

Halogen- und Pseudohalogen-substituierte Penta- und Tetramethylcyclopentadiene

Peter Jutzi*, Karl-Heinz Schwartzen und Andreas Mix

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 19. September 1989

Key Words: Cyclopentadienes, halogeno-pentamethyl / Cyclopentadienes, pseudohalogeno-pentamethyl / Cyclopentadienes, halogeno-tetramethyl

Halogen- and Pseudohalogen-Substituted Penta- and Tetramethylcyclopentadienes

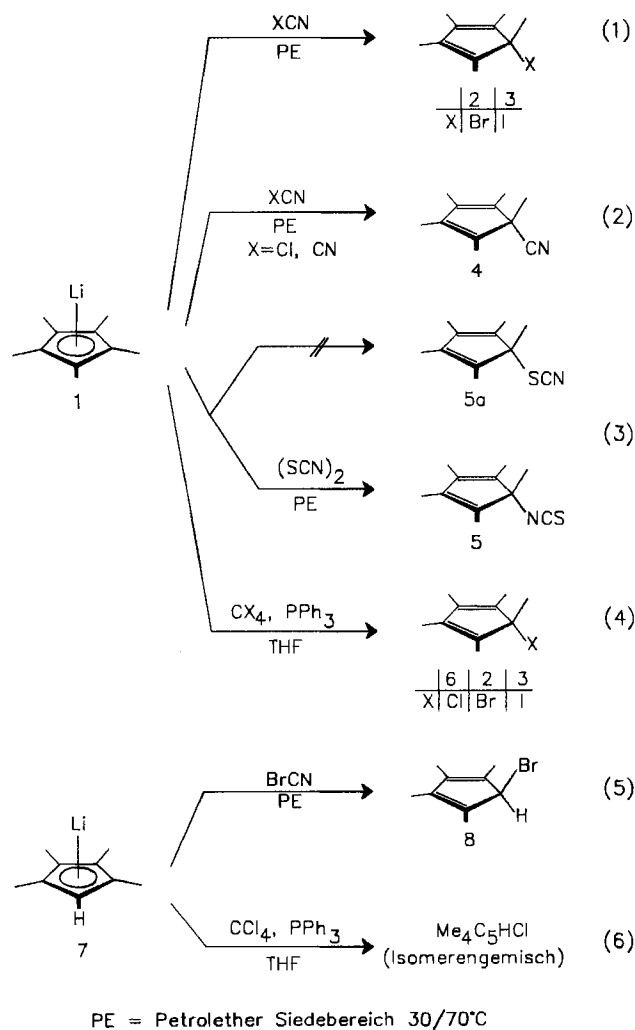
The alkyl halides 5-bromo-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**2**), 5-iodo-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**3**), and 5-bromo-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-cyclopentadiene (**8**) are formed in good yields by treatment of pentamethylcyclopentadienyllithium (**1**) and tetramethylcyclopentadienyllithium (**7**), respectively, with the corresponding cyanogen halides. Reaction of **1** with cyanogen chloride or cyanogen leads to 5-cyano-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**4**). Treatment of **1** with thiocyanogen yields 5-isothiocyanato-1,2,3,4,5-

pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**5**). 5-Chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadiene (**6**) is obtained from **1** and a mixture of tetrachloromethane and triphenylphosphane. Analogously, the halides **2** and **3** can be synthesized by the reaction of **1** with a mixture of triphenylphosphane and tetrabromomethane or tetraiodomethane. Treatment of **7** with tetrachloromethane and triphenylphosphane yields a mixture of isomers of chlorotetramethylcyclopentadiene.

Unsere Untersuchungen zur Reaktivität von 5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**2**) haben zu überraschenden Ergebnissen geführt. So reagiert **2** schon unter sehr milden Bedingungen mit den Metallen Antimon, Bismut, Zinn und Magnesium¹⁾ wie auch mit einigen Übergangsmetallcarbonylen²⁾, wobei Metall-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden. Die Primärschritte dieser Reaktionen sind jeweils als oxidative Additionen von **2** an nullwertige Metalle aufzufassen. Der mit diesem Synthesprinzip verbundene neuartige Zugang zu Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen von Elementen des s-, p- und d-Blocks löste unser Interesse an weiteren Verbindungen des Typs $\text{Me}_n\text{H}_{5-n}\text{C}_5\text{X}$ aus. In dieser Arbeit beschreiben wir die Synthesen von weiteren Halogen- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) und Pseudohalogen-Derivaten ($\text{X} = \text{CN}, \text{NCS}$) des Pentamethyl- sowie des Tetramethylcyclopentadiens ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). Des weiteren berichten wir über eine einfachere Synthese der Brom-Verbindung **2**.

Reaktionen mit Halogencyanen, Dicyan und Dirhodan

Pentamethylcyclopentadienyllithium (**1**) reagiert mit Bromcyan bei -40°C innerhalb von zwei Stunden nahezu quantitativ zu 5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**2**) (Gl. 1). Die von uns bereits beschriebene Synthese von **2**³⁾ konnte dadurch verbessert werden, daß anstelle von THF nun Petrolether als Reaktionsmedium verwendet und eine Suspension von **1** vorgelegt wird. Dies erspart den sonst notwendigen Lösungsmittelwechsel und ergibt bessere Ausbeuten. Analog liefert die Reaktion von **1** mit Iodcyan in hoher Ausbeute 5-Iod-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**3**) (Gl. 1). Die Substanzen **2** und **3** werden in Form von gelben, extrem luftempfindlichen Nadeln isoliert. Ver-



bindung **3** wurde bereits von Watson beschrieben⁴, dort aber nur unzureichend charakterisiert (siehe NMR-Teil).

Die Umsetzung von Tetramethylcyclopentadienyllithium (**7**) mit Bromcyan zeigt, daß die Halogenübertragung regio-selektiv verläuft. Es wird ausschließlich 5-Brom-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-cyclopentadien (**8**) gebildet (Gl. 4). Dieses bestätigen die NMR-Daten der Verbindung. **8** wird wie die Derivate **1** und **2** in Form von gelben Nadeln erhalten, besitzt aber eine höhere thermische Stabilität und ist auch gegenüber Luft weitaus beständiger.

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen reagiert **1** mit Chlorcyan oder Dicyan (Gl. 2) zu 5-Cyan-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**4**), das in Form farbloser Kristalle anfällt. **4** ist unter Inertgas stabil und kann auch kurzfristig an der Luft gehandhabt werden.

Die Reaktion von **1** mit Dirhodan führt nicht zum Thiocyanat **5a**, sondern zu 5-Isothiocyanat-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**5**) (Gl. 3); hierfür spricht die intensive und sehr breite Bande bei 2050 cm^{-1} im IR-Spektrum von **5**, die wir der Valenzschwingung der Isothiocyanat-Einheit zuordnen. Für eine Thiocyanat-Einheit würde man eine scharfe Absorptionsbande bei etwa 2140 cm^{-1} erwarten⁵. Verbindung **5** wird als gelbes Öl erhalten, ist luftempfindlich und thermolabil.

Reaktionen mit Tetrahalogenmethanen und Triphenylphosphan

Von Appel et al. sind Gemische aus Triphenylphosphan und Tetrahalogenmethanen erfolgreich zur Halogenübertragung eingesetzt worden⁶. In Anlehnung an dieses Syntheseprinzip konnten wir durch Umsetzung von **1** mit einem Gemisch aus Triphenylphosphan und Tetrachlormethan erstmals 5-Chlor-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**6**) darstellen und in ca. 50proz. Ausbeute isolieren (Gl. 4). Verbindung **6** fällt als gelbe, ölige Flüssigkeit an, die bei -60°C aus Hexan in Form von gelben Nadeln kristallisiert. Ohne Zusatz von Triphenylphosphan führt die Reaktion zu 3-Chlor-2,4,5,6-tetramethylbenzylchlorid⁷. Von Maitlis⁸ wird **6** als Intermediat bei der Reaktion von (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodiumchlorid-Komplexen mit Triphenylphosphan postuliert und als wahrscheinlich sehr instabile Verbindung beschrieben. Nach unseren Erfahrungen aber ist **6** unter Luftausschluß längere Zeit stabil und sogar thermisch belastbar, ohne daß Zersetzung eintritt.

In Chemical Abstracts ist 5-Chlor-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**6**) unter der Reg.-Nr. 83 103-41-7 sowohl im Formula Index als auch im Substance Index verzeichnet. Ebenso führt das Keyword „grignard reactions of pentamethylcyclopentadienylchlorine with thorium and uranium tetrachloride“ zu dieser Verbindung. In der dort zitierten Publikation⁹ wird **6** jedoch nicht erwähnt. Eine weitere Literaturrecherche nach der Synthesvorschrift oder weiteren Daten für diese Verbindung blieb ohne Erfolg. Offenbar ist **6** irrtümlich in Chemical Abstracts erschienen.

Analog lassen sich die Halogenide **2** und **3** durch Umsetzung von **1** mit einer Mischung aus Triphenylphosphan und Tetrabrom- bzw. Tetraiodmethan darstellen (Gl. 4). Diese Synthesemethode ist gegenüber der in Gl. (1) beschriebenen jedoch mit Nachteilen verbunden. Da die Abtrennung des

Triphenylphosphans Schwierigkeiten bereitet, sind die Ausbeuten an Reinsubstanz wesentlich geringer. Die Iod-Verbindung **3** läßt sich sogar nur im Gemisch mit Triphenylphosphan isolieren. Eine weitere Reinigung ist wegen der thermischen Instabilität von **3** nicht möglich. Im Gegensatz zur Halogenübertragung mit Bromcyan (Gl. 5) führt die Chlorierung von Tetramethylcyclopentadienyllithium (**7**) mit Tetrachlormethan und Triphenylphosphan zu einem Isomerengemisch von chlosubstituierten Tetramethylcyclopentadienen (Gl. 6). Diese fallen als blaßgelbe Flüssigkeit an und haben einen Siedebereich von $45-60^\circ\text{C}$ bei 10 mbar. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches kann man entnehmen, daß Isomere sowohl mit allyl- als auch mit vinylständigen Protonen vorliegen. Über die exakte Zusammensetzung lassen sich jedoch keine Aussagen machen. Das Massenspektrum des Gemisches zeigt erwartungsgemäß als charakteristische Massen das Molekül-Ion $\text{Me}_4\text{C}_5\text{HCl}^+$ mit $m/z = 156$ und ein Fragment mit $m/z = 121$ für $\text{Me}_4\text{C}_5\text{H}^+$. Eine Trennung der Isomere ist bisher nicht möglich.

NMR-Daten

Die Daten der eindimensionalen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **3** und **6** sprechen eindeutig für das Vorliegen der beschriebenen Moleküle. Eine exakte Zuordnung sowohl der ^1H - als auch der ^{13}C -Resonanzen ist jedoch nicht möglich. Deshalb wurde von der Chlor-Verbindung **6** beispielhaft ein C-H-korreliertes und ein 2D-INADEQUATE-Spektrum aufgenommen. Beide Spektren zusammen ermöglichen die genaue Zuordnung der NMR-Signale (Tab. 1). Diese Zuordnung wird entsprechend für die Halogen-Verbindungen **2** und **3** übernommen.

Tab. 1. Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **6**

	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$
C-1,4	138.71	
C-2,3	134.25	
C-5	76.95	
1,4-Me	9.26	1.81
2,3-Me	10.90	1.50
5-Me	24.15	1.31

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte) von Me_5C_5 -Verbindungen elektronegativer Elemente (LM = Lösungsmittel)

	LM	5-Me	1,2,3,4-Me
$\text{Me}_5\text{C}_5-\text{OH}^3)$	(C_6D_6)	1.18	1.60, 1.72
$\text{Me}_5\text{C}_5-\text{OCH}_2\text{C}_7\text{H}_7^3)$	(C_6D_6)	1.29	1.66, 1.73
$\text{Me}_5\text{C}_5-\text{CN}^a)$	(C_6D_6)	0.98	1.40, 1.68
$\text{Me}_5\text{C}_5-\text{NCS}^a)$	(C_6D_6)	0.98	1.37, 1.57
$\text{Me}_5\text{C}_5-\text{Cl}^a)$	(C_6D_6)	1.31	1.50, 1.81
$\text{Me}_5\text{C}_5-\text{Br}^a)$	(C_6D_6)	1.39	1.49, 1.88
$\text{Me}_5\text{C}_5-\text{I}^a)$	(C_7D_8)	1.40	1.47, 1.98

^{a)} Diese Arbeit.

Wie eingangs erwähnt, wurde die Iod-Verbindung **3** bereits von Watson et al. beschrieben. Zur Charakterisierung sind dort lediglich die folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Daten angeführt:

$\delta = 1.63, 1.72, 2.18$ (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$)⁴). Wir können diese Werte nicht bestätigen. Insbesondere das Tieffeldsignal bei $\delta = 2.18$ läßt sich nicht sinnvoll in die Reihe der NMR-Daten für ringständige Methylgruppen in Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen elektronegativer Elemente einordnen. Tab. 2 enthält eine Zusammenstellung dieser Daten.

Wir danken dem *Fonds der chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi 510. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300 MHz), ext. TMS. — ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75 MHz), ext. TMS. — IR-Spektren: Beckman Acculab 6. — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; Perkin-Elmer-240-Elementaranalysator des Mikroanalytischen Labors der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Pentamethylcyclopentadienyllithium (1). — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung von Pentamethylcyclopentadien in Petrolether (3 ml Lösungsmittel pro mmol Pentamethylcyclopentadien) oder THF (5 ml pro mmol Pentamethylcyclopentadien) wird bei Raumtemp. eine äquimolare Menge einer 1.60 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Anschließend wird noch 12 h gerührt. Die erhaltene Suspension wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (2): Zu einer Suspension von 96.0 mmol **1** in Petrolether wird bei -40°C eine Lösung von 10.2 g (96.0 mmol) Bromcyan in 25 ml Diethylether getropft. Man rührt noch 2 h, läßt auf Raumtemp. erwärmen und filtriert vom LiCN ab. Nach Einengen der Lösung i. Vak. wird das Produkt durch Kristallisation bei -60°C in Form blaßgelber, luftempfindlicher Nadeln isoliert. Ausb. 16.5 g (80%), Schmp. $28-30^\circ\text{C}$. — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.39$ (s, 3H, 5-Me), 1.49, (q, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 6H, 2,3-Me), 1.88 (q, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 6H, 1,4-Me). — ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 9.93$ (1,4-Me), 11.03 (2,3-Me), 24.91 (5-Me), 72.36 (C-5), 133.82 (C-2,3), 138.90 (C-1,4).

5-Iod-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (3): Zu einer Suspension von 48.0 mmol **1** in Petrolether wird bei -40°C innerhalb von 2 h eine Lösung von 7.43 g (48.0 mmol) Iodcyan in 25 ml Diethylether getropft. Man rührt noch 2 h und läßt dann auf 0°C erwärmen, wobei bereits ein Teil des Lösungsmittels i. Vak. abkondensiert wird. Man filtriert vom ausgefallenen LiCN ab, wobei die Temperatur zwischen 0 und -10°C gehalten wird. Nach Einengen der Lösung i. Vak. kristallisiert das Produkt bei -60°C aus. Die Mutterlauge wird dekantiert. **3** wird in Form von äußerst luftempfindlichen, thermolabilen gelben Nadeln isoliert. Ausb. 11.1 g (88%), Zers.-P. $> -10^\circ\text{C}$. — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.40$ (s, 3H, 5-Me), 1.47 (s, 6H, 2,3-Me), 1.98 (s, 6H, 1,4-Me). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 11.00$ (1,4-Me), 11.22 (2,3-Me), 27.24 (5-Me), 57.38 (C-5), 132.04 (C-2,3), 140.11 (C-1,4). — MS [*m/z* (rel. Int. %)]: M^+ 262 (17), Me_5C_5^+ 135 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{I}$ (262.1) Ber. C 45.82 H 5.77 Gef. C 46.26 H 5.84

5-Cyan-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (4)

a) In eine Suspension von 100.7 mmol **1** in THF wird bei 0°C Chlorcyan¹⁰ geleitet. Man läßt auf ca. 20°C erwärmen und rührt

ca. 12 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Aufnehmen des Rückstandes in 100 ml Petrolether wird vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird eingengt und 12 h bei -30°C gehalten; dabei fällt **4** in Form von farblosen, luftempfindlichen Kristallen an. Ausb. 5.92 g (37%), Schmp. $45-46^\circ\text{C}$. — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.98$ (s, 3H), 1.40, 1.68 (s, 12H). — ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 9.84, 10.97, 20.00$ (C-Me), 51.11 (C-Me), 120.70 (CN), 135.11, 137.67 (C-Me). — ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 9.91, 11.18$ (C-Me), 20.03 (C-Me), 50.66 (C-Me), 121.26 (CN), 134.54, 137.88 (C-Me). — MS [*m/z* (rel. Int. %)]: M^+ 161 (63), $\text{M}^+ - \text{Me}$ 146 (100), 131 (16), 119 (30). — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2255 \text{ cm}^{-1}$ (CN).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ (161.25) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69
Gef. C 81.97 H 9.46 N 8.66

b) In eine Suspension von 320.0 mmol **1** in THF wird bei -25 bis -20°C Dicyan¹¹ geleitet. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen und rührt ca. 12 h. Nach Abdestillieren des Großteils der Solventien i. Vak. (ca. 140 Torr) wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Die Fraktion von $40-60^\circ\text{C}/2$ mbar kristallisiert beim Kühlen. Umkristallisation aus wenig *n*-Hexan liefert **4** in farblosen, luftempfindlichen Kristallen. Ausb. 23.1 g (45%), Schmp. 46°C . Spektroskopische Daten wie oben.

5-Isothiocyan-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (5): Zu einer Suspension von 40.0 mmol **1** in Petrolether wird bei -50°C langsam eine Lösung von Dirhodan, in situ dargestellt aus 16.7 g (100 mmol) AgSCN und 6.40 g (40 mmol) Br₂ in 50 ml Diethylether, getropft. Man rührt anschließend noch 2 h und kondensiert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in 150 ml Pentan aufgenommen. Vom Unlöslichen wird abfiltriert, i. Vak. eingengt und destilliert. Aus der Fraktion von $60-65^\circ\text{C}/1$ mbar kann **5** nach Zugabe von wenig Hexan bei -60°C in Form gelber Nadeln kristallisiert werden. Ausb. 3.10 g (40%), Sdp. $65^\circ\text{C}/1$ mbar, Schmp. ca. -10°C . — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.98$ (s, 3H), 1.37 (s, 6H), 1.57 (s, 6H). — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 3H), 1.72 (s, 6H), 1.79 (s, 6H). — ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 9.21, 10.94, 22.40$ (C-Me), 73.10 (C-Me), 131.48 (NCS), 135.77, 136.17 (C-Me). — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2050 \text{ cm}^{-1}$ (NCS). — MS [*m/z* (rel. Int. %)]: M^+ 193 (65), Me_5C_5^+ 135 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS}$ (193.3) Ber. C 68.35 H 7.82 N 7.25
Gef. C 68.45 H 7.82 N 7.09

5-Brom-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-cyclopentadien (8): Zu einer Suspension von Tetramethylcyclopentadienyllithium (**7**), hergestellt aus 1.95 g (16.0 mmol) Tetramethylcyclopentadien in 70 ml Petrolether und 10.0 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (16.0 mmol) in Hexan, wird bei -40°C eine Lösung von 1.70 g (16.0 mmol) Bromcyan in 5 ml Diethylether getropft. Man rührt noch 2 h, läßt auf Raumtemp. erwärmen und filtriert vom LiCN ab. Nach Einengen der Lösung i. Vak. wird das Produkt durch Kristallisation bei -60°C in Form blaßgelber, luftempfindlicher Nadeln isoliert. Schmp. ca. 30°C , Ausb. 2.32 g (72%). — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.46, 1.83$ (s, 12H, CH₃), 4.26 (s, 1H; CH). — ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 11.22, 11.69$ (C-Me), 58.14 (CH), 134.14, 136.77 (C-Me). — MS [*m/z* (rel. Int. %), bezogen auf ⁷⁹Br]: M^+ 200 (12), $\text{Me}_4\text{C}_4\text{H}^+$ 121 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}$ (201.1) Ber. C 53.75 H 6.52 Gef. C 53.33 H 6.56

5-Chlor-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (6): Eine Suspension von 80.0 mmol **1** in THF wird bei -45°C zu einer Lösung aus 16.8 g (64.0 mmol) Triphenylphosphan, 12.3 g (80.0 mmol) Tetrachlormethan und 50 ml THF getropft. Es wird 22 h bei -40°C gerührt, wobei sich das Gemisch braun färbt. Die Solventien werden i. Vak. (30 mbar) abkondensiert. Man nimmt den Rückstand in 160 ml Petrolether auf und filtriert vom Niederschlag ab. Die braune Lösung wird auf ca. 30 ml eingengt und erneut filtriert.

Das restliche Lösungsmittel wird i. Vak. (30 mbar) abkondensiert und der verbleibende ölige Rückstand i. Vak. destilliert (Vorlage -30°C); dabei wird **6** als gelbe Flüssigkeit erhalten. Ausb. 5.98 g (44%), Sdp. $74^{\circ}\text{C}/9$ mbar. **6** kann bei -60°C aus wenig Hexan in Form blaßgelber Nadeln kristallisiert werden. Schmp. ca. -20 bis -10°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.31$ (s, 3H, 5-Me), 1.50 (s, 6H, 2,3-Me), 1.81 (s, 6H, 1,4-Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.26$ (1,4-Me), 10.90 (2,3-Me), 24.15 (5-Me), 76.95 (C-5), 134.25 (C-2,3), 138.71 (C-1,4). — MS [m/z (rel. Int. %)]: M^+ 170 (13), $\text{M}^+ - \text{Me}$ 155 (3), Me_2C_3^+ 135 (24), $\text{M}^+ - \text{HCl}$ 134 (34), 119 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (170.7) Ber. C 70.37 H 8.86 Gef. C 70.32 H 8.80

5-Brom- und 5-Iod-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (2, 3) aus CHal_4 und PPh_3 : Zu einer Lösung von 4.20 g (16.0 mmol) Triphenylphosphan und 5.31 g (16.0 mmol) Tetrabrommethan bzw. 8.31 g (16.0 mmol) Tetraiodmethan in 50 ml THF wird bei -45°C eine Suspension von 16.0 mmol **1** in THF getropft. Danach wird noch 3 h gerührt.

Aufarbeitung bei **2**: Man läßt auf ca. 20°C erwärmen, entfernt die Solventien i. Vak. (10 mbar) und extrahiert dreimal mit 20 ml Petrolether. Das Lösungsmittel der vereinigten Extrakte wird i. Vak. (10 mbar) vollständig abkondensiert. Der verbleibende Rückstand wird bei $20^{\circ}\text{C}/0.1$ mbar sublimiert (Kühlfinger -50°C). Ausb. 1.42 g (41%) **2**, Schmp. $26-28^{\circ}\text{C}$.

Aufarbeitung bei **3**: Das Gemisch wird auf -10°C erwärmt, i. Vak. eingeengt und der Rückstand in 50 ml Petrolether aufgenommen. Man filtriert vom ausgefallenen Niederschlag bei -10°C ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. In dem so gewonnenen Rohprodukt wird neben Triphenylphosphan **3** durch ^1H - und ^{13}C -

NMR-Daten identifiziert. Eine weitere Reinigung ist wegen der Empfindlichkeit der Verbindung nicht möglich. Spektroskopische Daten von **2** und **3** wie bereits beschrieben.

CAS-Registry-Nummern

1: 51905-34-1 / **1** (H statt Li): 41539-64-4 / **2**: 116889-30-6 / **3**: 75748-15-1 / **4**: 124177-51-1 / **5**: 124177-52-2 / **6**: 83103-41-7 / **7**: 87781-76-8 / **7** (H statt Li): 4249-10-9 / **8**: 124177-53-3 / **8** (Cl statt Br): 124177-54-4

- ¹⁾ P. Jutzi, K. H. Schwartz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 287.
- ²⁾ P. Jutzi, A. Mix, Publikation in Vorbereitung.
- ³⁾ F. X. Kohl, K. H. Schwartz, P. Jutzi, *Zh. Org. Khim.* **24** (1988) 1109.
- ⁴⁾ Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit Iod: P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3271.
- ⁵⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1984.
- ⁶⁾ R. Appel, K. Warning, K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3450.
- ⁷⁾ F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1539.
- ⁸⁾ M. Paneque, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 105.
- ⁹⁾ E. A. Mintz, K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4692.
- ¹⁰⁾ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 2, S. 630, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978.
- ¹¹⁾ Lit.¹⁰⁾, S. 628.

[300/89]