

CHNPF); $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.11 und 1.21 (d, $J(\text{H}, \text{H})$ = 6.6 Hz, 24 H, CH_3), 1.35 und 1.42 (d, $J(\text{H}, \text{H})$ = 6.9 Hz, 24 H, CH_3), 2.75 (ddd, $J(\text{P}, \text{H})$ = 16.8 und 5.4 Hz, $J(\text{F}, \text{H})$ = 10.9 Hz, 1 H, =CH), 3.4 (dsept, $J(\text{P}, \text{H})$ = 12.8 Hz, $J(\text{H}, \text{H})$ = 6.6 Hz, 4 H, CHNP), 3.9 (dsept, $J(\text{P}, \text{H})$ = 17.3 Hz, $J(\text{H}, \text{H})$ = 6.9 Hz, 4 H, CHNP).

6: Zu einer Lösung von 1 (1 mmol) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (5 mL) gab man bei -78°C die äquimolare Menge $t\text{BuLi}$. 6 wurde ohne weitere Reinigung $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch in Lösung charakterisiert (Abb. 1).

7: Nach 16 h bei Raumtemperatur in $[\text{D}_8]\text{THF}$ hatte sich 6 nahezu vollständig in 7 umgewandelt, wie das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigte: $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 49.5 (d, $J(\text{P}, \text{P})$ = 174.7 Hz), 13.1 (brdd, $J(\text{P}, \text{P})$ = 174.7 Hz, $J(\text{P}, \text{H})$ = 486.3 Hz).

8: Nach 16 h bei Raumtemperatur hatte sich 7 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ in 8 umgewandelt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und 8 bei -20°C aus Toluol/Pentan umkristallisiert; farblose Kristalle (85% Ausbeute, Schmp. 167–168 $^\circ\text{C}$). MS: m/z 477 ($M + \text{H}^+$). $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 44.0; $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 24.2 und 24.6 (s, CH_3), 24.1 und 24.5 (d, $J(\text{P}, \text{C})$ = 3.3 und 10.7 Hz, CH_3), 30.3 (t, $J(\text{P}, \text{C})$ = 21.9 Hz, CH_2), 46.3 (t-artig, $J(\text{P}, \text{C})$ = 5.0 Hz, NCH); $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.15 und 1.17 (d, $J(\text{H}, \text{H})$ = 6.6 Hz, 48 H, CH_3), 2.1 (t, $J(\text{P}, \text{H})$ = 5.0 Hz, 2 H, CH_2), 3.40 (dsept, $J(\text{P}, \text{H})$ = 7 Hz, $J(\text{H}, \text{H})$ = 6.6 Hz, 8 H, CHN).

10: Zu einer Lösung von 1 (1 mmol) in THF (5 mL) wurde bei -78°C die äquimolare Menge $t\text{BuOK}$ gegeben. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und extrahierte den Rückstand mit Pentan (10 mL). Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb 10 als viskoses Öl (45% Ausbeute) [8].

Eingegangen am 22. Januar 1993 [Z 5822]

- [1] Übersichtsartikel: H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1971**, 20, 1; C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 373; H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952-, Vol. Ea, **1982**, S. 616; H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, F. Fleming, E. Winterfeldt), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 171.
- [2] R. Appel, V. Barth, H. Kunze, B. Laubach, V. Paulen, F. Knoll, *ACS Symp. Ser.* **1981**, 171, 395.
- [3] Übersichtsartikel: R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 181.
- [4] M. Soleilhavoup, A. Bacciredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10959.
- [5] Übersichtsartikel: O. I. Kolodyazhnyi, V. P. Kukhar, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, 52, 1096.
- [6] R. Ahlrichs, O. Treutler, Universität Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [7] E. J. Corey, S. M. Albonico, U. Koelliker, T. K. Schaaf, R. K. Varma, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1491.
- [8] A. Bacciredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7868; M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, G. Bertrand, A. Bacciredo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 201.

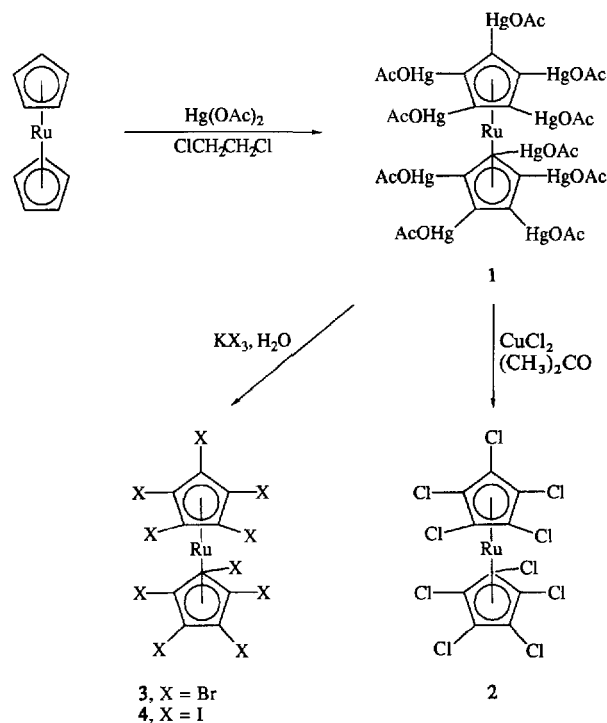
Decamercurierung von Ruthenocen**

Von Charles H. Winter*, Young-Hee Han, Robert L. Ostrander und Arnold L. Rheingold

Die Mercurierung von Cyclopentadienylübergangsmetall-Komplexen war aufgrund des elektronenreichen Charakters und der hohen Stabilität des Bis(cyclopentadienyl)isen(II)-Gerüsts^[1] im wesentlichen auf Ferrocen und seine Derivate beschränkt. Eine frühe Arbeit von Fischer et al. über die Mercurierung von Ruthenocen berichtet von verunreinigten mono- und dimercurierten Komplexen^[2a]; Nesmeyanov et al. zeigten, daß Ruthenocen in geringer Ausbeute monomercuriert werden kann^[2b]. Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reaktion von Ruthenocen mit

Hg^{II} -Salzen eher Addukte mit Ru-Hg-Bindung liefert als die Produkte von elektrophilen Substitutionen^[3]. Wir haben kürzlich berichtet, daß Pentamethylruthenocen mit Quecksilberacetat bevorzugt am unsubstituierten Cyclopentadienylliganden pentamercuriert wird^[4]. Ob diese Mercurierungsreaktionen auf andere Cyclopentadienylübergangsmetall-Komplexe, die im Vergleich zu Ferrocen und Pentamethylruthenocen viel elektronenärmer sind, übertragen werden können, ist spekulativ. Wir berichten hier, daß Ruthenocen nahezu quantitativ decamercuriert und das entstandene permercurierte Ruthenocen effektiv zu Decahalogenruthenocen direkt halogeniert werden kann. Die Permercurierung von elektronenarmem Ruthenocen läßt vermuten, daß eine Vielzahl permercurierter Cyclopentadienylkomplexe sowie durch nachfolgende Derivatisierung Komplexe mit neuartigen pentahalogenierten Cyclopentadienylliganden herstellbar sind.

Wird Ruthenocen mit 10 Äquiv. Quecksilberacetat in Dichlorethan 18 h unter Rückfluß umgesetzt, entsteht der nahezu weiße Feststoff Deca(acetoxymercuro)ruthenocen 1 in 88% Ausbeute, der aus dem Reaktionsmedium ausfällt (Schema 1). Komplex 1 ist in allen gängigen Solventien völlig unlös-



Schema 1. Synthese und Reaktionen von 1. Die Komplexe 1 und 2 werden unter Rückfluß hergestellt.

lich, so daß er durch Elementaranalyse und IR-, nicht aber durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Das IR-Spektrum von 1 weist die für die HgO_2CCH_3 -Gruppe charakteristischen starken Absorptionsbanden bei 1570, 1403, 1382, 1337 und 643 cm^{-1} auf. Im Vergleich hierzu zeigt Quecksilberacetat starke Absorptionen bei 1555, 1400, 1330 und 653 cm^{-1} .

Die vollständige Mercurierung von 1 wurde durch seine Reaktion mit Halogeniden bestätigt. Wird 1 mit 50 Äquiv. CuCl_2 in Aceton 12 h unter Rückfluß umgesetzt, entsteht Decachlorruthenocen 2 als weißer, kristalliner Feststoff in 73% Ausbeute nach Aufarbeitung (Schema 1). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Rohprodukts 2 zeigten keine Signale von teilchlorierten Ruthenocen. Die Reaktion von 1 mit KBr_3 und KI_3 (hergestellt aus KX und X_2 in Wasser) ergab Decabrom-

[*] Prof. Dr. C. H. Winter, Y.-H. Han
Department of Chemistry, Wayne State University
Detroit, MI 48202 (USA)
Telefax: Int. + 313/577-1377

Dr. R. L. Ostrander, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research (F49620-93-1-0072 für C.H.W.) gefördert.

ruthenocen **3** (47%) und Decaiodruthenocen **4** (39%) als weiße bzw. gelb-ockerfarbene Feststoffe.

Um Einblick in die Bindungsverhältnisse von Decahalogenruthenocenen zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **3** durchgeführt^[5, 6]. Abbildung 1 zeigt eine per-

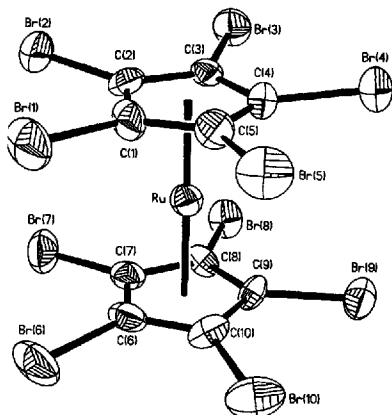


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3** (Ellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C(1) 2.153(23), Ru-C(2) 2.193(18), Ru-C(3) 2.167(16), Ru-C(4) 2.161(20), Ru-C(5) 2.176(24), Ru-C(6) 2.163(18), Ru-C(7) 2.168(20), Ru-C(8) 2.175(20), Ru-C(9) 2.169(19), Ru-C(10) 2.172(19), Ru-Cp(1) 1.80(2), Ru-Cp(2) 1.81(2); Cp(1)-Ru-Cp(2) 179.4(8).

spektivische Ansicht von **3**, in dem zwei ekliptisch angeordnete C_5Br_5 -Liganden η^5 an das Rutheniumatom gebunden sind. Die gemittelten Ru-C-Abstände betragen 2.17, die gemittelten C-C- und C-Br-Abstände 1.42 bzw. 1.87 Å. Das Rutheniumatom ist von den Mittelpunkten der C_5Br_5 -Ringe 1.80(2) und 1.81(2) Å bei einem (C_5Br_5) -Ru- (C_5Br_5) -Winkel von $179.4(8)^\circ$ entfernt. Die beiden C_5Br_5 -Ringe haben einen Abstand von 3.61 Å, so daß der Abstand der Bromsubstituenten kürzer als die Summe ihrer kovalenten Radien ist (3.84 Å)^[7]. Die Bromsubstituenten sind leicht aus der Ebene der Cyclopentadienylliganden, weg vom Rutheniumatom (Bereich 1.7 – 6.4° , im Mittel 4.2°), herausgedreht. Trotz solcher kurzer Brom-Brom-Kontakte behält das Molekül eine ekliptische Konformation bei. Die Struktur von **3** ähnelt der bereits veröffentlichten von **2**^[6b, 8] sehr. So sind in beiden Strukturen die Halogensubstituenten ekliptisch angeordnet sowie die Ringebenen-Abstände (**3**, 3.61 Å; **2**, 3.598 Å) und gemittelten Ru-C-Abstände (**3**, 2.17 Å; **2**, 2.17 Å) nahezu gleich lang. Darüber hinaus sind sowohl in **3** als auch in **2** die Halogenatome leicht aus der Ebene der C_5 -Ringe, weg vom Rutheniumatom, gedreht. Anders als in **3** kann die Lage der Halogenatome außerhalb der C_5 -Ebene in **2** nicht auf eine Wechselwirkung zwischen den Chloratomen der beiden Ringe zurückgeführt werden, da die Cl-Cl-Abstände größer als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien sind.

Die Decamercurierung des im Vergleich zu Ferrocen ($E_{1/2} = 0.31$ V)^[6c] und Pentamethylruthenocen ($E_{1/2} = 0.54$ V)^[6c] verhältnismäßig elektronenarmen Ruthenocens ($E_{1/2} = 1.03$ V)^[9] läßt vermuten, daß auch viele andere Cyclopentadienyllbergangsmetall-Komplexe pentamercuriert werden können. Analog zu **1** kann Ferrocen mit Quecksilberacetat in Dichlorethan unter Rückfluß zu Deca(acetoxymercuro)ferrocen decamercuriert und weiter zu Decahalogenferrocenen halogeniert werden^[10]. Chlorierung, Bromierung und Iodierung von **1** liefert in 39–73% Ausbeute die Komplexe **2**–**4** mit vollständig Halogen-substituierten Cyclopentadienylliganden. Komplex **2** wurde früher in 14% Ausbeute durch wiederholte Lithierung/Chlorierung von Ruthenocen hergestellt^[11]. Die hier vorgestellte Synthese von **2**

aus **1** ist daher deutlich überlegen. Pentamercurierte Cyclopentadienylliganden sollten nicht als exotische Spezies, sondern als potentiell zugängliche und nützliche synthetische Zwischenstufen betrachtet werden.

Experimentelles

1: In einen 250 mL-Rundhalskolben wurde Cp_2Ru (0.231 g, 1.00 mmol), $Hg(OAc)_2$ (3.187 g, 10.0 mmol) und 100 mL Dichlorethan gegeben. Die Mischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein fast weißer Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde mit einer Glasfritte mittlerer Porengröße abfiltriert und mit 40 mL Hexan gewaschen. Trocknen im Hochvakuum liefert **1** als nahezu weißes Pulver (2.492 g, 88%).

Schmp. 200 – $220^\circ C$ (Zers.-bereich, Bildung von Hg), IR (KBr): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1570$ (vs, C=O), korrekte Elementaranalyse.

2: In einen 250 mL-Rundhalskolben wurden **1** (1.00 g, 0.355 mmol), $CuCl_2$ (3.03 g, 17.8 mmol) und 80 mL Aceton gegeben. Die Mischung wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt, wobei ein dunkler ölgiger Feststoff erhalten wurde. Der Feststoff wurde mit 100 mL Hexan extrahiert. Das Hexanextrakt wurde an einer 3 cm-Silicagelsäule auf einer groben Fritte mit 100 mL Hexan eluiert, wobei eine farblose Lösung erhalten wurde. Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck und nachfolgendes Trocknen im Hochvakuum lieferte **2** als weißes Pulver (0.149 g, 73%).

Schmp. $> 300^\circ C$ (sublimiert) [11]; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 91.46$ (s, C_5Cl_5); IR (KBr): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1386$ (m), 1351 (s), 1310 (m), 1095 (w), 928 (w), 811 (w), 703 (s), 564 (w), 409 (s); MS (20 eV): m/z 576 (M^+ , 100%); das Isotopenverteilungsmuster des Moleküls stimmt mit dem berechneten überein.

3: In einen 100 mL-Rundhalskolben wurde KBr (0.484 g, 4.07 mmol), Brom (0.208 mL, 4.07 mmol) und 50 mL Wasser gegeben. Die erhaltene Mischung wurde bei Raumtemperatur 0.5 h gerührt und anschließend **1** (1.146 g, 0.407 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur weitere 3 h gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Das Rohprodukt wurde durch eine Glasfritte mittlerer Porengröße filtriert und mit 20 mL Methanol gewaschen. Der Niederschlag wurde anschließend mit 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert, wobei eine farblose Lösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde an einer Silicagelsäule (3 cm) auf einer groben Fritte getrennt. Nach Elution mit 50 mL CH_2Cl_2 wurde eine farblose Lösung erhalten. Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck lieferte **3** in Form eines analysereinen weißen Pulvers (0.194 g, 47%).

Schmp. (abgeschmolzenes Probenrohr) $> 300^\circ C$; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 84.51$ (s, C_5Br_5); IR (KBr): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1379$ (m), 1302 (s), 1274 (w), 589 (s); MS (20 eV): m/z 1020 (M^+ , 100%), das gefundene Isotopenverteilungsmuster des Moleküls stimmt mit dem berechneten überein; korrekte Elementaranalyse.

4: In einen 100 mL-Rundhalskolben wurden KI (0.830 g, 5.00 mmol), Iod (1.269 g, 5.00 mmol), 50 mL Wasser und ein Rührfisch gegeben. Die erhaltene Mischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt und dann **1** (1.409 g, 0.50 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur weitere 5 h gerührt, wobei sich ein orangefarbener Niederschlag bildete. Das Rohprodukt wurde durch eine Glasfritte mittlerer Porengröße filtriert und mit wäßriger KI-Lösung (0.1 M, 100 mL), 20 mL Wasser und 100 mL Methanol, um Quecksilberverunreinigungen zu entfernen, gewaschen. Der Rückstand wurde in eine Extraktionshülse aus Filterpapier gegeben und mit Aceton in einem Soxhlet-Extraktor 24 h extrahiert, um weitere Quecksilberverunreinigungen zu entfernen. Trocknen im Hochvakuum in einer Trockenpistole über 24 h lieferte **4** als gelb-ockerfarbendes Pulver (0.292 g, 39%).

Schmp. 240 – $260^\circ C$ (Zers.-bereich); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 69.94$ (s, C_5I_5); IR (KBr): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1246$ (m), 506 (m); MS (20 eV): m/z 1110 ($[M - 3I]^+$, 3%); das Isotopenverteilungsmuster des $[M - 3I]^+$ -Peaks stimmt mit dem berechneten überein; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 4. März 1993 [Z 5903]

- [1] Wichtigste Literatur: C. W. Fung, R. M. G. Roberts, *Tetrahedron* **1980**, 3289; B. Floris, G. Illuminati, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 16, 107; W. Kilching, *Organomet. Chem. Rev.* **1968**, 3, 35; L. G. Makarova in *Organometallic Reactions, Vol. 1* (Hrsg.: E. I. Becker, M. Tsutsui), Wiley-Interscience, New York, **1970**, S. 119; V. I. Popov, M. Lieb, A. Haas, *Ukr. Khim. Zh.* **1990**, 56, 1115; siehe auch: G. Amiet, K. Nicholas, R. Pettit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 161; A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, Z. P. Valuava, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk.* **1962**, 1683; M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3888.
- [2] a) M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 76; b) A. N. Nesmeyanov, A. A. Luvovich, S. P. Gubin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1972**, 1823.
- [3] W. H. Morrison, D. H. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2912; A. I. Gusev, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **1972**, 6, 1121; L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, A. A. Bezrukova, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 81, 207.

- [4] C. H. Winter, Y.-H. Han, M. J. Heeg, *Organometallics* **1992**, *11*, 3169. Decamercurierung von Ferrocen: V. I. Boev, A. V. Dombrovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 727; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1977**, *20*, 1789.
- [5] $C_{10}Br_{10}Ru$ **3**: $M = 1020.3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.600(2)$, $b = 8.915(3)$, $c = 14.617(5)$ Å, $\alpha = 89.50(3)$, $\beta = 84.88(2)$, $\gamma = 78.14(2)^\circ$, $V = 965.3(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 3.510$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 214.97$ cm⁻¹, $T = 295$ K, 3398 unabhängige Reflexe mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ wurden gesammelt (Siemens P4), von denen 1624 Reflexe mit F_o größer als $5\sigma(F_o)$ zur Verfeinerung benutzt wurden. $R = 0.0525$, $R_w = 0.0600$, GOF = 1.19. Die zentrosymmetrische Raumgruppe wurde aufgrund der systematischen Auslöschungen gewählt und aufgrund des Ganges der Verfeinerung beibehalten. Eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf 216 Daten (ψ -Scans von 6 Reflexen in 10° -Schritten) wurde durchgeführt, $T(\text{max})/T(\text{min}) = 4.82$. Es wurden keine ungewöhnlichen Bindungslängen oder -winkel ermittelt. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57327, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Röntgenstrukturanalysen von Komplexen mit Pentachlorocyclopentadienyl- und Pentabromocyclopentadienylliganden siehe: a) V. W. Day, K. J. Reimer, A. Shaver, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 403; b) G. M. Brown, F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *ibid.* **1972**, 5; c) P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6130; d) W. Pribsch, M. Hoch, D. Rehder, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1971; siehe auch: O. J. Curnow, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5895.
- [7] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [8] Ausgewählte Röntgenstrukturuntersuchungen von Ruthenocenen: P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2946; D. C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C33; J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 571; G. Small, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1746; H. Schmid, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 125; E. O. Fischer, F. J. Gammel, J. O. Besenhard, A. Frank, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 261.
- [9] M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690.
- [10] Y. H. Han, C. H. Winter, unveröffentlicht.
- [11] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 870.

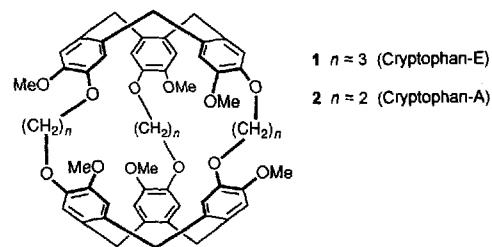
Komplexierung von Methan und Fluorchlorkohlenwasserstoffen durch Cryptophan-A in organischer Lösung**

Von Laurent Garel, Jean-Pierre Dutasta und André Collet*

Die Entwicklung von Wirtverbindungen, die neutrale Moleküle binden, ist ein wichtiges Arbeitsgebiet der supramolekularen Chemie; Wirtverbindungen für kleine aliphatische Kohlenwasserstoffe und Fluorkohlenwasserstoffe sind dabei nach wie vor eine besondere Herausforderung^[1]. Wir berichten hier über die Komplexierung von Methan sowie von einigen kleinen Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) durch einen synthetischen Rezeptor aus der Familie der Cryptophane^[2]. Der Methan-Komplex ist erstaunlich stabil, und die Untersuchung seiner Eigenschaften erhellte einige wichtige Faktoren, die möglicherweise die Bildung supramolekularer Verbindungen aus neutralen Partnern bestimmen.

Cryptophan-E **1** ist für neutrale tetraedrische Substrate, z.B. Isobutan, ein ausgezeichneter Rezeptor, und das sogar in einem organischen Lösungsmittel, in dem hydrophobe Kräfte fehlen^[3]. Für die Komplexierung von Methan erwies sich dieser Wirt aber als nicht geeignet, vermutlich weil das Substrat zu klein ist ($V_{\text{vdw}} = 28.4$ Å³)^[4]. Dies führte uns zu Cryptophan-A **2**^[5], dessen Hohlraum ein etwa 8 % geringe-

res Volumen als der von **1** aufweist^[6]. Über die komplexierenden Eigenschaften von **2** war bisher nur wenig berichtet worden^[2].



Wurde Methan 30 s bei Raumtemperatur durch eine Lösung von **2** in $(\text{CDCl}_3)_2$ geleitet^[7], so zeigte das ¹H-NMR-Spektrum ein breites Singulett bei $\delta_{\text{obs}} = -3.05$. Dies wies auf die reversible Bindung von CH_4 und einen schnellen Austausch zwischen den freien (Signal bei δ_f) und komplexierten (δ_c) CH_4 -Molekülen hin (Abb. 1 a). Bei schrittweiser Erhöhung der Menge an CH_4 bis auf das 1.35fache von **2** (Abb. 1 b bis g) verschob sich δ_{obs} als Folge der Abnahme des Wirt/Gast-Verhältnisses zu tieferem Feld (von $\delta = -3.05$ bis auf $\delta \approx -2$). Eine Darstellung von $\delta_f - \delta_{\text{obs}}$ als Funktion dieses Verhältnisses zeigt, daß im Wirthohlraum nur ein Methan-Molekül vorhanden ist. Wurde eine Lösung, die 0.9 Äquivalente Methan enthielt, auf 199 K abgekühlt, spaltete das Gastsignal entsprechend den freien und komplexierten Molekülen in zwei Singuletts bei $\delta_f = +0.14$ und $\delta_c = -4.36$ auf (Abb. 1 h).

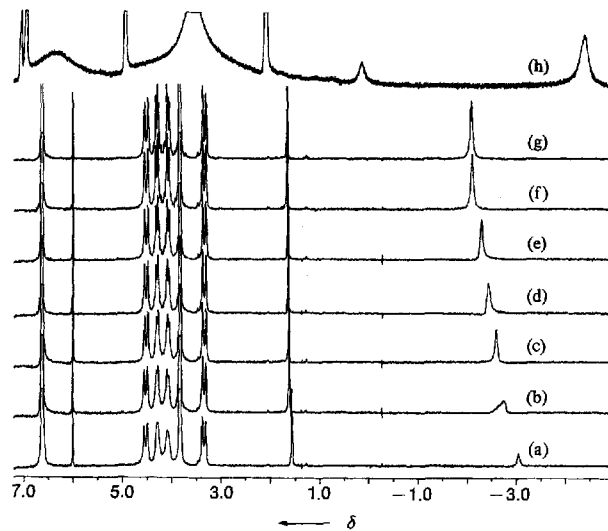


Abb. 1. 200 MHz-¹H-NMR-Spektren des Wirtmoleküls **2** (2.5×10^{-2} M) in $(\text{CDCl}_3)_2$ bei 298 K in Gegenwart steigender Konzentrationen von Methan (von 0.33 Äquivalenten in (a) bis 1.35 Äquivalenten in (g)); (h) Spektrum aufgenommen bei 199 K in Gegenwart von 0.9 Äquivalenten Methan (um ein Ausfrieren zu verhindern, wurden ca. 40 % $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ hinzugefügt).

Die Auswertung der NMR-Daten^[8] lieferte die Bindungskonstante für die Komplexierung von CH_4 durch **2** in $(\text{CDCl}_3)_2$ bei 298^[9] und 199 K (K_a : 130 ± 20 M⁻¹ bzw. 520 ± 160 M⁻¹). Die Bindungsenthalpie ΔH_a^0 ist demzufolge negativ (ca. -1.6 kcal mol⁻¹) und die Entropie ΔS_a^0 schwach positiv ($+4$ cal mol⁻¹ K⁻¹). Somit ist der Methan-Komplex von **2** ungefähr so stabil wie der Isobutan-Komplex von **1**^[3]. Die Analyse der Linienformen^[10] der Gastmolekül-NMR-Signale zwischen 199 und 298 K führte zur Halbwertszeit des

* Prof. Dr. A. Collet, Dipl.-Chem. L. Garel, Dr. J.-P. Dutasta
Ecole normale supérieure de Lyon
Stéréochimie et Interactions moléculaires, UMR CNRS no 117
F-69364 Lyon Cedex 07 (Frankreich)
Telefax: Int. +72728483

** L.G. dankt dem Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) für ein Stipendium.