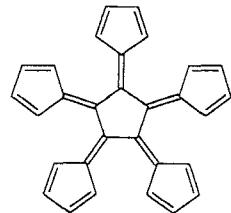


- [11] A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 363.  
 [12] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11; D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.  
 [13] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75; H. Schönher, 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. Mandolini, *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 unabhängigen erfolgten Synthese von *1* (*n, m* = 3) durch präparative Elektrolyse eines doppelt überbrückten Bis(imidazolium)salzes [18]. Die davon erhaltenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind im wesentlichen mit den hier beschriebenen identisch.  
 [18] Z. Shi, V. Gouille, 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\*



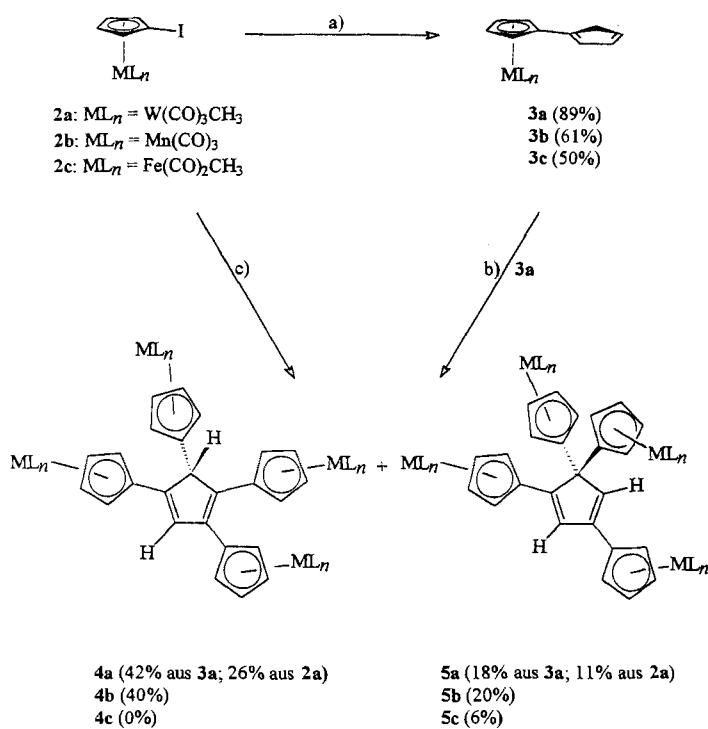
1

Penta(cyclopentadienyliden)-cyclopentan **1**, das einfachste „Fulvalenradialen“<sup>[11]</sup>, ist als Ligand für Übergangsmetalle eine interessante Zielverbindung bei unseren Bemühungen, die grundlegenden chemischen Eigenschaften von Oligo(cyclopentadienyl)-metall-Verbindungen zu bestimmen<sup>[12]</sup>. Wegen seines starren Gerüstes 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 endohedralem Metallocbuckminsterfullerenen geeignet<sup>[4]</sup>; dabei ist erwähnenswert, daß in einer theoretischen Abhandlung über  $C_{60}$  (und dessen Wechselwirkungen mit Metallfragmenten) dieses Molekül als durch „Implosion“ von zwölf cyclischen  $C_5$ -Einheiten entstanden betrachtet 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 allgemein anwendbare palladium-katalysierte Reaktion von Iod-cyclopentadienylmetallkomplexen<sup>[6]</sup> mit einem Cyclopentadienid<sup>[7]</sup> hergestellt werden können. Eine Erweiterung dieser Methode auf andere Verbindungen sollte den Zugang zu oligosub-

stituierten ( $\eta^5-C_5H_5$ )M-Verbindungen deutlich verbessern<sup>[8]</sup>. Ursprünglich wurde ein schrittweiser Aufbau vorgesehen. Dabei wurden die leicht zugänglichen<sup>[6e-h]</sup> Iodcyclopentadienyl-Komplexe **2** in einer Pd-katalysierten Einfachkupplung mit Tributyl(cyclopentadienyl)stannan<sup>[9]</sup> zu **3** als Gemisch aus den 1,3- und 1,4-Cyclopentadien-Isomeren umgesetzt (nur das 1,3-Isomere ist in Schema 1 dargestellt). Dieses Verfahren ist eine Verbesserung 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 Trimethylstannylcyclopentadienids von **3a** mit **2a** (1 Äquiv.) aufzubauen, wurden überraschenderweise das 1,2,4,5-Metallocyclopentadienyl-1,3-cyclopentadien **4a** (9%) sowie **3a** (20%) erhalten<sup>[12b]</sup>. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen<sup>[13]</sup> wurden das Verhältnis **3a**:**2a** (1:1 bis 1:10), der Katalysator  $[Pd_2(dbu)_3]$  ( $dbu$  = Dibenzylidenaceton), die Base ( $NaOAc$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ), das Ammoniumsalz  $[(PhCH_2NBu_3)^+Br^-$ ,



Schema 1. a)  $CpSnBu_3$  (2 Äquiv.), 3%  $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ , THF (THF/DMF 1/1 für **3b**), 23 °C, 12 h; währ. KF [11]; b) **2a** (5 Äquiv.), 3%  $[Pd(OAc)_2]$ ,  $iPr_2NEt$  (10 Äquiv.),  $(PhCH_2NEt_3)^+Cl^-$  (3.3 Äquiv.), DMF, 23 °C, 52 h; c)  $CpSnMe_3$  (0.3 Äquiv.), 3%  $[Pd(OAc)_2]$ ,  $NaOAc$  (15 Äquiv.),  $(PhCH_2NEt_3)^+Cl^-$  (5 Äquiv.), DMF, 23 °C, 52 h.

$Br_4N^+Cl^-$ ), der zugesetzte Ligand ( $PPh_3$ ) und die Reaktionszeit (24–56 h) variiert. Die höchste erzielte Gesamtausbeute an **4a** und **5a** betrug 60 %. Die Isomere wurden chromatographisch an Kieselgel (Hexan/Aceton, 7/3) getrennt (Tabelle 1)<sup>[12b]</sup>. Folgende Befunde wurden bei diesen Untersuchungen erhalten: 1) Der Komplex **2a** zersetzt sich bei höherer Temperatur (80 °C), eine Temperaturerhöhung zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist also von Nachteil. 2) Mit Basen außer  $iPr_2NEt$  wurden die Produkte in geringeren Ausbeuten aber in ähnlichen Verhältnissen erhalten ( $NaOAc$ : **4a**, 28%; **5a**, 12%;  $K_2CO_3$ : **4a**, 18%; **5a**, 6%). 3) Die Variation des Katalysators sowie die des Ammoniumsalzes hatten einen nur geringen Effekt. 4) Das Lösungsmittel kann die Ausbeuten beeinflussen ( $K_2CO_3$ ,  $[Pd_2(dbu)_3]$ , DMF: **4a**, **5a** 24%; in  $CH_3CN$ : 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@ccchem.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 Forschungsgemeinschaft, J.-T. H. dem Ministerium für Erziehung der Republik China (Taiwan) und C. T. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung. J. P. G. dankt dem französischen Außenministerium für die Anerkennung als Volontaire du Service National Actif.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4**, **5**, **6**, **8** und **9** [12].

**4a:** Gelborangefarbene Kristalle (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan), Schmp.:  $250^\circ\text{C}$  (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, 1 H), 5.09 (m, 1 H), 5.06 (m, 1 H), 4.97 (m, 2 H), 4.74 (m, 1 H), 4.68 (m, 1 H), 4.62 (m, 1 H), 4.58 (m, 1 H), 4.56 (m, 1 H), 4.51 (m, 1 H), 4.47 (m, 1 H), 4.45 (m, 1 H), 4.42 (m, 2 H), 4.37 (m, 2 H), 3.85 (s, 1 H), 0.60 (s, 3 H), 0.55 (s, 3 H), 0.47 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 6.36 (s, 1 H), 5.82 (m, 2 H), 5.77 (m, 2 H), 5.74 (m, 1 H), 5.66 (m, 1 H), 5.60 (m, 2 H), 5.51 (m, 1 H), 5.49 (m, 2 H), 5.46 (m, 2 H), 4.49 (s, 1 H), 0.54 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.4\text{ Hz}$ , 3 H), 0.41 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.4\text{ Hz}$ , 3 H), 0.40 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.4\text{ Hz}$ , 3 H), 0.35 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.4\text{ Hz}$ , 3 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 233.20, 232.92, 232.49 (2 C), 219.82 (2 C), 219.65 (2 C), 219.12 (2 C), 219.06 (2 C), 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:** Dunkelorangefarbene Kristalle (aus Toluol/Hexan), Schmp.:  $250^\circ\text{C}$  (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, 2 H), 5.04 (t,  $J = 2.0\text{ Hz}$ , 2 H), 4.97 (m, 2 H), 4.91 (t,  $J = 2.0\text{ Hz}$ , 2 H), 4.75 (m, 2 H), 4.53 (m, 4 H), 4.49 (t,  $J = 2.0\text{ Hz}$ , 2 H), 4.40 (m, 2 H), 0.64 (s, 3 H), 0.62 (s, 3 H), 0.55 (s, 6 H);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 6.54 (d,  $J = 1.6\text{ Hz}$ , 1 H), 6.41 (d,  $J = 1.6\text{ Hz}$ , 1 H), 5.83 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 5.67 (m, 2 H), 5.59 (m, 4 H), 5.57 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 5.53 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 5.44 (m, 2 H), 5.33 (m, 2 H), 0.49 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.7\text{ Hz}$ , 3 H), 0.47 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.7\text{ Hz}$ , 6 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 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  $\text{CHCl}_3$ /Hexan), Schmp.:  $70^\circ\text{C}$  (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, 1 H), 4.52 (m, 2 H), 4.48 (m, 1 H), 4.42 (m, 1 H), 4.37 (m, 1 H), 4.27 (m, 1 H), 4.23 (m, 2 H), 3.99 (m, 2 H), 3.91 (m, 1 H), 3.88 (m, 1 H), 3.80 (m, 1 H), 3.75 (m, 1 H), 3.67 (m, 3 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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  $\text{CHCl}_3$ /Hexan), Schmp.:  $69^\circ\text{C}$  (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, 2 H), 4.66 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 4.56 (m, 2 H), 4.40 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 4.29 (m, 2 H), 3.94 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 3.87 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 3.76 (m, 4 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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:** Dunkelorangefarbene Lösung in THF;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 6.00 (s, 1 H), 5.55 (t,  $J = 2.2\text{ Hz}$ , 4 H), 5.24 (t,  $J = 2.2\text{ Hz}$ , 4 H), 5.21 (t,  $J = 2.2\text{ Hz}$ , 4 H), 5.13 (t,  $J = 2.2\text{ Hz}$ , 4 H), 0.40 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.4\text{ Hz}$ , 3 H), 0.20 (s,  $J^{183\text{W},1\text{H}} = 3.4\text{ Hz}$ , 3 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 233.91, 232.92, 220.00 (2 C), 219.40 (2 C), 125.95, 124.12, 122.03, 115.55, 114.11, 92.22, 91.77, 86.84, 84.99, -24.36, -26.18.

**8:** Hellelbes Pulver (aus Ether/Hexan), Schmp.:  $90-91^\circ\text{C}$  (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, 1 H), 6.26 (m, 1 H), 6.13 (m, 1 H), 3.11, 3.04, 2.97 (3 m, ca. 1:2:1, 1 H), 2.69, 2.64, 2.61 (3 m, ca. 1:2:1, 1 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  (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,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 5.83 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H), 5.51 (t,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 2 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 230.6, 111.8, 108.2, 106.2, 104.0; IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 1994, 1910  $\text{cm}^{-1}$ .

5) Durch Zugabe von  $\text{PPh}_3$  (0.03 Äquiv.) wird entweder die Bildung von **5a** vollständig verhindert (**4a**, 20%) oder die Reaktion insgesamt unterdrückt (0.09 Äquiv.  $\text{PPh}_3$ ). 6) Die direkte Kupplung von **2a** zu **4a** und **5a** gelingt auch mit Cyclopentadien als Substrat (Versuchsbedingungen c, Schema 1, **4a**, 23%; **5a**, 10%). 7) Ein Hinweis auf die potentielle Allgemeingültigkeit dieser Reaktion besteht in der Analogie der Umsetzungen mit **2b** und **2c**<sup>[12]</sup>. Dabei werden aber auch Grenzen deutlich: So entsteht außer **4b** und **5b** durch reduktive Dimerisierung das

bekannte  $[\text{FvMn}_2(\text{CO})_6]$ <sup>[14]</sup> (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>[12]</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 Isomergemisch 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 ( $80-160^\circ\text{C}$ ) 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>[15]</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>[16]</sup>. Das Molekül ist sterisch äußerst belastet, weshalb

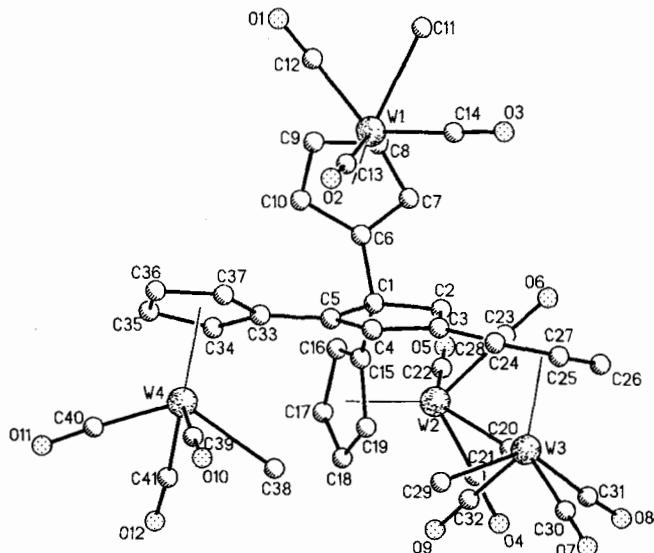
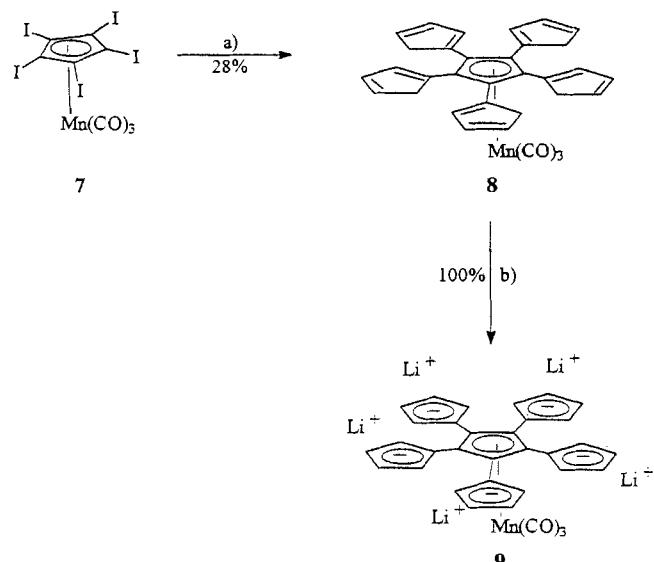


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 1.514 (22), C2-C3 1.310 (23), C3-C4 1.428 (22), C4-C5 1.323 (25), C5-C1 1.562 (23), C1-C6 1.527 (24), C1-C15 1.563 (23), C3-C24 1.459 (23), C5-C33 1.433 (21), C1-C2-C3 112.0 (14), C2-C3-C4 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 Metallocyclopentadienylierung von **4** zu einer metallierten Form von **1** auch unter drastischen Bedingungen nicht möglich ist.

Die Struktur von **4** wurde durch Deprotonierung mit  $\text{NaH}$  (10 Äquiv.) in THF zum entsprechenden, wie erwartet hoch symmetrischen, 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 ( $\text{p}K_a = 15.5$ ) 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 fünfache 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,  $90^\circ\text{C}$ , 15 min; b)  $\text{BuLi}$  (5 Äquiv.), THF,  $23^\circ\text{C}$ , 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 fünfache Lithiierung 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  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen auf  $23^\circ\text{C}$  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. Marcinow, 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. Edelmann, *ibid.* **1995**, *107*, 1071 bzw. **1995**, *34*, 981.
- [5] J. A. López, C. Mealli, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 161.
- [6] Verwandte Oligothiinylierungen von Iodcyclopentadienylmetallen 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. Khruschova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078; c) D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4977; d) A. Ceccon, A. Gambaro, F. Gottardi, F. Manoli, A. Venzo, *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. Gilgert, M. E. Hattenloch, 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. Huffmann, 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. Krahanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1259.
- [15] G. Maier, S. Pfriem, 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  $3 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ,  $a = 16.052(3)$ ,  $b = 13.318(8)$ ,  $c = 18.671(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 101.85(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3906(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.459 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 12.06 \text{ mm}^{-1}$ , 6134 unabhängige Reflexe (115 K), davon 4748 beobachtet [ $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ],  $R = 0.0565$ ,  $R_w = 0.0566$ . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) 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 CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [17] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 295.