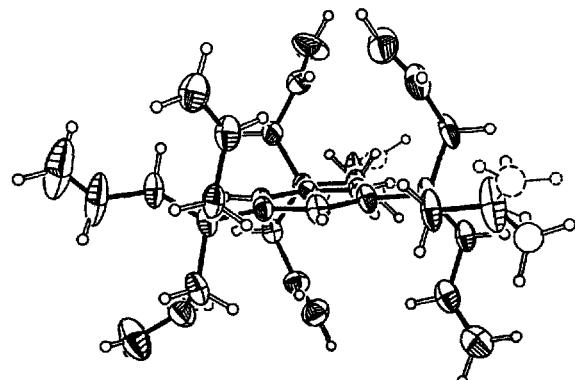


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Blick entlang der Ebene des Benzolrings. Wichtige Abstände (Å) (Mittelwerte für chemisch äquivalente Bindungen): C–C(aromat.) 1.391(3), C(Benzol)–C(α) 1.534(3), C(α–C(β) 1.546(2), C(β)–C(γ) 1.491(2), C(γ)–C(δ) 1.235(17) (dieser Wert ist stark von thermischer Bewegung und Fehlordnung beeinflusst).