

# Zur Umsetzung von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit Halogenmethanen und Formylverbindungen

Franz X. Kohl und Peter Jutzi\*

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 20. März 1987

Im Hinblick auf die Synthese von Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Methanderivaten („Pentamethylcyclopentadienyl-Kohlenstoffverbindungen“) werden die Umsetzungen von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit Halogenmethanen, Formaten und Kohlendioxid untersucht. Während die Reaktionen mit Tri- und Tetrahalogenmethanen unter Umlagerung zu Benzolderivaten führen, werden bei den Umsetzungen mit Formaten und Kohlendioxid Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Methanderivate erhalten. Bei Versuchen zur geminalen Zweitsubstitution werden ausschließlich Nebenreaktionen beobachtet.

## On the Reaction of (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium with Halomethanes and Formyl Compounds

In view to the synthesis of pentamethylcyclopentadienyl-substituted methane derivatives ("pentamethylcyclopentadienyl-carbon compounds") reactions of (pentamethylcyclopentadienyl)lithium with halomethanes, formates, and carbon dioxide were investigated. While treatment with tri- and tetrahalomethanes leads to benzene derivatives via molecular rearrangement, reactions with formates and carbon dioxide yield pentamethylcyclopentadienyl-substituted methane derivatives. Attempts to prepare disubstituted species show the formation of by-products only.

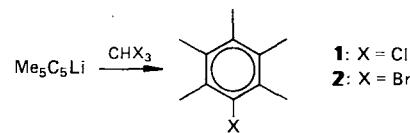
Cyclopentadienylverbindungen von Hauptgruppenelementen sind durch ungewöhnliche Bindungsverhältnisse charakterisiert. So werden überraschende dynamische Phänomene bei  $\sigma$ -gebundenen Spezies beobachtet<sup>1)</sup>; des weiteren treten interessante  $\pi$ -Komplexe mit unterschiedlicher Haptizität des  $\pi$ -Liganden auf<sup>2)</sup>. Vereinzelt findet man derartige Befunde auch im System Cyclopentadienyl-Kohlenstoff; zu erwähnen sind hier insbesondere die Strukturen der nichtklassischen Carbokationen  $\text{Me}_6\text{C}_5^{2+}$ <sup>3)</sup> und  $\text{Me}_7\text{C}_5^+$ <sup>4)</sup> sowie das dynamische Verhalten des Carbaldehyds  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{CHO}$ <sup>5)</sup>. In präparativer Hinsicht resultiert die Einführung des permethylierten Cyclopentadienyl-Liganden im Fall des Dikations  $\text{Me}_6\text{C}_5^{2+}$ <sup>3)</sup> sowie bei der Darstellung der Ethanderivate  $\text{Me}_5\text{C}_5-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ <sup>6)</sup>,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ <sup>7,8)</sup> und  $-\text{CHX}-\text{Me}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}$ )<sup>9)</sup> aus der Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts bi- und tricyclischer Vorstufen; ebenso erfolgt die Synthese des Monokations  $\text{Me}_7\text{C}_5^+$ <sup>4)</sup> durch Umlagerung von 1,1,2,3,5,6-Hexamethyl-4-methylen-2,5-cyclohexadien. Lediglich die Synthesen des Carbonsäureesters  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{CO}_2\text{Et}$ <sup>10)</sup> – Substrat für  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{CH}_2\text{OH}$ <sup>10)</sup>,  $-\text{OAc}$ ,  $-\text{OTos}$ <sup>11)</sup> und  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{CHO}$ <sup>5)</sup> – sowie verschiedener (Pentamethylcyclopentadienyl)-ketone  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{C}(\text{O})\text{R}$ <sup>12)</sup> – Substrate für sekundäre Alkohole, Ester und Halogenide  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{CHX}-\text{R}$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{OSO}_2\text{Me}, \text{Cl}$ )<sup>13,14)</sup> – und die erst kürzlich beschriebene Synthese des Dithiocarbonsäureesters  $\text{Me}_5\text{CS}_2\text{Me}$ <sup>15)</sup> gehen von Pentamethylcyclopentadienid aus. Insofern erhebt sich die Frage, inwieweit allgemein Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Methanderivate, ausgehend von Lithium-pentamethylcyclopentadienid und entsprechenden C<sub>1</sub>-Komponenten, zugänglich sind.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Umsetzungen des (Pentamethylcyclopentadienyl)lithiums mit C<sub>1</sub>-Komponenten der Typen  $\text{HCX}_3$ ,  $\text{CX}_4$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bzw.  $\text{HCO}_2\text{R}$  und  $\text{CO}_2$  sowie über Versuche zur geminalen Zweitsubstitution an den erhaltenen  $\text{Me}_5\text{C}_5$ -substituierten Methanderivaten.

## Reaktionen mit Halogenmethanen

Bei der Reaktion von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit Halogenmethanen ist prinzipiell eine Substitution

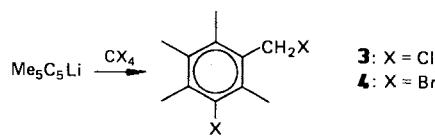
von Halogen durch den  $\text{Me}_5\text{C}_5$ -Rest und damit ein präparativer Zugang zu  $\text{Me}_5\text{C}_5$ -substituierten Methanderivaten denkbar. So erfolgt die Synthese von Hexamethylcyclopentadien bzw. 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1-(trideuteriomethyl)-2,4-cyclopentadien durch Umsetzung von (Pentamethylcyclopentadienyl)natrium mit Iodmethan und  $[\text{D}_3]\text{Iodmethan}$  in flüssigem Ammoniak<sup>10,16)</sup>. Ein Reaktionsverlauf dieser Art muß jedoch auch im Gegensatz zu Befunden an Pentamethylcyclopentadienyl-Übergangsmetallverbindungen<sup>17,18)</sup> als Ausnahme eingestuft werden; so zeigen die nachstehend beschriebenen Umsetzungen, daß anstelle der Bildung von Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Methanderivaten die Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit Tri- und Tetrahalogenmethanen zu Benzolderivaten führen. Im einzelnen liefert die Umsetzung mit Trichlormethan Chlorpentamethylbenzol (1) in guter Ausbeute, und auch bei der Umsetzung mit Tribrommethan wird Brompentamethylbenzol (2) – wenn auch nur in schlechter Ausbeute – isoliert. Die Identität dieser schon seit längerem bekannten Verbindungen<sup>19,20)</sup> ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.



Die Bildung von Benzolderivaten läßt sich mechanistisch in Analogie zu Synthese und Isomerisierung des Benzvalens<sup>21)</sup> beschreiben; demnach findet am Halogenmethan neben der nucleophilen Substitution durch  $\text{Me}_5\text{C}_5^-$  eine  $\alpha$ -Eliminierung von Halogenwasserstoff statt, an die sich eine Isomerisierung zum Benzolring anschließt. Für eine dazu analoge Bildung von Pentamethylbenzol bei Einsatz von Dihalogenmethanen werden keine Hinweise erhalten; während (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium gegenüber Dichlormethan

keine Reaktion zeigt, verläuft die Umsetzung mit Dibrommethan relativ unspezifisch unter Bildung von Produktgemischen.

Ähnlich den Reaktionen mit Trihalogenmethanen verlaufen die Umsetzungen mit Tetrachlor- bzw. Tetrabrommethan unter Bildung von Benzolderivaten. Die Identität der in nur geringer Ausbeute als farblose Nadeln erhaltenen 3-Halogen-2,4,5,6-tetramethylbenzylhalogenide **3** und **4** ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert, wobei Übereinstimmung mit den von Suzuki für die Chlorverbindung **3** gegebenen Werten<sup>22)</sup> besteht.

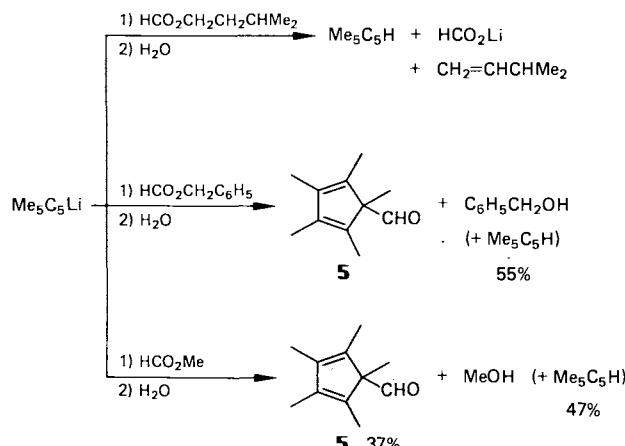


Der Bildung der Benzolderivate **3** und **4** dürfte eine der Entstehung von **1** und **2** in Grundzügen ähnliche, im Detail sicherlich komplexere mehrstufige Reaktionsfolge zugrunde liegen; die geringen Ausbeuten lassen dabei auch auf eine Vielzahl von Nebenreaktionen schließen.

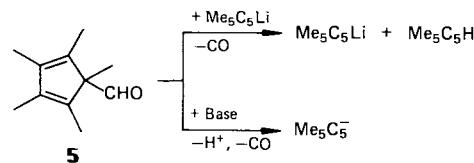
### Reaktionen mit Formaten und Kohlendioxid

Neben den Umsetzungen mit Tri- und Tetrahalogenmethanen  $\text{HCX}_3$  und  $\text{CX}_4$  wurden die Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit Carbonylverbindungen  $\text{HC(O)OR}$  bzw.  $\text{CO}_2$  untersucht. Nach den für Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Verbindungen bekannten Darstellungsmethoden, ausgehend von Carbonsäurechloriden<sup>12)</sup> bzw. -anhydriden<sup>13)</sup> und Chlorameisensäureester<sup>10)</sup> bzw. Kohlenstoffdisulfid<sup>15)</sup>, werden im folgenden die Reaktionen mit Ameisensäureestern und Kohlendioxid beschrieben.

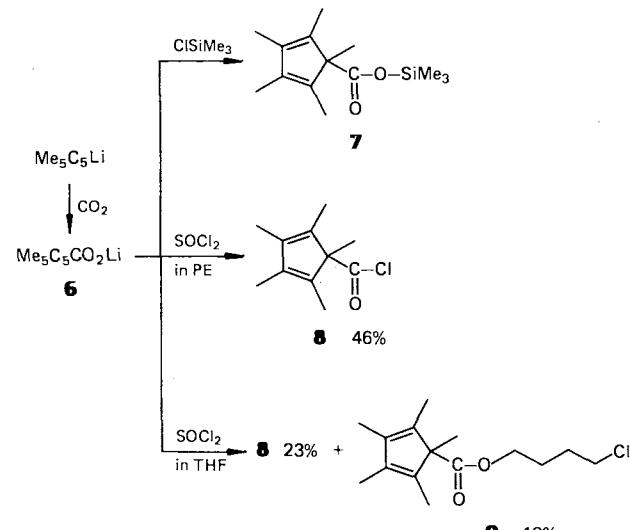
Zur Reaktion von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  mit Ameisensäureestern werden die Umsetzungen mit Methyl-, Benzyl- und Isopentylformat untersucht. Während im Fall von Isopentylformat ( $\beta$ -H-Atom im Isopentylrest) unter Deprotonierung des aliphatischen Restes durch  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  eine Eliminierung von Format eintritt, führen die Umsetzungen mit Benzylformat<sup>23)</sup> und Methylformat zu 1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbaldehyd (**5**), jener bereits beschriebenen fluktuierenden  $\text{Me}_5\text{C}_5$ -Kohlenstoffverbindung<sup>5)</sup>.



Die Einführung eines zweiten  $\text{Me}_5\text{C}_5$ -Liganden bei Umsetzung des Carbaldehyds **5** mit  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  ist infolge des protischen Charakters des Aldehyd-Wasserstoffatoms nicht möglich; die Deprotonierung von **5** führt unter sich anschließender Decarbonylierung zum Abbau der Aldehydfunktion. So werden bei Umsetzung des Aldehyds **5** mit  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  nach wäßriger Aufarbeitung 80% des gesamten als  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{CHO}$  (**5**) und  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  eingesetzten  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$  zurückgewonnen; beim Parallelversuch mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  beträgt die Ausbeute an  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$  aus **5** 91%. Demzufolge dürften die mäßigen Ausbeuten bei der Darstellung von **5** aus Ameisensäureestern auf partielle Deprotonierung des Produktes durch das bei der Reaktion aus dem Ameisensäureester primär freigesetzte Alkoholat zurückzuführen sein.

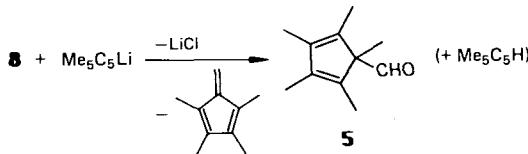


Mit Kohlendioxid als „Kohlenstoffkomponente“ führt die Reaktion von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  zu Lithium-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carboxylat (**6**); durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan wird daraus der Sylester **7** erhalten, während mit Thionylchlorid in Petrolether das Säurechlorid **8** gebildet wird. Bei Verwendung von THF als Solvens liefert die Reaktion neben **8** auch den Chlorbutylester **9**, der offenbar aus dem Einbau eines THF-Moleküls nach Etherspaltung resultiert. Die Identität der Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9** ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert (siehe Exp. Teil).



Beim Versuch der Einführung eines zweiten Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zeigt der Sylester **7** gegenüber  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  auch bei 35-tätigem Kochen unter Rückfluß in THF keine Reaktion. Zwischen dem Säurechlorid **8** und  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  findet dagegen eine, wenn auch nur sehr langsame Reaktion statt; diese führt jedoch nicht zu einem Bis-

(1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadienyl)keton, sondern im wesentlichen zu einer Mischung von Aldehyd **5** und  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$ . Insofern besteht die Reaktion in einer Reduktion des Säurechlorids **8** zum Aldehyd, der wiederum durch  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  deprotoniert und decarbonyliert werden kann (siehe oben); als Redoxpartner dürfte ein System  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}/2,3,4,5\text{-Tetramethylfulven}$  dienen, da letzteres bekanntlich auch bei der photochemischen Dehydrierung von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$  gebildet wird<sup>24</sup>.



## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden – soweit nicht anders angegeben – unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – Schmelzpunkte: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur; Probenröhren abgeschmolzen; Werte korrigiert. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360 L (60.0 MHz), Bruker WP 80 (80.0 MHz), Bruker AM 300 (300.1 MHz). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.1 MHz), Bruker AM 300 (75.4 MHz). – Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 µA Emission); es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. – CH-Analysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. – Halogenbestimmungen nach Schöninger.

### Umsetzung von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium

1) *Mit Trichlormethan:* Der auf –40°C gekühlten Suspension von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ , dargestellt aus 7.06 g (51.8 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25</sup> in ca. 120 ml THF und 35.0 ml einer 1.48 M Lösung von Butyllithium (51.8 mmol) in Hexan, werden 4.17 ml (51.8 mmol) Trichlormethan in 10 ml THF zugetropft. Nach 90 min bei +40°C wird eine klare rote Lösung erhalten. Nach Abziehen der Solvenzien wird der verbliebene orangegefärbte Rückstand mit 3 × 50 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Umkristallisation der beim Eingehen der goldgelben Extrakte erhaltenen farblosen Nadeln (Rohausb. 3.90 g) liefert 3.25 g *Chlorpentamethylbenzol* (**1**)<sup>19</sup> (34%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ <sup>26</sup>); Schmp. 155.0°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 2.27 (s; 3H, *p*-Me), 2.30, 2.44 (2 s; 2 × 6H, *m*- und *o*-Me). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (20 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 16.5, 16.9, 17.6 (Me<sub>3</sub>), 131.5, 132.9, 133.0, 133.5 (C<sub>6</sub>-Ring). – MS: M<sup>+</sup> *m/z* = 182.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$  (182.7) Ber. C 72.32 H 8.28 Cl 19.41  
Gef. C 71.97 H 7.97 Cl 19.0  
Molmasse 186 (kryoskop. in Benzol)

2) *Mit Tribrommethan:* Der auf 0°C gekühlten Suspension von 51.8 mmol  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  (Darstellung wie oben) werden 4.53 ml (51.8 mmol) Tribrommethan in 10 ml THF zugetropft. Nach 45 min bei +30°C wird die erhaltene klare rote Lösung eingeengt und das verbliebene rote Öl i. Vak. destilliert. Ein Teil der bei 77–82°C/0.08 mbar siedenden Fraktion kristallisiert in der Brücke. Umkristallisation aus Petrolether (40–60°C) liefert *Brompentamethylbenzol* (**2**)<sup>20</sup> in geringer Ausbeute als farblose Nadeln; Schmp. 161.2°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 2.22 (s; 3H, *p*-Me), 2.29, 2.47 (2 s; 2 × 6H, *m*- und *o*-Me). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR

(20 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 16.6, 17.5, 21.3 (Me<sub>3</sub>), 126.9, 133.4, 133.7 (C<sub>6</sub>-Ring). – MS: M<sup>+</sup> *m/z* = 226.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$  (227.1) Ber. C 58.17 H 6.66 Br 35.18  
Gef. C 58.75 H 6.56 Br 33.4  
Molmasse 228 (kryoskop. in Benzol)

3) *Mit Tetrachlormethan:* Der auf –40°C gekühlten Suspension von 51.8 mmol  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  (Darstellung wie oben) werden 5.00 ml (51.8 mmol) Tetrachlormethan in 10 ml THF zugetropft. Nach 1 h bei Raumtemp. werden von der erhaltenen klaren roten Lösung die Solvenzien abgezogen, und der verbliebene gelbe Rückstand wird mit 3 × 50 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die beim Eingenen zunächst anfallenden bräunlichen Kristalle werden mehrmals aus Petrolether und abschließend aus Methanol umkristallisiert. Dabei werden 1.00 g (9%) *3-Chlor-2,4,5,6-tetramethylbenzylchlorid* (**3**)<sup>22</sup> als farblose Nadeln isoliert; Schmp. 109.9°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 1.99, 2.08, 2.13, 2.24 (4 s; 4 × 3H, Me<sub>4</sub>), 4.42 (s; 2H, CH<sub>2</sub>Cl). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (20 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 14.8, 15.7, 15.9, 16.9 (Me<sub>4</sub>), 41.3 (CH<sub>2</sub>Cl), 131.9, 132.1, 132.6, 133.2, 133.7, 134.3 (C<sub>6</sub>-Ring). – MS: M<sup>+</sup> *m/z* = 216.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$  (217.1) Ber. C 60.85 H 6.50 Cl 32.65  
Gef. C 60.96 H 6.65 Cl 31.4  
Molmasse 214 (kryoskop. in Benzol)

4) *Mit Tetrabrommethan:* Der auf 0°C gekühlten Suspension von 51.8 mmol  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$  (Darstellung wie oben) werden 17.18 g (51.8 mmol) Tetrabrommethan in 20 ml THF zugetropft. Nach 15 min bei Raumtemp. wird die erhaltene klare, orangefarbene Lösung eingeengt und der verbliebene rote, ölige Rückstand mit 3 × 50 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Nach Abziehen der Solvenzien wird das erhaltene gelbe Harz einem Destillationsversuch unterworfen, wobei sich bei 120–125°C/0.08 mbar Kristalle in der Brücke bilden. Umkristallisation aus Petrolether liefert 0.73 g (5%) *3-Brom-2,4,5,6-tetramethylbenzylbromid* (**4**) als farblose Nadeln; Schmp. 107.6°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 2.27, 2.32, 2.45, 2.54 (4 s; 4 × 3H, Me<sub>4</sub>), 4.61 (s; 2H, CH<sub>2</sub>Br). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (20 MHz; CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 15.9, 17.4, 20.4, 21.6 (Me<sub>4</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>Br), 127.4, 133.1, 134.7, 134.8, 134.9, 137.2 (C<sub>6</sub>-Ring). – MS: M<sup>+</sup> *m/z* = 304.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (306.0) Ber. C 43.17 H 4.61 Br 52.22  
Gef. C 43.74 H 4.66 Br 52.2  
Molmasse 300 (kryoskop. in Benzol)

5) *Mit Ameisensäure-methylester:* Der Suspension von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ , dargestellt aus 34.1 g (250 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25</sup> in ca. 1000 ml THF/Hexan (85:15) und 200 ml einer 1.34 M Lösung von Butyllithium (268 mmol) in Hexan, werden 17.5 ml (284 mmol) Ameisensäure-methylester zugetropft. Nach mehrstündigem Rühren wird der Großteil der Solvenzien abdestilliert und die verbliebene rotbraune, schleimige Mischung mit ca. 500 ml Wasser (mit NaCl gesättigt) versetzt. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit 3 × 100 ml Petrolether (40–60°C), Waschen der vereinigten organischen Phasen mit wäßriger NaCl-Lösung und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden zunächst die Solvenzien abdestilliert. Vakuumdestillation des erhaltenen weinroten Öls über eine Vigreux-Kolonne liefert neben 16.0 g (47%) Pentamethylcyclopentadien<sup>27</sup> (Sdp. 52–55°C/15 mbar) 15.0 g (37%) *1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbaldehyd* (**5**)<sup>9</sup> als blaß-zitronengelbe Flüssigkeit; Sdp. 82–86°C/15 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ext. TMS): δ = 1.19 (koalesz.; 3H, sp<sup>3</sup>C-Me), 1.60 (koalesz.; 12H, sp<sup>2</sup>C-Me), 7.73 (s; 1H, CHO); (300 MHz; 233 K; [D<sub>8</sub>]Toluol, ext. TMS): δ = 1.14 (s; 3H, sp<sup>3</sup>C-Me), 1.52, 1.58 (2 s; 2 × 6H, sp<sup>2</sup>C-Me), 7.65 (s;

$1\text{H}$ , CHO). — MS:  $m/z$  (%) =  $\text{M}^+$  164 (12),  $\text{M}^+ - \text{Me}$  149 (4),  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}^+$  136 (100),  $\text{Me}_5\text{C}_5^+$  135 (20).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$  (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.36 H 9.55  
Molmasse 172 (kryoskop.in Benzol)

6) *Mit 1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbaldehyd* (**5**): Der Suspension von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ , dargestellt aus 3.65 g (26.8 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25)</sup> in ca. 100 ml THF/Hexan (85:15) und 20.0 ml einer 1.34 M Lösung von Butyllithium (26.8 mmol) in Hexan, werden 4.40 g (26.8 mmol) **5** zugesetzt. Nach 21 d Erhitzen unter Rückfluß<sup>28)</sup> wird die trübe, gelbbraune Reaktionsmischung mit 20 ml Methanol und 300 ml Wasser (mit NaCl gesättigt) versetzt. Nach Extrahieren der wäßrigen Phase mit  $3 \times 100$  ml Petrolether (30–70°C), Trocknen der vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdestillieren der Solvenzien werden bei Destillation i. Vak. (15 mbar) 5.85 g Pentamethylcyclopentadien<sup>27)</sup> (80%, bezogen auf  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{CHO}$  (**5**) plus  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ ) erhalten.

*Umsetzung von Cyclopentadienyllithium mit 1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbaldehyd* (**5**): Der Suspension von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ , dargestellt aus 3.00 ml (36.4 mmol) Cyclopentadien in ca. 30 ml THF/Hexan (80:20) und 25.0 ml einer 1.36 M Lösung von Butyllithium (34.0 mmol) in Hexan, werden 5.56 g (33.9 mmol) **5** in 8 ml THF/Hexan zugetropft. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, in deren Verlauf sich die Mischung zunächst gelborange, dann zunehmend nach Braungrün verfärbt; nach 45 min wird in 200 ml kalte, wäßrige NaCl-Lösung gegossen und mit  $2 \times 100$  ml Petrolether (30–70°C) und  $1 \times 50$  ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdestillieren der Solvenzien werden bei Destillation des verbliebenen rotbraunen Öls i. Vak. (15 mbar) 4.20 g (91%) Pentamethylcyclopentadien<sup>27)</sup> erhalten.

*Lithium-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carboxylat* (**6**): Nach mehrstündigem Einleiten von trockenem  $\text{CO}_2$  in eine Suspension von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ , bereitet aus 6.46 g (47.4 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25)</sup> in ca. 150 ml THF/Hexan (80:20) und 35.0 ml einer 1.36 M Lösung von Butyllithium (47.6 mmol) in Hexan, wird eine milchig trübe Lösung erhalten. Nach Abdestillieren eines Großteils der Solvenzien wird das restliche Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei eine farblose Kristallmasse anfällt. Mehrfache Umkristallisation aus THF liefert farblose Tafeln, die beim Trocknen unter gelindem Erwärmen i. Vak. (0.01 mbar) in ein farbloses Kristallpulver zerfallen; Ausb. 3.10 g (35%). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ , ext. TMS):  $\delta$  = 1.08 (s; 3H,  $\text{sp}^3\text{C-Me}$ ), 1.74 (s; 12H,  $\text{sp}^2\text{C-Me}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{LiO}_2$  (186.2) Ber. C 70.96 H 8.12  
Gef. C 70.53 H 7.89

*1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbonsäure-trimethylsilylester* (**7**): Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Suspension von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ , dargestellt aus 40.9 g (300 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25)</sup> in ca. 1200 ml THF/Hexan (85:15) und 250 ml einer 1.34 M Lösung von Butyllithium (335 mmol) in Hexan, wird eine Lösung von **6** bereitet. Nach Zutropfen von 45.0 ml (355 mmol) Chlortrimethylsilan und anschließendem Erhitzen unter Rückfluß der Mischung wird die Hauptmenge der Solvenzien abdestilliert und verbliebenes Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Nach Aufnehmen mit etwa 300 ml Ether und 3 h Erhitzen unter Rückfluß wird der angesetzte Niederschlag abfiltriert, die Lösung eingeengt und das verbliebene Öl bei 3 mbar und einer Badtemp. vom max. 120°C destilliert. Redestillation über eine Vigreux-Kolonne liefert neben 6.9 g (17%) Pentamethylcyclopentadien<sup>27)</sup> (Sdp. 32°C/3 mbar) 42.2 g (56%) **7** als blaßgelbe Flüssigkeit; Sdp. 77–78°C/3 mbar. —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ext. TMS):  $\delta$  = 0.30 (s; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.44 (s; 3H,  $\text{sp}^3\text{C-Me}$ ), 1.75, 1.95 (2 s;  $2 \times 6\text{H}$ ,  $\text{sp}^2\text{C-Me}$ ); (60 MHz;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ext. TMS):  $\delta$  = 0.28 (s; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.23 (s; 3H,

$\text{sp}^3\text{C-Me}$ ), 1.86 (s; 12H,  $\text{sp}^2\text{C-Me}$ ). — MS:  $m/z$  (%) =  $\text{M}^+$  252 (6),  $\text{M}^+ - \text{CO}_2$  208 (1),  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{SiMe}_2^+$  193 (6), 147 (6),  $\text{Me}_5\text{C}_5^+$  135 (15),  $\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2^+$  134 (42), ...,  $\text{SiMe}_3^+$  73 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$  (252.4) Ber. C 66.61 H 9.58 Gef. C 66.50 H 9.37  
Molmasse 255 (kryoskop.in Benzol)

1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbonsäurechlorid (**8**): Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Suspension von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ , dargestellt aus 42.2 g (310 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25)</sup> in ca. 1100 ml THF und 225 ml einer 1.49 M Lösung von Butyllithium (335 mmol) in Hexan, wird eine Lösung von **6** bereitet. Nach Abdestillieren eines Großteils der Solvenzien wird das restliche Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der verbliebene blaßgelbe Feststoff wird zunächst i. Vak. getrocknet, sodann in ca. 250 ml Petrolether (40–60°C) suspendiert und nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels nochmals i. Vak. getrocknet. Nach Aufnehmen mit ca. 400 ml Petrolether und Kühlen auf etwa –40°C erfolgt langsame Zugabe von 48.4 g (407 mmol) Thionylchlorid. Beim Erwärmen lassen auf Raumtemp. sowie beim anschließenden Erhitzen tritt starke Gasentwicklung ein, nach deren Abklingen die Mischung noch 2 h unter Rückfluß erhitzt wird. Der angesetzte körnige, helle Niederschlag wird abfiltriert, die klare, orangebraune Lösung eingeengt und der erhaltene ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Dabei werden 28.2 g (46%) **8** als blaßgelbes Öl erhalten; Sdp. 80–83°C/9 mbar. Beim Kühlen erstarrt die Substanz kristallin; Kristallisation unter Zusatz einer geringen Menge Petrolether lieferte lange, farblose, sehr lufempfindliche Nadeln, die i. Vak. sublimieren; Schmp. 42.4°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ext. TMS):  $\delta$  = 1.13 (s; 3H,  $\text{sp}^3\text{C-Me}$ ), 1.53, 1.63 (2 br. s;  $2 \times 6\text{H}$ ,  $\text{sp}^2\text{C-Me}$ ); (300 MHz; 292 K; [D<sub>6</sub>]Toluol, ext. TMS):  $\delta$  = 1.12, 1.56, 1.65; (desgl. bei 373 K): 1.12, 1.58, 1.65. —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ext. TMS):  $\delta$  = 10.01, 11.28, 17.24 ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ ), 72.46, 136.26, 140.55 ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ ), 176.58 (COCl). — MS:  $m/z$  (%) =  $\text{M}^+$  198 (24),  $\text{M}^+ - \text{CO}$  170 (62),  $\text{M}^+ - \text{Cl}$  163 (5),  $\text{Me}_4\text{C}_5\text{Cl}^+$  155 (10),  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}^+$  136 (14),  $\text{Me}_5\text{C}_5^+$  135 (100),  $\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2^+$  134 (16).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}$  (198.7) Ber. C 66.50 H 7.61 Cl 17.84  
Gef. C 66.14 H 7.63 Cl 18.1  
Molmasse 193 (kryoskop.in Benzol)

1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbonsäure-(4-chlorbutyl)ester (**9**): Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Suspension von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ , dargestellt aus 42.2 g (310 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25)</sup> in ca. 1100 ml THF und 250 ml einer 1.35 M Lösung von Butyllithium (339 mmol) in Hexan, wird eine Lösung von **6** bereitet. Nach Zutropfen von 56.2 g (472 mmol) Thionylchlorid wird die erhaltene klare, weinrote Reaktionslösung zunächst gelinde erwärmt, später 5 h unter Rückfluß erhitzt; dabei tritt Gasentwicklung ein, und ein körniger heller Niederschlag fällt aus. Nach Abdestillieren der Solvenzien auf ca. 400 ml wird der Niederschlag abfiltriert und die braune Lösung weiter eingeengt. Vom verbliebenen braunen Harz werden bei etwa 10 mbar und einer Badtemp. von max. 140°C die leichter flüchtigen Komponenten als Vorlauf abgetrennt; dessen Redestillation über ein Vigreux-Kolonne liefert 3.3 g (8%) Pentamethylcyclopentadien<sup>27)</sup> (Sdp. 40–42°C/9 mbar) und 14.1 g (23%) **8**<sup>27)</sup> (Sdp. 80–83°C/9 mbar); die Redestillation der bei 0.03 mbar und einer Badtemp. von max. 140°C abgenommenen Fraktion liefert 15.8 g (19%) **9** als blaß ockergelbes Öl; Sdp. 85–88°C/0.1 mbar. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ext. TMS):  $\delta$  = 1.27 (s; 3H,  $\text{sp}^3\text{C-Me}$ ), 1.23–1.43 (m; 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 1.64, 1.76 (2 q,  $^3J(\text{HH})$  = 0.8 Hz;  $2 \times 6\text{H}$ ,  $\text{sp}^2\text{C-Me}$ ), 3.03 (t,  $^3J(\text{HH})$  = 6.5 Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.77 (t,  $^3J(\text{HH})$  = 6.1 Hz; 2H,  $\text{OCH}_2$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ext. TMS):  $\delta$  = 10.48, 11.19, 18.28 ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ ), 26.34, 29.67 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 44.22 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 63.59 ( $\text{OCH}_2$ ), 64.08, 136.90, 137.67 ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ ), 173.32

(CO<sub>2</sub>). — IR (Film auf KBr-Platten):  $\nu = 1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O-Val.), 1220 (C—O-Val.). — MS:  $m/z$  (%) = M<sup>+</sup> 270 (16), Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 179 (4), Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sup>+</sup> 136 (22), Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub><sup>+</sup> 135 (98), Me<sub>4</sub>C<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 134 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ClO<sub>2</sub> (270.8) Ber. C 66.53 H 8.56 Cl 13.09  
Gef. C 67.12 H 8.41 Cl 13.6  
Molmasse 273 (kryoskop.in Benzol)

*Umsetzung von (Pentamethylcyclopentadienyl)lithium mit 1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbonsäurechlorid (8):* Der Suspension von Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>Li, dargestellt aus 9.46 g (69.5 mmol) Pentamethylcyclopentadien<sup>25)</sup> in ca. 300 ml THF/Hexan (85:15) und 50.0 ml einer 1.39 M Lösung von Butyllithium (69.5 mmol) in Hexan, werden 14.08 g (70.9 mmol) **8** zugesetzt. Nach 40tägigem Rühren wird eine leicht trübe, gelbe Lösung erhalten. Nach Abziehen der Solventien i. Vak. wird das verbliebene Öl mit ca. 100 ml Ether versetzt, der anfallende farblose Niederschlag abfiltriert und das Solvens i. Vak. abgezogen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen goldgelben Öls zeigt das Vorliegen einer Mischung von Pentamethylcyclopentadien und Aldehyd **5**. Umkondensieren bei ca. 80°C/0.1 mbar in eine mit flüss. N<sub>2</sub> gekühlte Vorlage und anschließende fraktionierende Destillation liefern neben 2.12 g Pentamethylcyclopentadien<sup>27)</sup> (Sdp. 52–55°C/15 mbar) 2.75 g (24%, bezogen auf eingesetztes **8**) 1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-carbaldehyd (**5**)<sup>27)</sup> (Sdp. 82–86°C/15 mbar).

## CAS-Registry-Nummern

1: 5153-39-9 / **2**: 5153-40-2 / **3**: 24812-18-8 / **4**: 108561-44-0 / **5**: 73057-50-8 / **6**: 108561-45-1 / **7**: 108561-46-2 / **8**: 108561-47-3 / **9**: 108561-48-4 / Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>Li: 51905-34-1 / CO<sub>2</sub>: 124-38-9 / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Li: 16733-97-4 / Trichlormethan: 67-66-3 / Tribrommethan: 75-25-2 / Tetrachlormethan: 56-23-5 / Tetrabrommethan: 558-13-4 / Ameisensäure-methylester: 107-31-3 / Pentamethylcyclopentadien: 4045-44-7

<sup>1)</sup> P. Jutzi, *Chem. Rev.* **86** (1986) 983.

<sup>2)</sup> P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.

<sup>3)</sup> H. Hogeveen, P. W. Kwant, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2208; C. Giordano, R. F. Heldeweg, H. Hogeveen, *ibid.* **99** (1977) 5181.

- <sup>4)</sup> R. F. Childs, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7146.
- <sup>5)</sup> R. J. Bushby, D. W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 688.
- <sup>6)</sup> H. N. Junker, W. Schäfer, H. Niedenbrück, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2508.
- <sup>7)</sup> W. Schäfer, H. Hellmann, *Angew. Chem.* **79** (1967) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 518.
- <sup>8)</sup> R. Crigee, H. Grüner, *Angew. Chem.* **80** (1968) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 467.
- <sup>9)</sup> L. A. Paquette, G. R. Krow, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2139.
- <sup>10)</sup> L. de Vries, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1838.
- <sup>11)</sup> S. Winstein, M. Battiste, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5244.
- <sup>12)</sup> R. F. Childs, M. Zeya, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6418.
- <sup>13)</sup> H. A. Brune, P. Lach, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2671, 2681.
- <sup>14)</sup> U. Burger, R. Etienne, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 2057.
- <sup>15)</sup> H. Otto, H. Werner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 97.
- <sup>16)</sup> G. I. Borodkin, E. R. Susharin, V. G. Shubin, *Zh. Org. Khim.* **19** (1983) 1004 [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 87441 k].
- <sup>17)</sup> U. Kölle, F. Khouzami, H. Lueken, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1178.
- <sup>18)</sup> U. Kölle, F. Khouzami, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2929.
- <sup>19)</sup> L. I. Smith, C. L. Moyle, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1.
- <sup>20)</sup> M. Clément, *Ann. Chim. (Paris)* **13** (1940) 243.
- <sup>21)</sup> M. Christl, *Angew. Chem.* **93** (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 529.
- <sup>22)</sup> H. Suzuki, *Bull. Chim. Soc. Jpn.* **43** (1970) 481.
- <sup>23)</sup> Die Trennung des Gemisches von Benzylalkohol und Aldehyd **5** ist problematisch.
- <sup>24)</sup> A. G. Davies, J. Lusztyk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 692.
- <sup>25)</sup> F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **243** (1979) 119; F. X. Kohl, P. Jutzi, in *Organometallic Syntheses* (R. B. King, J. J. Eisch, Ed.), Vol. 3, Elsevier, Amsterdam 1986.
- <sup>26)</sup> Bezogen auf die Stöchiometrie der Reaktion — die Hälfte des eingesetzten Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>Li wird zur Dehydrohalogenierung verbraucht — beträgt die Rohausbeute 82%, nach Umkristallisieren 68%.
- <sup>27)</sup> Identifiziert anhand Sdp. und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.
- <sup>28)</sup> Im Kontrollversuch zeigt sich, daß **5** auch bei fortwährendem Erhitzen auf 100°C decarboxyliert; dieser Prozeß ist jedoch langsamer und führt neben Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H zu größeren Mengen von nicht näher untersuchten Zerfallsprodukten.
- <sup>29)</sup> Ausgehend von kristallinem Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Li 78% Ausbeute.

[93/87]