

Anisotropieeffekte konjugierter cyclischer Systeme, V¹⁾**¹H-NMR-Spektren mesitylsubstituierter aromatischer 6π-Systeme**Udo Eberhardt^a, Bertold Deppisch^b und Hans Musso *^aInstitut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe^a,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1, undInstitut für Kristallographie der Universität Karlsruhe^b,
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 7. April 1982

1,3-Dimethyl-2-mesitylcyclopentadien (**5**) wird auf zwei Wegen hergestellt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Cyclopentadienyl-Anions **3** zeigt eine Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den *p*- und *o*-Methylgruppensignalen $\Delta\delta = 0.25$ ppm. Dieser im Vergleich zu Bimesityl (**2b**) ($\Delta\delta = 0.47$ ppm) und zum Tropylium-Ion **1** ($\Delta\delta = 0.56$ ppm) niedrige Wert wird mit dem Einfluß der hohen π -Elektronendichte im Anionfünfring auf die Methylgruppen durch den Raum erklärt. Dafür wird im Bereich **1** bis **3** eine lineare Beziehung gefunden. Die Röntgenstrukturanalyse des aus **3** erhaltenen Ferrocens **18** zeigt, daß die Mesityl- und Cyclopentadienyl-Ringe senkrecht aufeinander stehen.

Anisotropy Effects of Conjugated Cyclic Systems, V¹⁾**¹H NMR Spectra of Mesityl Substituted Aromatic 6π Systems**

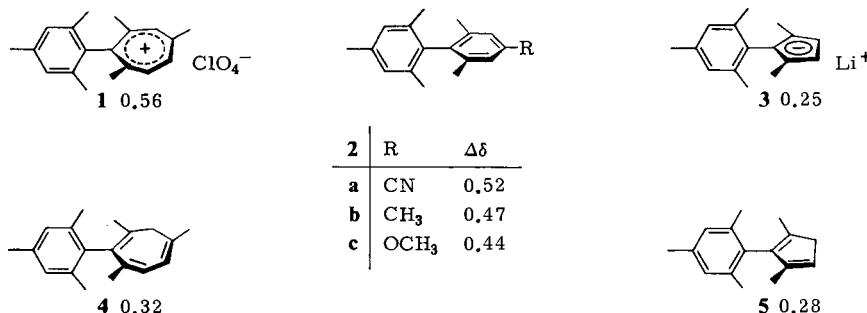
1,3-Dimethyl-2-mesitylcyclopentadiene (**5**) has been synthesized in two routes. The ¹H NMR spectrum of the cyclopentadienyl anion **3** shows a difference of chemical shift values of the *p*- and *o*-methyl groups of $\Delta\delta = 0.25$ ppm. Compared with bimesityl (**2b**) ($\Delta\delta = 0.47$ ppm) and the tropylium ion **1** ($\Delta\delta = 0.56$ ppm) this is a small $\Delta\delta$ value. This is interpreted by the influence of the π electron density from the five-membered anion ring on the methyl groups through space. In the range **1** to **3** there is found a linear relationship for this influence. X-ray analysis of the ferrocene derivative **18** prepared from **3** confirms the perpendicular orientation of the mesityl and cyclopentadienyl rings.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß die Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen den ¹H-NMR-Signalen der *p*- und *o*-Methylgruppen $\Delta\delta$ in mesitylsubstituierten 2,6-Dimethylbenzol-Derivaten **2** nur sehr wenig um den Wert des als Standard gewählten Bimesityls (**2b**) ($\Delta\delta = 0.47$ ppm) schwanken, wobei elektronenziehende Substituenten wie R = CN in **2a** ($\Delta\delta = 0.52$ ppm) zu höheren und elektronenspendende Substituenten, z. B. R = OCH₃ in **2c** ($\Delta\delta = 0.44$ ppm), zu niedrigeren Werten führen.

Da Substituenteneffekte auf den $\Delta\delta$ -Wert klein sind, ist es gestattet, diese $\Delta\delta$ -Werte als Kriterium für den aromatischen Charakter mesitylsubstituierter cyclischer Systeme anzusehen. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, den Einfluß von ganzen

Elementarladungen in aromatischen Carbocyclen zu untersuchen, wobei sich die mit Benzol iso- π -elektronischen Ionen **1** und **3** anboten. Für das Tropylium-Kation **1** war ein $\Delta\delta$ -Wert von 0.56 ppm ermittelt worden¹⁾.

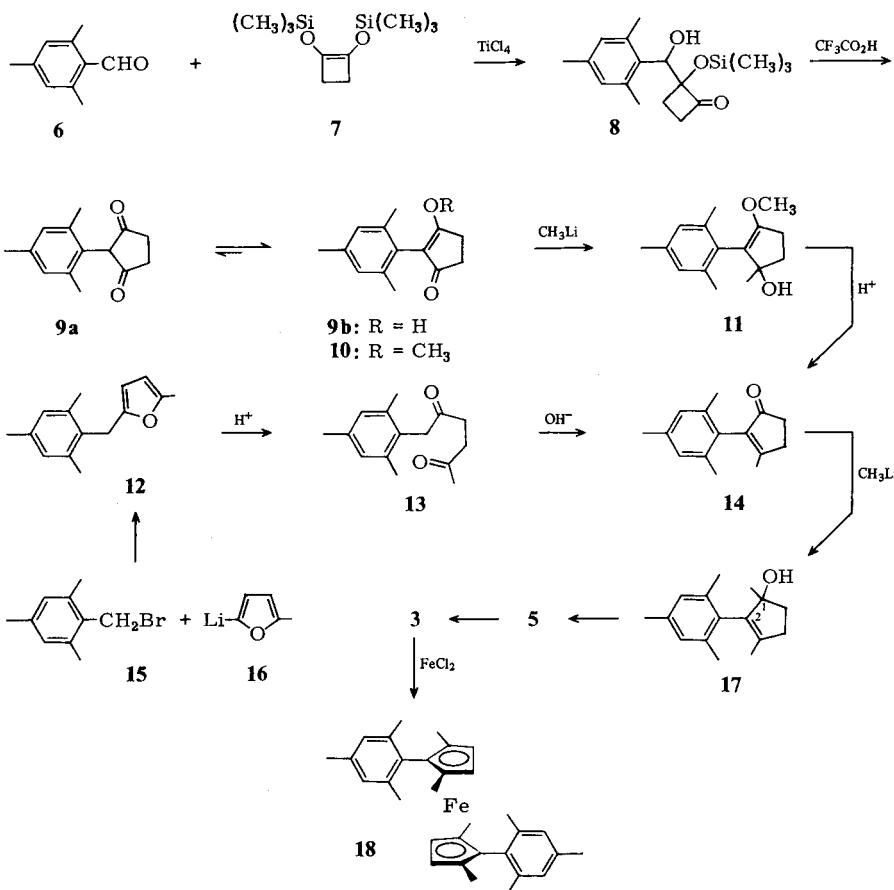
Hier soll nun, wie angekündigt¹⁾, über die Darstellung des Cyclopentadienyl-Anions **3** und dessen $\Delta\delta$ -Wert berichtet werden.



Synthesen

Für die Synthese des Mesitylcyclopentadiens **5** bot sich die Darstellung des β -Diketons **9** an, das durch Pinakol-Umlagerung mit Trifluoressigsäure aus dem (Hydroxy-mesitylmethyl)cyclobutanon **8** erhalten wurde. Dieses ließ sich mit einer Kondensation nach *Mukaiyama*²⁾ und *Kuwajima*³⁾ aus 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (**6**) und dem Cyclobuten-Derivat **7**⁴⁾ in Gegenwart von Titan-tetrachlorid gewinnen. Umsetzung des enolisierten β -Diketons **9b** mit Diazomethan führte zum Enolether **10**, der mit Methyl-lithium den Alkohol **11** ergab. Kochen mit Salzsäure lieferte unter Etherspaltung und Dehydratisierung das Enon **14**, das geringe Mengen von zwei Verunreinigungen enthielt, die nicht abgetrennt wurden. Durch erneute Umsetzung mit Methyllithium erhielt man aus **14** den Alkohol **17**, der schon bei der Chromatographie an saurem Aluminiumoxid zum Cyclopentadien **5** dehydratisiert wurde. In einer dritten Reaktion mit Methyllithium konnte schließlich das Lithiumsalz **3** gewonnen werden, dessen ¹H-NMR-Spektrum wieder geringe Verunreinigungen anzeigte.

Da die zum Teil empfindlichen Verbindungen **14**, **17**, **5** und **3** schlecht zu reinigen waren, wurde eine zweite unabhängige Synthese des Enons **14** durchgeführt, die ein reines Produkt ergab. In Anlehnung an Arbeiten von *Büchi*⁵⁾ und *Kametani*⁶⁾ wurde 2-Methylfuran mit *n*-Butyllithium zur lithiumorganischen Verbindung **16** metalliert und diese mit 2,4,6-Trimethylbenzylbromid (**15**) zum Furan-Derivat **12** umgesetzt. Öffnung des Furanrings mit wäßriger Säure zum Diketon **13** und Recyclisierung durch Kondensation mit Base führten auf einfache Weise und mit besserer Ausbeute zum reinen Enon **14**. Wegen der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Li-Salzes **3** konnte zu seiner Charakterisierung nur das ¹H-NMR-Spektrum herangezogen werden. Aus **3** wurde durch Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid⁷⁾ das Ferrocen **18** hergestellt. Dessen Struktur ließ sich durch Röntgenanalyse eindeutig ermitteln, wodurch auch die Konstitution der Vorstufe **3** als bewiesen gelten darf.



Röntgenstrukturanalyse des Ferrocens 18*)

Mit Hilfe der Strukturermittlung sollte vor allem der Interplanarwinkel zwischen Fünf- und Sechsring bestimmt werden. Der $\Delta\delta$ -Wert erreicht sein Maximum bei einem Winkel von 90° ; es war bisher bei allen Bimesitylderivaten stillschweigend ein Winkel von 90° angenommen worden.

Einkristalle wurden aus *n*-Pentan/Methanol gewonnen. Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen (Geräte der Fa. Seifert & Co. und Fa. Nonius) ergaben ein monoklines Kristallsystem und die Raumgruppe $P2_1/c$. Aus Dichte, Zellvolumen und Molmasse berechnet sich die Anzahl Z der Moleküle pro Elementarzelle zu 2.0. Da die allgemeine Punktlage in dieser Raumgruppe vierzählig ist⁸⁾, müssen die Eisen-Atome auf speziellen Lagen mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ liegen. Dies erfordert eine zentrosymmetrische Struktur, so daß die Bestimmung einer Molekülhälfte genügte. Die Registrierung der Reflexintensitäten (Θ - 2Θ -Scan-Verfahren, $3.5^\circ \leq 2\Theta \leq 53.0^\circ$) erfolgte

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50171, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

mit Hilfe eines Vierkreis-Diffraktometers Syntex R 3 (Fa. Nicolet) unter Verwendung von Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Graphitmonochromator). Die Zelldaten sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Mittelung über symmetrisch äquivalente Reflexe ergab aus 6612 gemessenen 2214 symmetrisch unabhängige Reflexe der Intensität $I \geq 3 \sigma(I)$.

Die Strukturermittlung erfolgte mit Hilfe der Direkten Methoden aus dem „SHELXTL“-Programmsystem⁹⁾ auf einem NOVA-3-Computer. Die Analyse gelang vollständig, wobei die Lagen der Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt wurden. In der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden 2214 Reflexe verwendet, wobei die thermischen Parameter von Eisen und Kohlenstoff anisotrop, die von Wasserstoff isotrop verfeinert wurden. Eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 5.86 \text{ cm}^{-1}$) brachte keine wesentliche Verbesserung. Auf die Einführung von Wichtungsfaktoren wurde verzichtet. Der endgültige R -Wert betrug 0.0342.

In Tab. 2 sind die Bindungslängen und -winkel aufgeführt; Abb. 1 zeigt eine perspektivische Ansicht der Struktur von **18**.

Tab. 1. Kristalldaten für **18**

Molmasse: 478.5 ($C_{32}H_{38}Fe$), ρ_{pyk} : 1.20 g/mol^3 , Kristallgröße: $\approx 0.19 \times 0.19 \times 0.13 \text{ mm}^3$

Zelldaten	Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen	Diffraktometer-Messungen
a	1213 pm	1213.5 pm
b	1155 pm	1153.9 pm
c	1033 pm	1032.6 pm
β	114°	114.3°
V	$1322 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$1318 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Z	2.0	2.0
ρ_x	1.20 g cm^{-3}	1.21 g cm^{-3}

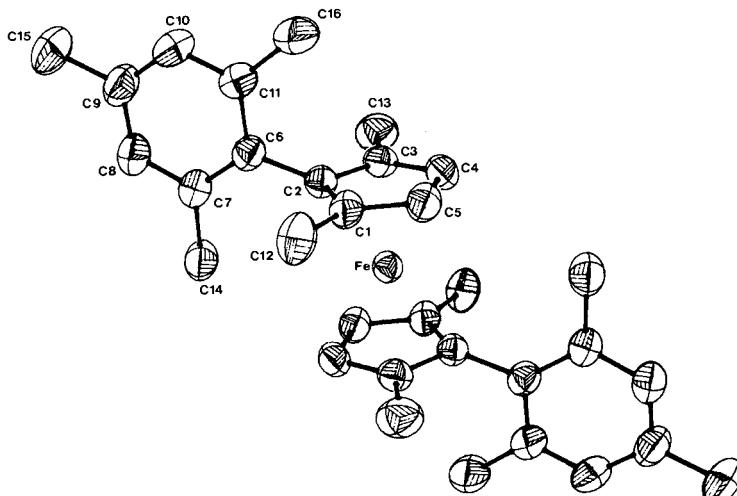


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Struktur von Ferrocen **18**. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel in **18^{a)}**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe – C1	206.7(2)	C2 – C1 – C5	107.8(2)
Fe – C2	211.3(2)	C2 – C1 – C12	125.3(2)
Fe – C3	206.9(2)	C5 – C1 – C12	126.8(2)
Fe – C4	203.5(2)	C1 – C2 – C3	107.4(2)
Fe – C5	203.2(3)	C1 – C2 – C6	124.6(2)
C1 – C2	143.1(4)	C3 – C2 – C6	123.9(2)
C1 – C5	141.4(3)	C2 – C3 – C4	107.8(2)
C1 – C12	149.1(4)	C2 – C3 – C13	125.2(2)
C2 – C3	143.2(3)	C4 – C3 – C13	126.8(2)
C2 – C6	150.6(3)	C3 – C4 – C5	108.6(2)
C2 – C14	310.9 ^{b)}	C1 – C5 – C4	108.3(2)
C2 – C16	282.7 ^{b)}	C2 – C6 – C7	127.0(2)
C3 – C4	141.1(3)	C2 – C6 – C11	114.4(2)
C3 – C13	149.7(5)	C7 – C6 – C11	118.6(2)
C4 – C5	141.5(4)	C6 – C7 – C8	119.3(2)
C6 – C7	139.8(3)	C6 – C7 – C14	122.4(2)
C6 – C11	141.3(3)	C8 – C7 – C14	118.3(2)
C7 – C8	139.2(3)	C7 – C8 – C9	122.8(2)
C7 – C14	149.9(3)	C8 – C9 – C10	117.5(2)
C8 – C9	137.5(3)	C8 – C9 – C15	121.1(3)
C9 – C10	137.8(4)	C10 – C9 – C15	121.4(2)
C9 – C15	151.4(4)	C9 – C10 – C11	122.4(2)
C10 – C11	138.8(3)	C6 – C11 – C10	119.4(2)
C11 – C16	150.6(4)	C6 – C11 – C16	121.6(2)
C – H	84.5 – 97.6 (2.3 – 4.9)	C10 – C11 – C16	118.9(2)

^{a)} (Standardabweichungen) beziehen sich auf die letzten Stellen. – ^{b)} Nichtbindende Abstände.

Tab. 3. Beste Ebenen mit Winkeln. Abweichungen von besten Ebenen [pm]^{a)}

Fünfring ^{b)}	Sechsring ^{c)}	Fünfring ^{b)}	Sechsring ^{c)}
C1 + 0.93*	C6 – 0.44*	C12 – 3.25	C11 + 0.71*
C2 – 1.23*	C7 + 0.07*	C13 – 2.11	C14 + 1.85
C3 + 1.09*	C8 + 0.04*	Fe + 167.16	C15 + 5.04
C4 – 0.52	C9 + 0.23*		C16 + 6.60
C5 – 0.26	C10 – 0.62*		Fe – 4.63
Winkel zwischen		5-Ring-Ebene und 6-Ring-Ebene	89.8°
		5-Ring-Normale und C2 – C6-Bindung	70.5°
		6-Ring-Normale und C2 – C6-Bindung	89.4°

^{a)} *: Atome, die die Ebene bestimmen. – ^{b)} + : zu Fe hin; – : von Fe weg. – ^{c)} + : zu C12 hin; – : zu C13 hin.

Die Ermittlung der besten Ebenen durch die Fünf- bzw. Sechsring-C-Atome ergab die in Tab. 3 zusammengestellten Abweichungen; Winkel zwischen Ebenen und Bindungslinien sind ebenfalls Tab. 3 zu entnehmen. Es zeigt sich, daß der Fünfring nicht ganz so planar ist wie der Sechsring, jedoch kann noch nicht von einer gewellten Struktur gesprochen werden.

Wie zu erwarten war, beträgt der Winkel zwischen den Ebenen innerhalb der Meßgenauigkeit 90° ; bisher durchgeführte Strukturbestimmungen von Biphenylderivaten ergeben Interplanarwinkel von 0° (Biphenyl)¹⁰⁾ bis 87° (Decachlorbiphenyl)¹¹⁾, wobei die Winkelwerte im Gaszustand größer sind als im Festkörper¹²⁾. Eines der auffälligsten Merkmale dieser Ferrocenstruktur zeigt sich in Abb. 2 darin, daß die C2 – C6-Bindung um ca. 20° gegen den Fünfring und der Sechsring um ca. 6° gegen die C2 – C6-Bindung nach außen vom Eisenatom weggekippt sind. Dies wird offensichtlich durch die sterische Wechselwirkung zwischen dem Eisenatom und der ihm zugekehrten inneren *o*-Methylgruppe bzw. dieser und den CH-Gruppen des zweiten Fünfrings bedingt. Die Bindungswinkel zwischen den Methylgruppen und dem Sechsringssystem hingegen sind von 120° kaum verschieden; ein Abspreizen der *o*-Methylgruppe alleine vom Eisen weg ist also ungünstiger als ein Wegschwenken des gesamten Sechsringes, wobei eine Aufteilung der Winkeldeformation in der geschilderten Weise erfolgt.

Weiterhin fällt auf, daß auch die Methylgruppen des Fünfrings deutlich, wenn auch nicht übermäßig, aus der Ebene vom Eisen weg orientiert sind. Durch das Abknicken des Sechsringes gegen den Fünfring kommt die äußere *o*-Methylgruppe (C16) dem C2-Atom des Fünfrings merklich näher als die innere (C14). Eine weitere Folge der Eisen-Methyl(C14)-Wechselwirkung ist die Tatsache, daß die beiden Fünfringe des Sandwichsystems keine gemeinsame fünfzählige Achse mehr haben, sondern etwas gegenüberliegender versetzt sind, und zwar in Richtung ihres zugehörigen Sechsringes. Dadurch werden die Abstände zwischen dem Eisen und den Fünfring-C-Atomen unterschiedlich. Wie man erkennt, ist der Abstand Fe – C2 am größten, gefolgt von den etwa gleichgroßen Abständen Fe – C1 und Fe – C3, woran sich die beiden kleinsten Abstände Fe – C4 und Fe – C5 anschließen – ebenfalls etwa gleich groß; die Unterschiede betragen jedoch nur 8 pm.

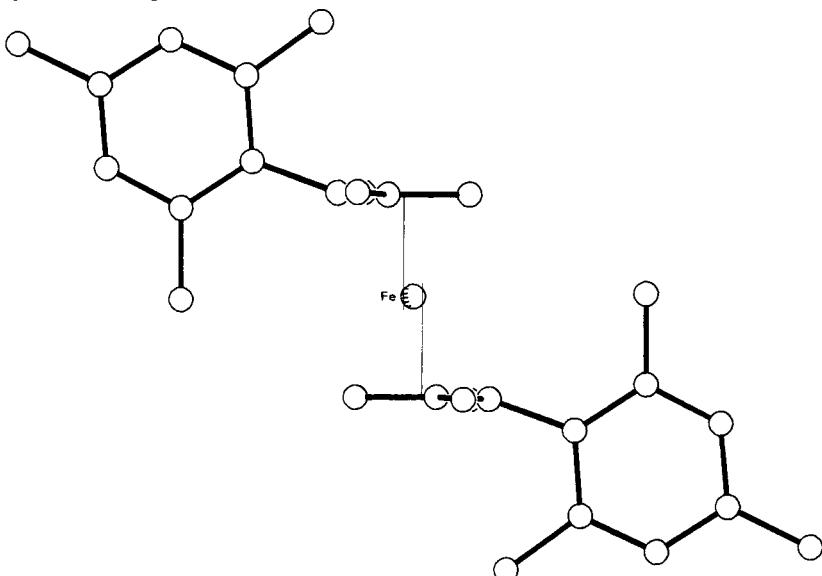


Abb. 2. Sechsring-Aufsicht der Struktur von **18** mit den am Eisenatom versetzten Fünfringen

Unter der Annahme gleichseitiger Fünfecke berechnet man für den Abstand der Senkrechten durch die Fünfeckschwerpunkte etwa 40 pm. Um diesen Betrag sind also die beiden Liganden durch die sterische Behinderung an den senkrecht stehenden Mesitylgruppen gegeneinander verschoben (Abb. 2).

¹H-NMR-Spektren

Für die Auswertung der $\Delta\delta$ -Werte müssen zunächst die Methylprotonensignale in den ¹H-NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden. Das gelingt mit dem bei den Biphenylderivaten **2** angewandten Verfahren¹⁾ bei allen in Tab. 4, 5 und 6 näher bezeichneten Verbindungen. Auf Grund einer schwachen Kopplung zwischen Ringprotonen und am selben Ring gebundenen Methylgruppen sind die entsprechenden Signale

Tab. 4. Chemische Verschiebungen der Verbindungen

Verbindung ^{a)}	δ_H ^{b)}	$\delta_{p\text{-CH}_3}$	$\delta_{o\text{-CH}_3}$	$\Delta\delta = \delta_p - \delta_{o\text{-CH}_3}$
2b	6.93	2.33	1.85	0.48
4c)	—	2.26	1.94	0.32
5c)	—	2.30	2.01	0.29
9d)	—	2.24	2.04	0.20
10	—	2.26	2.10	0.16
12c)	—	2.24	2.28	−0.04
13c)	—	2.26	2.21	0.05
14c)	—	2.27	2.00	0.27
17c)	—	2.27	2.24/2.09	0.03/0.18
18	4.02	2.28	innen 2.99/1.55 außen 2.98/1.50	−0.71/0.73
18f)	4.04	2.22		−0.76/0.72

a) Lösungsmittel $CDCl_3$. — b) Aromatische Ringprotonen des mesitylsubstituierten Rings.

c) Durch Entkopplungs-Experimente eindeutig zugeordnet. — d) Lösungsmittel CD_3OD .

e) Durch Entkopplungs- und Verschiebungs-Experimente zugeordnet. — f) Lösungsmittel $[D_8]THF$.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen der Verbindungen

Verbindung ^{a)}	δ_H ^{b)}	$\delta_{p\text{-CH}_3}$	$\delta_{o\text{-CH}_3}$	$\Delta\delta = \delta_p - \delta_{o\text{-CH}_3}$
2b c)	6.91	2.28	1.82	0.46
2b + Krypt. d,e)	6.89	2.27	1.82	0.45
2b + LiBr^{e)}	6.90	2.27	1.82	0.45
3 f,g)	5.44	2.22	1.97	0.25
3 + Krypt. d,f,h)	5.22	2.18	2.04	0.14
3 + LiBrⁱ⁾	5.42	2.20	1.96	0.24
5 h)	—	2.24	1.97	0.27
5 + Krypt. d,e)	—	2.26	1.97	0.29
5 + LiBr^{e)}	—	2.25	1.97	0.28

a) Lösungsmittel $[D_8]THF$. — b) Aromatische Ringprotonen des mesitylsubstituierten Rings.

c) 0.10 mmol in 0.5 ml. — d) Kryptand = Kryptofix® 211. — e) Jeweils 0.10 mmol in 0.5 ml.

f) Durch Entkopplungs-Experimente eindeutig zugeordnet. — g) 0.61 mmol in 1.0 ml. — h) Jeweils 0.61 mmol in 1.0 ml. — i) Jeweils 0.30 mmol in 0.5 ml.

Tab. 6. Chemische Verschiebungen der Verbindungen

Verbin-dung	Lösungs-mittel	δ_H ^{a)}	$\Delta\sigma$ ^{b)}	$\delta_{p\text{-CH}_3}$	$\delta_{o\text{-CH}_3}$	$\Delta\delta = \delta_p - \delta_{o\text{-CH}_3}$	ρ_π ^{c)}
1	CD ₃ CN	8.74 ^{d)}	-1.80	2.37 ^{e)}	1.81 ^{e)}	0.56	0.86
2b	CD ₃ CN	6.97	-	2.29	1.81	0.48	-
		6.94 ^{f)}	0.00	2.285 ^{f)}	1.185 ^{f)}	0.47 ^{f)}	1.00
2b	[D ₈]THF	6.91	-	2.28	1.82	0.46	-
3	[D ₈]THF	5.44	1.50	2.22 ^{e)}	1.97 ^{e)}	0.25	1.20

^{a)} Aromatische Ringprotonen des mesitylsubstituierten Rings. - ^{b)} Bezogen auf den Mittelwert von **2b** in CD₃CN und [D₈]THF. - ^{c)} π -Elektronendichte des unsubstituierten Rings. - ^{d)} Schwerpunkt des Multipletts bei 8.51 - 8.96. - ^{e)} Durch Entkopplungs-Experimente eindeutig zugeordnet. - ^{f)} Mittelwert von **2b** in CD₃CN und [D₈]THF.

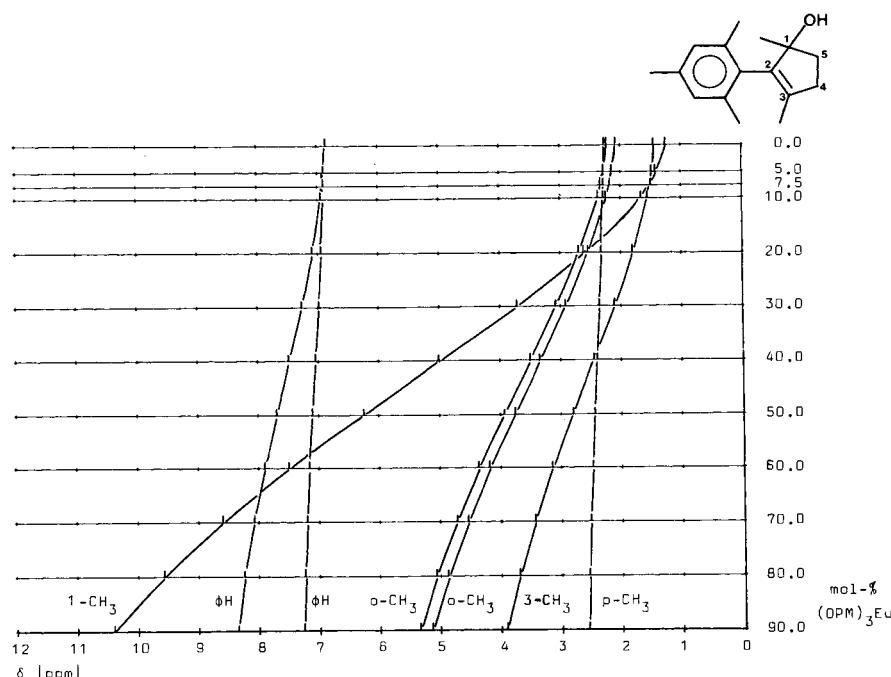


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum von 0.1 mmol **17** und mit zunehmenden Mengen (DPM)₃Eu in 0.5 ml CDCl₃

etwas verbreitert. Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz dieser Ringprotonen werden die zugehörigen Methylprotonen entkoppelt, die zugehörigen Signale somit höher und schmäler. Für das bereits bekannte Tropylium-Ion **1** und dessen Vorstufe, 1,3,5-Tri-methyl-2-mesityltropylylid (4), konnten die früher empirisch getroffenen Zuordnungen¹⁾ auf diese Weise bestätigt werden.

Die beiden einzigen Verbindungen, bei denen keine eindeutige Zuordnung möglich war, sind der Alkohol **17** und das Ferrocen **18**. Der Alkohol **17** besitzt an C-1 ein Chira-

litätszentrum. Hieraus folgt, daß man im ^1H -NMR-Spektrum für die fünf Methylgruppen fünf Singulets gleicher Intensität erhält. Durch die Entkopplungs-Methode läßt sich ermitteln, welche drei Signale den drei Sechsring-Methylgruppen angehören, die verbleibenden zwei sind dann die Fünfring-Methylgruppen. Eine Zuordnung dieser wurde nun durch Zugabe von Tris(dipivalomethanato)europium(III), $(\text{DPM})_3\text{Eu}$, als Verschiebungs-Reagens vorgenommen.

Dabei erfährt das Signal der 1-CH_3 -Gruppe, die der OH-Gruppe räumlich benachbart ist, wie erwartet die größte Verschiebung, das Signal der am weitesten vom Komplexzentrum entfernten $p\text{-CH}_3$ -Gruppe die geringste.

Eine Zuordnung der beiden *o*-Methylgruppen ist nicht möglich, da die Linien dafür im Diagramm (Abb. 3) parallel verlaufen.

Im Spektrum des Ferrocens **18** ist die Zuordnung der Fünfring-Methylgruppensignale wegen der Molekülsymmetrie durch die Intensitäten gegeben; die Zuordnung der *p*- und *o*- CH_3 -Gruppen gelingt auch durch Entkopplung nicht. Sie wird mit folgenden Annahmen versucht. Das Signal bei 2.28 ppm liegt im Bereich von 2.24 – 2.30 ppm, in dem bei den anderen Verbindungen in Tab. 4 die Signale der *p*-Methylgruppen auftreten. Deshalb wird dieses Signal auch im Spektrum von **18** der *p*-Methylgruppe zugewiesen. Die Signale bei 2.99 und 1.55 ppm sind sehr weit aufgespalten, und dafür müssen die unterschiedliche magnetische Anisotropie und die Elektronendichte oberhalb und unterhalb des Ferrocens sowie dazwischen in der Nähe des Eisens verantwortlich sein. Sowohl Ringströme im Ferrocen als auch die geringere Elektronendichte oberhalb und unterhalb desselben sollten die Wasserstoffatome der äußeren Methylgruppen abschirmen und ihre Signale bei hohem Magnetfeld erscheinen lassen, also bei 1.55 ppm. Die inneren *o*-Methylgruppen werden in den Raum hoher Elektronendichte um das Eisenatom gedrückt. Dadurch wird, wie weiter unten erläutert, die Abschirmung der Wasserstoffkerne geringer, und das Signal erscheint bei tieferem Magnetfeld bei 2.99 ppm.

Die Zuordnung der Signale im Spektrum des Lithiumsalzes vom Cyclopentadienyl-Anion **3** bereitete keine Schwierigkeiten.

Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man nun den $\Delta\delta$ -Wert des Anions **3** von 0.25 ppm mit den Werten der nichtaromatischen Verbindungen, so überrascht es, daß sich das wie Benzol typisch aromatische Cyclopentadienyl-Anion **3** im $\Delta\delta$ -Wert und damit im Anisotropie-Effekt kaum von seiner Vorstufe, dem Dien **5** mit $\Delta\delta = 0.29$ bzw. 0.27 ppm unterscheidet, ja sogar einen etwas kleineren Wert aufweist. Der entsprechende Vergleich zwischen aromatischem Tropylium-Ion **1** ($\Delta\delta = 0.56$ ppm) und dessen nichtaromatischer Vorstufe, Tropyliiden **4** ($\Delta\delta = 0.32$ ppm), zeigt wie erwartet einen deutlichen Unterschied von 0.24 ppm.

Es wurde daher überprüft, ob nicht etwa durch das Vorliegen eines innigen Ionenpaars zwischen Lithium-Kation und Cyclopentadienyl-Anion der Ringstrom im π -System unterdrückt und somit der $\Delta\delta$ -Wert erniedrigt wird. Zur Verringerung dieser Coulomb-Wechselwirkung wurde das Lithium-Ion durch Zugabe von einem Äquivalent 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo[8.5.5]eicosan (Kryptofix® 211) als lithiumspezifischem Kryptand vom Anion getrennt, wobei sich die Lösung tief dunkel-violett färbte.

Das Spektrum zeigte überraschend eine weitere Verringerung des $\Delta\delta$ -Werts auf 0.14 ppm; dieser Wert ist mit Hilfe der oben beschriebenen Entkopplungs-Methode eindeutig gesichert, und die Signale des Kryptanden stören nicht. Der Wert für das Anion 3 mit Kryptand weicht also drastisch von allen anderen Messungen ab; eine Wiederholung des Experiments brachte das gleiche Ergebnis. Zur Erklärung dieses unerwarteten Verhaltens wird der Einfluß der π -Elektronendichte auf den $\Delta\delta$ -Wert herangezogen. Es ist bekannt, daß eine lineare Beziehung zwischen chemischer Verschiebung von Aromatenprotonen und π -Elektronendichte besteht¹³⁾. So ergeben sich beim Vergleich der Protonenresonanzen im unsubstituierten Tropylium-Kation und im ebenfalls unsubstituierten Cyclopentadienyl-Anion mit der des Benzols Verschiebungen – zur Unterscheidung von den $\Delta\delta$ -Werten $\Delta\sigma$ genannt – von -1.91 bzw. 1.57 ppm, deren Vorzeichen und Betrag Ladungsunter- bzw. -überschuß von 1/7 bzw. 1/5 Elektron pro Kohlenstoffatom gegenüber Benzol widerspiegeln (Abb. 4).

Dieser Effekt läßt sich als Einfluß des elektrischen Feldes der Teilladungen am Kohlenstoffatom auf die Elektronenwolke der C – H-Bindung auffassen; es folgt eine Anziehung der Bindungselektronen in Richtung zum Kohlenstoffatom oder eine Abstoßung in Richtung zum Wasserstoffatom und als Ergebnis hiervon Entschirmung oder Abschirmung für das Proton (Abb. 4, oben¹³⁾). Das gleiche Verhalten zeigen auch die ^{13}C -NMR-Spektren¹⁴⁾.

Einen ähnlichen linearen Verlauf findet man auch für die δ_{H} -Werte bei den Verbindungen 1, 2 und 3; die Geradengleichung lautet hier $\delta_{\text{H}} = -9.49 \rho_{\pi} + 16.71$; $r^2 = 0.98$.

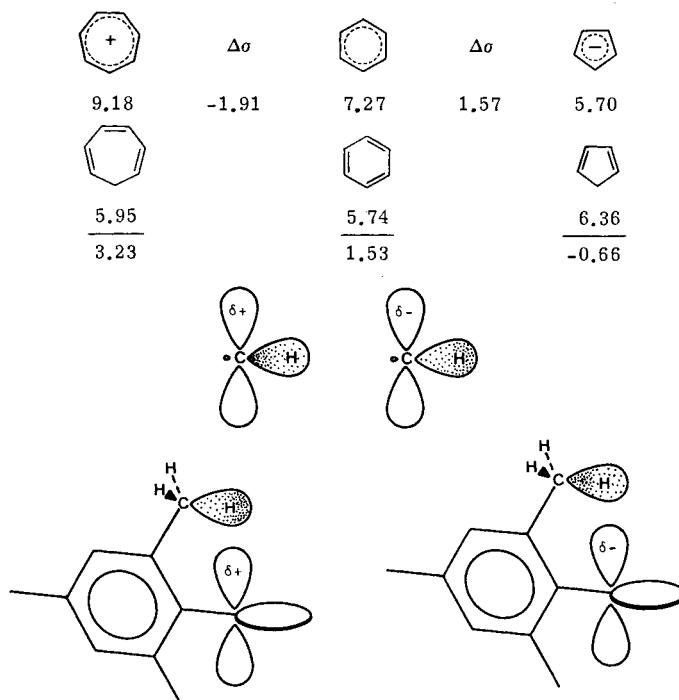


Abb. 4. Einfluß von Teilladungen auf die CH_3 -Bindungselektronen

Eine Erweiterung des soeben erläuterten Modells läßt sich zu einer Beziehung zwischen $\Delta\delta$ -Wert und π -Elektronendichte ebenfalls mit Abb. 4 heranziehen. Danach sollte eine positive Partialladung im untersuchten Ring, die zu einer Entschirmung der betreffenden Aromatenprotonen führt, eine Abschirmung der *o*-CH₃-Protonen in der Mesitylsonde bewirken; umgekehrt müßte eine negative Partialladung, die bei den Aromatenprotonen für Abschirmung sorgt, eine Entschirmung der betreffenden *o*-CH₃-Protonen verursachen. Es wäre hier also jeweils der entgegengesetzte Effekt wie bei den aromatischen Ringprotonen zu beobachten. Da die Wechselwirkung zwischen der Partialladung und den Bindungselektronenpaaren der *o*-CH₃-Gruppen jedoch nicht über die Bindungen, sondern durch den Raum erfolgt, muß hier der Effekt deutlich kleiner sein, zumal auch die Entfernung zwischen den miteinander wechselwirkenden Zentren größer ist. Es sei hier auch auf die Tatsache hingewiesen, daß durch Rotation der Methylgruppen nur ein Mittelwert der chemischen Verschiebungen aus günstigen und ungünstigen Positionen resultiert.

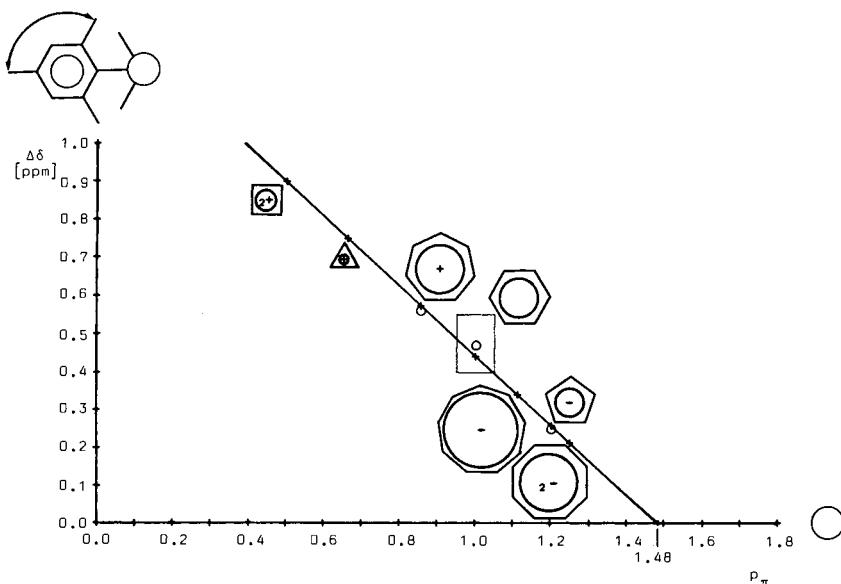


Abb. 5. Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ in Abhängigkeit von der berechneten π -Elektronendichte
 o: Meßpunkte; + : mit Geradengleichung berechnet

$$\Delta\delta = -0.92 \rho_\pi + 1.36; r^2 = 0.98$$

Auftragen der $\Delta\delta$ -Werte gegen die ρ_π -Werte ergibt die in Abb. 5 dargestellte lineare Beziehung, mit deren Hilfe auch die entsprechenden Werte für andere aromatische Ionen bei bekannter π -Elektronendichte abgeschätzt werden können.

Es ist nun auch verständlich, daß durch die Entfernung des Lithium-Ions in 3 mit Hilfe des Kryptanden die effektive π -Elektronendichte im Fünfring steigt und somit die Fünfring-Protonen bei höherem Feld erscheinen als im unbeeinflußten Anion 3; entsprechend erklärt sich auch die Verringerung des $\Delta\delta$ -Werts bei Zugabe des Kryptanden.

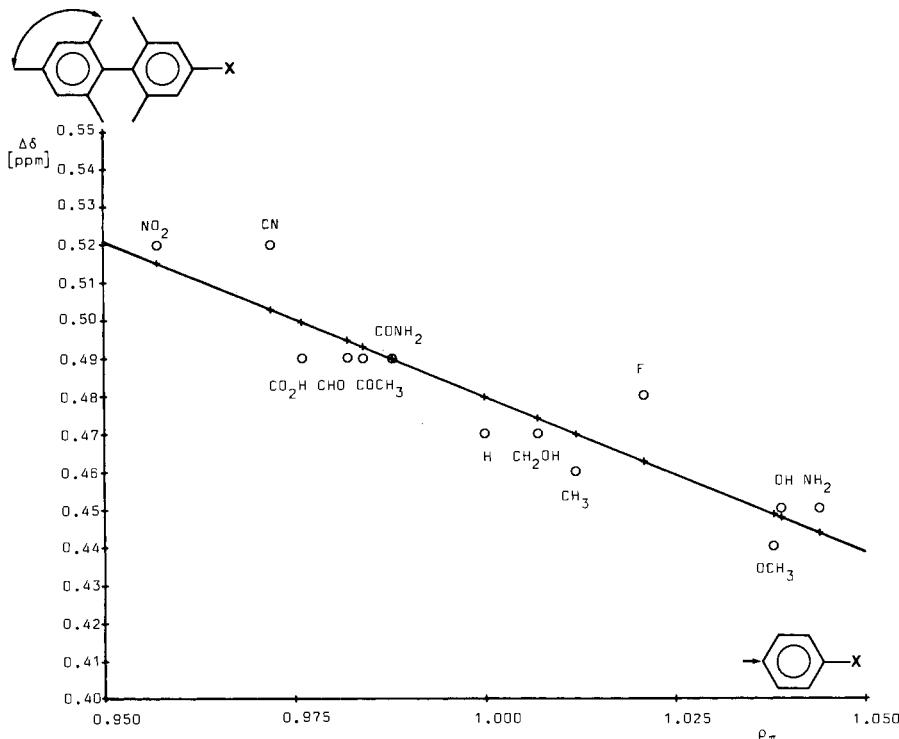


Abb. 6. Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ in Abhängigkeit von der berechneten π -Elektronendichte
o: Meßpunkte; + : mit Géradengleichung berechnet
 $\Delta\delta = -0.83 \rho_{\pi} + 1.31; r^2 = 0.86$

Die Gültigkeit des Modells wurde schließlich am Verbindungstyp **2** überprüft. Dazu wurden die für verschiedene Substituenten R in Formel **2** gemessenen $\Delta\delta$ -Werte aus der Tab. in Lit.¹⁾ jetzt mit den für monosubstituierte Benzole berechneten π -Elektronendichten¹⁵⁾ der Kohlenstoffatome in Position 4 – entsprechend der Verknüpfungsstelle im Verbindungstyp **2** – in Beziehung gebracht. Trägt man nun die $\Delta\delta$ -Werte von **2** gegen die π -Elektronendichten an C-4 von Ph – R auf, so findet man, wie es Abb. 6 zeigt, einen linearen Verlauf. Die Güte der Anpassung ist zwar etwas schlechter als bei den Ionen, jedoch ist zu berücksichtigen, daß die π -Elektronendichten bei diesem Verbindungstyp nur sehr wenig um Eins schwanken und die Meßgenauigkeit für die chemische Verschiebung etwa 0.01 ppm beträgt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der eingerahmte Bereich in Abb. 5 lediglich zum Vergleich mit den Maßstabsskalen der Abb. 6 dient. Diese stellen also keine Ausschnittsvergrößerung dar, da die jeweiligen Systeme zu verschieden sind. Dies wird schon durch den Einfluß des Gegenions auf die δ -Werte der geladenen Spezies **1** und **3** deutlich, der beim ungeladenen Verbindungstyp **2** natürlich fehlt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmpp., unkor.: Kofler-Heiztisch-Mikroskop (Reichert). – IR: Acculab 8 (Beckman). – UV/VIS: Spektrophotometer Cary 14. – $^1\text{H-NMR}$, 90 MHz, [ppm], TMS intern, WH-90 (Bruker). – MS: MAT CH-5 (Varian). – GC/MS: Aerograph 1740-1/MAT CH-5 (Varian). – SC: Kieselgel 60 für die SC, Korngröße 0.040–0.063 mm (Merck), MN-Aluminumoxid, sauer für die SC (Macherey-Nagel), MN-Aluminumoxid, neutral für die SC (Macherey-Nagel). – GC: Sigma 3 (Perkin-Elmer). – PGC: Aerograph 920 (Varian).

2,4,6-Trimethylbenzylbromid (15): In Anlehnung an Lit.¹⁶⁾ zur Darstellung von *p*-Methylbenzylbromid wurden 76.8 g (0.64 mol) Mesitylen mit 21.5 g (0.72 mol) Paraformaldehyd, 80.0 g (0.78 mol) wasserfreiem Natriumbromid und 30 ml Eisessig auf 80°C erwärmt. Unter kräftigem Rühren wurde innerhalb 4 h eine Mischung von 130 g konz. Schwefelsäure und 70 ml Eisessig zugetropft. Nach weiteren 4 h bei 80°C wurde über Nacht abgekühlt, wobei die organische Phase teilweise kristallin wurde. Nach Verdünnen mit 250 ml Wasser und Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige dreimal mit 50 ml Isohexan extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden hierauf mit 50 ml Wasser gewaschen, mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, wieder mit 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte der Rückstand im Kühlschrank. Destillation des Produkts bei 99–102°C/2 Torr ergab 92.0 g (0.43 mol, 67%) eines farblosen, tränkreizenden, kristallisierenden Öls, das aus Ethanol umkristallisiert wurde. Nach Trocknen i. Vak. 73.3 g (0.34 mol, 53%) farblose Kristalle, Schmp. 50°C (Lit.¹⁷⁾ 52°C). IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stehen in Übereinstimmung mit der Konstitution.

2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (6): In Anlehnung an Lit.¹⁸⁾ wurde eine Lösung von 13.8 g (0.24 mol) Kaliumhydroxid in 22 ml Wasser und 140 ml 2-Propanol bei 20°C allmählich mit 19.6 g (0.22 mol) 2-Nitropropan versetzt. Nach kurzem Rühren wurden 33.7 g (0.20 mol) **15** auf einmal zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung langsam erwärmte. Man hielt 20 min auf 40–45°C, gab 500 ml Wasser zu und extrahierte mit Isohexan. Die Extrakte wurden nacheinander mit 1 N NaOH und mit 1proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, worauf das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft wurde. Man erhielt 30.0 g (0.20 mol, 100%) Rohprodukt, das bei 96–99°C/6 Torr destilliert wurde und 22.0 g (0.15 mol, 75%) Reinprodukt ergab (Lit.¹⁹⁾ 96–98°C/6 Torr, 50%; Lit.²⁰⁾ 118–121°C/16 Torr, 75–81%). IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmen mit der Konstitution überein.

2-[Hydroxy(2,4,6-trimethylphenyl)methyl]-2-(trimethylsilyloxy)cyclobutanon (8): In Analogie zur Darstellung von 2-(Hydroxyphenylmethyl)-2-(trimethylsilyloxy)cyclobutanon³⁾ wurden in 200 ml trockenem, säurefreies Methylenchlorid unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff unter Röhren bei –78°C durch eine Serumkappe nacheinander 3.02 ml (27.5 mmol) säurefreies Titan-tetrachlorid und 4.06 ml (27.5 mmol) frisch destillierter, von Autoxidationsprodukten freier Aldehyd **6** gespritzt. Anschließend wurde unter einem Stickstoffstrom die Lösung von 7.06 ml (27.5 mmol)⁷⁾ in 100 ml trockenem, säurefreiem Methylenchlorid innerhalb 1 h zugetropft und das Reaktionsgemisch weiter 1 h gerührt. Hierauf füllte man – wiederum unter Stickstoffstrom – den Tropftrichter mit 150 ml Wasser und hydrolysierte innerhalb 1 h bei –78°C. Danach ließ man auftauen, trennte die beiden Phasen, extrahierte die wäßrige zweimal mit 50 ml Methylenchlorid, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit 50 ml Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 8.50 g eines zähen, fast farblosen, klaren Öls, das nicht weiter gereinigt wurde. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten zwar noch das Vorhandensein von etwas unumgesetztem **6**, stimmten aber sonst mit der Konstitution **8** überein.

2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,3-cyclopentandion (9): In Analogie zur Darstellung des 2-Phenyl-1,3-cyclopentandions³⁾ wurden 8.50 g des rohen **8** unter Eiskühlung und Rühren mit 2.5 ml (3.7 g, 32.5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Man ließ das Gemisch langsam auf Raumtemp. kommen; bei zu starker Erwärmung wurde wieder gekühlt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde in eine Mischung von 100 ml Methylenchlorid und 100 ml Wasser gegossen, geschüttelt, getrennt und die wäßrige Phase mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Man wusch die vereinigten Extrakte mit 50 ml Wasser und brachte etwa kristallisierendes Produkt mit möglichst wenig Methanol in Lösung. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte der Rückstand spontan oder nach Zugabe von Diethylether. Man saugte ab, wusch mit Diethylether und trocknete i. Vak. Ausb. 2.5 g (11.6 mol, 42%, bezogen auf **6**) farblose Kristalle vom Schmp. 265 °C (sublimiert unter Zersetzung). – IR (KBr): 2530 (O – H), 1550 cm⁻¹ (C = O, C = C). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.04 (s, 6H, o-CH₃), 2.24 (s, 3H, p-CH₃), 2.66 (s, 4H, CH₂CH₂), 6.86 (s, 2H, Aromaten-H).

C₁₄H₁₆O₂ (216.3) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.78 H 7.58

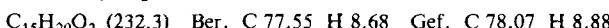
3-Methoxy-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-cyclopenten-1-on (10): Zu einer Lösung von 1.08 g (5.00 mmol) **9** in 50 ml absol. Ethanol gab man so lange tropfenweise eine Diazomethanlösung in Ether, bis gerade eine Gelbfärbung bestehenblieb, und stellte über Nacht in den Kühlschrank. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Sublimieren des Rückstands bei 80 °C/0.2 Torr erhielt man 1.14 g (4.96 mmol, 99%) farbloses Kristallpulver, das nach Umkristallisieren aus Diethylether/n-Hexan und Trocknen i. Vak. einen Schmp. von 105 – 115 °C zeigte. – IR (KBr): 1675 (C = O), 1610 (C = C), 1050 cm⁻¹ (C – O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s, 6H, o-CH₃), 2.26 (s, 3H, p-CH₃), 2.54 – 2.86 (m, 4H, CH₂CH₂), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 6.87 (s, 2H, Aromaten-H). C₁₅H₁₈O₂ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.70 H 8.30

3-Methoxy-1-methyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-cyclopenten-1-ol (11): Zu einer Lösung von 1.15 g (5.00 mmol) **10** in 50 ml trockenem Diethylether spritzte man bei Raumtemp. unter Stickstoff und Rühren 10 ml einer ca. 1.6 M Methylolithiumlösung in Diethylether (ca. 15 mmol) durch eine Serumkappe und kochte anschließend 4 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig mit 40 ml Wasser, extrahierte mit Diethylether, trocknete über Natriumsulfat und erhielt nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 1.12 g (4.55 mmol, 91%) Rohprodukt als gelbes, klares Öl, das nicht weiter gereinigt wurde. IR- und ¹H-NMR-Spektrum stimmten mit der Konstitution überein.

2-Methyl-5-(2,4,6-trimethylbenzyl)furan (12): In Analogie zur Darstellung von 2-Methyl-5-(4-methylbenzyl)furan⁶⁾ wurden zu einer Lösung von 8.2 ml (6.8 g, 83 mmol) 2-Methylfuran in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran bei – 25 °C unter Stickstoff und Rühren 52 ml einer ca. 15proz. Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (ca. 81 mmol) innerhalb 15 min durch eine Serumkappe gespritzt. Dann wurde 4 h bei der gleichen Temperatur weitergeführt und über Nacht bei – 15 °C stehengelassen. Zu dieser **16** enthaltenden Lösung tropfte man bei – 15 °C – ebenfalls unter Stickstoff und Röhren – eine Lösung von 17.3 g (81 mmol) **15** in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran innerhalb 20 min und rührte weitere 2 h bei der gleichen Temperatur. Hierauf wurde in 50 ml Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert; die Extrakte wurden mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand bei 80 – 90 °C/0.2 – 0.3 Torr destilliert, wobei man 13.1 g (61 mmol, 75%) eines gelblichen, klaren Öls erhielt. – IR (Film): 3100, 1565 cm⁻¹ (Furyl-H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, 3H, Furan-CH₃), 2.24 (s, 3H, p-CH₃), 2.28 (s, 6H, o-CH₃), 3.98 (s, 2H, Benzyl-H), 5.53 – 5.57 (m, 1H, Furan-H), 5.73 – 5.78 (m, 1H, Furan-H), 6.82 (s, 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 214 (47%, M⁺), 159 (100).

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2,5-hexandion (13): Analog zur Darstellung des entsprechenden Tolylderivats⁶⁾ wurde eine Mischung von 11.13 g (52 mmol) **12**, 10.0 ml Eisessig, 5.0 ml Wasser

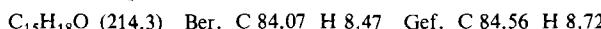
und 0.4 ml 20proz. Schwefelsäure unter Röhren 2 h auf 120°C erhitzt. Dann wurde abgekühlt, in 20 ml Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 10.65 g (46 mmol, 88%) eines bräunlichen, klaren Öls, das bei 137 – 138°C/0.6 Torr farblos überdestillierte und erstarrte: 8.90 g (38 mmol, 73%); ein Teil wurde aus Methanol umkristallisiert und gab nach Trocknen i. Vak. farblose Kristalle vom Schmp. 32°C. – IR (Film, Schmelze): 1710 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.16 (s, 3H, O=CCH₃), 2.21 (s, 6H, o-CH₃), 2.26 (s, 3H, p-CH₃), 2.67 (s, 4H, CH₂CH₂), 3.77 (s, 2H, Benzyl-H), 6.87 (s, 2H, Aromaten-H).



3-Methyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-penten-1-on (14)

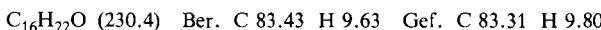
a) 1.12 g (ca. 4.55 mmol) des **11** enthaltenden Öls wurden mit 10 ml halbkonz. Salzsäure 1 h gekocht. Nach Abkühlen wurde mit 40 ml Wasser versetzt, mit Methylchlorid extrahiert und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, worauf 0.75 g (3.50 mmol, 77%) Rohprodukt als ein dunkelbraunes, zähes Öl zurückblieben, das nicht weiter gereinigt wurde. IR- und ¹H-NMR-Spektrum stimmten mit der Konstitution überein. Ein Teil des Produkts konnte durch SC an Kieselgel mit Methylchlorid/Diethylether (4:1) als Elutionsmittel und PGC (PG 20 M, 180/250°C) mit anschließender Tropfendestillation bei 100°C/0.2 Torr gereinigt werden, wobei das farblose Öl allmählich kristallisierte. Mit Hilfe dieser wenigen Kristalle war es möglich, die nach dem unter b) beschriebenen Verfahren gewonnenen, sehr schwer kristallisierenden Öle durch Impfen zur Kristallisation zu bringen. Durch GC (PG 20 M, 180/250°C) und GC/MS (SE 30, 120°C) konnten neben dem Hauptprodukt **14** (214, M⁺) auch das isomere 3-En-1-on und 3-Methoxy-1-methyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-cyclopentadien (228, M⁺) in geringen Mengen nachgewiesen werden.

b) In Analogie zur Darstellung des entsprechenden Tolylderivats⁶⁾ wurde eine Mischung von 3.48 g (15 mmol) **13**, 7 ml Methanol und 25 ml 0.5 n NaOH 5 h unter Stickstoff und Röhren gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man ein gelbliches, klares Öl, das nach Impfen fast vollständig erstarrte. Nach Umkristallisieren aus kaltem *n*-Pantan und Trocknen i. Vak. erhielt man 1.50 g (7.0 mmol, 47%) farblose Kristalle vom Schmp. 59°C. – IR (KBr): 1685 (C=O), 1635 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.90 (s, 3H, C=CCH₃), 2.00 (s, 6H, o-CH₃), 2.27 (s, 3H, p-CH₃), 2.51 – 2.80 (m, 4H, CH₂CH₂), 6.89 (s, 2H, Aromaten-H).



1,3-Dimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-cyclopenten-1-ol (17): Zu einer Lösung von 2.14 g (10.00 mmol) **14** in 70 ml trockenem Diethylether spritzte man bei Raumtemp. unter Stickstoff und Röhren 20 ml einer ca. 1.6 M Methylolithiumlösung in Diethylether (ca. 30 – 32 mmol Methylolithium) durch eine Serumkappe und kochte anschließend 2 h unter Rückfluß. Danach gab man nochmals 10 ml einer ca. 1.6 M Methylolithiumlösung in Diethylether (ca. 15 – 16 mmol Methylolithium) auf die gleiche Weise hinzu und kochte weitere 2 h. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig mit 30 ml Wasser, extrahierte mit Diethylether, trocknete über Natriumsulfat und erhielt nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 2.30 g (10.00 mmol, 100%) Rohprodukt als ein gelbliches, zähes Öl, das spontan kristallisierte. Umkristallisieren aus *n*-Pantan mit anschließendem Trocknen i. Vak. lieferte 1.35 g (5.87 mmol, 59%) farblose Kristalle vom Schmp. 66°C, die sich als sehr säureempfindlich erwiesen. – IR (KBr): 3330 cm⁻¹ (O-H). – ¹H-NMR

(CDCl₃): $\delta = 1.27$ (s, 3H, 1-CH₃), 1.44 (s, 3H, 3-CH₃), 2.09 (s, 3H, o-CH₃), 2.24 (s, 3H, o-CH₃), 2.27 (s, 3H, p-CH₃), 2.02 – 2.56 (m, 5H, CH₂CH₂, OH), 6.88 (s, 2H, Aromaten-H).



1,3-Dimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-cyclopentadien (5): 4.85 g (21.00 mmol) **17** wurden in möglichst wenig Methylenechlorid gelöst und an einer Schicht von saurem Aluminiumoxid chromatographiert. Aus der ersten schnellaufenden Zone erhielt man nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 4.15 g (19.58 mmol, 93%) einer gelblichen, klaren Flüssigkeit, die bei 66°C/0.15 Torr destillierte und 3.60 g (16.98 mmol, 81%) Reinprodukt als blaßgelbe, klare Flüssigkeit lieferte, die bei –25°C kristallin erstarrte. Sie wurde unter Stickstoff und Kühlung aufbewahrt, da leicht Di- bzw. Polymerisation unter Bildung eines sehr zähen, gelben Öls erfolgt. Für die Folgereaktionen wurde immer frisch destilliertes **5** eingesetzt. – IR (Film): 3050 (=C=H), 1635 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.62$ (pseudo-q, J₁ = J₂ = 2 Hz, 3H, 3-CH₃), 1.73 (s, 3H, 1-CH₃), 2.01 (s, 6H, o-CH₃), 2.30 (s, 3H, p-CH₃), 2.96 (pseudo-quint, J₁ = J₂ = 2 Hz, 2H, C=C–CH₂–C=C), 5.94 (pseudo-sext, J₁ = J₂ = 2 Hz, 1H, C=CH), 6.88 (s, 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 212 (89%, M⁺), 197 (100).



Lithium-1,3-dimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)cyclopentadienid (3)

a) Zu einer Lösung von 130 mg (ca. 0.61 mmol) noch leicht verunreinigtem **5** in 1.5 ml trockenem Diethylether spritzte man unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff und Rühren 0.39 ml einer ca. 1.6 M Methyllithiumlösung in Diethylether (ca. 0.62 mmol Methyllithium) durch eine Serumkappe und rührte 1 h bei Raumtemp. Beim Abziehen des Lösungsmittels mit der Ölumppe fiel **3** allmählich gelblich bis farblos aus. Nun spritzte man 1 ml [D₆]THF zu und überführte die klare Lösung in ein NMR-Röhrchen. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich, daß der Diethylether nicht vollständig entfernt werden konnte; ca. 0.5 – 1.0 Äquivalente wurden besonders fest gehalten. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigten sich außerdem noch die von den Vorstufen nicht vollständig abtrennbaren geringen Verunreinigungen, die die Auswertung jedoch nicht störten.

b) Zu einer Lösung von 130 mg (0.61 mmol) frisch destilliertem **5** in 1.5 ml trockenem Diethylether wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff und Rühren 0.40 ml einer ca. 1.6 M Methyllithiumlösung in Diethylether (ca. 0.64 mmol Methyllithium) durch eine Serumkappe gespritzt; im übrigen wurde wie unter a) beschrieben verfahren. Das ¹H-NMR-Spektrum war nun frei von Verunreinigungen; lediglich der Diethylether ließ sich ebenfalls nicht vollständig entfernen. Zur Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren mit Zusätzen wurden diese in das NMR-Röhrchen eingewogen und die Lösung von **3** zugespritzt. – ¹H-NMR ([D₆]THF): $\delta = 1.10$ (t, J = 7 Hz, 6H, (CH₃CH₂)₂O), 1.76 (s, 6H, Cyclopentadienyl-CH₃), 1.97 (s, 6H, o-CH₃), 2.22 (s, 3H, p-CH₃), 3.37 (q, J = 7 Hz, (CH₃CH₂)₂O), 5.44 (s, 2H, Cyclopentadienyl-H), 6.78 (s, 2H, Aromaten-H).

I, I', 3, 3'-Tetramethyl-2,2'-bis(2,4,6-trimethylphenyl)ferrocen (18): Nachdem von einer aus 130 mg (0.61 mmol) **5** dargestellten Lösung von **3** der Diethylether abgezogen und der Rückstand in 0.5 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst worden war, spritzte man unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff und Rühren durch eine Serumkappe 0.24 ml einer ca. 2.5 M Eisen(II)-chlorid-Lösung in trockenem Tetrahydrofuran (ca. 0.62 mmol Eisen(II)-chlorid)⁷⁾ zu, und rührte die braunschwarze Lösung 1 h bei Raumtemp. Hierauf wurde die Reaktionsmischung einer SC an neutralem Aluminiumoxid mit n-Pentan als Elutionsmittel unterworfen. Die orangefarbene Zone ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak., Umkristallisieren des Rückstands aus n-Pentan/Methanol und Trocknen i. Vak. 43 mg (0.09 mmol, 30%, bezogen auf **5**) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 185°C (Zers.). – UV/VIS (n-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 200 (4.97), 220 (4.70), 480 nm (2.35). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.55$ (s, 6H, äußere o-CH₃), 1.60 (s, 12H,

Cyclopentadienyl-CH₃), 2.28 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.99 (s, 6H, innere *o*-CH₃), 4.02 (s, 4H, Cyclopentadienyl-H), 6.78 (s, 2H, äußere Aromaten-H), 6.96 (s, 2H, innere Aromaten-H).

C₃₂H₃₈Fe (478.5) Ber. C 80.32 H 8.00 Fe 11.87 Gef. C 80.63, 80.96 H 8.52, 7.83 Fe 11.02

- 1) IV. Mitteil.: *U. Brotzeller, J. Nyitrai und H. Musso*, Chem. Ber. **113**, 3610 (1980).
- 2) *T. Mukaiyama, K. Banno und K. Narasaka*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7503 (1974); New Synthetic Methods, 1. Aufl., Vol. 6, S. 247, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 3) *E. Nakamura und I. Kuwajima*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 961 (1977).
- 4) *K. Rühlmann*, Synthesis **1971**, 236; *J. J. Bloomfield, D. C. Owsly und J. M. Nelke*, Org. React. **23**, 259 (1976).
- 5) *G. Büchi und H. Wüest*, J. Org. Chem. **31**, 977 (1966).
- 6) *T. Kametani, M. Tsubuki und H. Nemoto*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1980**, 759.
- 7) *G. Wilkinson*, Organic Synthesis, 2. Aufl., Coll. Vol. IV, S. 473, Wiley, New York 1967.
- 8) International Tables for X-Ray Crystallography (*N. F. Henry und K. Lonsdale*), 2. Aufl., Vol. I, S. 99, The Kynoch Press, Birmingham 1965.
- 9) *G. M. Sheldrick*, 1980 SHELLXTL Programmsystem, private Mitteilung.
- 10) *G. B. Robertson*, Nature (London) **191**, 593 (1961).
- 11) *B. F. Pedersen*, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 2931 (1975).
- 12) *G. Häfeling and J. Strähle*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1155 (1976).
- 13) *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 70, Thieme, Stuttgart 1973.
- 14) *P. Garratt und P. Vollhardt*, Aromatizität, 1. Aufl., S. 97, Thieme, Stuttgart 1973.
- 15) *W. J. Hehre, L. Radom und J. A. Pople*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1496 (1972).
- 16) *G. Kubiczek und L. Neugebauer*, Monatsh. Chem. **81**, 917 (1950).
- 17) *P. Carré*, C. R. Acad. Sci. **151**, 149 (1910); Bull. Soc. Chim. Fr. [4] 7, 841 (1910).
- 18) *H. B. Haas und M. L. Bender*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1767 (1949).
- 19) Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 322, Thieme, Stuttgart 1954.
- 20) *R. C. Fuson, E. C. Horning, S. P. Rowland und M. L. Ward*, Organic Synthesis, 1. Aufl., Coll. Vol. III, S. 549, Wiley, New York 1955.

[107/82]