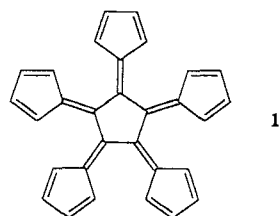


- [11] A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 363.  
 [12] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11; D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.  
 [13] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75; H. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037.  
 [14] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 027.  
 [15] M. I. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 1678; L. Mando-  
lini, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1988**, 173.  
 [16] M. S. Searle, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10690.  
 [17] Kürzlich erfuhren wir von der unabhängig erfolgten Synthese von **1** ( $n, m = 3$ )  
durch präparative Elektrolyse eines doppelt überbrückten Bis(imidazo-  
lium)salzes [18]. Die davon erhaltenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind im  
wesentlichen mit den hier beschriebenen identisch.  
 [18] Z. Shi, V. Goulle, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

## Metallierte Tetra- und Penta(cyclopentadienyl)- cyclopentadienyle: Synthese durch Pd- katalysierte Mehrfach-Cyclopentadienylierung\*\*

Roland Boese, Gabriele Bräunlich, Jean-Pierre  
Gotteland, Jenn-Tsang Hwang, Carsten Troll und  
K. Peter C. Vollhardt\*

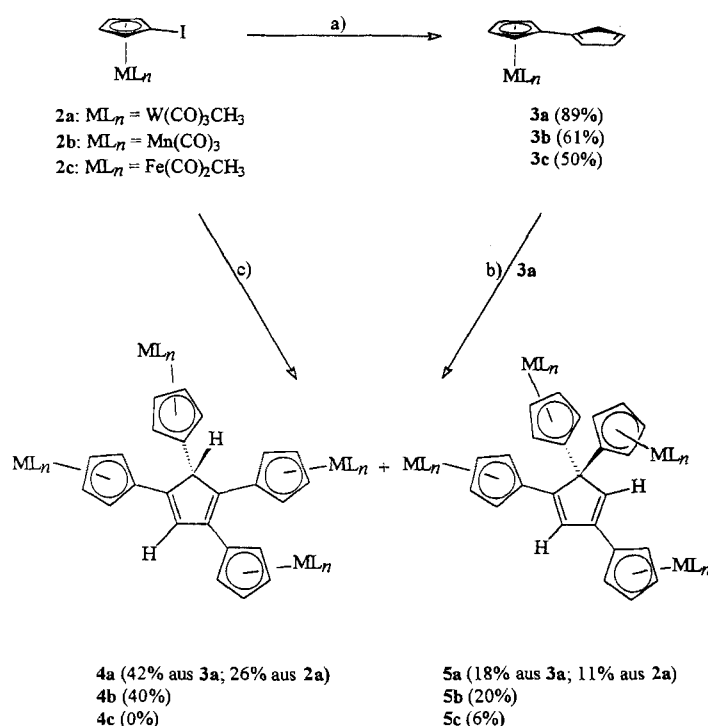


Penta(cyclopentadienyliden)-  
cyclopentane **1**, das einfachste  
„Fulvalenradialen“<sup>[1]</sup>, ist als Li-  
gand für Übergangsmetalle eine  
interessante Zielverbindung bei  
unseren Bemühungen, die grund-  
legenden chemischen Eigenschaf-  
ten von Oligo(cyclopentadienyl)-  
metall-Verbindungen zu bestim-

men<sup>[2]</sup>. Wegen seines starren Gerüsts sollte **1** (mindestens) fünf  
Metallatome in räumlicher Nähe zueinander binden können.  
Darüber hinaus ist **1** topographisch gesehen für die Synthese  
von metallierten Semibuckminsterfullerenen<sup>[3]</sup> oder, ausgehend  
von der Metallocenform, für die von endohedralen Metallo-  
buckminsterfullerenen geeignet<sup>[4]</sup>; dabei ist erwähnenswert, daß  
in einer theoretischen Abhandlung über  $\text{C}_{60}$  (und dessen Wechsel-  
wirkungen mit Metallfragmenten) dieses Molekül als durch  
„Implosion“ von zwölf cyclischen  $\text{C}_5$ -Einheiten entstanden be-  
trachtet wurde<sup>[5]</sup>.

Im folgenden berichten wir, daß Metallkomplexe von **1** sowie  
zwei Regioisomere eines niederen homologen Cyclopentadienyls  
durch eine bemerkenswert einfache und potentiell allge-  
mein anwendbare palladium-katalysierte Reaktion von Iod-  
cyclopentadienylmetallkomplexen<sup>[6]</sup> mit einem Cyclopentadienyl-  
id<sup>[7]</sup> hergestellt werden können. Eine Erweiterung dieser Me-  
thode auf andere Verbindungen sollte den Zugang zu oligosub-

stituierten  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$ -Verbindungen deutlich verbessern<sup>[8]</sup>.  
Ursprünglich wurde ein schrittweiser Aufbau vorgesehen. Da-  
bei wurden die leicht zugänglichen<sup>[6c-h]</sup> Iodcyclopentadienyl-  
Komplexe **2** in einer Pd-katalysierten Einfachkupplung mit Tri-  
butyl(cyclopentadienyl)stannan<sup>[9]</sup> zu **3** als Gemisch aus den 1,3-  
und 1,4-Cyclopentadien-Isomeren umgesetzt (nur das 1,3-Iso-  
mer ist in Schema 1 dargestellt). Dieses Verfahren ist eine Ver-  
besserung gegenüber früheren Methoden zur Herstellung dieser  
Verbindungen, welche nützliche Bausteine für die Synthese von  
(Fulvalen)heterodimetallen<sup>[10]</sup> sind. Beim Versuch, im nächsten  
Schritt das Tercyclopentadienyl<sup>[12c]</sup> durch Kupplung des Trime-  
thylstannylcyclopentadienids von **3a** mit **2a** (1 Äquiv.) aufzu-  
bauen, wurden überraschenderweise das 1,2,4,5-Metallocyclo-  
pentadienyl-1,3-cyclopentadien **4a** (9%) sowie **3a** (20%)  
erhalten<sup>[12]</sup>. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen<sup>[13]</sup>  
wurden das Verhältnis **3a**:**2a** (1:1 bis 1:10), der Katalysator  
[ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ] ( $\text{dba}$  = Dibenzylidenacetone), die Base ( $\text{NaOAc}$ ,  
 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), das Ammoniumsalz [ $(\text{PhCH}_2\text{NBU}_3)^+\text{Br}^-$ ,



Schema 1. a)  $\text{CpSnBu}_3$  (2 Äquiv.), 3% [ $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ], THF (THF/DMF 1/1  
für **3b**), 23 °C, 12 h; wäbr. KF [11]; b) **2a** (5 Äquiv.), 3% [ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ],  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$   
(10 Äquiv.),  $(\text{PhCH}_2\text{NEt}_3)^+\text{Cl}^-$  (3.3 Äquiv.), DMF, 23 °C, 52 h; c)  $\text{CpSnMe}_3$   
(0.3 Äquiv.), 3% [ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ],  $\text{NaOAc}$  (15 Äquiv.),  $(\text{PhCH}_2\text{NEt}_3)^+\text{Cl}^-$  (5 Äquiv.),  
DMF, 23 °C, 52 h.

$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ], der zugesetzte Ligand ( $\text{PPh}_3$ ) und die Reaktions-  
zeit (24–56 h) variiert. Die höchste erzielte Gesamtausbeute an  
**4a** und **5a** betrug 60%. Die Isomere wurden chromatogra-  
phisch an Kieselgel (Hexan/Aceton, 7/3) getrennt (Tabelle  
1)<sup>[12]</sup>. Folgende Befunde wurden bei diesen Untersuchungen  
erhalten: 1) Der Komplex **2a** zersetzte sich bei höherer Tempe-  
ratur (80 °C), eine Temperaturerhöhung zur Erhöhung der Re-  
aktionsgeschwindigkeit ist also von Nachteil. 2) Mit Basen au-  
ßer  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$  wurden die Produkte in geringeren Ausbeuten aber  
in ähnlichen Verhältnissen erhalten ( $\text{NaOAc}$ : **4a**, 28%; **5a**,  
12%;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : **4a**, 18%; **5a**, 6%). 3) Die Variation des Kataly-  
sators sowie die des Ammoniumsalzes hatten einen nur geringen  
Effekt. 4) Das Lösungsmittel kann die Ausbeuten beeinflussen  
( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , [ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ], DMF: **4a**, **5a** 24%; in  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 45%).

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. G. Bräunlich, Dr. J.-P. Gotteland,  
Dr. J.-T. Hwang, Dr. C. Troll

Department of Chemistry, University of California at Berkeley  
and  
The Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Telefax: Int. + 510/643-5208  
E-mail: vollhard@cchem.berkeley.edu

Prof. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Energy Research, Office of Basic Energy  
Sciences, Chemical Sciences Division des US Department of Energy (DE-  
AC03-76SF00098) gefördert. G. B. dankt der Deutschen Forschungsgemein-  
schaft, J.-T. H. dem Ministerium für Erziehung der Republik China (Taiwan)  
und C. T. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung. J. P. G. dankt dem fran-  
zösischen Außenministerium für die Anerkennung als Volontaire du Service  
National Actif.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4**, **5**, **6** und **9** [12].

**4a**: Gelborangefarbene Kristalle (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ ), Schmp.: 250 °C (Zersetzung); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1450 ( $M^+$ , 15), 1348 (14), 1309 (23), 663 [ $\text{FvW}_2(\text{CO})_6$ , 100];  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.12 (s, 1H), 5.09 (m, 1H), 5.06 (m, 1H), 4.97 (m, 2H), 4.74 (m, 1H), 4.68 (m, 1H), 4.62 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.56 (m, 1H), 4.51 (m, 1H), 4.47 (m, 1H), 4.45 (m, 1H), 4.42 (m, 2H), 4.37 (m, 2H), 3.85 (s, 1H), 0.60 (s, 3H), 0.55 (s, 3H), 0.47 (s, 3H), 0.45 (s, 3H);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 6.36 (s, 1H), 5.82 (m, 2H), 5.77 (m, 2H), 5.74 (m, 1H), 5.66 (m, 1H), 5.60 (m, 3H), 5.55 (m, 2H), 5.51 (m, 1H), 5.49 (m, 2H), 5.46 (m, 2H), 4.49 (s, 1H), 0.54 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.4 Hz, 3H), 0.41 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.4 Hz, 3H), 0.40 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.4 Hz, 3H), 0.35 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.4 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 233.20, 232.92, 232.49 (2C), 219.82 (2C), 219.65 (2C), 219.12 (2C), 219.06 (2C), 146.90, 142.62, 138.84, 137.78 (CH), 113.44, 111.59, 110.92, 109.85, 97.49 (CH), 96.92 (CH), 96.44 (CH), 96.40 (CH), 96.02 (CH), 95.85 (CH), 95.77 (CH), 95.22 (CH), 94.83 (CH), 94.44 (CH), 94.35 (CH), 94.26 (CH), 93.51 (CH), 93.47 (CH), 92.98 (CH), 92.94 (CH), 57.53 (CH), -25.07, -26.87, -29.77, -29.91; IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2014, 1923, 1916  $\text{cm}^{-1}$ .

**5a**: Dunklorangefarbene Kristalle (aus Toluol/Hexan), Schmp.: 250 °C (Zersetzung); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1450 ( $M^+$ , 65), 1310 (100), 1093 (93);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.18 (AB-q, 2H), 5.04 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 4.97 (m, 2H), 4.91 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 4.75 (m, 2H), 4.53 (m, 4H), 4.49 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 4.40 (m, 2H), 0.64 (s, 3H), 0.62 (s, 3H), 0.55 (s, 6H);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 6.54 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 6.41 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 5.83 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 5.67 (m, 2H), 5.59 (m, 4H), 5.57 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 5.53 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 5.44 (m, 2H), 5.33 (m, 2H), 0.49 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.7 Hz, 3H), 0.47 [s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.7 Hz, 3H), 0.41 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.7 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 230.55, 230.32, 217.37, 217.22, 217.13, 217.07, 147.07, 140.82 (CH), 137.71, 130.56 (CH), 112.47, 108.93, 105.35, 95.00 (CH), 94.47 (CH), 93.81 (CH), 93.00 (CH), 92.21 (CH), 92.03 (CH), 90.85 (CH), 90.74 (CH), 59.56, -28.64, -30.40, -33.14; IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2014, 1923, 1920  $\text{cm}^{-1}$ .

**4b**: Gelbes Pulver (aus  $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ ), Schmp.: 70 °C (Zersetzung); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 874 ( $M^+$ , 16), 790 (35), 708 (100), 678 (50), 567 (23), 540 (15), 483 (36), 226 (42);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.18 (s, 1H), 4.52 (m, 2H), 4.48 (m, 1H), 4.42 (m, 1H), 4.37 (m, 1H), 4.27 (m, 1H), 4.23 (m, 2H), 3.99 (m, 2H), 3.91 (m, 1H), 3.88 (m, 1H), 3.80 (m, 1H), 3.75 (m, 1H), 3.67 (m, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 224.6, 224.5, 224.4, 224.3, 143.9, 139.2, 135.1, 132.4, 98.5, 97.6, 95.9, 95.7, 87.3, 87.1, 86.5, 86.3, 83.9, 83.7, 83.3, 82.5, 82.1, 82.0, 81.7, 81.5, 81.0, 79.4, 78.1, 55.8; IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2011, 1932  $\text{cm}^{-1}$ . HR-MS: ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{Mn}_4$ : 873.8320; gef. 873.8304.

**5b**: Gelbes Pulver (aus  $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ ), Schmp.: 69 °C (Zersetzung); FAB-MS:  $m/z$  (%): 874 ( $M^+$ , 58), 790 (100), 678 (37), 652 (12), 622 (14), 567 (21), 307 (36), 289 (27), 274 (31);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.28 (AB-q, 2H), 4.66 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 4.56 (m, 2H), 4.40 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 4.29 (m, 2H), 3.94 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 3.87 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 3.76 (m, 4H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 224.9, 224.8, 224.7, 147.1, 139.3, 136.6, 130.0, 100.6, 97.4, 93.9, 88.2, 86.0, 83.1, 82.7, 82.6, 81.6, 81.2, 79.4, 57.1; IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2011, 1932  $\text{cm}^{-1}$ .

**6**: Dunklorangefarbene Lösung in THF;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 6.00 (s, 1H), 5.55 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 4H), 5.24 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 4H), 5.21 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 4H), 5.13 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 4H), 0.40 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.4 Hz, 3H), 0.20 (s,  $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$  = 3.4 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 233.91, 232.92, 220.00 (2C), 219.40 (2C), 125.95, 124.12, 122.03, 115.55, 114.11, 92.22, 91.77, 86.84, 84.99, -24.36, -26.18.

**8**: Hellgelbes Pulver (aus Ether/Hexan), Schmp.: 90–91 °C (Zersetzung); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 524 ( $M^+$ , 56), 440 (100);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.48 (m, 1H), 6.26 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 3.11, 3.04, 2.97 (3m, ca. 1:2:1, 1H), 2.69, 2.64, 2.61 (3m, ca. 1:2:1, 1H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  (Zahl der aufgelösten Peaks im angegebenen Bereich) = 226.6–226.8 (3), 138.3–139.6 (14), 135.9–136.8 (14), 135.2–135.4 (9), 134.5–134.9 (10), 132.7–133.6 (9), 97.65–99.61 (16), 46.56, 46.49, 42.63, 42.55, 42.46; IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  = 2011, 1932  $\text{cm}^{-1}$ .

**9**: Hellorangefarbene, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lösung in THF;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 5.83 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 5.51 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 230.6, 111.8, 108.2, 106.2, 104.0; IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 1994, 1910  $\text{cm}^{-1}$ .

bekannte  $[\text{FvMn}_2(\text{CO})_6]^{141}$  (Fv = Fulvalen). Die geringe Ausbeute an **5c** ist analog auf die bevorzugte Bildung der neuartigen Verbindung  $[\text{FvFe}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2]$  (25%)<sup>121</sup> zurückzuführen. Mit 20% Katalysator und 3.3 Äquivalenten der Base entsteht dieses Produkt nahezu ausschließlich (80%). **8**) Auch die Bildung von Komplexen mit unterschiedlichen Metallsorten ist möglich: Aus **2b** (5 Äquiv.) und **3a** entstand unter den Reaktionsbedingungen **b** (Schema 1) ein nicht trennbares Isomerengemisch aus Verbindungen vom Typ **5** (20%, 2.5:1:1), wie MS-, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen ergaben. Analog wurde aus **2c** und **3a** ein Gemisch aus einem Isomer des Typs **4** und zwei Isomeren des Typs **5** erhalten (15%). **a**) Versuche, **4a** (**b**) und **5a** (**b**) photochemisch oder thermisch (80–160 °C) ineinander umzuwandeln, führten ausschließlich zur Zersetzung der Verbindungen.

Die Strukturen von **4** und **5** wurden spektroskopisch bestimmt (Tabelle 1), wobei charakteristisch ist, daß das Kohlenstoffgerüst in **5** anders als das in **4** eine Symmetrieebene aufweist. Das 1,2,4,5-Substitutionsmuster von **4** ist anhand der Daten wahrscheinlich, das 1,2,3,5-Substitutionsmuster kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, obwohl die erstgenannte Struktur sterisch weniger belastet ist (auch für Tetra(*tert*-butyl)-1,3-cyclopentadien wurde das 1,2,4,5-Substitutionsmuster vorgeschlagen<sup>151</sup>). Leider gelang es nicht, von **4** röntgenstrukturanalysetaugliche Kristalle zu züchten. Von **5a** wurden geeignete Kristalle durch Dampfdiffusion von Hexan in eine gesättigte Toluollösung erhalten und röntgenographisch analysiert (Abb. 1)<sup>161</sup>. Das Molekül ist sterisch äußerst belastet, weshalb

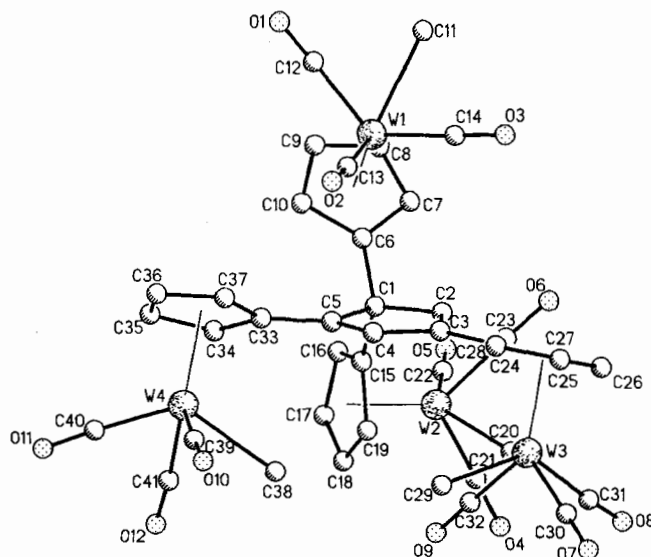
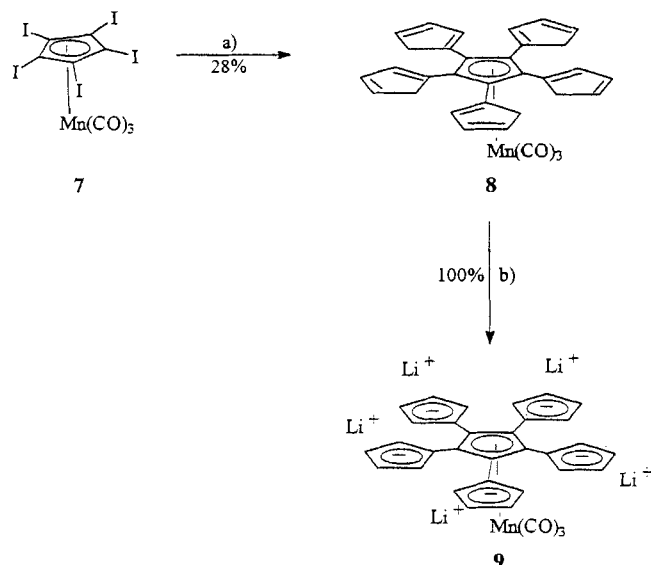


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.514 (22), C2–C3 1.310 (23), C3–C4 1.428 (22), C4–C5 1.323 (25), C5–C1 1.562 (23), C1–C6 1.527 (24), C1–C15 1.563 (23), C3–C24 1.459 (23), C5–C33 1.433 (21), C1–C2–C3 112.0 (14), C2–C3–C4 107.2 (15), C3–C4–C5 114.4 (16), C4–C5–C1 105.7 (14), C5–C1–C2 100.5 (13), C6–C1–C15 108.9 (13).

der zentrale Cyclopentadienring verzerrt ist. Anhand der Struktur von **5a** und Molekülmodellen von **4** wird ersichtlich, warum eine weitere Metalloccyclopentadienylierung von **4** zu einer metallierten Form von **1** auch unter drastischen Bedingungen nicht möglich ist.

Die Struktur von **4** wurde durch Deprotonierung mit NaH (10 Äquiv.) in THF zum entsprechenden, wie erwartet hochsymmetrischen, orangefarbenen Na-Salz **6** bestätigt, welches sehr einfache  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufweist (Tabelle 1).  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Gleichgewichtsuntersuchungen mit Cyclopentadien ( $pK_a$  = 15.5) in 1,2-Dimethoxyethan ergaben

eine Abschätzung des  $pK_a$ -Wertes von **4a** zu 14. Die Alkylierung von **6** mit  $\text{CH}_3\text{I}$  oder  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  lieferte ein nicht trennbares Gemisch aus 1,2,3,4,5- (in geringer Menge) und 1,2,4,5,5-substituierten Cyclopentadienisomeren ( $^1\text{H}$ -NMR), was auf die nucleophile Reaktivität von **6**, zumindest gegenüber kleinen Elektrophilen, hindeutet. Da komplexiertes **1** nicht durch fünffache Cyclopentadienylierung nach Schema 1 hergestellt werden konnte, untersuchten wir die sterisch weniger anspruchsvolle, inverse Strategie nach Schema 2.



Schema 2. a)  $\text{CpSnMe}_3$  (10 Äquiv.), 30%  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ , DMF, 90 °C, 15 min; b) BuLi (5 Äquiv.), THF, 23 °C, 10 min.

Erfreulicherweise entsteht aus Tricarbonyl( $\eta^5$ -pentaiodocyclopentadienyl)mangan **7**<sup>[6c]</sup> und Trimethyl(cyclopentadienyl)-stannan<sup>[9,17]</sup> der gewünschte Penta(cyclopentadienyl)cyclopentadienyl-Komplex **8** in einem Schritt (28% Ausbeute; Schema 2)<sup>[12]</sup> als Gemisch aus den 1,3- und 1,4-Cyclopentadien-Tautomeren, wie spektroskopisch und elementaranalytisch nachgewiesen wurde (Tabelle 1). Die Zahl der Signale in den charakteristischen Bereichen des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums deutet auf das Vorhandensein aller acht möglichen Isomere hin. Diese können durch fünffache Lithylierung in die Verbindung **9** überführt werden. Die hohe Symmetrie von **9** tritt in dessen NMR-Daten deutlich hervor. So vereinfachen sich die neun beobachteten Multipletts für die Protonen in **8** zu zwei AA'BB'-, Triplets, und statt der 80 separat erkennbaren Signale im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von **8** treten im Spektrum von **9** nur fünf auf.

Das Pentaanion in **9** ist das erste Derivat von **1** und kann als solches als Ausgangsverbindung für den Aufbau von metallierten Semibuckminsterfullerenen und einer Vielzahl von Organometall-Clustern mit neuer Topographie gesehen werden. Darüber hinaus öffnet die hier beschriebene, unkomplizierte Mehrfach-Cyclopentadienylierung eines perhalogenierten  $\pi$ -Systems den Zugang zu einer Fülle anderer Oligocyclopentadienyle.

## Experimentelles

**8:** Zu **7** (1.00 g, 1.20 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (100 mg, 0.38 mmol) in frisch destilliertem DMF (10 mL, über  $\text{CaH}_2$ ) wurde  $\text{CpSnMe}_3$  (2.70 g, 11.8 mmol) gegeben und das Gemisch 15 min bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde Diethylether (200 mL) zugegeben, die Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen (3  $\times$  100 mL), getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch Kieselgel filtriert (Hexan/Ether, 5/1). Anschließende Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Ether, 10/1) lieferte eine gelbe Fraktion, die **8** enthielt (176 mg, 28%).

Eingegangen am 29. November 1995 [Z 8605]

**Stichworte:** Cyclopentadienderivate · Katalyse · Komplexe mit Kohlenstoffliganden

- [1] Übersichtsartikel zu Radialenen: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931.
- [2] a) C. G. de Azevedo, R. Boese, D. A. Newman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1995**, *14*, 4980; b) M. Tilset, K. P. C. Vollhardt, R. Boese, *ibid.* **1994**, *13*, 3146; c) R. Boese, R. Myrabo, D. A. Newman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 549; d) P. A. McGovern, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **1990**, 493.
- [3] a) Zu "Buckybowls" siehe: A. H. Abdourazak, Z. Marciniow, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6410, zit. Lit.; b) R. Faust, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1429.
- [4] Zu neueren Arbeiten siehe: a) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9606; b) D. E. Clemmer, M. F. Jarrold, *ibid.* **1995**, *117*, 8841; c) A. Lappas, M. Kosaka, K. Tanigaki, K. Prassides, *ibid.* **1995**, *117*, 7560; d) K. B. Shelimov, M. F. Jarrold, *ibid.* **1995**, *117*, 6404; e) T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1343; f) T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, T. Kikuchi, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2139; g) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *ibid.* **1995**, *107*, 1228 bzw. **1995**, *34*, 1094; h) F. T. Edlmann, *ibid.* **1995**, *107*, 1071 bzw. **1995**, *34*, 981.
- [5] J. A. López, C. Mealli, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 161.
- [6] Verwandte Oligoethinylierungen von Iodocyclopentadienylmetallen sind bekannt: a) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, F. Beer, *Organometallics* **1995**, *14*, 2490; b) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *ibid.* **1994**, *13*, 3823; c) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, J. Räder, *ibid.* **1993**, *12*, 4745; d) U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1073; e) E. C. Brehm, J. K. Stille, A. I. Meyers, *Organometallics* **1992**, *11*, 938; f) C. Lo Sterzo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1989; g) C. Lo Sterzo, J. K. Stille, *Organometallics* **1990**, *9*, 687; h) C. Lo Sterzo, M. M. Miller, J. K. Stille, *ibid.* **1989**, *8*, 2331.
- [7] Zu einer ähnlichen Monocyclopentadienylierung von Arylhalogeniden siehe: a) H. M. Nugent, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3848; b) B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, N. Khrushova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078; c) D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4977; d) A. Cecon, A. Gambaro, F. Gottardi, F. Manoli, A. Vanzo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 91; e) M.-T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, *3*, 539; f) R. Wahren, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 415; g) T. J. Katz, A. M. Gilbert, M. E. Hattenlocher, G. Min-Min, H. H. Brintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3551; R. C. Larock, W. H. Gong, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 407; **1989**, *54*, 2047; J.-C. Fiaud, B. Denner, J.-L. Malleron, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 393.
- [8] a) N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1; b) C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291; c) J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 97; d) W. E. Watts, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 1013; e) K. H. Sünkel, W. Kempinger, J. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 201; S. A. Kur, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 414, zit. Lit.
- [9] H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 323.
- [10] a) A. P. Kahn, D. A. Newman, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **1990**, 141; b) M. H. Huffman, D. A. Newman, M. Tilset, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1986**, *5*, 1926.
- [11] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636; b) J. E. Leibner, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 449.
- [12] Alle hergestellten Verbindungen weisen in der Regel zufriedenstellende elementaranalytische und spektroskopische Daten auf (Tabelle 1).
- [13] R. Rossi, A. Carpita, F. Bellina, *Org. Prep. Proc. Int.* **1995**, *27*, 129.
- [14] M. D. Rausch, R. F. Kovar, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1259.
- [15] G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3965. See also: C. G. Venier, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2808.
- [16] Kristallabmessungen  $0.23 \times 0.17 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ , Scan-Bereich  $3 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ,  $a = 16.052(3)$ ,  $b = 13.318(8)$ ,  $c = 18.671(4) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 101.85(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3906(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.459 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 12.06 \text{ mm}^{-1}$ , 6134 unabhängige Reflexe (115 K), davon 4748 beobachtet [ $R_{\text{int}} \geq 4\sigma(F)$ ],  $R = 0.0565$ ,  $R_w = 0.0566$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-14“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [17] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 295.