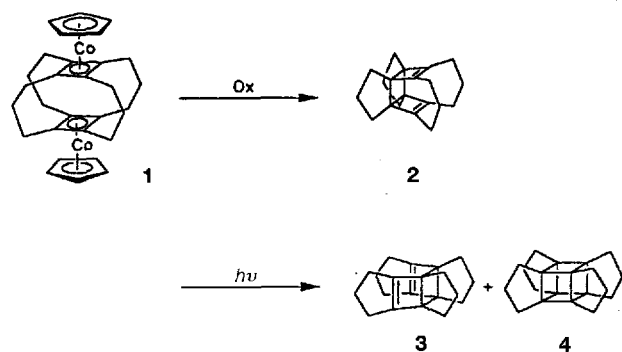


# Neuartige metallstabilisierte Cyclobutadien-Superphane\*\*

Rolf Gleiter\*, Heinrich Langer und Bernhard Nuber

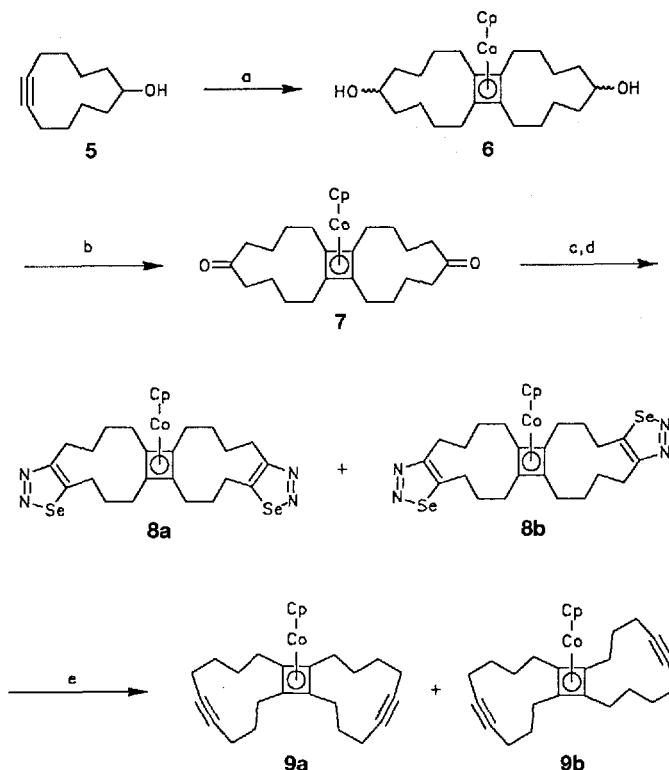
Die metallkatalysierte Trimerisierung von Alkinen zu aromatischen Verbindungen ist eine nützliche Reaktion<sup>[1-3]</sup>. Im Falle der Katalyse mit Co-Verbindungen wird diese  $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition manchmal von einer Nebenreaktion begleitet, der Dimerisierung zu Cyclobutadien-Komplexen. Diese werden bezüglich weiterer Cycloadditionsreaktionen als inert betrachtet<sup>[4]</sup>. Setzt man cyclische Diene ein, so erhält man in der Regel die tricyclischen Cyclobutadien-Komplexe als Hauptprodukt<sup>[5, 6]</sup>. Im Fall der Reaktion von  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$ ;  $\text{L}_2 = 2\text{CO}$ , 1,5-Cyclooctadien (cod)) mit 1,6-Cyclodecadiin, 1,8-Cyclotetradecadiin und 1,10-Cyclooctadecadiin erreicht man sogar eine intermolekulare Reaktion zu CpCo-stabilisierten Superphanen wie **1**<sup>[6]</sup>. Diese Spezies sind nicht nur ästhetisch attraktiv, sie eignen sich auch zum Aufbau von Käfigverbindungen wie den vierfach überbrückten Derivaten von Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-dien **2**, seinem Isomer **3** und dem Cubanderivat **4**<sup>[6]</sup>.



Schema 1. Ox = Oxidation.

In Verbindung mit mechanistischen Untersuchungen zur Photochemie von **2** war es wünschenswert, einen Weg zu Superphanen mit unterschiedlichen Brückenlängen zu finden. Hierfür schien der kürzlich publizierte stufenweise Weg zu metallstabilisierten Superphanen aussichtsreich<sup>[7]</sup>. In dieser Publikation berichten wir über die erste Verifikation dieses Konzeptes, die Synthese eines CpCo-stabilisierten Cyclobutadien-Superphans mit unterschiedlichen Brückenlängen. Zusätzlich beschreiben wir einen weiteren neuen Typ von Superphanen und einen neuen CpCo-Komplex eines vierfach überbrückten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens.

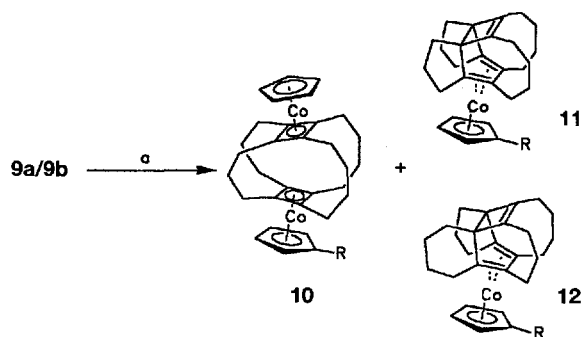
Ausgangspunkt unserer Synthese ist 6-Cycloundecinol **5**<sup>[8]</sup>, welches durch Umsetzung mit  $[\text{CpCo}(\text{cod})]$  in den tricyclischen Cyclobutadien-Komplex **6** in 70 % Ausbeute übergeführt wird (Schema 2). Das Isomergemisch der Alkohole **6** kann nach Oppenauer mit Aceton in 83 % Ausbeute zum Diketon **7** oxidiert werden. Im nächsten Schritt wird das Diketon **7** durch eine



Schema 2. a)  $[\text{CpCo}(\text{cod})]$ , Decalin, 155 °C, 4 d; b) Oppenauer-Oxidation, Aceton/Toluol,  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , 20 h Rückfluß; c) Semicarbazid · HOAc, Ethanol, 30 min Rückfluß; d)  $\text{SeO}_2$ , HOAc, 40 °C, 4 h; e)  $n\text{BuLi}$ , THF, -40 °C.

von Lalezari et al.<sup>[9]</sup> entwickelte Methode in 35 % Ausbeute in die beiden Bisselenadiazole **8a/8b** übergeführt. Ohne weitere Reinigung läßt sich aus diesem Gemisch unter Einwirkung von  $n\text{BuLi}$  bei -40 °C das 1:1-Gemisch der tricyclischen Diene **9a/9b** in 70 % Ausbeute gewinnen.

Schema 3 zeigt, daß Erhitzen der Mischung von **9a/9b** mit  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  zu drei Produkten im Verhältnis 2:1:1 in 52 %



Schema 3. **10a–12a**, R = H; **10b–12b**, R = SiMe<sub>3</sub>. a) R = H:  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ , Cyclooctan, 5 h Rückfluß; R = SiMe<sub>3</sub>:  $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{cod})]$ , Cyclooctan, 14 h Rückfluß.

Ausbeute führt, dem Superphan **10a** sowie den beiden vierfach überbrückten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien-Komplexen **11a** und **12a**<sup>[10]</sup>, **10a**<sup>[11]</sup> (Abb. 1) und **12a**<sup>[12]</sup> wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

**10a** ist das erste Cyclobutadien-Superphan mit zwei unterschiedlichen Brückenlängen in einem Molekül. Erhitzen von **9a/9b** mit  $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{cod})]$  führt nicht nur zu dem erwarteten

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. H. Langer  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/56-4205

Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert.

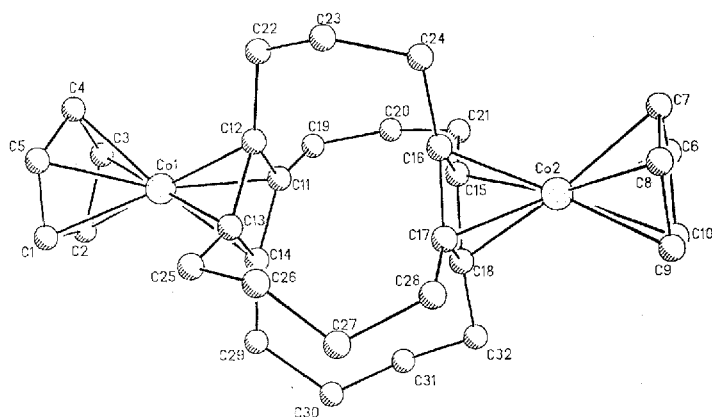
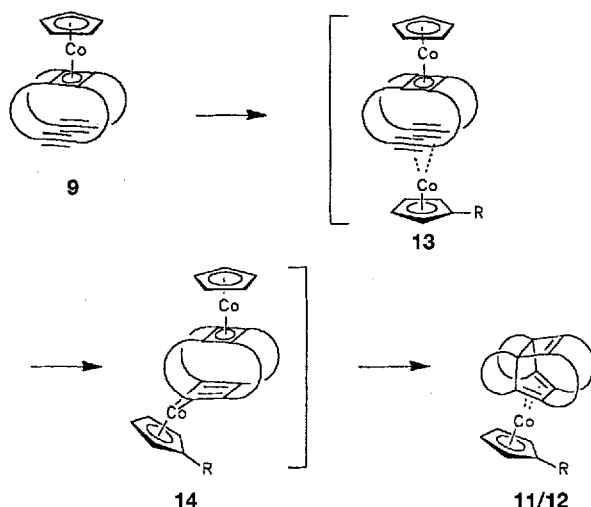


Abb. 1. Struktur von **10a** im Kristall (ohne H-Atome). Abstände zwischen den Cyclobutadieneinheiten [Å]: C11–C15 3.00, C12–C16 3.00, C13–C17 3.37, C14–C18 3.36. Andere ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1–C1 2.03(1), Co1–C11 1.97(1), C1–C2 1.36(2), C11–C12 1.44(1), C11–C14 1.45(1), C11–C12–C22 135.6(5), C12–C11–C19 133.8(5), C11–C14–C29 136.7(5), C14–C13–C25 134.8(5).

teten, „gemischten“ Superphan **10b** sondern interessanterweise auch zu den Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-dien-Komplexen **11b** und **12b** (Schema 3). Die „Markierung“ des Cp-Rings mit der

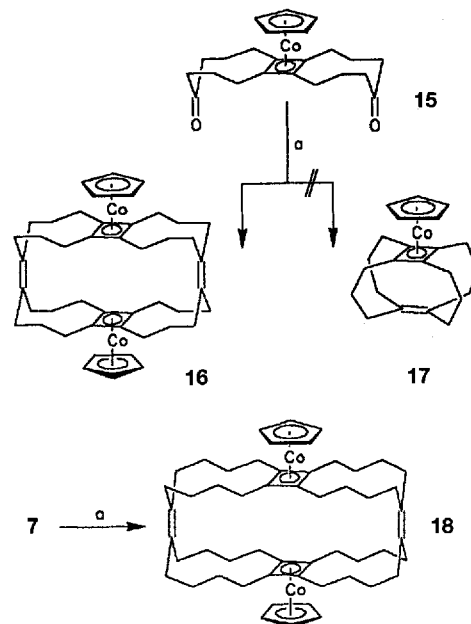


Schema 4. Möglicher Mechanismus der Bildung von komplexierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trienen.

SiMe<sub>3</sub>-Gruppe zeigt also, daß bei der Bildung von **11** und **12** die ursprünglich in **9a/9b** enthaltene CpCo-Einheit entfernt worden ist. Diese Beobachtung war unerwartet, da CpCo-komplexierte Cyclobutadiene üblicherweise sehr inert gegenüber der Reaktion mit weiteren Dreifachbindungen sind<sup>[4]</sup>. Zur Erklärung unserer Ergebnisse gehen wir, wie in Schema 4 gezeigt, von einer intramolekularen [4 + 2]-Cycloaddition zwischen einem reaktiven Cobaltacyclopentadienfragment<sup>[13]</sup> wie **14** und einer CpCo-komplexierten Cyclobutadieneinheit aus. Die Isomere **11** und **12** sind weitere überbrückte C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> Spezies wie **2–4**.

Tricyclische Diketone vom Typ **7** sind auch zur Synthese von gemischten Superphanen von Cyclobutadien und Ethylen genutzt worden. Die McMurry-Reaktion<sup>[14]</sup> mit **7** und dem aus 5-Cyclononinol erhaltenen niedrigeren Homologen **15**<sup>[15]</sup> führt zu den Produkten **16** in 3 % und **18** in 1 % Ausbeute. Das ebenfalls erwartete Produkt einer intramolekularen Reaktion (**17**)

konnte nicht gefunden werden. Bei **16** und **18** handelt es sich um eine neue Art von Superphanen<sup>[16]</sup>, bei denen zwei unterschiedliche  $\pi$ -Einheiten zweimal miteinander verbunden sind (Schema 5).



Schema 5. a) TiCl<sub>3</sub>/Zn-Cu, 1,2-Dimethoxyethan, Hochverdünnung, 80 °C, 3 d.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der wichtigsten Verbindungen.

<b>7</b> : <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 4.55 (s, 5H), 2.47–2.60 (m, 4H), 2.28–2.42 (m, 4H), 1.97–2.18 (m, 8H), 1.39–1.78 (m, 16H); <sup>13</sup> C-NMR (75.47 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 214.2(s), 79.9 (d, Cp), 79.2(s), 40.9(t), 27.8(t), 24.7(t), 23.4(t).
<b>9a + 9b</b> : <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 4.615 (s, 5H), 4.612 (s, 5H), 1.98–2.32 (m, 32H), 1.41–1.88 (m, 24H); <sup>13</sup> C-NMR (75.47 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 83.0(s), 81.0(s), 80.9(s), 79.9(s), 79.7(d, Cp), 79.3(s), 79.1(s), 29.3(t), 29.2(t), 29.0(t), 28.8(t), 25.2(t), 25.1(t), 25.0(t), 24.95(t), 24.9(t), 24.8(t), 19.7(t), 19.5(t), 17.8(t).
<b>10a</b> : <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 4.37 (s, 10H), 1.57–1.75 (m, 16H), 1.45–1.55 (m, 12H); <sup>13</sup> C-NMR (75.47 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 81.7(s), 81.0 (d, Cp), 80.8(s), 29.5(t), 28.7(t), 28.6(t), 26.9(t).
<b>11a + 12a</b> : <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 4.43 (s, 5H), 4.32 (s, 5H), 2.73–2.81 (m, 8H), 1.22–2.30 (m, 48H); <sup>13</sup> C-NMR (75.47 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 154.4(s), 154.0(s), 90.2(s), 87.5(s), 86.0(s), 83.3(d, Cp), 81.9(d, Cp), 66.8(s), 66.0(s), 38.0(t), 35.9(t), 35.5(t), 35.3(t), 31.0(t), 30.2(t), 29.2(t), 28.8(t), 28.5(t), 28.3(t), 26.7(t), 26.6(t), 26.3(t), 25.9(t), 25.8(t), 25.3(t), 25.2(t), 24.4(t).
<b>16</b> : <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 4.51 (s, 10H), 2.35–2.50 (m, 8H), 2.02–2.28 (m, 16H), 1.60–1.85 (m, 16H), 1.38–1.53 (m, 8H); <sup>13</sup> C-NMR (75.47 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 134.6(s), 79.6(d, Cp), 79.1(s), 32.7(t), 27.4(t), 26.9(t).
<b>18</b> : <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 4.45 (s, 10H), 2.10–2.48 (m, 24H), 1.22–1.78 (m, 40H); <sup>13</sup> C-NMR (75.47 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 133.7(s), 81.1(d, Cp), 80.5(s), 31.6(t), 28.3(t), 27.1(t), 25.9(t).

Eingegangen am 17. Januar 1994 [Z 6622]

- [1] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539.
- [2] H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 248; H. Bönemann, R. Goddard, J. Grub, R. Mynott, E. Raabe, S. Wendel, *Organometallics* **1989**, *8*, 1941.
- [3] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081.
- [4] Ausnahmen: R. Gleiter, D. Kratz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 276, zit. Lit.
- [5] A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691.
- [6] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27, zit. Lit.
- [7] R. Gleiter, V. Schehlmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1426.

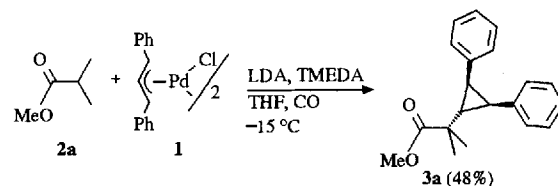
- [8] R. Gleiter, H. Langer, W. Wittwer, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [9] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5105; *Angew. Chem.* **1970**, 82, 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 464; H. Petersen, H. Meier, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2383.  
 [10] Unverbrückte Fe(CO)<sub>3</sub>-stabilisierte Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triene: M. Cooke, J. A. K. Howard, C. R. Russ, F. Gordon, A. Stone, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, C43; W. Slegeir, R. Case, J. S. McKennis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 287.  
 [11] Kristallstrukturanalyse von **10a**: C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>Co<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 2162.06, monoklin, Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>2</sup>, Kristallgröße: 0.34 × 0.45 × 0.74 mm, a = 15.826(4), b = 9.442(2), c = 18.698(3) Å, β = 111.05(2)°, V = 2607.6 Å<sup>3</sup>, F(000) = 1136, Z = 4, ρ<sub>calc</sub> = 1.38 g cm<sup>-3</sup>, μ = 1.29 mm<sup>-1</sup>, MoKα-Strahlung, λ = 0.7107 Å. Die Intensitätsdaten wurden mit einem SYNTeX-R 3-Diffraktometer aufgenommen. Gesamtzahl der Reflexe: 4793, davon 3368 innerhalb I > 2.0 σ(I) und 3034 innerhalb I > 2.5 σ(I). Die Struktur wurde nach der Patterson-Fourier-Methode mit SHELXTL PLUS gelöst. R = 0.054, R<sub>w</sub> = 0.049. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58132 angefordert werden.  
 [12] R. Gleiter, H. Langer, B. Nuber, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [13] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitana, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1907.  
 [14] S. Tyrlik, I. Wolchowitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147; T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; J. E. McMurry, M. P. Flemming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708; J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.  
 [15] R. Gleiter, V. Schehlmann, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2893; V. Schehlmann, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.  
 [16] R. Gleiter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 311.

## Cyclopropane durch nucleophilen Angriff auf Mono- und Diaryl-substituierte (η<sup>3</sup>-Allyl)palladium-Komplexe: Aryleffekt und Stereochemie\*\*

Andreas R. Otte, Andreas Wilde und  
H. M. R. Hoffmann\*

Die Reaktion von (η<sup>3</sup>-Allyl)palladium-Komplexen mit stabilisierten Kohlenstoff-Nucleophilen hat sich zu einem wichtigen, ausgereiften Verfahren zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entwickelt<sup>[1]</sup>. In jüngerer Zeit ist der (η<sup>3</sup>-1,3-Diphenylallyl)palladium-Komplex **1** in bezug auf die asymmetrische allylische Alkylierung mit ungewöhnlicher Intensität untersucht worden; experimentelle Bedingungen für hohe asymmetrische Induktionen wurden unter Nutzung einer Vielzahl zweizähliger Liganden (P/P, N/P, N/N, N/S) ausgearbeitet<sup>[2]</sup>.

Wir konnten nun zeigen, daß ein geringfügiger Wechsel des Nucleophils und des Liganden den Produkttyp entscheidend verändert. Durch den Angriff des Nucleophils auf das zentrale Kohlenstoffatom des Allylliganden entsteht ein (substituiertes) Cyclopropan anstatt des allylischen Alkylierungsprodukts. So reagiert Komplex **1** in Gegenwart des zweizähligen N/N-Liganden tmeda (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin) mit dem Lithiumenolat des Esters **2a** zum trisubstituierten Cyclopropan **3a** (Schema 1). Diese Cyclopropanierungsreaktion ist nicht auf deprotonierte Ester begrenzt, auch deprotonierte Säureamide, modifizierte Evans-Enolate (vgl. **2c**), Ketone und Sulfone liefern entsprechende Dreiringe. Sterisch anspruchsvolle, tertiäre Carbanionen sind besonders nützlich und reagieren zufriedenstellen-



Schema 1. LDA = Lithiumdiisopropylamid. Analoge Reaktionen siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. *cis*-Diphenyl-substituierte Cyclopropane **3** aus dem (η<sup>3</sup>-1,3-Diphenylallyl)palladium-Komplex **1**.

Nucleophil [a]	Nr.	R (n)	Produkt [b]	Nr.	Ausb. [%] [c]
	<b>2b</b> :	NMe <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub> p-Me <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		<b>3b</b>	53 [e] 48 [d] 35 [e]
	<b>2c</b>	—		<b>3c</b>	73 [d]
	<b>2d</b>	—		<b>3d</b>	38 [d]
	<b>2e</b>	p-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		<b>3e</b>	35 [d] 25 [d]
	<b>2f</b>	(1) (2)		<b>3f</b>	34 [d] 48 [d]
	<b>2g</b>	—		<b>3g</b>	50 [d]
				<b>3h</b>	[f]

[a] Basen für die Deprotonierung des protonierten Nucleophils: Lithiumdiisopropylamid (LDA)/TMEDA für Ester, Säureamide und Sulfone; Kalium-bis-(trimethylsilyl)amid (KHMDs) für Ketone, Oxazolidinonderivate und Methyltrimethylsilylacetat. [b] Alle Produkte wurden durch spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert (IR, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und hochauflösende Massenspektrometrie). [c] Isolierte Ausbeute. [d] Reaktionstemperatur: -15 °C. [e] Reaktionstemperatur: -35 °C. [f] F<sup>-</sup> quant.

der als sekundäre Carbanionen (Tabelle 1). Das durch Deprotonierung von Methyltrimethylsilylacetat **2g** entstehende Nucleophil ermöglicht die indirekte Einführung einer unsubstituierten Essigsäure-Einheit nach der Desilylierung (**3g** → **3h**).

Der monophenylierte (η<sup>3</sup>-1-Phenylallyl)palladium-Komplex **4** liefert disubstituierte Cyclopropane in guter Ausbeute (Schema 2, Tabelle 2). Allerdings waren Versuche, einfach alkylsubstituierte (η<sup>3</sup>-Allyl)palladium-Komplexe in Cyclopropane umzuwandeln, nicht sehr vielversprechend. Zum Beispiel reagiert der (η<sup>3</sup>-Butenyl)palladium-Komplex nur mit α-verzweigten Esterenolaten, aber nicht mit anderen Nucleophilen. Weiterhin werden nach Einführung einer zweiten Methylgruppe wie im (η<sup>3</sup>-1,3-Dimethylallyl)palladium-Komplex **6** keine Cyclopropane gebildet, auch nicht unter den experimentellen Bedingungen, die optimal für die Umwandlung der (η<sup>3</sup>-Allyl)palladium-Stammverbindung zum Cyclopropan sind<sup>[3]</sup>.

Im Gegensatz dazu gibt die Einführung einer einzelnen Phenylgruppe wie in (η<sup>3</sup>-1-Methyl-3-phenylallyl)palladium-Komplex **7** Cyclopropanierungsprodukte in guter Ausbeute (Schema 3). Offenbar erleichtert der Phenylsubstituent die Cyclopropanie-

[\*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dipl.-Chem. A. R. Otte, Dr. A. Wilde  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Schneiderberg 1 B, D-30167 Hannover  
Telefax: Int. + 511/762-3011

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert (Promotionsstipendium für A. W.). Wir danken Erhard Barho für experimentelle Beiträge und der Degussa AG für Palladiumsalze.