

《機器分析分野》

*t*-Bu 基による回転障害を利用した分子構築—環状多核フェロセン誘導体の合成

Molecular Architecture Using Rotation Hindrance due to a *t*-Bu Group—  
Synthesis of Cyclic Oligo Nuclear Ferrocene Derivatives

埼玉大学理工学研究科物質科学部門 佐藤 勝, 米川雄也

Department of Material Science, Faculty of Science and Technology, Saitama University

Masaru SATO and Yuya YONEKAWA

In 3-*t*-Butyl-1,1'-diacetylferrocene (**2**), prepared from the Friedel-Crafts reaction of *t*-butylferrocene in good yield, restricted rotation was confirmed by the <sup>1</sup>H NMR spectrum. The Friedel-Crafts reaction of di-*t*-butylferrocene gave (**2**), 3,4'-di-*t*-butyl-1,1'-diacetylferrocene (**4**) and 3,3'-di-*t*-butyl-1,1'-diacetylferrocene (**5**) in 28, 46, and 23% yields, respectively. These compounds led to the corresponding trimethylsilylethynyl derivatives **7**, **8**, and **9** in moderate yields by the Balavoine method, respectively. Desilylcoupling of **7** and **8** with HgI afforded Hg-containing cyclic dimers **10** and **11**, respectively. On the other hand, a similar reaction of **9** gave Hg-containing linear dimer **13** and trimer **14**, along with free acetylene **12**.

安定で、共有結合した環状遷移金属錯体の化学は、現代の超分子化学において重要な役割を演じている。<sup>1</sup> それら錯体の高度に対称的な構造や金属サイトの電気化学は我々を魅了するけれども、このクラスの遷移金属錯体をコントロールして合成するルートは比較的限られている。一方で、遷移金属への 2 つの官能基をもつ配位子の配位を利用した鎖状多核遷移金属錯体の研究は多数知られている。<sup>2</sup> 環状遷移金属錯体の分子構築には出発物質に隣接した官能基による制御が必要である。2 つのアプローチが主に用いられている

(1) オルト—または 1,2—置換芳香族化合物を用いる制御<sup>3</sup>

(2) 遷移金属錯体のシス—立体配置を用いる制御<sup>4</sup>

回転障害を用いるアプローチは、環状遷移金属錯体を合成するもう一つの候補になる可能性がある。1,1'-置換フェロセン誘導体は 1,1'-位に 2 つの官能基を持っているが、フェロセンの 2 つのシクロペンタジエニル(Cp)環はフリーに回転しているので 2 つの官能基はアンチ—配座を採用している。そのため、2 つの官能基の縮合またはカップリングは通常鎖状オリゴマーを与える。フェロセンの 1,1'-置換フェロセン誘導体にかさ高い置換基を導入すれば、かさ高い置換基の立体反発のために 2 つの官能基は隣接した配向に導かれる。ここでは、*t*-Bu 基による回転障害を用いた環状多核フェロセン誘導体の合成を報告する。

結果と考察

*t*-ブチルフェロセン(**1**)のフリーデル—クラフツ反応はスムーズに進行して 3-*t*-ブチル-1,1'-ジアセチルフェロセン(**2**)を良い収率で与えた。**2** のトルエン-*d*<sub>6</sub> 中での <sup>1</sup>H NMR スペクトルは 7 本の Cp 環プロトンを示し、25–80°C で実質的にスペクトルの変化を示さなかった。このことは、鉄原子と Cp 環中心とを結ぶ軸の周りに制限回転が存在することを示唆している。同様に、1,1'-ジ-*t*-ブチルフェロセン(**3**)のフリーデル—クラフツ反応は、3,4'-ジ-*t*-ブチル-1,1'-ジアセチルフェロセン(**4**)と 3,3'-ジ-*t*-ブチル-1,1'-ジアセチルフェロセン(**5**)と 3-*t*-ブチル-1,1'-ジアセチルフェロセン(**2**)をそれぞれ 46, 23, 28%の収率で与えた。錯体 **2** は **3** の *ipso*-アセチル化によ

る生成物である。ジアセチル化の中間体, 3,1'-ジ-*t*-ブチル-1'-アセチルフェロセンの優位コンフォメーション(6)は, 第 2 のアセチル基の攻撃が立体的に 3'-位よりも 4'-位に起こりやすいことを推測させる。この立体化学的な考察から仮に上に述べたような構造の同定を行ったが, 最終的にはX-線構造解析によって決定した。すなわち, 5 をクロロホルム / ヘキサンから再結晶を行ったところ良好な単結晶が得られた。5 の結晶学的なデータを表 1 に, 結合距離と結合角を表 2 にまとめた。図 1 に示された ORTEP 図は 5 が 3,3'-ジ-*t*-ブチル-1,1'-ジアセチルフェロセンであることを確認した。

Table 1. Crystallographic Data for 5

5	
mol formula	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Fe
mol wt	382.327
cryst syst	Monoclinic
space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.5440(4)
<i>b</i> , Å	8.2100(3)
<i>c</i> , Å	19.7910(7)
$\alpha$ , °	90.00
$\beta$ , °	96.3510(10)
$\gamma$ , °	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2025.69(12)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>cal</sub> , Mg m <sup>-3</sup>	1.254
cryst dimens, mm	0.60 x 0.30 x 0.24
radiation ( $\lambda$ , Å)	Mo-K $\alpha$ (0.71073)
Rfln (hkl) limits	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 0 ≤ <i>k</i> ≤ 10 0 ≤ <i>l</i> ≤ 25
total rflns measured	4294
linear abs coeff, mm <sup>-1</sup>	0.76
L.S. params	226
<i>R</i>	0.0385
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.1196
<i>S</i>	0.981
max peak in final Fourier map, e Å <sup>-3</sup>	0.230
min peak in final Fourier map, e Å <sup>-3</sup>	-0.688

Table 2. Selected Bond Distances and Bond Angles for 5

Bond Distances (Å)			
O(1)-C(6)	1.202(2)	O(2)-C(17)	1.207(3)
C(6)-C(1)	1.472(2)	C(12)-C(17)	1.476(3)
Fe(1)-C(Cp)	2.057(av.)	C(Cp)-C(Cp)	1.427(av.)
Bond Angles (°)			
O(1)-C(6)-C(1)	121.6(2)	O(2)-C(17)-C(12)	120.9(2)
O(1)-C(6)-C(7)	121.3(2)	O(2)-C(17)-C(18)	122.0(2)
C(6)-C(1)-C(2)	125.6(2)	C(17)-C(12)-C(13)	124.5(2)
C(8)-C(3)-C(4)	125.2(2)	C(19)-C(14)-C(15)	126.5(2)

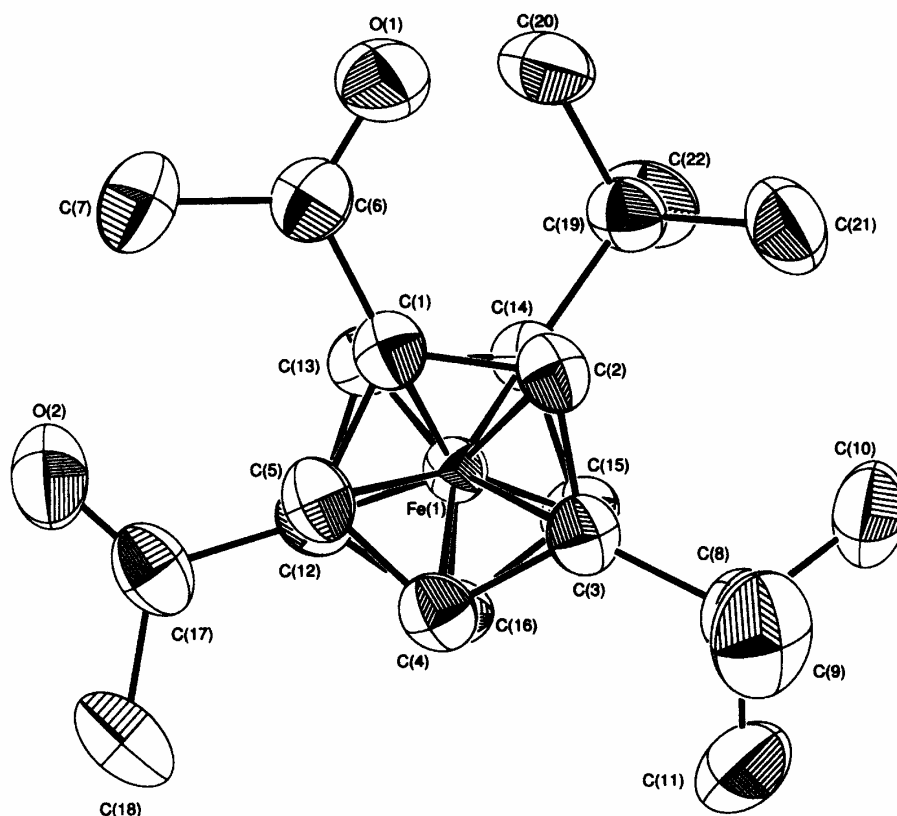


Fig. 1. ORTEP view of complex 5

アセチル基のエチニル基への変換は Balavoine 法<sup>5</sup>を用いることで成功した。フリーの 1,1'-ビス(エチニル)フェロセンは不安定であることが知られているので、<sup>6</sup> 安定に取り出すためにはトリメチルシリル基による保護を必要とした。2 を LDA およびクロロリン酸ジエチルと反応させ、その後 TMSCl と LDA を反応させると 3-*t*-ブチル-1,1'-ビス(トリメチルシリルエチニル)フェロセン(7)が比較的良い収率で得られた。同様な方法を用いて、4 および 5 がそれぞれビス(トリメチルシリル)誘導体 8 および 9 へ導かれた。

錯体 7 をジクロロメタン中で  $\text{HgI}_2$  / TEBA と反応させたところ、環状 2 核錯体(10)が比較的良い収率で得られた。錯体 10 は IR スペクトルにおいて  $2142\text{ cm}^{-1}$  に内部アセチレンに相当する伸縮振動を示し、MS スペクトルにおいては  $m/z$  977 に分子イオンピークを示した。また、分子イオンピークの同位体パターンは、計算パターンと良い一致を示した。錯体 8 との同様な反応は、同様な環状 2 核錯体(11)を与えたが、錯体 9 の反応では、フリーなアセチレン末端を有する鎖状オリゴマーの混合物を与えた。すなわち、錯体 9 をジクロロメタン中で  $\text{HgI}_2$  / TEBA と反応させたところ、3,3'-ジ-*t*-ブチル-1,1'-ビス(エチニル)フェロセン(12)の他に 2 核錯体(13)と 3 核錯体(14)の 2:1 混合物を得た。13 と 14 の混合物では IR スペクトルで末端アセチレンと内部アセチレンの伸縮振動がそれぞれ  $2110$  と  $2143\text{ cm}^{-1}$  に観察され、MS スペクトルにおいて  $m/z$  1436 と 1979 に計算パターンと一致するそれぞれの分子イオンピークを示した。

## Experimental

**3-*t*-butyl-1,1'-diacetylferrocene (2).** To a suspension of  $\text{AlCl}_3$  (4.1 g, 31 mmol) in dichloroethane (30 ml) was added acetyl chloride (2.4 ml, 31 mmol) and subsequently *t*-butylferrocene (1.88 g, 7.8 mmol). The resulting deep violet solution was refluxed for 45 min. After cooling, 1% HCl aqueous solution (60 ml) was added to the solution at  $0^\circ\text{C}$ . The mixture was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The extract was washed with  $\text{H}_2\text{O}$  and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After evaporation, the residue was chromatographed on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to give the title compound (1.62 g, 64 %) as dark-red oil. IR (KBr):  $1667\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ).  $^1\text{H}$  NMR

(400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  1.04 (s, 9H, *t*-Bu), 2.09 (s, 6H, Me), 2.10 (s, 6H, Me), 3.93 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.01 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.08 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.43 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.45 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.51 (m, 2H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> and  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  27.45 (Me), 27.56 (Me), 30.57 (*t*-Bu, C), 31.14 (*t*-Bu, Me), 67.40, 70.05, 70.37, 71.15, 71.47, 73.01, 73.51 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> or  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 80.14, 81.59 (*ipso*-Cp-Ac), 107.37 (*ipso*-Cp-*t*-Bu), 199.27, 199.90 (CO). Anal. Calc. for C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Fe: C, 66.27; H, 6.80. Found: C, 66.38; H, 6.85.

**Acetylation of 1, 1'-di-*t*-butylferrocene.** The reaction was carried out according to the procedure described above.

**3,4'-di-*t*-butyl-1,1'-diacetylferrocene (4).** Red crystals (46 %), m.p. 149°C. IR (KBr): 1667 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.26 (s, 18H, *t*-Bu), 2.29 (s, 6H, Ac), 4.29 (dd,  $J$  = 2.6 and 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.53 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.79 (dd,  $J$  = 2.6 and 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  27.45 (Me), 27.56 (Me), 30.57 (*t*-Bu, C), 31.14 (*t*-Bu, Me), 67.40, 70.05, 70.37, 71.15, 71.47, 73.01, 73.51 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> or  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 80.14, 81.59 (*ipso*-Cp-Ac), 107.37 (*ipso*-Cp-*t*-Bu), 199.27, 199.90 (CO). Anal. Calc. for C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Fe: C, 69.14; H, 7.91. Found: C, 69.27; H, 8.03.

**3,3'-di-*t*-butyl-1,1'-diacetylferrocene (5).** Red oil (23 %). IR (KBr): 1667 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.22 (s, 18H, *t*-Bu), 2.43 (s, 6H, Ac), 4.44 (dd,  $J$  = 2.6 and 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.45 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.57 (dd,  $J$  = 2.6 and 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

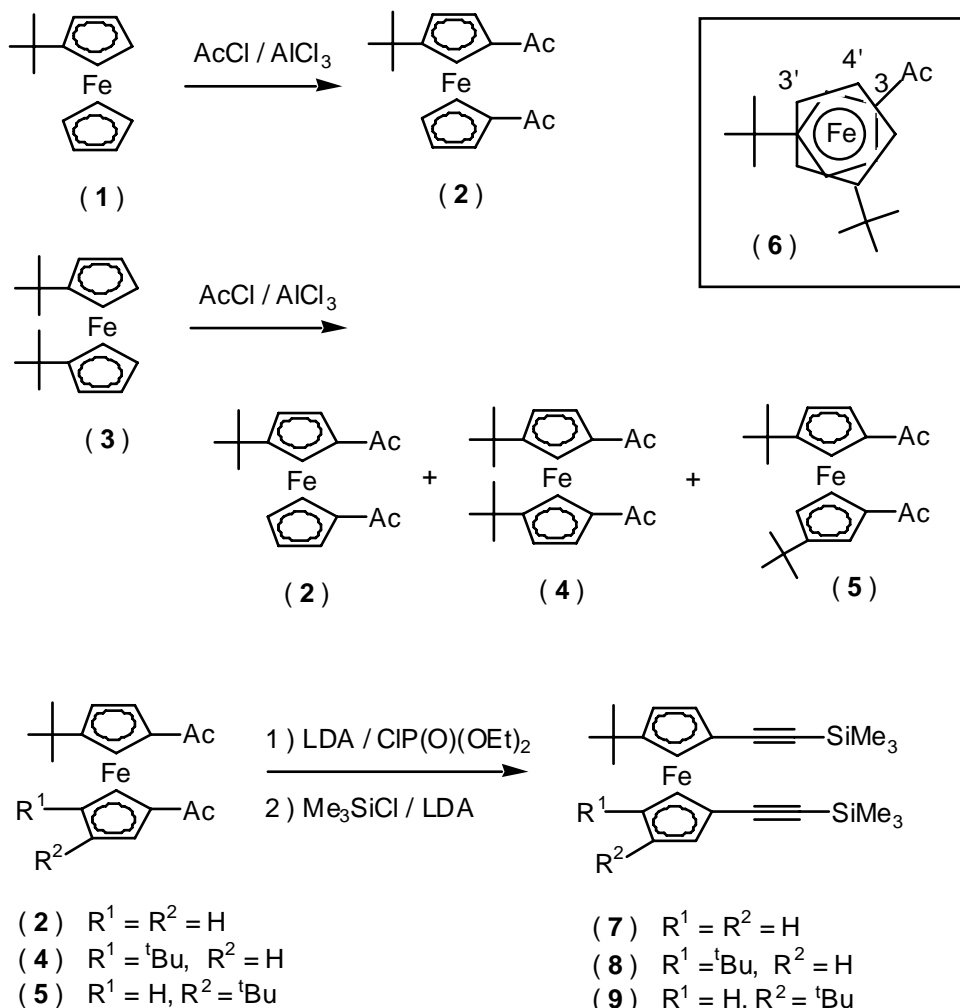
**3-*t*-Butyl-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocene (7).** To a LDA solution prepared from diisopropylamine (6 ml, 40 mmol) and *n*-BuLi (25 ml of 1.5 M solution in hexane, 40 mmol) in THF (100 ml) was added a solution of 2 (3.28 g, 10 mmol) in THF (100 ml) at 0°C and the solution was stirred for 2 h at the same temperature. To the solution was added diethyl chlorophosphate (5.7 ml, 40 mmol) and then the solution was stirred for 2 h at 0°C. To the solution cooled at -100°C using a hexane / liq. N<sub>2</sub> bath was added chlorotrimethylsilane (40 g, 400 mmol) and subsequently a LDA solution (40 mmol). The solution was warmed gradually to room temperature and then quenched with an aqueous NaHCO<sub>3</sub> solution. The mixture was extracted with diethyl ether and the extract was washed with H<sub>2</sub>O and dried over MgSO<sub>4</sub>. After evaporation, the residue was chromatographed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by elution of hexane / EtOAc (5 : 1) to give the title complex as red orange oil (1.58 g, 36 %). IR (neat): 2149 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.20 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.21 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.24 (s, 9H, *t*-Bu), 4.02 (dd,  $J$  = 2.5 and 1.6 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.11 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.23 (t,  $J$  = 1.6, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.27 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.31 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.37 (dd,  $J$  = 2.5 and 1.6 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.40 (m, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.11 (SiMe<sub>3</sub>), 0.23 (SiMe<sub>3</sub>), 30.66 (*t*-Bu, C), 31.26 (*t*-Bu, Me), 64.48 (C), 66.11 (C), 68.87, 70.96, 70.98, 71.66, 72.21, 72.79, 74.01, 74.81 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> or  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 90.83 (C), 91.47 (C), 103.74, 103.85, 104.12 (*ipso*-Cp). Anal. Calc. for C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Fe: C, 69.14; H, 7.91. Found: C, 69.27; H, 8.03.

**3,4'-Di(*t*-butyl)-1,1'-bis(trimethylsilylethynyl)ferrocene (8).** Red-orange solid (24 %), m.p. 110°C. IR (KBr): 2149 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.19 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.26 (s, 18H, *t*-Bu), 3.89 (dd,  $J$  = 2.6 and 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.11 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.45 (dd,  $J$  = 2.6 and 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  27.45 (Me), 27.56 (Me), 30.57 (*t*-Bu, C), 31.14 (*t*-Bu, Me), 67.40, 70.05, 70.37, 71.15, 71.47, 73.01, 73.51 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> or  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 80.14, 81.59 (*ipso*-Cp-Ac), 107.37 (*ipso*-Cp-*t*-Bu), 199.27, 199.90 (CO). Anal. Calc. for C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>Si<sub>2</sub>Fe: C, 68.54; H, 8.63. Found: C, 68.56; H, 8.70.

**3,3'-Di(*t*-butyl)-1,1'-bis(trimethylsilylethynyl)ferrocene (9).** Red-orange oil (60 %). IR (neat): 2149 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.21 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.22 (s, 18H, *t*-Bu), 4.07 (dd,  $J$  = 2.6 and

1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.18 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.21 (dd,  $J$  = 2.6 and 1.5 Hz, 1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  27.45 (Me), 27.56 (Me), 30.57 (*t*-Bu, C), 31.14 (*t*-Bu, Me), 67.40, 70.05, 70.37, 71.15, 71.47, 73.01, 73.51 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> or  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 80.14, 81.59 (*ipso*-Cp-Ac), 107.37 (*ipso*-Cp-*t*-Bu), 199.27, 199.90 (CO). Anal. Calc. for C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>Si<sub>2</sub>Fe: C, 68.54; H, 8.63. Found: C, 68.56; H, 8.70.

Scheme 1



**Coupling of complex 7.** To a suspension of **7** (100 mg, 0.23 mmol) and HgI<sub>2</sub> (210 mg, 0.46 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) was added TBAF (0.69 ml of 1M solution in THF, 0.69 mmol) at -78°C under Ar. The mixture was warmed to room temperature and then stirred for 4 h. After quenching with H<sub>2</sub>O, the mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The extract was washed with H<sub>2</sub>O and dried over MgSO<sub>4</sub>. After evaporation, the residue was chromatographed on SiO<sub>2</sub> with elution of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give the cyclic dimer (**10**) as yellow–orange solid (100 mg, 44 %). IR (KBr): 2142 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB):  $m/z$  977 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.21 (s, 18H, *t*-Bu), 4.15 (m, 1H), 4.23 (m, 1H), 4.27 (2H), 4.29 (1H), 4.32 (1H), 4.37 (1H)( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> or  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.56 (*t*-Bu, C), 32.21 (*t*-Bu, Me), 66.37 (C), 69.36, 69.44, 70.99, 71.54, 71.59, 71.63, 72.43 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 86.59 (C,  $J_{\text{C-Hg}}$  = 2273 Hz), 100.72, 103.80 (*ipso*- $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>).

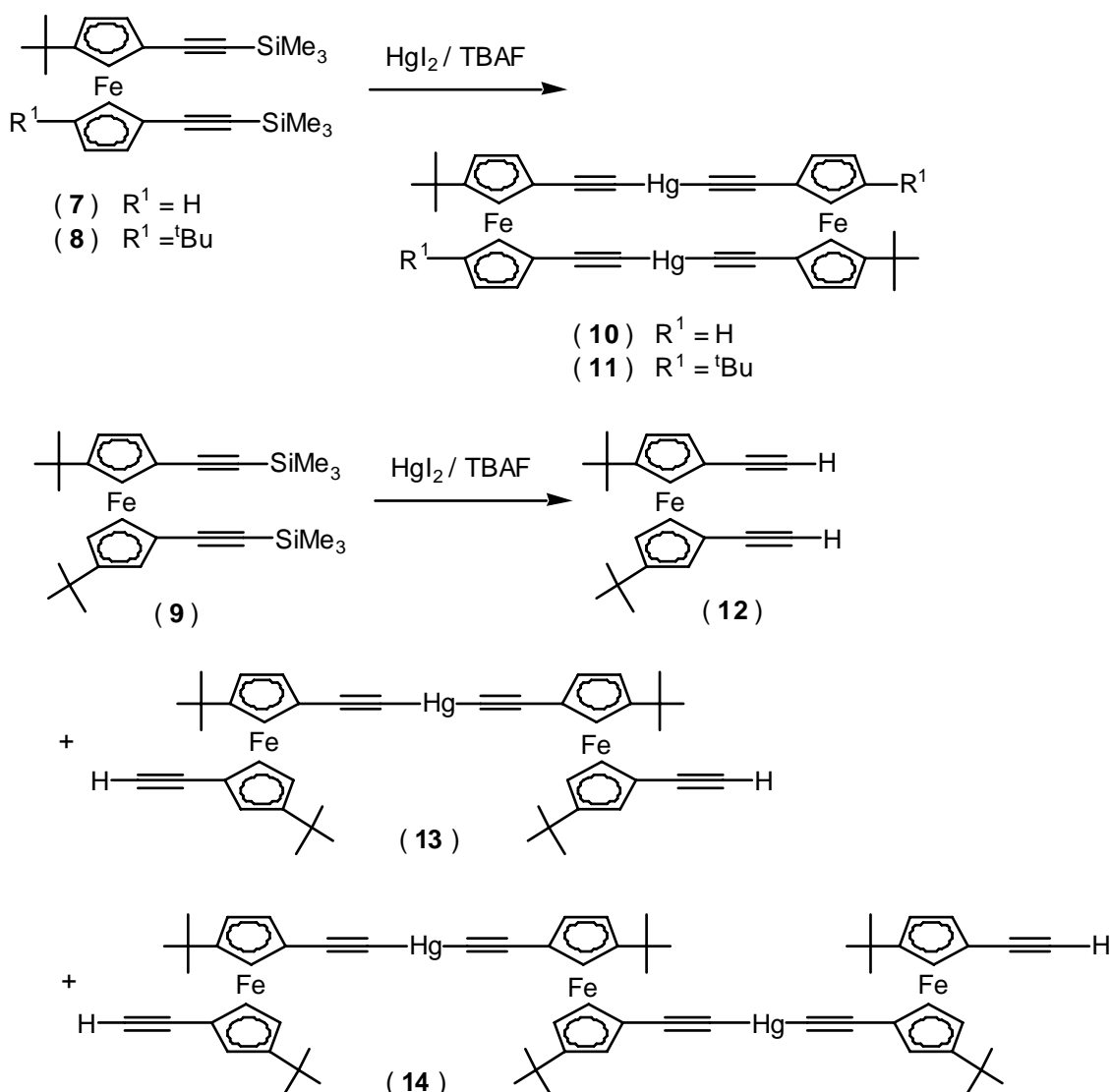
**Coupling of complex 8.** The reaction was carried out according to the procedure described above. The dimer (**11**) was obtained as red–brown solid (6.4 %). IR (KBr): 2137 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB):  $m/z$  1090 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.20 (s, 18H, *t*-Bu), 4.14 (m, 2H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.16 (m, 2H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>),

4.38 (1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.64 (*t*-Bu,C), 32.47 (*t*-Bu, Me), 67.74 (C), 69.68 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 70.03 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 70.81 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 101.32 (*ipso*- $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 103.54 (*ipso*- $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>).

**Coupling of complex 9.** The reaction was carried out according to the procedure described above. A 2:1 mixture of trimer (**13**) of tetramer (**14**) was obtained as red-brown solid (16 %), along with 3,3'-di-*t*-butyl-1,1'-bis(ethynyl)ferrocene (**12**). IR (KBr): 2110 and 2143 cm<sup>-1</sup>. MS (FAB): *m/z* 1436 and 1979 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.25 (s, 18H, *t*-Bu), 1.26 (s, 18H, *t*-Bu), 2.76 (s, 2H, CH), 2.77 (s, 2H, CH), 4.12 (m, 2H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.22 (m, 2H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.23 (1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>).

**3,3'-di-*t*-butyl-1,1'-bis(ethynyl)ferrocene (12).** To a solution of **9** (120 mg, 0.23 mmol) in THF (5 ml) was added TBAF (0.69 ml of 1M solution in THF, 0.69 mmol) at -78°C under Ar. The mixture was slowly warmed to 0°C. After quenching with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution, the mixture was extracted with diethyl ether. The extract was washed with H<sub>2</sub>O and dried over MgSO<sub>4</sub>. After evaporation, the residue was chromatographed on SiO<sub>2</sub> with elution of benzene to give the title complex as red-orange oil (64 mg, 80 %). IR (KBr): 2111 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.25 (s, 18H, *t*-Bu), 2.76 (s, 2H, CH), 4.16 (m, 2H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.22 (m, 2H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.23 (1H,  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.76 (*t*-Bu,C), 31.54 (*t*-Bu, Me), 64.47 (C), 67.50 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 71.38 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 74.13 (C), 74.45 ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 82.69 (*ipso*- $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 103.88 (*ipso*- $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>).

Scheme 2.



## References

1. Lehn, J-M., “*Supramolecular Chemistry*,” VCH, Weinheim, **1994**.
2. Fujita, M.,”*Comprehensive Supramolecular Chemistry*,” eds by Atwood, H. L.; Davis, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F., Pergamon Press, Oxford, **1996**, Vol. 9, Part 7, P 253.
3. a) Bunz, U. H. F.; Roidl, G.; Altmann, M.; Enkelmann, V.; Shimizu, K. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10719. b) Bunz, U. H. F. *Synlett*, **1997**, 1117. c) Diederich, F.; Rubin, Y.; Chapman, O. L., *Helv Chim. Acta* **1994**, 77, 1441. d) Espinet, P.; Soulantica, K.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2000**, 915.
4. a) Fabrizi de Biani, F.; Corcini, M.; Zanello, P.; Yao, H.; Bluhm, M. E.; Grimes, R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11360. b) Yao, H.; Sabat, M.; Grimes, R. N.; Fabrizi de Biani, F.; Zanello, P., *Angew Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1002. c) Teo, P.; Koh, L. L.; Andy Hor, T. S., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7290. d) Linder, E.; Ayasse, C. S.; Eichele, K.; Steimann, M., *Organometallics*, **2002**, 21, 4217. e) Bruce, M. I.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Hall, B. C.; Low, P. J.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 383. f) ALQaisi, S. M.; Galat, K. J.; Chai, M.; Ray, III, D. J.; Rinaldi, P. L., Tessier, C. A.; Youngs, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12149.
5. Doisneau, G.; Balavoine, G., Fillebeen-Khan, T., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 113.
6. Rosenblum, M.; Brawn, N.; Papenmeier, J.; Applebaum, M., *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 173.