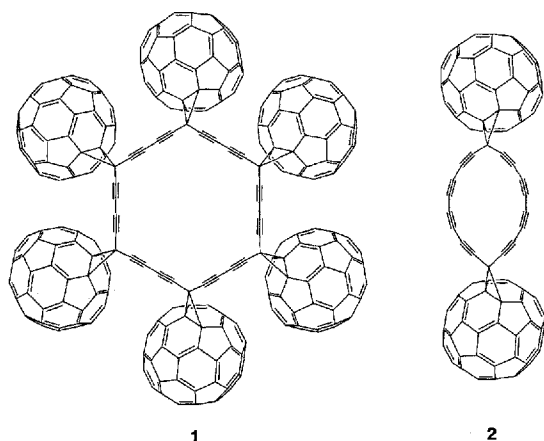


Fulleren-Acetylen-Hybride: auf dem Weg zu neuen, synthetischen molekularen Kohlenstoffallotropen**

Harry L. Anderson, Rüdiger Faust, Yves Rubin und François Diederich*

Wir interessieren uns für kohlenstoffreiche Materialien^[1] und suchen in diesem Zusammenhang auch nach Wegen zur Darstellung von molekularen Kohlenstoffallotropen, die auf Fullerenen und Acetylenen basieren. Unter den attraktiven Syntheszielen sind die cyclischen Polyine **1** und **2**, in denen periphere



C₆₀-Einheiten eine zentrale, acetylenische Einheit stabilisieren und mit dieser durch Cyclopropanringe wechselwirken können. Verwandte makrocyclische Polyine sind bekannt^[1,2], bei einem „end-capping“ mit Methanofullerenen brauchen jedoch keine Heteroatome eingeführt werden, was somit zu neuartigen Kohlenstoffallotropen führt.

Gemeinsame Ausgangsverbindung für **1** und **2** wäre Diethynylmethanofulleren **3**^[3], aus dem die acetylenischen Carbocyclen durch oxidative Kupplung gewonnen werden könnten. Im Hinblick auf die Radikalfänger-Eigenschaften von C₆₀^[4] war die Anwendbarkeit dieses Reaktionstyps auf Fulleren-Derivate jedoch fraglich.

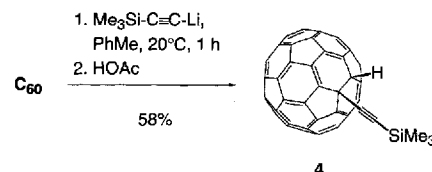
Wir berichten hier über erste Schritte zur Darstellung von **1** und **2**, nämlich über zwei Synthesewege zu symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Diethynylmethanofullerenen, sowie über die bislang unbekannte Hydroethinylierung von C₆₀ zur Darstellung von **4** (Schema 1)^[5]. Die Synthesen des Bis(butadienyl)methanofullerens **5** (Schema 3) und des hantelförmigen Derivates **6** (Schema 4) unter den Bedingungen der Hay-Kupplung belegen die prinzipielle Durchführbarkeit der vorgeschlagenen Route zu den neuen Kohlenstoffallotropen **1** und **2**.

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. H. L. Anderson, Dr. R. Faust
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

Prof. Dr. Y. Rubin
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. H. L. A. dankt dem Science and Engineering Research Council (Großbritannien) für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Nucleophile Additionen an C₆₀ gehören zu den häufigsten Reaktionstypen in der Fullerenchemie^[5,6]. Überraschenderweise wurden Acetylide bisher jedoch noch nicht als Nucleophile eingesetzt. Erste Versuche zur Umsetzung von C₆₀ mit Chlormagnesiumacetylid schlugen auch fehl; die beiden Reaktionspartner setzten sich bei Raumtemperatur in Toluol nicht miteinander um, selbst dann nicht, wenn das Nucleophil in großem Überschuß vorlag. Lithiumtrimethylsilylacetylid dagegen reagiert unter diesen Bedingungen mit dem Fulleren und bildet **4** nach Zugabe von Essigsäure (Schema 1). Diese Reaktion ver-



Schema 1. Synthese des hydroethynylierten Fullerens **4**.

läuft sehr viel langsamer als die Addition aromatischer oder aliphatischer Organolithium- und Grignard-Verbindungen^[5]. Die Struktur von **4** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1); charakteristisch ist das NMR-Signal des Fullerenprotons bei $\delta = 6.92$. Die Addition erfolgt in 1,2-Position an der gemeinsamen Bindung zweier Sechsringe, wie aus den 32 gut aufgelösten Fullerenresonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum von **4**

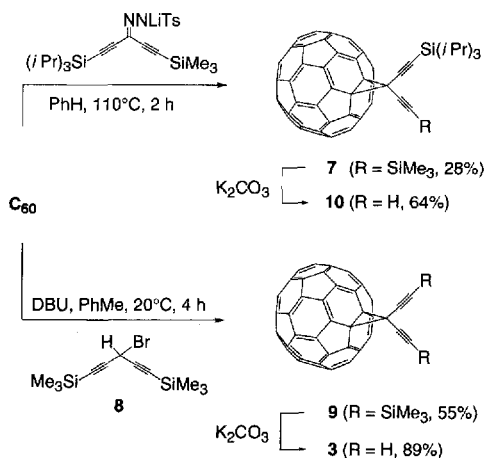
Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4**–**7** und **10** [a].

4 : FT-IR: $\tilde{\nu} = 2951$ (w), 2155.8 (w), 839 (s), 526 (s) cm ⁻¹ . ¹ H-NMR (CS ₂): $\delta = 6.92$ (s, 1 H), 0.37 (s, 9 H); ¹³ C-NMR (CS ₂): $\delta = 150.98, 150.77, 147.22, 146.96, 146.30, 146.06, 146.04, 145.88, 145.87, 145.43, 145.36, 145.31, 145.17, 145.08, 145.01, 144.34, 144.17, 142.81, 142.29, 142.25, 141.75, 141.72, 141.70, 141.51, 141.36, 141.31, 140.04, 140.02, 135.73, 134.74, 107.33, 88.15, 61.82, 55.10, -0.04$. UV/VIS: λ_{max} [nm](ϵ) = 256 (104000), 306 (31200), 327 (32500), 404 (4270), 431 (3240), 701 (260). FAB-MS: m/z 818.9 (M^+), 719.8 (C ₆₀). Korrekte C,H-Analyse für C ₆₅ H ₁₀ Si.
5 : FT-IR: $\tilde{\nu} = 2953$ (m), 2894 (w), 2222 (w), 2105 (m), 1248 (s), 844 (s), 526 (s) cm ⁻¹ . ¹ H-NMR (CS ₂): $\delta = 0.24$ (s); ¹³ C-NMR (CS ₂): $\delta = 145.10, 145.08, 145.03, 144.84, 144.74, 144.70, 144.40, 143.82, 143.70, 142.71, 142.68, 142.53, 142.04, 141.76, 140.89, 138.84, 89.32, 87.57, 74.41, 70.88, 68.62, 27.23, -0.65$. UV/VIS: λ_{max} [nm](ϵ) = 256 (127000), 329 (40700), 435 (2190), 487 (1580), 687 (170). FAB-MS: m/z 976.1 (M^+), 720.0 (C ₆₀). Korrekte C,H-Analyse für C ₇₅ H ₁₈ Si ₂ .
6 : FT-IR: $\tilde{\nu} = 2933$ (s), 2856 (s), 2167 (w), 1456 (m), 1422 (m), 878 (m), 678 (m), 522 (s) cm ⁻¹ . ¹ H-NMR (CS ₂ /C ₆ D ₆): $\delta = 1.14$ (s); ¹³ C-NMR (CS ₂ /C ₆ D ₆): $\delta = 145.92, 145.76, 145.73, 145.71, 145.70$ (2 ×), 145.68, 145.67, 145.39, 145.30, 145.24, 145.01, 144.97, 144.95, 144.90, 144.30, 144.28, 143.32, 143.31, 143.28, 143.27, 143.19, 143.08, 142.76, 142.39, 142.34, 141.53, 141.39, 139.55, 139.35, 97.20, 88.90, 75.31, 73.95, 69.72, 28.61, 19.18, 11.98. UV/VIS: λ_{max} [nm](ϵ) = 256 (110000), 330 (37200), 434 (2300), 481 (1600), 687 (200). MALDI-TOF-MS (2,5-Dihydroxybenzoesäure-Matrix): m/z 1877.6 (M^+), 722.03 (C ₆₀).
7 : FT-IR: $\tilde{\nu} = 2929$ (s), 2856 (s), 2167 (w), 1461 (m), 1422 (m), 1248 (m), 843 (m), 525 (s) cm ⁻¹ . ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 1.19$ (s, 21 H), 0.33 (s, 9 H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): $\delta = 146.41, 146.24, 145.74, 145.67, 145.38, 145.37, 145.36, 145.05, 144.85, 144.81, 144.75, 144.70, 144.02, 144.01, 142.99, 142.96, 142.95, 142.93, 142.88, 142.86, 142.36, 142.23, 142.10, 142.09, 141.05, 141.02, 139.24, 139.00, 98.18, 97.25, 90.69, 87.32, 75.58, 32.24, 18.60, 11.34, 0.00$. UV/VIS: λ_{max} [nm](ϵ) = 258 (107000), 329 (35500), 436 (2200), 488 (1500), 687 (100). FAB-MS: m/z 1011.0 (M^+), 720.0 (C ₆₀).
10 : FT-IR: $\tilde{\nu} = 3289$ (m), 2922 (s), 2856 (s), 2167 (w), 2119 (w), 1456 (m), 1422 (m), 672 (m), 522 (s) cm ⁻¹ . ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 2.88$ (s, 1 H), 1.20 (s, 21 H); ¹³ C-NMR (CS ₂ /C ₆ D ₆): $\delta = 146.21, 146.12, 145.78, 145.65$ (mehrere übereinander liegende Signale), 145.30, 145.19, 145.15, 144.97, 144.89, 144.28, 144.26, 143.28 (mehrere übereinander liegende Signale), 143.18, 142.61, 142.41, 142.36, 142.34, 141.38, 141.36, 139.42, 98.21, 87.61, 76.47, 74.94, 73.35, 29.51, 18.95, 11.66. UV/VIS: λ_{max} [nm](ϵ) = 258 (148000), 328 (45700), 406 (4700), 434 (3200), 493 (2200), 688 (890). FAB-MS: m/z 939.0 (M^+), 719.8 (C ₆₀).

[a] ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden bei 500 MHz bzw. 125.8 MHz aufgenommen; IR- und UV/VIS-Spektren wurden in KBr bzw. CH₂Cl₂ gemessen.

geschlossen werden kann. Die Signale der neu gebildeten sp^3 -Kohlenstoffzentren erscheinen bei $\delta = 61.8$ ($C_{sp^3}-H$) und $\delta = 55.1$ ($C_{sp^3}-C_{sp}$). Die Synthese von **4** legt nahe, daß damit ein neuer Zugang zu Materialien mit Fulleren-Acetylen-Gerüsten möglich sein sollte^[13, 7].

Rubin et al.^[3] stellten kürzlich das symmetrisch geschützte Bis(trimethylsilylethynyl)methanofulleren[60] her; dazu wurde C_{60} mit Carbenen umgesetzt, die wiederum aus dem Tosylhydrazon von 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiin-3-on erzeugt wurden^[8]. Wir haben diese Methode nun zur Synthese der unsymmetrisch geschützten Verbindung **7** genutzt und konnten diese in 28 % Ausbeute isolieren (Schema 2). Angeregt durch die



Schema 2. Synthese der Diethynylmethanofullerene. Ts = *p*-Tosyl.

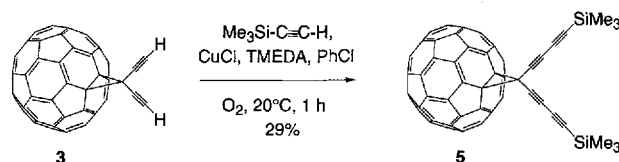
kürzlich von Bingel^[9] berichtete Cyclopropanierung von C_{60} durch α -Halogen-carbonylverbindungen unter basischen Bedingungen, haben wir darüber hinaus auch ionische Reaktionswege zu Diethynylmethanofullerenen untersucht. Das Brompentadiin **8**^[10] reagiert in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) mit C_{60} und liefert Bis(trimethylsilylethynyl)methanofulleren **9** in 55 % Ausbeute (Schema 2). Der pK_a -Wert von **8** ist vermutlich kleiner als 21 (in EtOH)^[11] und **8** somit sauer genug, um durch DBU ($pK_a = 24.3$ in MeCN)^[12] deprotoniert zu werden. Alternativ dazu könnte auch DBU in einer nucleophilen Substitution Bromid aus **8** verdrängen, was zu einem sauren Salz führt^[13], das zu einem Ylid deprotoniert wird, welches schließlich mit C_{60} reagiert.

Die Silylschutzgruppen in **7** und **9** erhöhen die Löslichkeit dieser Fullerenderivate in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (THF, Hexan, aromatische Kohlenwasserstoffe) beträchtlich und erleichtern so deren spektroskopische Charakterisierung (Tabelle 1). Beide Cyclopropanierungen finden an der Schnittstelle zweier Sechsringe statt und führen zu Strukturen mit geschlossenen transannularen Bindungen^[14]. In den ^{13}C -NMR-Spektren sind alle 16 der für **9** (C_{2v} -Symmetrie) erwarteten C_{sp^2} -Fullerenresonanzen zwischen $\delta = 147$ und $\delta = 139$ gut aufgelöst, während im Fall des C_s -symmetrischen **7** nur 28 von 31 C_{sp^2} -NMR-Signalen erkennbar sind. Diagnostisch für beide Verbindungen sind die Signale der Kohlenstoffatome der Methanobrücke bei $\delta = 32.24$ (**7**) und $\delta = 27.91$ (**9**), sowie die entsprechenden Resonanzen der Brückenkopf-Kohlenstoffatome bei $\delta = 75.98$ (**7**) und $\delta = 76.04$ (**9**).

Die Protodesilylierungen von **7** und **9** durch K_2CO_3 in MeOH/THF verlaufen rasch und führen zum regioselektiv entschützten Silylderivat **10** bzw. zum Kohlenwasserstoff **3**^[3]. Die

NMR-Resonanzsignale der acetylenischen Protonen erscheinen bei $\delta = 2.87$ (**3**) und $\delta = 2.88$ (**10**, Tabelle 1).

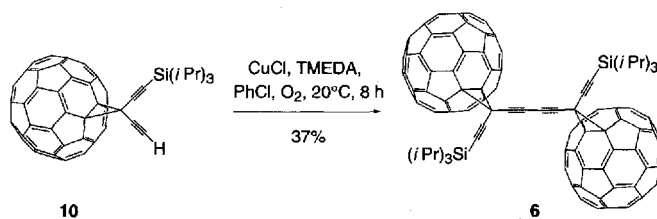
Um das Potential der Diethynylmethanofullerene als Bausteine für molekulare Kohlenstoffallotrope näher zu untersuchen, wurden **3** und **10** den Bedingungen der Hay-Kupplung unterworfen (Schemata 3 und 4). Versuche zur Homokupplung von



Schema 3. Synthese des Bis(butadiinyl)methanofullerens **5**. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin.

3 ergaben keine charakterisierbaren Produkte, was uns veranlaßte, Heterokupplungen von **3** mit Trimethylsilylacetylen unter den für die Darstellung von Butadiinylporphyrinen^[15] ausgearbeiteten Bedingungen zu untersuchen. In-situ-Herstellung des Hay-Katalysators [$CuCl \cdot TMEDA, O_2$] in Chlorbenzol in Gegenwart von **3** und Trimethylsilylacetylen in großem Überschuß führte tatsächlich zu Bis(butadiinyl)methanofulleren **5**, das problemlos chromatographisch (SiO_2 , Cyclohexan) isoliert werden konnte. Die Butadiinyl-Teilstruktur von **5** ist im ^{13}C -NMR-Spektrum anhand der vier Resonanzen in dem für acetylenische Kohlenstoffatome typischen Verschiebungsbereich ($\delta = 89.32$, 87.57 , 70.88 und 68.62 ; Tabelle 1) leicht identifizierbar. Die insgesamt 17 Fullerenresonanzen (16 davon zwischen $\delta = 146$ und 138 , eine bei $\delta = 74.41$) lassen keine Symmetrieänderung beim Übergang von **3** nach **5** erkennen, was darauf schließen läßt, daß die Methanofullereneinheit während der Kupplungsreaktion nicht angegriffen wird.

In ähnlicher Weise konnte das einfach geschützte Diethynylmethanofulleren **10** in einer Ausbeute von 37 % mit sich selbst zu dem Butadiinyl-verknüpften „dimeren“ Methanofulleren **6** gekuppelt werden (Schema 4). Im Gegensatz zu bereits be-



Schema 4. Synthese des hantelförmigen Fullerenderivates **6**.

schriebenen hantelförmigen Molekülen mit zwei Fullereneinheiten^[16], sind die schwarzen, glänzenden Kristalle von **6** relativ gut löslich in Cyclohexan, Toluol und CS_2 , und **6** konnte daher vollständig spektroskopisch charakterisiert werden (Tabelle 1, Abb. 1). Matrix-unterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie (MALDI-TOF) im Negativ-Ionen-Modus mit 2,5-Dihydroxybenzoesäure als Matrix bestätigt die „dimeren“ Struktur von **6** durch ein Signal bei m/z 1877.6 ($C_{148}H_{42}Si_2$; berechnet 1876.1 $g\ mol^{-1}$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1) sind die 31 Fullerenresonanzen (30 im aromatischen Bereich, eine bei $\delta = 73.95$) klar erkennbar. Die Signale der vier acetylenischen Kohlenstoffatome treten bei $\delta = 97.20$, 88.90 , 75.31 und 69.72

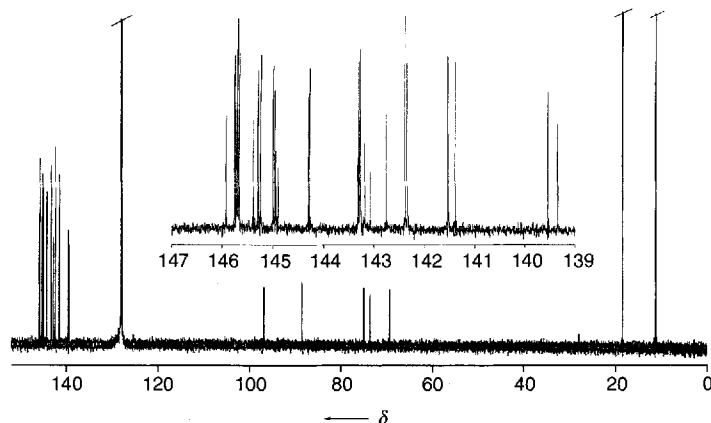


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** in $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des aromatischen Bereiches der Fullerenesignale.

auf, während die der C-Atome der Methanobrücke bei $\delta = 28.61$ erscheinen. Das Elektronenabsorptionsspektrum von **6** ähnelt in Form und Intensität auffallend denen anderer Methanofullerene^[14], was auf eine nur geringe elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Fullereineinheiten hindeutet. Das elektrochemische Verhalten von **5** und **6**, sowie ihre Umwandlung zu molekularen Kohlenstoffallotropen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

4: Eine Lösung von C_{60} (500 mg, 0.695 mmol) in Toluol (600 mL) wurde unter N_2 mit Lithiumtrimethylsilylacetylid (10 mL einer 0.2 M Lösung in THF, 2.0 mmol) versetzt. Die violette Lösung wurde allmählich farblos, und es bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Nach 60 min ergab die dünnstschichtchromatographische Überprüfung, daß ein Großteil von C_{60} umgesetzt war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Essigsäure (0.5 mL) versetzt und das Produkt chromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Cyclohexan}$) isoliert. Umkristallisieren aus $\text{CS}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ergab 324 mg (58 %) schwarzer Kristalle.

9: Zu einer Lösung von C_{60} (500 mg, 0.694 mmol) und **8** (400 mg, 1.39 mmol) in Toluol (550 mL) wurde unter N_2 DBU (300 μL , 2.01 mmol) gegeben. Nach 4 h wurde das Produkt chromatographisch isoliert ($\text{SiO}_2/\text{Cyclohexan}$). Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab große, schwarze, kubische Kristalle (305 mg, 47 % bzw. 55 % bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial).

10: Eine Suspension aus **7** (126 mg, 0.125 mmol) und K_2CO_3 (50 mg, 0.362 mmol) in THF (50 mL) und MeOH (25 mL) wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde zwischen Toluol (100 mL) und H_2O (100 mL) verteilt, die organische Phase mit H_2O (3×20 mL) ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein roter Feststoff, der auf eine kurze Kieselgelsäule aufgebracht wurde. Eluieren mit Hexan und Verdampfen des Lösungsmittels ergab einen schwarzen Feststoff, der aus $\text{CS}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert wurde, was bronzefarbene Plättchen ergab (75 mg, 64 %).

6: Eine Suspension von **10** (70 mg, 0.075 mmol) und CuCl (600 mg, 6.0 mmol) in Chlorbenzol (100 mL) wurde mit TMEDA (0.85 mL, 5.5 mmol) versetzt, und das Reaktionsgemisch 8 h lebhaft unter trockener Luft gerührt. Das Produkt wurde chromatographisch isoliert ($\text{SiO}_2/\text{Cyclohexan}$) und aus $\text{CS}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert, was schwarze, glänzende Kristalle ergab (26 mg, 37 %).

Eingegangen am 7. März 1994 [Z 6735]

- [1] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199–207.
- [2] A. de Meijere, S. Kozkushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. Scott, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 934–936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 869–871.
- [3] Y.-Z. An, Y. Rubin, C. Schaller, S. W. McElvany, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2927–2929.
- [4] P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science (Washington)* **1991**, *254*, 1183–1185; P. J. Krusic, E. Wasserman, B. A. Parkinson, B. Malone, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6274–6275; C. McEwen, R. McKay, B. Larsen, *ibid.* **1992**, *114*, 4412–4414; J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *ibid.* **1992**, *114*, 5454–5455; M. A. Cremonini, L. Lunazzi, G. Placucci, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4735–4738.

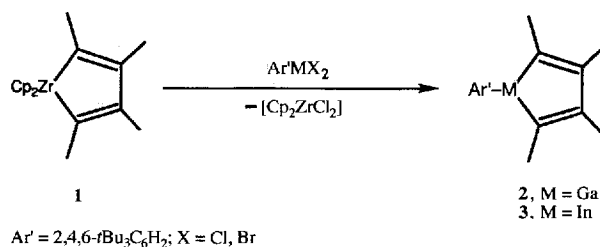
- [5] A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808–810; *Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766–768.
- [6] R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1993**, *363*, 685–693; A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141; K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel, *ibid.* **1993**, *105*, 1203–1205 bzw. **1993**, *32*, 1174–1176; A. Hirsch, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 79–87.
- [7] R. H. Baughman, D. S. Galvão, C. Cui, Y. Wang, D. Tománek, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 8–14.
- [8] H. Hauptmann, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1293–1297.
- [9] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [10] H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3587–3588.
- [11] Der $\text{p}K_a$ -Wert von Methylenprotonen nicht halogenerter 1,4-Pentadiene beträgt höchstens 21 (in EtOH): I. M. Mathai, H. Taniguchi, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 115–120.
- [12] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1212–1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167–1169.
- [13] Y. Hori, Y. Nago, K. Tanaka, *Chem. Express* **1986**, *1*, 491–494 [*Chem. Abstr.* **1987**, *106*, 196380y].
- [14] L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231–1250; L. Isaacs, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *76*, 2454–2464.
- [15] H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972–981.
- [16] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300–7301; P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78–80.

Synthese und Koordinationsverhalten eines Gallacyclopentadiens**

Alan H. Cowley*, Francois P. Gabbaï und Andreas Decken

Boracyclopentadiene (Borole) sind seit einigen Jahren bekannt^[1] und ziehen weiterhin Aufmerksamkeit auf sich, z.B. als Liganden^[2]. Überraschenderweise ist jedoch wenig über die Metallacyclopentadiene der schwereren Elemente der Gruppe 13 bekannt. Strukturell belegte Beispiele solcher Verbindungen beschränken sich auf ein Aluminacyclopentadien, das als Et_2O -Addukt und als (cod)Ni-Komplex (cod = 1,5-Cyclooctadien) isoliert wurde^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Röntgenstrukturanalyse des ersten neutralen Gallacyclopentadiens^[4] sowie des zugehörigen $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ -Komplexes.

Da 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylboracyclopentadien dimerisiert^[5], war klar, daß die Isolierung des Gallium-Analogons eine größere Arylgruppe erfordern würde. Deshalb wurde das Zirconacyclopentadien **1**^[6] mit $\text{Ar}'\text{GaCl}_2$ ^[7] in C_6H_6 -Lösung umgesetzt. Bei 25 °C entstand in 48 h das Gallacyclopentadien **2** in 73 % Ausbeute.



[*] Prof. A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, Dr. A. Decken
Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6822

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation gefördert.