

1-Adamantanol-CH₂), -0.56 (d, 12H; 1-Adamantanol-CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 170.2 (Cq), 153.5 (CH), 145.2 (Cq), 126.1 (CH), 47.8 (CH₂), 44.5 (1-Adamantanol-CH₂), 35.8 (1-Adamantanol-CH₂), 30.5 (1-Adamantanol-CH).

1·(5)₄: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 9.36 (d, J = 6.9 Hz, 24H; Py-H α), 8.81 (d, J = 6.9 Hz, 24H; Py-H β), 3.23 (s, 4H; 2-Adamantanol-CH), 2.99 (s, 24H; NCH₂CH₂N), 1.64 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), 1.33 (s, 8H; 2-Adamantanol-CH), 0.45 (s, 4H; 2-Adamantanol-CH), 0.24 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), 0.10 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), 0.06 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), -0.10 (s, 4H; 2-Adamantanol-CH), -0.43 (s, 8H; 2-Adamantanol-CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 170.1 (Cq), 153.4 (CH), 145.2 (Cq), 126.0 (CH), 74.0 (2-Adamantanol-CH), 47.8 (CH₂), 37.2 (2-Adamantanol-CH₂), 36.1 (2-Adamantanol-CH₂), 31.0 (2-Adamantanol-CH₂), 27.3 (2-Adamantanol-CH), 26.8 (2-Adamantanol-CH).

1·(6)₄: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 9.29 (d, J = 6.6 Hz, 24H; Py-H α), 8.65 (d, J = 6.6 Hz, 24H; Py-H β), 4.09 (s, 12H; Trimethoxybenzol-CH), 2.98 (s, 24H; NCH₂CH₂N), 2.43 (br.s, 36H; CH₃O); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 169.9 (Cq), 160.6 (Trimethoxybenzol-Cq), 153.3 (CH) 145.9 (Cq), 126.2 (CH), 92.0 (Trimethoxybenzol-CH), 54.5 (CH₃O) 47.8 (NCH₂CH₂N).

1·7: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 9.28 (br.s, 24H; Py-H α), 8.72 (br.s, 24H; Py-H β), 4.8 (s, 3H; 7-Ar-CH), 2.99 (s, 24H; NCH₂CH₂N), -0.12 (s, 27H; tBu); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 170.1 (Cq), 153.3 (CH) 149.0 (7 Ar-Cq), 146.3 (Cq), 126.0 (CH), 47.8 (NCH₂CH₂N), 33.8 (tBu-Cq), 30.4 (CH₃).

Eingegangen am 2. Juni 1998 [Z11936]

Stichwörter: Adamantane • Bor • Cluster • Molekulare Erkennung • Palladium

- [1] a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29–36; b) D. J. Cram, M. T. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1024–1027.
- [2] a) R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1406–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347–1350; b) R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 59–60.
- [3] J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, 385, 50–52.
- [4] S. Watanabe, K. Goto, T. Kawashima, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3195–3196.
- [5] a) J. Yoon, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11796–11806; b) J. Yoon, D. J. Cram, *Chem. Commun.* **1997**, 497–498; c) J. Yoon, D. J. Cram, *Chem. Commun.* **1997**, 2065–2066; d) R. C. Helgeson, K. Paek, C. B. Knobler, E. F. Maverick, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10111–10116.
- [6] a) P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2437–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2345–2348; b) B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3523–3524.
- [7] J. R. Fraser, B. Borecka, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1207–1213.
- [8] C. Sheu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8056–8070.
- [9] a) R. S. Meissner, J. Rebek, Jr., J. de Mendoza, *Science* **1995**, 270, 1485–1488; b) N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr. *Science* **1994**, 263, 1267–1268; c) R. Meissner, X. Garcias, S. Mecozzi, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 77–85; c) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1326–1329.
- [10] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, 389, 469–472.
- [11] a) J. Scheerder, R. H. Vreekamp, J. F. Engbersen, W. Verboom, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3476–3481; b) R. H. Vreekamp, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4282–4288.
- [12] Durch Selbstorganisation gebildete, Metallzentren-haltige Käfigverbindungen: a) R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schneiring, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 851–853; b) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69–72; c) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew.*

Chem. **1996**, 108, 2983–2984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2808–2809; d) P. Jacopozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 613–615; e) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541–542. f) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084–1086. g) T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8003–8004, zit. Lit.

[13] a) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469–471; b) ein sehr ähnlicher Komplex: P. J. Stang, B. Olennyuk, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *Organometallics* **1997**, 17, 3094–3096.

[14] Mit einer Gastverbindung als Templat durchgeführte Synthese eines stabilen Pt^{II}-Derivats von **1**: F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8561–8562.

[15] Ein *ortho*-Carboran-Azakronenether-Komplex (1:1): P. D. Godfrey, W. J. Grigsby, P. J. Nichols, C. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9283–9284.

[16] R. J. Blanch, M. W. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 520–522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 504–505.

[17] Im Unterschied dazu verschiebt sich das Signal der CH-Protonen des Carborans nicht signifikant, was vermuten läßt, daß sich das eingeschlossene Molekül mit den elektronegativen BH-Gruppen in dem Käfig befindet, während die elektropositiven CH-Gruppen außerhalb des Käfigs liegen. Vermutlich sind vier Gastmoleküle tetraedrisch um das Zentrum des Käfigs so angeordnet, daß sie von den oktaedrisch angeordneten Pd^{II}-Zentren wegweisen. Siehe dazu auch die Kristallstrukturanalyse von **1·(G)₄** (**G** = Adamantancarboxylat).^[13]

[18] Die Verbreiterung der Signale wird wahrscheinlich durch einen auf der NMR-Zeitskala langsamen Austausch zwischen freiem und komplexiertem Wirt bedingt.

[19] Die Zuordnung der Signale wurde durch H-H-COSY-, C-H-COSY-, NOESY- sowie H-C-HMBC-Spektren bestätigt.

[20] Die 1:4-Zusammensetzung wurde mit der Job-Methode abgeschätzt.

[21] Kraftfeldrechnungen zufolge ist Tri-*tert*-butylbenzol eindeutig etwas größer als die Öffnungen von **1**.

Acrylat-assistierter Aren-Chrom-Bindungsbruch: Bildung eines [Cr(CO)₂]-Fragments unter milden Reaktionsbedingungen**

E. Peter Kündig,* Mikhail Kondratenko und
Patrick Romanens

Liganden-Austauschreaktionen sind Schlüsselschritte sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Umsetzungen von Übergangsmetallverbindungen. Sie ermöglichen die Koordination des Substrates und die Freisetzung des Produkts nach der metallinduzierten Umsetzung. Dementsprechend bestimmt die Geschwindigkeit dieser Austauschprozesse häufig die Effizienz der Gesamtreaktion. Die Beschleunigung des Ligandenaustauschschrifftes wie auch die Erhöhung der Selektivität dieses Schrittes sind Hauptzielsetzungen bei der Anwendung von Metallen in der

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, Dr. M. Kondratenko, P. Romanens
Département de Chimie Organique, Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-328-7396
E-mail: peter.kündig@chiorg.unige.ch

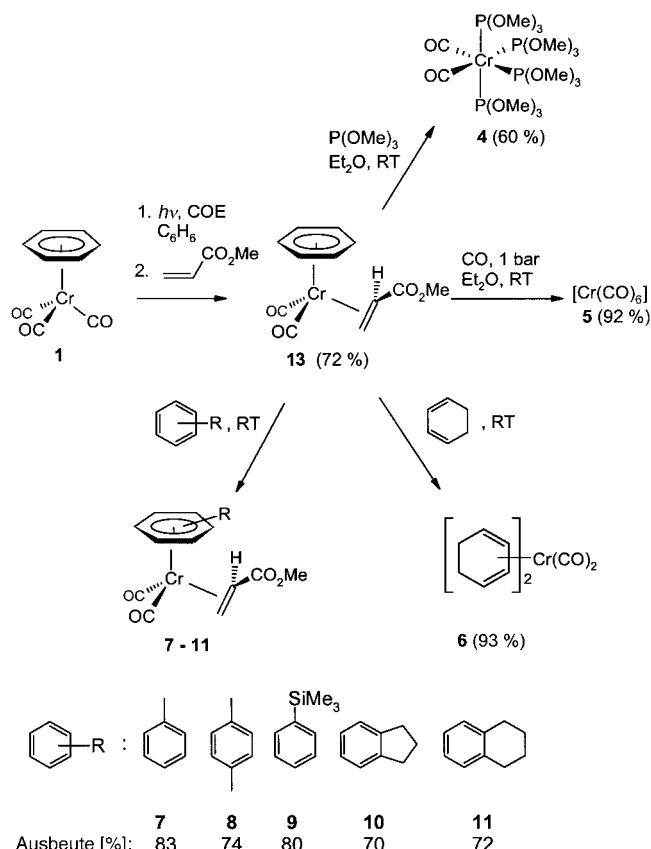
[**] Diese Arbeit wurden vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (SNF-Anträge 20-045291.95 und 20-52478.97). Wir danken Dr. Allan F. Cunningham, Jr., Ciba Specialty Chemicals, für hilfreiche Diskussionen.

Synthese.^[1, 2] Wir berichten hier über eine Möglichkeit zur Labilisierung einer Benzol-Metall-Bindung.

Der thermisch induzierte Bindungsbruch in $[\text{Cr}(\eta^6\text{-benzol})(\text{CO})_3]$ **1** erfordert drastische Reaktionsbedingungen (PnBu_3 ; 135°C ; Pyridin: Rückfluß in reinem Pyridin, 2 h).^[3, 4] Der Austausch des Arens in **1** und analogen Verbindungen ist ebenfalls keine günstige Methode zur Synthese funktionalisierter Arenkomplexe, da er nur bei hoher Temperatur ($>140^\circ\text{C}$) eintritt.^[5, 6] Der Komplex $[\text{Cr}(\eta^6\text{-naphthalin})(\text{CO})_3]$ **2** ist diesbezüglich eine Ausnahme. Er ist eine sehr brauchbare Quelle für das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment und hat daher Anwendung sowohl in der Katalyse als auch in der Synthese funktionalisierter $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ -Komplexe gefunden.^[5, 7, 8] Gründe für den schnelleren Ligandenaustausch bei **2** gegenüber dem bei **1** liegen in der schwächeren Aren-Metall-Bindung und in der niedrigeren Aktivierungsenergie des Austauschprozesses.^[9] Die Aren-Metall-Bindung in **2** ist labil, da die haptotrope $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Umlagerung, die zur Einleitung der Aren-Substitution postuliert wurde, für Naphthalin energetisch günstiger ist als für Benzol.^[3, 6b, 10] Wir zeigen nun, daß einfache haptotrope Umlagerungen, die zum Austausch des Arenliganden führen, nicht auf Komplexe kondensierter Arene begrenzt sind, sondern sogar in den gewöhnlich recht inerten Benzol-Komplexen induziert werden können. Der Schlüssel zu dieser Umsetzung ist die Substitution einer der drei Carbonylgruppen in **1** gegen einen Acrylatliganden.

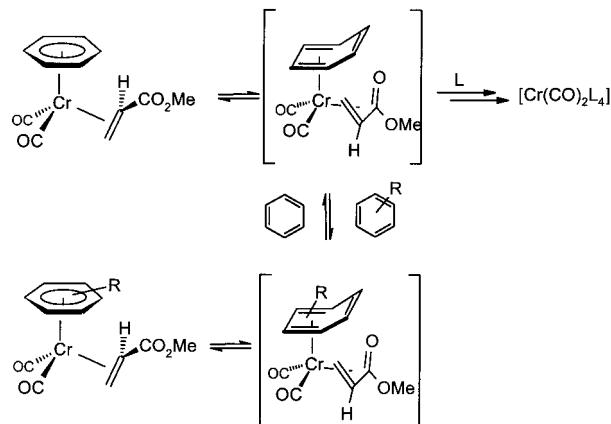
Der η^2 -Methylacrylatkomplex **3** wurde durch photolytische CO-Substitution gegen Cycloocten (COE) und anschließenden Alkenaustausch erhalten.^[11] Die Struktur von **3** wurde anhand von spektroskopischen und analytischen Daten, sowie durch Vergleich mit Literaturdaten für η^2 - und η^4 -Acrylat-Übergangsmetallkomplexe aufgeklärt.^[12, 13] Weiterhin untersuchten wir, inwieweit **3** Aren-Substitutions- und -Austauschreaktionen eingeht. Die erhaltenen Resultate sind in Schema 1 dargestellt.

Die Umsetzung von **3** mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ bei Raumtemperatur führte zum *cis*-Dicarbonylkomplex **4**,^[14] und mit CO wurde $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ **5** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, während die Reaktion beim Lösen von **3** in Cyclohexadien einen neuen effizienten Zugang zum bekannten [Bis(η^4 -cyclohexadien)dicarbonyl]chromkomplex **6** bildet.^[15] Die zu **4–6** führenden Reaktionen verdeutlichen, daß sowohl die Aren- als auch die Acrylat-Chrom-Bindung labil ist. Überraschenderweise wird der Arenligand zuerst verdrängt. Andernfalls hätte man als Produkte für die Reaktionen mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ und CO $[\text{Cr}(\text{benzol})(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ **12** bzw. $[\text{Cr}(\text{benzol})(\text{CO})_3]$ **1** erhalten. Weder **12** noch **1** gehen jedoch Aren-Austauschreaktionen unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen ein. Die Reaktion von **3** mit Arenen führte unter Ringaustausch zu den Arenkomplexen **7–11** in 70–83% Ausbeute. Der Austausch des Arenliganden ist reversibel, so daß ein vollständiger Umsatz am einfachsten dadurch erreicht werden kann, daß man die Reaktion im entsprechenden Aren als Lösungsmittel durchführt; allerdings wurde in einigen Fällen (z.B. bei **8**) eine höhere Ausbeute in Diethylether als Solvens erzielt. Im allgemeinen traten die zu **7–11** analogen Arentricarbonylchromkomplexe als Nebenprodukte auf und wurden in 10–20% Ausbeute isoliert.



Schema 1. Bei Raumtemperatur stattfindende Aren-Substitutions- und -Austauschreaktionen.

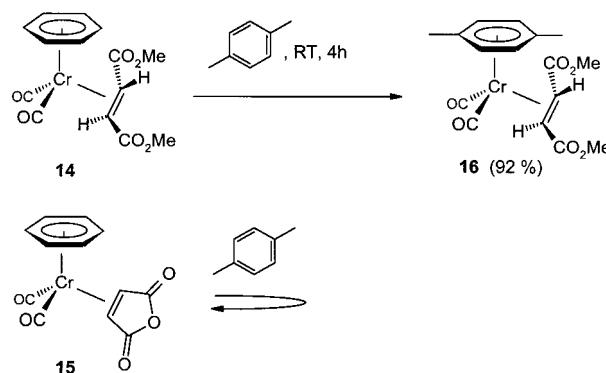
Die Leichtigkeit, mit der im Falle von **3** der Aren-Chrom-Bindungsbruch erreicht wird, ist nicht auf eine Schwächung dieser Bindung zurückzuführen. Andere Komplexe, die ein $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Fragment enthalten, in dem L entweder ein stärkerer Elektronen-Acceptor (z.B. Malonsäureanhydrid (siehe unten), CS) oder Elektronen-Donor (z.B. $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3) als Methylacrylat ist, gehen keine derartigen Reaktionen ein. Schema 2 veranschaulicht eine mögliche Erklärung für die beobachtete Reaktivität sowie für den labilisierenden Einfluß des Acrylatliganden auf die Aren-Metall-Bindung. Dieser Erklärungsansatz basiert auf der Fähigkeit



Schema 2. Vorschlag zum Reaktionsmechanismus für den Acrylat-assistierten Aren-Metall-Bindungsbruch.

des π -bindenden Acrylatliganden das Übergangsmetall η^2 oder η^4 zu koordinieren. Die haptotrope $\eta^2 \rightarrow \eta^4$ -Umlagerung des Acrylatliganden in **3** würde zur $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Umlagerung des koordinierten Arens führen und so die Zwischenstufe **13** geben.^[16] Aren-Substitution und -Austausch in **13** sind erwartungsgemäß rasche Prozesse.

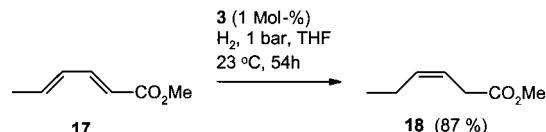
Erste Experimente mit dem Ziel, diese Hypothese zu stützen, wurden bereits durchgeführt. Unter Anwendung der gleichen Synthesestrategie wie für **3** wurden der Fumaratkomplex **14** und der Malonsäureanhydridkomplex **15**^[17] in 15 bzw. 63% Ausbeute erhalten. Die niedrige Ausbeute für **14** konnte auf eine konkurrierende Reduktion von Dimethylfumarat zu Dimethylsuccinat zurückgeführt werden.^[18] Bemerkenswert ist, daß das Verhalten von **14**, nicht aber das von **15**, dem von **3** entspricht. Im Falle von **15** kann eine Umlagerung zum *cisoiden* Oxadien nicht stattfinden und damit die Aren-Austauschreaktion nicht eingeleitet werden (Schema 3).



Schema 3. Der Fumaratkomplex **14** weist eine ähnliche Reaktivität auf wie **3**, während der Malonsäureanhydridkomplex **15** unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht reagiert.

Die *cisoiden* Konformation des jeweiligen Dien ist auch eine notwendige Bedingung für die Anwendung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-aren})(\text{CO})_3]$ -Komplexen bei der katalytischen Hydrierung von Dienen zu (*Z*)-Alkenen und der Reduktion von Enonen zu Ketonen.^[7] Der Arenkomplex ist hierbei die Vorstufe für den Hydrier-Katalysator, indem im ersten Schritt der Arenligand abgespalten wird. Die erforderlichen Reaktionsbedingungen spiegeln dabei die Leichtigkeit dieses Prozesses wider: Komplexe von Benzol und von substituierten Arenen erfordern Temperaturen von über 120°C , während der Naphthalinkomplex **2** schon bei 25°C reagiert. Nach dem in Schema 4 vorgestellten Ergebnis entsteht aus **3** schon bei Raumtemperatur ein Katalysator, der die Hydrierung von Methylsorbit **17** zu *cis*-Methyl-3-hexenoat **18** ermöglicht.

Damit wurde eine neue, sehr milde Methode zum Austausch von Arenen in Übergangsmetallkomplexen entwickelt. Die thermisch stabilen Komplexe **3** und **16** sind Vorstufen für die in hohem Maße ungesättigten $[\text{Cr}(\text{alken})(\text{CO})_2]$ - und $[\text{Cr}(\text{CO})_2]$ -Fragmente.



Schema 4. Durch **3** katalysierte Hydrierung von Methylsorbit **17**.

Experimentelles

3: In Anlehnung an Lit. [11] wurde eine Lösung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-benzol})(\eta^2\text{-cis-cycloocten})(\text{CO})_2]$ durch Photolyse (Philips, HPK 125) von **1** (0.642 g, 3 mmol) in einer Mischung aus Benzol (200 mL) und Cycloocten (16 mL) hergestellt.^[11] Nach der Bestrahlung wurde Methylacrylat (270 μL , 3 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur durch Celite filtriert, und die flüchtigen Komponenten wurden im Ölumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan/Benzol (20/1) aufgenommen; das Produkt wurde bei -40°C in Form von orangefarbenen Kristallen (0.586 g, 72%) ausgefällt. Schmp. 82–83°C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 4.35$ (s, 6 H, C_6H_6), 3.56 (s, 3 H, OCH_3), 2.93 (dd, $J = 11.3$, 7.7 Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 2.76 (dd, $J = 11.3$, 0.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 2.37 (dd, $J = 7.7$, 0.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 246.6$, 245.9, 177.2, 95.9, 50.1, 41.4, 38.6; IR (Hexan): $\nu = 1948$, 1896, 1704; MS: m/z : 272 (M^+ , 0.4), 186 (4), 158 (7), 130 (18), 78 (100), 52 (65); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CrO}_4$ (272.22): C 52.95, H 4.44; gef.: C 52.72, H 4.36.

Eingegangen am 13 Juli 1998 [Z 12130]

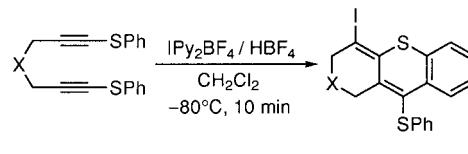
Stichwörter: Arenkomplexe • Carbonylkomplexe • Chrom • Ligandeneffekte

- [1] L. S. Hegedus, *Transition Metals in Organic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**.
- [2] Übersichtsartikel über ligandenbeschleunigte Reaktionen: D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. **1995***, **107**, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995***, **34**, 1059.
- [3] S. Zhang, J. K. Shen, F. Basolo, T. D. Ju, R. F. Lang, G. Kiss, C. D. Hoff, *Organometallics. **1994***, **13**, 3692.
- [4] a) G. Caganico, P. Del Buttero, S. Maiorana, G. Riccardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1978***, 989; b) A. Perez-Encabo, S. Perrio, A. M. Z. Slawin, S. E. Thomas, A. T. Wierczleyski, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1994***, 629.
- [5] Übersichtsartikel über die Anwendung von $[\text{Cr}(\text{aren})(\text{CO})_3]$ -Komplexen: a) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: L. S. Hegedus), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 979, 1017; b) S. G. Davies, T. D. McCarthy in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: L. S. Hegedus), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1039.
- [6] a) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, A. C. Sievert, *J. Organomet. Chem. **1979***, **178**, 197; b) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev. **1982***, **82**, 499; c) M. Morris in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5 (Hrsg.: J. A. Labinger, M. J. Winter), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 394–450.
- [7] Übersichtsartikel: M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Synthesis **1993***, 643.
- [8] a) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem. **1985***, **286**, 183; b) H.-G. Schmalz, B. Millies, J. W. Bats, G. Dürner *Angew. Chem. **1992***, **104**, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1992***, **31**, 631; c) A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, F. Robert, *J. Am. Chem. Soc. **1992***, **114**, 8288; d) Y. Kondo, J. R. Green, J. Ho *J. Org. Chem. **1993***, **58**, 6182; e) M. Uemura, R. Miyake, K. Nakayama, M. Shiro, Y. Hayashi, *J. Org. Chem. **1993***, **58**, 1238; f) E. P. Kündig, J. Leresche, L. Saudan, G. Bernardinelli, *Tetrahedron. **1996***, **52**, 7363; g) A. Fretzen, A. Ripa, R. Liu, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *Chem. Eur. J. **1998***, **4**, 251.
- [9] a) $E_{\text{diss}}(\text{Cr-Aren})$ von **1** wurde zu 53 kcal mol⁻¹ angegeben: S. L. Mukerjee, R. F. Lang, T. Ju, G. Kiss, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *Inorg. Chem. **1992***, **31**, 4885; b) thermochemische Daten belegen, daß die Chrom-Naphthalin-Bindung in **2** etwa 6 kcal mol⁻¹ schwächer ist als die Chrom-Benzol-Bindung in **1**: Lit. [3], zit. Lit.
- [10] E. P. Kündig, V. Desobry, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics **1987***, **6**, 1173.
- [11] I. S. Butler, A. M. English, K. R. Plowman *Inorg. Synth. **1982***, **XXI**, 2.
- [12] η^2 -Acrylatkomplexe: a) F. W. Grevels, M. Lindemann, R. Benn, R. Goddard, C. Krueger, *Z. Naturforsch. B **1980***, **35**, 1298; b) U. Koemm, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem. **1982***, **240**, 27; c) W. A. Schenk, H. Mueller, *Chem. Ber. **1982***, **115**, 3618; d) H. Berke, C. Sontag, *Z. Naturforsch. B **1985***, **40**, 794; e) H. Berke, G. Huttner, C. Sontag, L.

- Zsolnai, Z. *Naturforsch. B* **1985**, *40*, 799; f) T. Aoshima, T. Tamura, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 85; g) S. E. Kegley, K. A. Walter, D. T. Bergstrom, D. K. Macfarland, B. G. Young, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 2339; h) E. Hauptmann, S. Sabo-Etienne, P. S. White, M. Brookhart, J. M. Garner, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8038.
- [13] η^4 -Acrylatkomplexe: a) T. Schmidt, R. Goddard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1563; b) T. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 139.
- [14] R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2030.
- [15] S. Özkar, C. G. Kreiter, M. Kotzian, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 115.
- [16] Alternativ könnte die zweite Acrylat-Chrom-Bindung eine σ -O-Cr-Koordination beinhalten.^[13]
- [17] M. Herberhold, C. R. Jablonski, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 241.
- [18] E. P. Kündig, M. Kondratenko, P. Romanens, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

exo-endo-Cyclisierungen von α,ω -Diinen und erste Untersuchungen einer ähnlichen intermolekularen Reaktion.

Bis(pyridyl)iodonium(I)-tetrafluoroborat (IPy_2BF_4) kann sowohl in katalytischen als auch in äquimolaren Mengen für unkonventionelle Kupplungen von 1-Iodalkinen^[7] und 1-tBu-Me₂Si-substituierten Acetylenen verwendet werden.^[8] Beide Reaktionen waren bisher auf Aryl-substituierte Alkine beschränkt, doch jetzt konnten wir zeigen, daß aliphatische, durch Schwefelsubstituenten aktivierte Alkine IPy_2BF_4 -vermittelt cyclisieren können. So werden ungewöhnliche, intramolekulare *exo-endo*-Cyclisierungen von α,ω -Diinen ermöglicht, was in Schema 1 beispielhaft an der Umsetzung des aus



Schema 1. Intramolekulare Cyclisierung von α,ω -Diinsulfiden **1** mit $\text{IPy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$.

Eine neuartige Dominoreaktion: Cyclisierungen von Alkinylsulfiden mit $\text{IPy}_2\text{BF}_4^{**}$

José Barluenga,* Gustavo P. Romanelli,
Lorenzo J. Alvarez-García, Isidro Llorente,
José M. González, Esther García-Rodríguez und
Santiago García-Granda

Übergangsmetall-vermittelte Synthesen haben neue und ungewöhnliche Zugänge zu polycyclischen Strukturen eröffnet.^[1, 2] Durch metallorganische Komplexe vermittelte intramolekulare Cyclisierungen^[3] von Diinen verlaufen häufig nach dem *exo-exo*-Verknüpfungsschema,^[4] während nur selten über *endo-endo*-^[3] und *exo-endo*-Cyclisierungen^[5, 6] berichtet worden ist (Abb. 1). Hier beschreiben wir neuartige



Abb. 1. Mögliche intramolekulare Cyclisierungen und deren Bezeichnungen. Die Pfeile geben an, wo abhängig vom Verknüpfungsschema während der Metall-vermittelten Cyclisierung neue C-C-Bindungen gebildet werden.

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, Dr. G. P. Romanelli, L. J. Alvarez-García, Dr. I. Llorente, Dr. J. M. González
Instituto Universitario de Química Organometálica „Enrique Moles“
Unidad Asociada al C.S.I.C, Universidad de Oviedo
E-33071 Oviedo (Spanien)
Fax: (+34) 8-510-3450
E-mail: barluenga@sauron.quimica.uniovi.es
E. García-Rodríguez, Dr. S. García-Granda
Departamento de Química Física y Analítica
Universidad de Oviedo
E-33071 Oviedo (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom DGICYT unterstützt (Projekte PB92-1005 und PB93-0330). G.P.R., L.J.A.-G. und I.L. danken CONICET, FICYT bzw. DGICYT für Stipendien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

1,6-Heptadiin^[9] erhaltenen Schwefel-substituierten Bis-Acetylene **1a**^[10] gezeigt ist. Bei der Reaktion werden C-C-Bindungen durch eine Alkin-Alkin-Kupplung und eine neue Friedel-Crafts-artige Cyclisierung geknüpft, und damit ist sie eine neuartige Dominoreaktion.^[11] Die Umsetzung verläuft bei niedriger Temperatur sehr schnell und ist nach wenigen Minuten beendet. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt wegen Folgereaktionen zu geringeren Ausbeuten. Die Reaktion setzt nach Zugabe des Dialkinylsulfids **1** zur gekühlten $\text{IPy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$ -Lösung (0.1M IPy_2BF_4 in CH_2Cl_2) ein (die Säure aktiviert das Iodiniumsalz und setzt die reaktive Spezies frei;^[12] Molverhältnis $\text{IPy}_2\text{BF}_4:\text{HBF}_4=1:1$; größere Säuremengen führen zu geringeren Ausbeuten).

Die Reaktion ist recht allgemein verwendbar, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.^[13] An den Ergebnissen der Reaktionen 1, 4 und 5 wird deutlich, daß bei Verwendung geeigneter Diine Produkte mit drei linear kondensierten Sechsringen hergestellt werden können. Dabei stört auch die Gegenwart unterschiedlicher Heteroatome in der die Alkineinheiten verbindenden Kette nicht. Die spektroskopischen Daten der Produkte sind im Einklang mit den gezeigten Strukturvorstellungen; die Struktur von **2d** konnte auch röntgenstrukturanalytisch bestätigt werden.^[14] Wird das von 1,5-Hexadiin abgeleitete Bis-Phenylsulfid eingesetzt, so entsteht in einer sehr schnellen Reaktion (ca. 2 min) der aus einem Fünf- und zwei Sechsringen bestehende Tricyclus **2b**.

Interessanterweise reagieren auch 1,7-Diine, wobei mit **2c** ein kondensiertes System erhalten wird, das einen Siebenring – und damit einen Ring mittlerer Größe – enthält, was röntgenstrukturanalytisch bestätigt wurde.^[14] Diese flexible und effiziente Synthese kondensierter Thiine beginnt mit einfachen, offenkettigen Vorstufen. Dabei wird die Eigenschaft der Phenylsulfanylgruppe genutzt, die bei der Diindimerisierung entstehenden reaktiven Produkte intramolekular abzufangen. Dieser Reaktionsschritt verläuft sehr schnell und ¹H-NMR-Spektren zufolge sogar in Gegenwart von als