

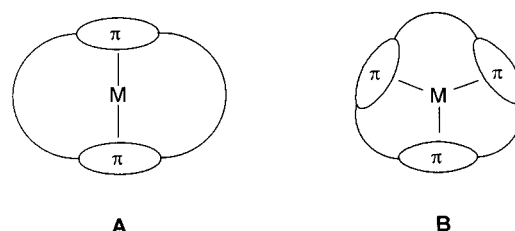
- [36] J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *Aza-Crown Macrocycles*, Vol. 51, Wiley, New York, 1993.
- [37] Kristallstrukturdaten von **L** ( $C_{22}H_{40}N_4$ ):  $M_r = 360.58$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.3548(3)$ ,  $b = 13.5490(4)$ ,  $c = 15.6230(4)$  Å,  $\beta = 97.351(2)^\circ$ ,  $V = 2173.8(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.102$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 800$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 32^\circ$ ,  $R_1 = 0.045$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.141$  (alle Reflexe). Intensitätsmessung: Bruker-AXS-SMART-1000-Flächenzähler,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 190$  K; 7243 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit allen gemessenen Reflexen gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXTL 5.10<sup>[44]</sup>). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-155971“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [38] C. K. Johnson, *ORTEP: A Thermal Ellipsoid Plotting Program*, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, TN, 1965.
- [39] D. Cabiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2152.
- [40] L. Hertli, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1328.
- [41] P. Comba in *Intermolecular Interactions* (Hrsg.: W. Gans, J. C. A. Boeyens), Plenum, New York, 1998, S. 97.
- [42] L. Fabbri, M. Micheloni, P. Paoletti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1581.
- [43] A. I. Kuznetsov, E. B. Basargin, M. Kh. Ba, A. S. Moskovin, I. V. Miroshnichenko, M. Ya. Bosnikov, *Khim. Geterotsikl. Soedin. Sb.* **1989**, 647.
- [44] G. M. Sheldrick, SHELXTL 5.10, Bruker AXS, Madison, WI, 1999.
- [45] Anmerkung bei der Korrektur (30. Mai 2001): Während der Drucklegung dieses Manuskriptes erschien eine Publikation, in der über die Synthese und die Struktur eines zu **L** ähnlichen Liganden berichtet wird: Y. Miyahara, K. Goto, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3097.

## Eine neue Strategie zur Synthese endohedraler Metallocenophane\*\*

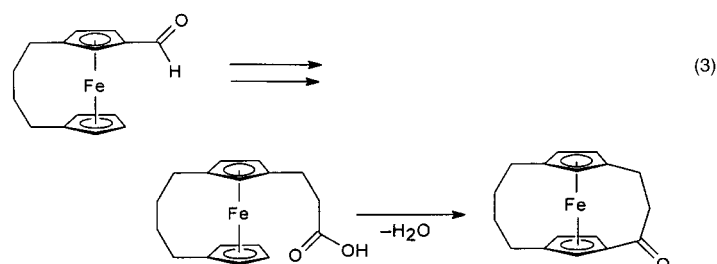
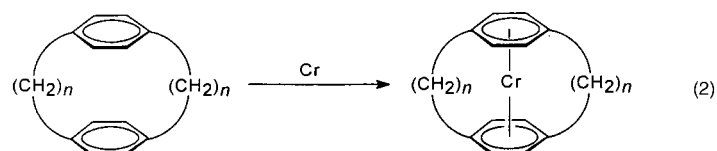
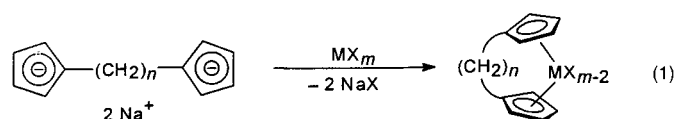
Gerald Scholz, Rolf Gleiter\* und Frank Rominger

Professor Edgar Heilbronner zum 80. Geburtstag gewidmet

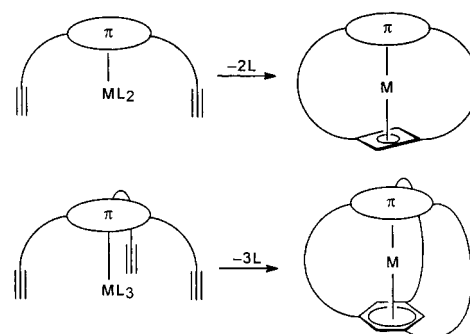
Cyclophane sind in der Lage, in vielfältiger Weise als Komplexliganden zu dienen. Dabei können sie Metalle wie in **A** und **B** gezeigt einschließen. Solche endohedralen Metallocenophane sind für cyclische  $6\pi$ -Systeme mit Übergangsmetallen oder Hauptgruppenelementen bekannt. Für den Aufbau endohedraler Metallocenophane<sup>[1]</sup> wurden bislang zwei Synthesewege beschrieben: einerseits die Reaktion eines Cyclophans mit Metallen oder Metallsalzen, andererseits der stufenweise Aufbau der Brücken an einem Metallocen. So



gelang die Synthese verbrückter Titanocene, Zirconocene ( $m = 4$ ) und Ferrocene ( $m = 2$ ) [Gl. (1)]<sup>[2,3]</sup> sowie die Herstellung von Chromocenderivaten ( $n = 2, 3$ ) [Gl. (2)]<sup>[4]</sup> und Komplexen zwischen Metallen der Gruppen III und IV und Cyclophanen<sup>[1,5]</sup> auf erstgenanntem Wege. Die zweite Synthesemöglichkeit ist in Gleichung (3) gezeigt. Hier werden die Henkel am Metallocen stufenweise aufgebaut.<sup>[1,6]</sup>



Unser neuer Zugang zu endohedralen Metallocenophanen macht sich die intramolekulare metallkatalysierte Oligomerisierung von Alkinen, die an einen  $\pi$ -Liganden geknüpft sind, zunutze (Schema 1). Dieses Konzept sollte sich zur Bildung



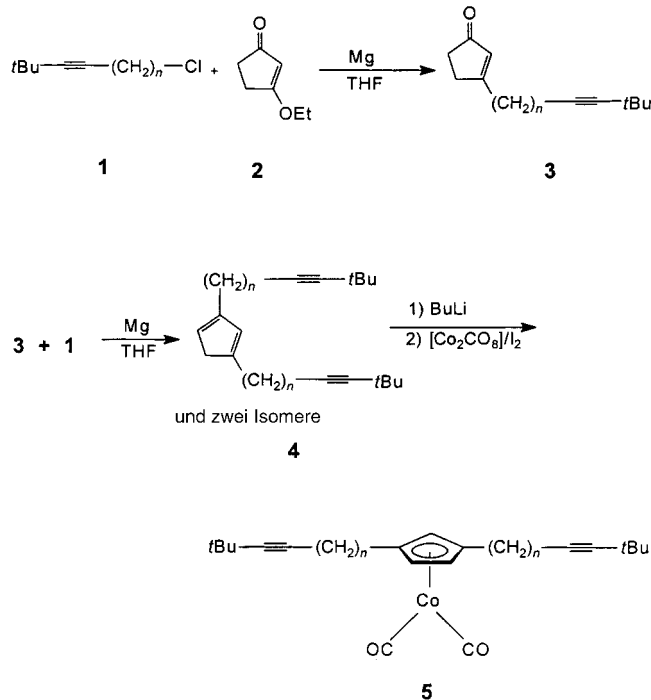
Schema 1. Allgemeine Synthesemethode für endohedrale Metallocenophane durch Templatreaktion.

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. G. Scholz, Dr. F. Rominger  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49)6221-544205  
E-mail: rolf.gleiter@urz.uni-heidelberg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

von Cyclobutadienen, Cyclopentadienen und Benzolringen eignen. Wir berichten im Folgenden erstmals über die Synthese von endohedralen Cobaltacyclophanen mit Cyclopentadienyl- und Cyclobutadienringen als  $\pi$ -Einheiten (Schema 2 und 3).

Die Schlüsselverbindungen unserer Synthese sind die disubstituierten Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe **5a–c**, bei denen zwei Dreifachbindungen über Methylenbrücken an die Cyclopentadienyleinheit geknüpft sind (Schema 2). Zur Synthese der Liganden **4a–c** setzten wir

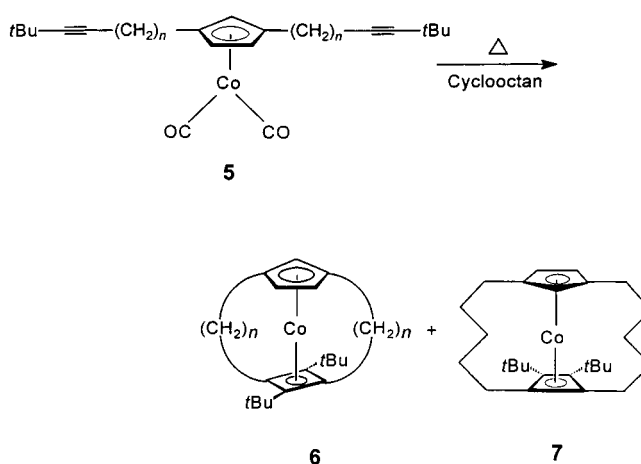


Schema 2. Synthese von **5**.  $n = 3$  (**a**),  $4$  (**b**),  $5$  (**c**).

3-Ethoxycyclopent-2-en-1-on **2**<sup>[7]</sup> mit Grignard-Reagentien<sup>[8]</sup> aus den  $\omega$ -Halogenalkinen **1a–c**<sup>[9]</sup> und Magnesium um. Dabei erhielten wir im ersten Schritt die Cyclopentenone **3a–c**, die sich in einer zweiten Grignard-Reaktion zu den Cyclopentadienen **4a–c** umsetzen ließen. Dieser stufenweise Aufbau ermöglicht die Synthese von Cyclopentadienen mit Ketten unterschiedlicher Länge. Die Gesamtausbeute über beide Schritte betrug 25%. Zur Synthese der Metallocene **5a–c** nutzten wir eine von Rausch et al.<sup>[10]</sup> entwickelte Methode. Dabei setzten wir das Lithiumsalz von **4** mit einer äquimolaren Mischung aus  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und  $\text{I}_2$  um. Die Ausbeuten betrugen 60–65%.<sup>[11]</sup>

Der Aufbau des zweiten  $\pi$ -Liganden erfolgte durch Erhitzen von **5a–c** in siedendem Cyclooctan (Schema 3). Die Reaktion der Komplexe **5a** und **5b** lieferte **6a** und **6b** in 35 bzw. 39% Ausbeute. Unter gleichen Reaktionsbedingungen gab **5c** eine 1:1-Mischung aus **6c** und **7**<sup>[11]</sup> in 10% Ausbeute. Wir führen dieses Ergebnis auf die längeren Methylenbrücken zurück, die die Bildung zweier verschiedener Metalacyclen als Intermediate ermöglichen.

Die Zusammensetzung der Mischung **6c/7** wurde NMR-spektroskopisch ermittelt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt



Schema 3. Thermolyse von **5**.  $n = 3$  (**a**),  $4$  (**b**),  $5$  (**c**).

man für die Protonen am Cyclopentadienylring drei Signale<sup>[11]</sup> im Verhältnis 1:4:1. Bei höherem Feld findet man für die *tert*-Butylgruppen drei Signale<sup>[11]</sup> im Verhältnis 1:1:2. Aus diesen Befunden schließen wir, dass ein Gemisch aus **6c** und **7** im Verhältnis 1:1 vorliegt. Diese Tatsache wird auch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Gemisches gestützt. Von **6a** und **6b** konnten Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> geeignet waren, gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **6a** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Ebenen der

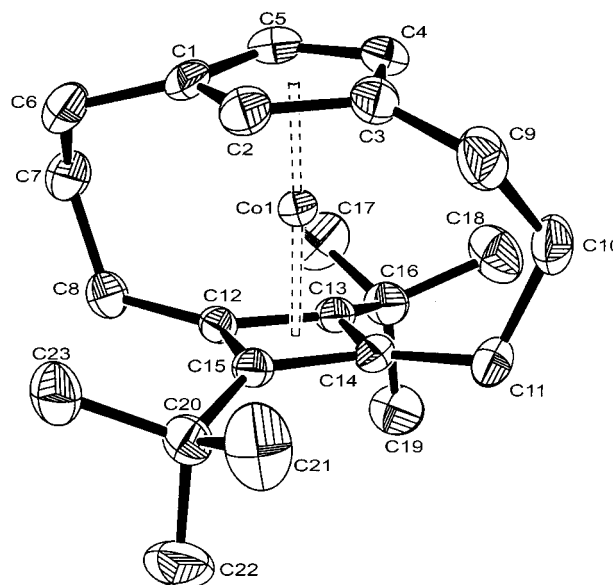


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **6a** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å]: C1–C2 1.441(3), C1–C5 1.424(3), C2–C3 1.443(3), C3–C4 1.420(3), C4–C5 1.420(3), C12–C13 1.482(2), C12–C15 1.463(3), C13–C14 1.476(3), C14–C15 1.469(2),  $\text{Cp}_z$ -Co 1.604(2), Co–Cbd<sub>2</sub> 1.645(2).

beiden  $\pi$ -Liganden sind nicht parallel, sondern weisen einen Winkel von  $6^\circ$  zueinander auf. Die Atome C7 und C10 der Propanobrücken sind aus der C1–C6–C8–C12- bzw. C3–C6–C11–C14-Ebene (Abbildung 1) herausgedreht, um ekliptische Konformationen zu umgehen. Die Abstände zwischen dem Zentrum des Cp-Ringes ( $\text{Cp}_z$ ) und dem Co-Atom (1.604 Å)

und dem Zentrum des Cyclobutadien(Cbd)-Ringes (Cbd<sub>z</sub>) und dem Co-Atom (1.645 Å) sind etwas kleiner als die des unverhinkelten Analogons (Cp<sub>z</sub>-Co 1.660 Å, Co-Cbd<sub>z</sub> 1.681 Å).<sup>[13]</sup> Bei **6b**, in dem die beiden π-Liganden durch Tetramethylenbrücken verknüpft sind, sind die Abstände zwischen Co und den Zentren der π-Liganden größer als bei **6a** (**6b**: Cp<sub>z</sub>-Co 1.670 Å, Cbd<sub>z</sub>-Co 1.692 Å) und ähnlich denen im unverhinkelten System.<sup>[13]</sup>

Die hier vorgestellte neuartige Strategie zur Synthese endohedraler Metallocene hat mehrere Vorzüge: Sie ist nicht auf stabile Cyclophane als Edukte beschränkt. Die Länge der Brücken und das Substitutionsmuster am ersten π-Liganden sind variabel.

Eingegangen am 9. Februar 2001 [Z16591]

- [1] Übersicht: J. Schulz, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 172, 41.
- [2] Übersichten: R. L. Halterman in *Metalloenes: Synthesis, Reactivity, Applications, Vol. 1* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 455; R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965.
- [3] A. Lüttringhaus, W. Kullik, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 438; K. Hafner, C. Mink, H.-J. Lindner, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1479; S. Miyake, L. M. Henling, J. E. Beslaw, *Organometallics* **1998**, 17, 5328.
- [4] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 531; A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 26, 2465.
- [5] Übersicht: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893; P. Jutzi, R. Krallmann, G. Wolf, B. Neumann, H. G. Stammer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2391.
- [6] Übersicht: M. Hisatome, *Rev. Heteroat. Chem.* **1992**, 6, 142; M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 280.
- [7] C. Ruangstayanand, H.-J. Rimek, F. Zymalkowski, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2403.
- [8] K. Ishii, T. Nakano, T. Zenko, M. Kotera, M. Sakamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 2057.
- [9] Die ω-Chloralkine wurden synthetisiert nach J. White, C. G. Whiteley, *Synthesis* **1993**, 1141.
- [10] W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1196.
- [11] Wichtige analytische Daten von **5–7**: **5a**: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.24 (s, 18H), 1.46–1.52 (q, 4H), 2.01–2.08 (m, 8H), 4.48 (s, 2H), 4.61 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18.7 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 27.6 (C), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>3</sub>), 78.1 (C), 83.6 (CH), 85.6 (CH), 90.0 (C), 105.4 (C). **5b**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.22 (s, 18H), 1.29–1.43 (m, 8H), 1.85–1.90 (m, 4H), 1.99–2.04 (m, 6H), 4.49 (2H), 4.61 (1H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18.8 (CH<sub>2</sub>), 27.6 (C), 27.9 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>3</sub>), 78.4 (C), 83.4 (CH), 85.4 (CH), 89.4 (C), 105.9 (C). **5c**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.12–1.91 (m, 28H), 2.06 (m, 4H), 2.08 (m, 6H), 4.50 (s, 2H), 4.60 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18.7 (CH<sub>2</sub>), 27.3 (C), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>3</sub>), 78.5 (C), 83.2 (CH), 85.3 (CH), 89.0 (C), 105.8 (C). **6a**: gelber Feststoff, Schmp. 95 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.13 (s, 9H), 1.22 (s, 9H), 1.58–1.75 (m, 8H), 1.94–1.98 (m, 2H), 2.29–2.35 (m, 2H), 4.63 (s, 2H), 5.33 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.7 (CH<sub>2</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>3</sub>), 32.5 (CH<sub>3</sub>), 32.6 (C), 33.4 (C), 41.6 (CH<sub>2</sub>), 66.4 (C), 82.2 (CH), 85.7 (CH), 91.9 (C), 94.9 (C), 100.7 (C); Positiv-Ionen-HR-MS: ber. für C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>Co: 368.1914, gef.: 368.1904. **6b**: gelber Feststoff, Schmp. 135 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.25 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 1.51–1.72 (m, 8H), 2.13–2.17 (m, 4H), 2.25–2.33 (m, 2H), 2.62–2.69 (m, 2H), 4.84 (s, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 28.3 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>3</sub>), 32.0 (C), 32.9 (C), 33.1 (CH<sub>3</sub>), 70.3 (C), 79.1 (CH), 81.4 (CH), 90.5 (C), 90.8 (C), 95.1 (C); Positiv-Ionen-HR-MS: ber. für C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>Co: 396.2227, gef.: 396.2229. **6c+7**: gelber Feststoff; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 1.16 (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 1.26 (s, 18H), 1.73–1.30 (br., 18H), 2.03–1.75 (br., 10H), 2.73–2.21 (br., 12H), 4.48 (s, 1H), 4.72 (s, 4H), 4.89 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.5 (CH<sub>2</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>), 24.2 (CH<sub>2</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 30.8 (CH<sub>3</sub>), 31.5 (C), 31.6 (CH<sub>3</sub>), 31.8 (C), 32.4 (C), 32.9 (CH<sub>3</sub>), 74.0 (C), 77.0 (C), 77.2 (CH), 77.3 (CH), 79.4 (CH), 83.5 (CH), 85.7 (C), 85.8 (C), 88.3 (C), 94.6 (C), 96.7 (C); Positiv-Ionen-HR-MS: ber. für C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>Co: 424.2540, gef.: 424.2537.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **6a**: C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>Co, *M<sub>r</sub>* = 368.42, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, Kristallgröße: 0.36 × 0.20 × 0.08 mm<sup>3</sup>, *a* = 14.0457(1), *b* = 9.9803(1), *c* = 14.3919(2) Å, β = 103.97(1)°, *V* = 1957.72(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *T* = 200(2) K, ρ<sub>ber.</sub> = 1.25 g cm<sup>-3</sup>, Bruker-Smart-CCD, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, 19646 Reflexe gemessen, 4474 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0446), davon 3451 mit *I* > 2σ(*I*), Absorptionskorrektur mit SADABS,<sup>[14]</sup> einem Verfahren, das auf der Laue-Symmetrie des reziproken Gitters beruht, μ = 0.88 mm<sup>-1</sup>, *T*<sub>min</sub> = 0.74, *T*<sub>max</sub> = 0.94. Strukturlösung mit Patterson-Methode und Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> mit dem Programmsystem SHELXTL (5.1),<sup>[15]</sup> 223 Parameter verfeinert, *R*<sub>1</sub> = 0.034, *wR*<sub>2</sub> = 0.073 [*I* > 2σ(*I*)], GOF = 1.04; max./min. Restelektronendichte 0.28/–0.35 e Å<sup>-3</sup>. Kristallstrukturanalyse von **6b**: C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>Co, *M<sub>r</sub>* = 396.48, orthorhombisch, Raumgruppe *P*na<sub>2</sub>, Kristallgröße: 0.58 × 0.42 × 0.24 mm<sup>3</sup>, *a* = 10.3000(1), *b* = 13.5018(1), *c* = 15.0996(1) Å, *V* = 2099.88(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *T* = 200(2) K, ρ<sub>ber.</sub> = 1.25 g cm<sup>-3</sup>, Bruker-Smart-CCD, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, 15308 Reflexe gemessen, 3098 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0812), 2306 davon mit *I* > 2σ(*I*), Absorptionskorrektur mit SADABS,<sup>[14]</sup> einem Verfahren, das auf der Laue-Symmetrie des reziproken Gitters beruht, μ = 0.82 mm<sup>-1</sup>, *T*<sub>min</sub> = 0.65, *T*<sub>max</sub> = 0.86. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> mit dem Programmsystem SHELXTL (5.1),<sup>[15]</sup> 241 Parameter verfeinert, *R*<sub>1</sub> = 0.037, *wR*<sub>2</sub> = 0.068 [*I* > 2σ(*I*)], GOF = 0.96; max./min. Restelektronendichte 0.72/–0.29 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-161078 (**6a**) und -161079 (**6b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] P. E. Riley, R. E. Davis *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 157.
- [14] G. M. Sheldrick, 1996, unveröffentlichte Arbeit, basierend auf der von Blessing beschriebenen Methode: R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, S1, S33.
- [15] G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, WI, **1997**.