

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)keton und -thioketon: Kohlenstoff-Verbindungen mit präformierter Diels-Alder-Geometrie

Peter Jutzi*, Karl-Heinz Schwartzen, Andreas Mix, Hans-Georg Stammer und Beate Neumann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße 25, W-4800 Bielefeld

Eingegangen am 23. Juni 1992

Key Words: 1,3-Cyclopentadiene-5-carbonyl chloride, 1,2,3,4,5-pentamethyl- / 1,3-Cyclopentadiene-5-carbothioyl chloride, 1,2,3,4,5-pentamethyl- / Ketone, bis(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-yl) / Thioketone, bis(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-yl) / Diels-Alder preformation

Bis(pentamethylcyclopentadienyl) Ketone and Thioketone: Carbon Compounds with Performed Diels-Alder Geometry

1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbonyl chloride (**2**) is formed in good yields by the reaction of pentamethylcyclopentadienyllithium (**1**) with phosgene. The corresponding carbothioyl chloride **3** is synthesized by treatment of **1** with thiophosgene. Both acyl chlorides are stable against air and moisture and difficult to attack in S_N2 -type reactions. Treatment of **2** and **3** with trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)stannane in the presence of boron trifluoride-ether

leads to bis(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-yl) ketone (**5**) and thioketone (**6**), respectively. Even at room temperature, **5** and **6** tend to intramolecular [4 + 2] cycloaddition reactions. X-ray crystal structure investigations of **2**, **5**, and **6** show the steric demand of the pentamethylcyclopentadienyl ligand and explain the untypical chemical behavior of **2** and the easy [2 + 4] cycloaddition reactions of **5** and **6**.

Verbindungen mit einem Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp^*)-Liganden an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom sind bereits bekannt. Neben Pentamethylcyclopentadiencarbonsäure-ethylester^[1] und Pentamethylcyclopentadienylcarbaldehyd^[2] sind auch einige Cp^* -substituierte Ketone beschrieben^[3-6]. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß sich diese Ketone in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid bereits bei tiefen Temperaturen hoch dynamisch verhalten^[4].

Bereits vor einigen Jahren haben wir unsere Untersuchungen an Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen der schwereren Elemente aus der 14. Gruppe auch auf das Element Kohlenstoff ausgedehnt^[7]. Im Hintergrund dieser Forschungsarbeiten steht die Idee, auch die zweiwertige Stufe des Kohlenstoffs durch π -Koordination von zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zu stabilisieren. Für die schweren Homologen^[8-10] ist dies bereits realisiert. In diesem Zusammenhang sind für uns Kohlenstoff-Verbindungen mit einem und insbesondere mit zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten als potentielle Vorstufen von besonderem Interesse. Aufbauend auf unsere Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit Halogenmethanen und Formylverbindungen^[7] berichten wir nachfolgend über Synthesen von bisher unbekanntem mono- und bis- Cp^* -substituierten C_1 -Verbindungen mit sp^2 -hybridisiertem Zentralatom, beschreiben deren chemisches Verhalten und diskutieren strukturelle Besonderheiten dieser Verbindungen im Festkörper.

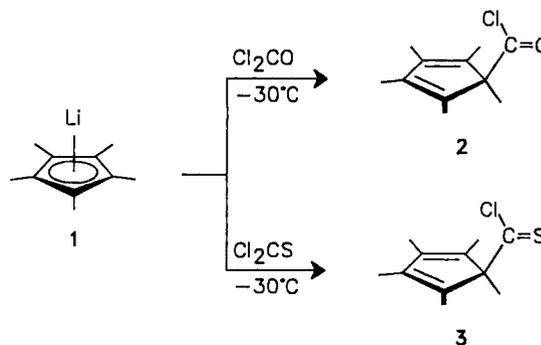
Ergebnisse

Wir haben früher bereits das Pentamethylcyclopentadienyl-carbonylchlorid **2** durch Einleiten von Kohlendioxid in eine

Suspension von Pentamethylcyclopentadienyllithium (**1**) in THF und Umsetzung des resultierenden Carboxylats mit Thionylchlorid erhalten^[7]. Die Ausbeuten sind nach diesem Verfahren aber relativ gering. Einen wesentlich eleganteren und effektiveren Zugang zu dieser Verbindung bietet die Umsetzung von **1** mit Phosgen: Tropft man eine Lösung von Phosgen in Toluol bei $-30^\circ C$ langsam zu einer Suspension von **1** in Hexan, so färbt sich die Reaktionsmischung sofort blaßgelb. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids und Einengen des Filtrats kristallisiert das Säurechlorid **2** bei $-80^\circ C$ (Ausbeute 80%, Schema 1).

Verbindung **2** zeigt ein für Säurechloride äußerst ungewöhnliches chemisches Verhalten. Eine Substitution des Halogen-Atoms im Sinne einer S_N2 -Reaktion scheint generell nicht möglich. So ist dieses Säurechlorid beispielsweise gegenüber Wasser stabil. Auch nach Erhitzen mit einer wäßrigen konzentrierten Ammoniak-Lösung in THF kann **2** quantitativ zurückgewonnen werden. Mit Natriumamid in Toluol reagiert **2** selbst in der Siedehitze nicht.

Schema 1



Analog zur Synthese von **2** ist auch das entsprechende Carbothioylchlorid **3** zugänglich. Versetzt man eine Suspension von **1** in Hexan mit einer Lösung von Thiophosgen in Hexan bei -30°C , so erhält man nach Abtrennen des Lithiumchlorids und Einengen des Filtrats 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbothioylchlorid (**3**) als dunkelrotes Öl in 80proz. Ausbeute. Bei -30°C kristallisiert die Verbindung in roten Nadeln. Sie besitzt einen intensiven Geruch und ist beständig gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Die Neigung zur Polymerisation ist im Gegensatz zu anderen aliphatischen Carbothioylchloriden äußerst gering. So läßt sich **3** beispielsweise durch Vakuumdestillation reinigen. Unter Normalbedingungen beobachtet man erst nach einigen Tagen Polymerenbildung unter Schwarzfärbung.

Die ungewöhnliche Reaktionsträgheit der Säurechloride **2** und **3** dokumentiert, wie effektiv das jeweilige zentrale sp^2 -C-Atom bereits durch einen Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten abgeschirmt wird.

Festkörperstruktur von **2**^[16,17]

Um Informationen über den sterischen Anspruch des Cp^* -Systems in den Säurechloriden zu erhalten, haben wir von Verbindungen **2** exemplarisch eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Tab. 1 und 2, Abb. 1).

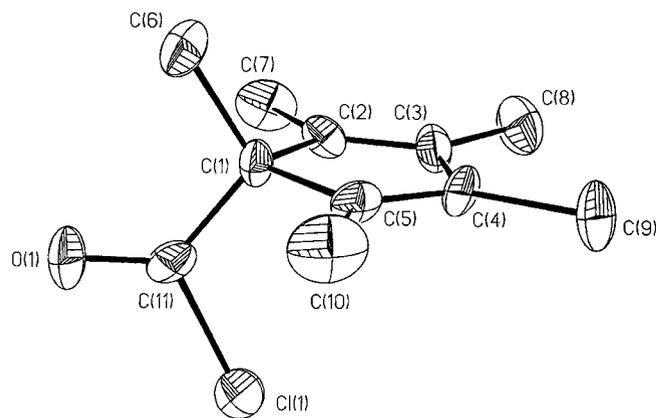


Abb. 1. Struktur von **2** im Festkörper; Bindungslängen [\AA]: C(1)–C(2) 1.510(9), C(2)–C(3) 1.326(9), C(3)–C(4) 1.443(11), C(1)–C(11) 1.781(7), O(1)–C(11) 1.168(8), Cl(1)–C(11) 1.781(7); Bindungswinkel [$^{\circ}$]: O(1)–C(11)–C(1) 127.8(6), Cl(1)–C(11)–C(1) 114.4(5), Cl(1)–C(11)–O(1) 117.8(5)

Das Säurechlorid liegt im Festkörper in diskreten, monomeren Einheiten vor. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Bindungslängen und -winkel zeigen, daß der Pentamethylcyclopentadienyl-Substituent monohapto an die COCl-Einheit gebunden ist. Das Ringsystem ist planar. Die Bindungslängen liegen in den jeweils erwarteten Bereichen. Der enorme sterische Anspruch des Cp^* -Liganden wirkt sich auf die räumliche Orientierung der COCl-Einheit aus. Diese ist so ausgerichtet, daß das Chlor-Atom unterhalb der Ringebene steht. Obwohl die COCl-Einheit auf diese Art offensichtlich die räumlich günstigste Anordnung einnimmt, wird die ideale Geometrie des Carbonyl-Kohlenstoffatoms (120° -Winkel) durch den Raumanpruch des Carbonyl-Sau-

erstoffatoms und der allständigigen Methylgruppe an C(1) merklich deformiert. So ist der Winkel C(1)–C(11)–O(1) mit 127.8° deutlich aufgeweitet, während gleichzeitig der Winkel C(1)–C(11)–Cl(1) auf 114.4° reduziert ist.

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **2**, **5** und **6**

	2	5	6
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{S}$
Molmasse	198.7	298.5	314.5
Zelldaten (\AA)	a = 7.633 (3) b = 11.531 (5) c = 12.380 (5)	a = 8.331 (3) b = 8.710 (5) c = 14.613 (4) $\alpha = 83.76$ (4) $\beta = 79.64$ (3) $\gamma = 61.97$ (3)	a = 7.988 (5) b = 15.156 (10) c = 15.339 (9) $\beta = 93.10$ (5)
Zellvolumen (\AA^3)	1089.8 (8)	920.4 (6)	1857 (4)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{C}2/c$
d_c	1.211 g/cm^3	1.077 g/cm^3	1.125 g/cm^3
Z, F(000)	4, 424	2, 328	4, 688
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ \AA		
	$\mu = 0.309$ mm^{-1}	$\mu = 0.059$ mm^{-1}	$\mu = 0.163$ mm^{-1}
2θ min/max	3.0/55.0	3.0/50.0	3.0/55.0
Meßtemperatur	183 K	190 K	193 K
Gemessene Reflexe	1473	3312	2533
Beobachtete Reflexe	902 ($F > 3.0\sigma(F)$)	1991	1228
Absorptionskorrektur	XABS ^[16]	N/A	N/A
Zahl der verfeinerten Parameter	118	199	101
R	0.075	0.093	0.058
R_w	0.050	0.102	0.053

Die Kristallstruktur von **2** zeigt, daß sterische Effekte für das ungewöhnlich inerte Reaktionsverhalten des Säurechlorids **2** verantwortlich sind. Der Cp^* -Substituent schirmt die Carbonyl-Einheit nahezu perfekt ab. Ein nucleophiler Angriff an das Kohlenstoff-Zentrum der COCl-Funktion wird so wesentlich erschwert.

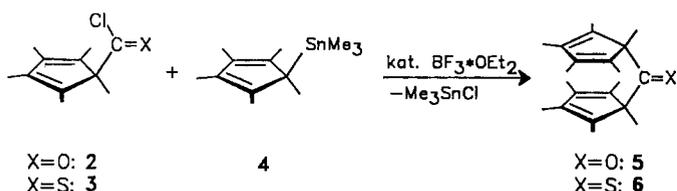
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)keton und -thioketon

Trotz der äußerst effektiven Abschirmung der Chlorcarbonyl- bzw. Chlorthiocarbonyl-Einheit in den Säurechloriden **2** und **3** ist eine Substitution des Halogen-Atoms möglich. Beide Säurechloride werden in Gegenwart von Halogenid-Akzeptoren so aktiviert, daß eine Substitution des Halogen-Atoms im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion möglich wird. Wir konnten zeigen, daß dabei entsprechende Acyl- bzw. Thioacyl-Kationen als reaktive Zwischenstufen auftreten^[11].

Die Säurechloride **2** und **3** sollten sich dementsprechend auch als Vorstufen zur Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-keton (**5**) bzw. der entsprechenden Thio-Verbindung **6** eignen. Setzt man **2** mit Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)stannan (**4**) in Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid–Diethylether um, so tritt allmählich eine Farbvertiefung der Reaktionsmischung von gelb nach gelbbraun ein. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei

Raumtemperatur und anschließender alkalisch-wässriger Aufarbeitung isoliert man **5** in 40proz. Ausbeute (Schema 2). Aus Hexan kristallisiert die Verbindung bei -30°C in Form dünner, farbloser Blättchen. Unter vergleichbaren Bedingungen reagiert auch das Carbothioylchlorid **3**. Tropft man $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ bei 0°C langsam zu einer Hexan-Lösung der Thio-Verbindung **3** und des Stannans **4**, so färbt sich die Reaktionsmischung rotbraun. Nach 12stündigem Rühren, wobei die Mischung allmählich auf Raumtemperatur erwärmt wird, und entsprechender Aufarbeitung wird Bis(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-yl)thioketon (**6**) in 40proz. Ausbeute isoliert (Schema 2).

Schema 2



Die Ketone **5** und **6** sind die ersten Verbindungen, in denen ein Kohlenstoff-Atom zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten trägt.

Chemisches Verhalten der Ketone **5** und **6**

Die Schwefel-Verbindung **6** zeigt einmal mehr das hohe Potential des Cp^* -Liganden, labile Struktureinheiten kinetisch effektiv zu stabilisieren. Während sich Thioketone mit kleinen Alkylsubstituenten bereits bei niedrigen Temperaturen rasch unter Polymerenbildung zersetzen, zeigt die CS-Einheit in **6** unter Normalbedingungen keine Polymerisationstendenz und ist darüber hinaus luft- und hydrolysestabil. Dagegen tendieren die Cp^* -Liganden bereits bei Raumtemperatur zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion. Diese Cycloaddition ist offensichtlich eine Folge der räumlichen Nähe der beteiligten π -Systeme^[12]. Als Produkt dieser $[4 + 2]$ -Cycloaddition entsteht die tetracyclische Thio-Verbindung **8** (Schema 3). Die Reaktion läuft sowohl in Lösung als auch im Festkörper ab. Im Verlauf der Cyclisierung wird eine Farbänderung von rot nach rosa beobachtet. In Lösung sind vom Thioketon **6** unter Normalbedingungen nach 24 Stunden bereits 50% zum Polycyclus **8** cyclisiert. Die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion läßt sich bei **6** auch photochemisch induzieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei extrem hoch. So cyclisiert **6** in Hexan unter Bestrahlung selbst bei tiefen Temperaturen innerhalb von Sekunden zum Thioketon **8**. Im Vergleich zur Schwefel-Verbindung ist die Diels-Alder-Neigung des Ketons **5** erheblich geringer. Lagert man die Verbindung bei Raumtemperatur, so haben sich nach einer Woche erst 5% in den Tetracyclus **7** umgewandelt (Schema 3).

Die tetracyclischen Systeme **7** und **8** lassen sich auch gezielt synthetisieren. Erhitzt man das Keton **5** einige Stunden in Benzol unter Rückfluß, so erhält man nach Entfernen des Solvens Verbindung **7** als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute. Auf analoge Weise läßt sich aus **6** quantitativ die

entsprechende Thio-Verbindung **8** als rosarotes Pulver darstellen.

Schema 3

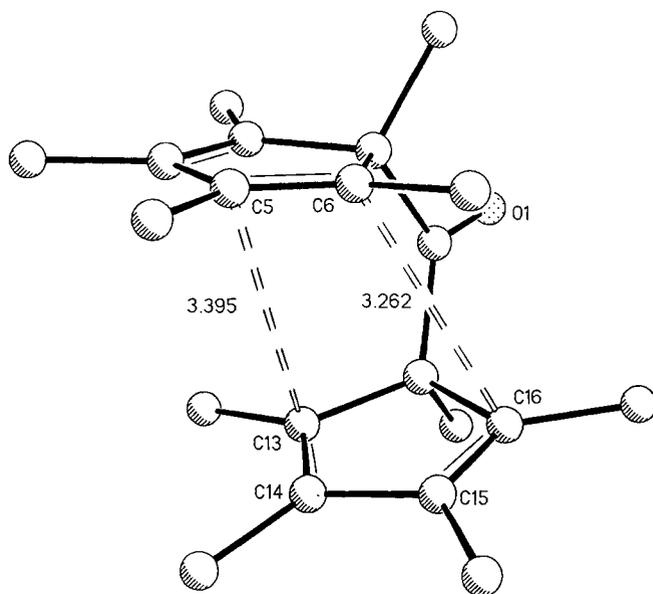
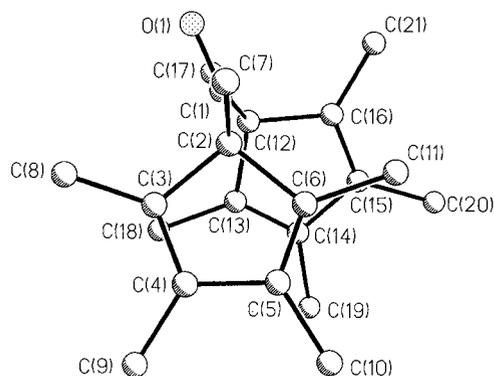
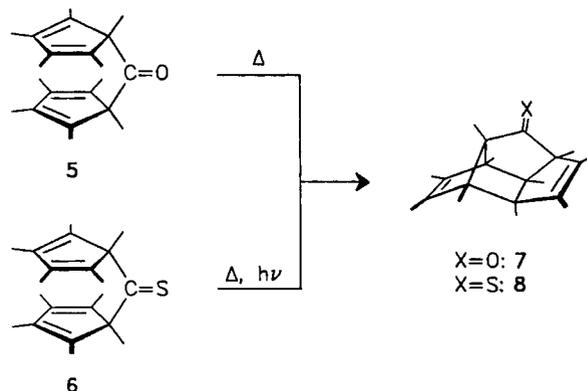


Abb. 2. Festkörperstruktur von **5** (oben: Aufsicht, unten: Blick in Richtung C–O-Bindung); Bindungslängen [Å]: O(1)–C(1) 1.208(8), C(1)–C(2) 1.562(8), C(2)–C(3) 1.532(8), C(3)–C(4) 1.338(9), C(4)–C(5) 1.462(12); Bindungswinkel [°]: O(1)–C(1)–C(2) 118.5(5), C(2)–C(1)–C(12) 121.9(5), C(1)–C(2)–C(3) 108.1(5), C(1)–C(2)–C(6) 117.1(5)

Festkörperstrukturen von 5 und 6^[17]

Um Informationen über die räumliche Anordnung der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und die von diesen Liganden ausgehenden sterischen Zwänge in den Ketonen 5 und 6 zu erhalten, haben wir von beiden Verbindungen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. (Tab. 1, 3 und 4).

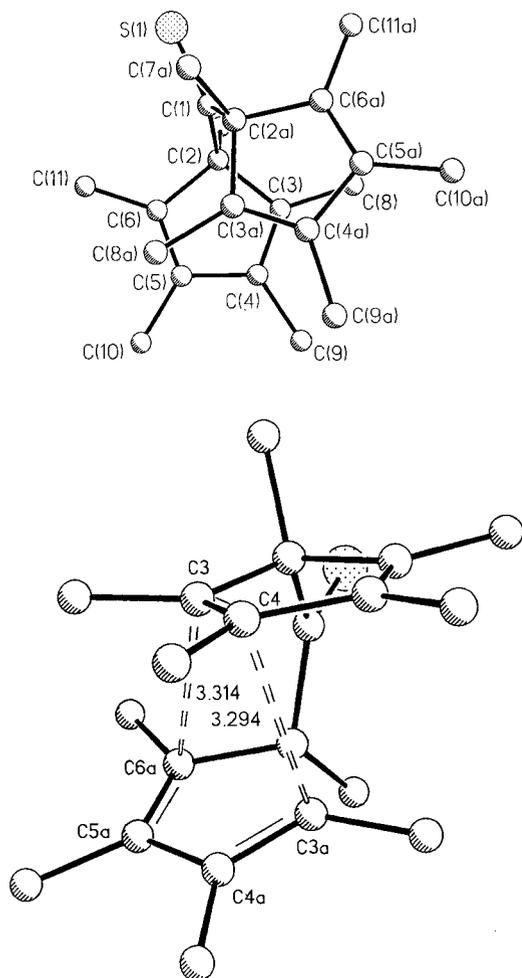


Abb. 3. Festkörperstruktur von 6 (oben: Aufsicht, unten: Blick in Richtung C–S-Bindung); Bindungslängen [Å]: S(1)–C(1) 1.631(5), C(1)–C(2) 1.530(4), C(2)–C(3) 1.526(6), C(3)–C(4) 1.330(5), C(4)–C(5) 1.453(5); Bindungswinkel [°]: S(1)–C(1)–C(2) 119.1(5), C(2)–C(1)–C(2a) 121.8(4), C(1)–C(2)–C(3) 117.3(3), C(1)–C(2)–C(6) 108.5(2)

Die Abb. 2 und 3 zeigen verschiedene Ansichten der Strukturen von 5 und 6. Die Verbindungen liegen im Festkörper als diskrete monomere Einheiten vor. Die Elementarzellen enthalten 2 bzw. 4 Moleküle der erwarteten Zusammensetzung. Beide Verbindungen sind strukturell ähnlich aufgebaut. Die Bindungslängen liegen in den erwarteten Bereichen. Die Ringsysteme sind in beiden Fällen planar. Dagegen ist die Anordnung der Me₅C₅-Einheiten zueinander nicht coplanar. Die Ebenen-Normalen schließen in beiden Derivaten einen Winkel von ca. 162° ein. Der Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoff-Atom ist sowohl in 5 als

P. Jutzi, K.-H. Schwartzen, A. Mix, H.-G. Stammeler, B. Neumann

auch in 6 mit 121.8° gegenüber dem Idealwert für ein sp²-Hybrid geringfügig aufgeweitet.

Beide Strukturen werden maßgeblich durch den enormen räumlichen Anspruch der beiden Cp*-Substituenten dominiert. So macht die sterische Wechselwirkung zwischen den Heteroatomen an den zentralen C₁-Einheiten und den allylständigen Methylgruppen eine Verdrehung der Cp*-Liganden gegeneinander notwendig. Es resultiert eine stufenförmige Anordnung der Ringsysteme. Durch die Torsion der Cp*-Liganden sind die Methylgruppen an den Allyl-Positionen in beiden Verbindungen nicht direkt über oder unter den Heteroatomen, sondern seitlich versetzt angeordnet. Im Thioketon beträgt der Torsionswinkel 46.8°. Die Verdrehung der Cp*-Liganden führt in 6 zu einer ungünstigen Staffelung der Methylgruppen C(9)/C(9a) und C(10)/C(8a). Durch den geringeren Raumbedarf des Sauerstoff-Atoms im Keton 5 ist hier ein Torsionswinkel von 39.5° zur Minimierung der sterischen Wechselwirkung ausreichend.

Anhand der Festkörperstrukturen läßt sich auch die Tendenz beider Verbindungen zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zwanglos erklären. Betrachtet man den Abstand der Ringmittelpunkte zueinander, so ist im Thioketon 6 die kürzeste Distanz zweier Me₅C₅-Einheiten in der Reihe der bisher kristallographisch untersuchten Hauptgruppen-element-Verbindungen mit zwei Cp*-Liganden realisiert^[13]. Setzt man den hier gefundenen Abstand von 3.38 Å in Relation zum van-der-Waals-Radius eines Cp*-Fragmentes (ca. 1.6 Å)^[14], so ist nahezu ein Grenzwert in bezug auf die mögliche räumliche Annäherung zweier Cp*-Einheiten erreicht.

Im Thioketon 6 ist die Doppelbindung zwischen C(3) und C(4) durch die Torsion der beiden Ringsysteme nahezu rechtwinklig oberhalb der Dien-Einheit, begrenzt durch C(3a) und C(6a), angeordnet. Dies ist deutlich der Abb. 3 zu entnehmen. Durch diese Anordnung von Dien und Dienophil und durch die mit 3.31 bzw. 3.29 Å recht kurzen Abstände der direkt am Ringschluß beteiligten Kohlenstoff-Atome C(3) und C(6a) sowie C(4) und C(3a) ist in 6 eine produkt-nahe Grundzustandsgeometrie realisiert, wodurch die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion entropisch begünstigt wird.^[15]

Bedingt durch den geringeren Torsionswinkel der beiden Cp*-Einheiten im Keton 5 werden Dien und Dienophil hier nicht so exakt übereinander angeordnet wie in 6 (Abb. 2). Hieraus resultieren auch vergleichsweise größere Abstände zwischen den an der Cycloaddition beteiligten Kohlenstoff-Atomen C(5) und C(13) (3.39 Å) sowie C(6) und C(16) (3.26 Å). Dementsprechend sind die geometrischen Voraussetzungen für eine intramolekulare Cycloaddition im Keton 5 nicht so günstig wie in der Schwefel-Verbindung 6. Dies bestätigt sich auch im Experiment.

Alle hier vorgestellten mono- und bis-Cp*-substituierten C₁-Verbindungen dokumentieren eindrucksvoll die weitreichenden Konsequenzen, die sich aus dem sterischen Anspruch von σ-gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Einheiten ergeben können. So ist sowohl das ungewöhnlich inerte Verhalten der Säurechloride 2 und 3 als auch die geometrische Präformation eines Diels-Alder-Übergangs-

zustandes im Thioketon **6** und weniger ausgeprägt auch im Keton **5** ausschließlich eine Folge der durch die Cp*-Liganden hervorgerufenen sterischen Zwänge.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktbestimmungsapparatur, Probenröhrchen abgeschmolzen. — NMR (Bruker AM 300): ^1H (300.1 MHz) ext. TMS, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.4 MHz) ext. TMS. — MS: Varian CH 5 (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; Analytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbonylchlorid (2): Zu einer Lösung von 13.6 g (0.10 mol) Pentamethylcyclopentadien in 300 ml Hexan werden bei Raumtemp. 62.5 ml einer 1.60 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (0.10 mol) getropft. Man rührt 12 h, kühlt auf -30°C ab und tropft langsam 51.8 ml einer 1.93 M Lösung von Phosgen in Toluol (0.10 mol) zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt und noch 4 h gerührt. Man filtriert vom Lithiumchlorid ab und engt das blaßgelbe Filtrat i. Vak. ein. Kristallisation bei -80°C liefert **2** in farblosen Nadeln. Ausb. 15.8 g (80%), Schmp. 41°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.13$ (s, 3H, CH_3), 1.53 (s, 6H, CH_3), 1.63 (s, 6H, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.02$ (CH_3), 11.29 (CH_3), 17.26 (CH_3), 72.48 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 136.28 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 140.55 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 176.60 (COCl). — MS, m/z (%): $[\text{M}^+]$ 198 (22), $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ 170 (63), $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ 163 (5), $[\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Me}]$ 155 (8), $[\text{Me}_5\text{C}_5^+]$ 135 (100), $[\text{Me}_5\text{C}_5^+]$ 134 (17).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (198.7) Ber. C 66.50 H 7.61 Gef. C 66.32 H 7.68

1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-carbothioylchlorid (3): Zu einer Lösung von 13.6 g (0.10 mol) Pentamethylcyclopentadien in 300 ml Hexan werden bei Raumtemp. 62.5 ml einer 1.60 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (0.10 mol) getropft. Man rührt 12 h, kühlt auf -30°C ab und tropft langsam 11.5 g (0.10 mol) Thiophosgen, gelöst in 20 ml Hexan, zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt und noch 4 h gerührt. Man filtriert vom Lithiumchlorid ab und engt das orangefarbene Filtrat i. Vak. ein. Nach fraktionierter Destillation i. Vak. erhält man **3** als rote, ölige Flüssigkeit. Ausb. 15.2 g (71%), Sdp. $62^\circ\text{C}/2$ mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.33$ (s, 3H, CH_3), 1.60 (s, 6H, CH_3), 1.63 (s, 6H, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.72$ (CH_3), 10.29 (CH_3), 21.87 (CH_3), 78.44 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 138.18 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 139.63 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 220.10 (CSCl). — MS, m/z (%): $[\text{M}^+]$ 214 (69), $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ 199 (15), $[\text{M}^+ - \text{SH}]$, 181 (60), $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ 179 (100), $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{Me}]$, 164 (30), $[\text{Me}_5\text{C}_5^+]$, 135 (93).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClS}$ (214.8) Ber. C 61.52 H 7.04 Gef. C 61.58 H 7.18

Bis(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-yl)keton (5): 11.9 g (60.0 mmol) des Säurechlorids **2** und 17.9 g Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)stannan (**4**) werden in 120 ml Hexan gelöst und mit 3.3 ml Bortrifluorid-Diethylether versetzt. Man rührt 12 h. Danach wird die Reaktionsmischung mit 50 ml einer wäßrigen Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, nochmals mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen und Kristallisation bei -80°C liefert **5** in farblosen Blättchen. Ausb. 7.69 g (43%), Schmp. 134°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.25$ (s, 6H, CH_3), 1.55 (s, 12H, CH_3), 1.59 (s, 12H, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 11.25$ (CH_3), 11.39 (CH_3), 19.93 (CH_3), 71.40 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 136.01 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 138.37 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 207.66

(CO). — MS, m/z (%): $[\text{M}^+]$ 298 (13), $[\text{M}^+ - \text{Me}_5\text{C}_5]$ 163 (2), $[\text{Me}_5\text{C}_5^+]$ 135 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}$ (298.5) Ber. C 84.51 H 10.13 Gef. C 84.80 H 10.42

Bis(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-yl)thioketon (6): 12.9 g (60.0 mmol) **3** und 17.9 g **4** werden in 120 ml Hexan gelöst und unter Eiskühlung mit 0.4 ml Bortrifluorid-Diethylether versetzt. Man rührt 12 h, wobei die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt wird. Danach wird die Reaktionsmischung mit 50 ml einer wäßrigen Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, nochmals mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen und Kristallisation bei -80°C liefert **6** in leuchtend roten Rhomben. Ausb. 8.77 g (46%), Schmp.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von **2** (mit Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	1463 (2)	5704 (2)	4603 (1)	42 (1)
O(1)	3744 (6)	7078 (4)	3821 (4)	51 (2)
C(1)	5022 (8)	5299 (5)	4449 (5)	22 (2)
C(2)	4732 (8)	4208 (6)	3799 (5)	25 (2)
C(3)	4604 (8)	3302 (5)	4453 (7)	30 (3)
C(4)	4700 (9)	3705 (6)	5581 (6)	29 (3)
C(5)	4934 (8)	4847 (6)	5608 (5)	26 (2)
C(6)	6816 (7)	5857 (5)	4208 (4)	33 (2)
C(7)	4652 (8)	4265 (6)	2566 (4)	43 (3)
C(8)	4430 (9)	2053 (5)	4143 (5)	47 (3)
C(9)	4592 (10)	2871 (6)	6517 (5)	52 (3)
C(10)	5131 (10)	5645 (7)	6544 (5)	49 (3)
C(11)	3605 (9)	6170 (6)	4230 (5)	28 (2)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von **5** (mit Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	-528 (6)	8310 (6)	2523 (3)	51 (3)
C(1)	1087 (8)	7859 (7)	2511 (4)	29 (3)
C(2)	1888 (8)	7281 (7)	3448 (4)	28 (3)
C(3)	2810 (8)	5290 (7)	3521 (3)	30 (3)
C(4)	4563 (8)	4717 (8)	3630 (4)	31 (3)
C(5)	4930 (8)	6194 (8)	3658 (4)	35 (3)
C(6)	3463 (8)	7665 (8)	3551 (3)	29 (3)
C(7)	277 (9)	8061 (8)	4251 (4)	42 (3)
C(8)	1758 (10)	4284 (8)	3495 (4)	47 (4)
C(9)	5977 (9)	2860 (8)	3733 (5)	55 (3)
C(10)	6790 (9)	5943 (10)	3796 (5)	59 (4)
C(11)	3150 (11)	9495 (8)	3644 (4)	53 (4)
C(12)	2319 (8)	7839 (7)	1564 (4)	27 (3)
C(13)	4261 (8)	6365 (7)	1417 (3)	25 (2)
C(14)	5450 (8)	7006 (8)	1276 (3)	28 (3)
C(15)	4447 (8)	8905 (7)	1342 (4)	28 (3)
C(16)	2615 (8)	9440 (7)	1495 (3)	29 (3)
C(17)	1242 (9)	7916 (8)	767 (4)	41 (3)
C(18)	4611 (9)	4512 (7)	1327 (4)	41 (3)
C(19)	7523 (9)	6010 (9)	1066 (4)	50 (4)
C(20)	5456 (10)	9982 (8)	1212 (4)	49 (4)
C(21)	1102 (9)	11238 (7)	1566 (4)	46 (3)

160°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.50 (s, 12H, CH₃), 1.60 (s, 12H, CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 11.47 (CH₃), 11.54 (CH₃), 27.11 (CH₃), 77.04 (C—CH₃), 137.17 (C—CH₃), 137.99 (C—CH₃), 262.27 (CS). — MS, *m/z* (%): [M⁺] 314 (25), [M⁺ — Me] 299 (1), [M⁺ — S — H] 281 (3), [M⁺ — Me₅C₅] 179 (100), [M⁺ — Me₅C₅ — Me] 164 (8), [Me₅C₅⁺] 135 (16).

C₂₁H₃₀S (314.5) Ber. C 80.19 H 9.61 Gef. C 79.81 H 9.63

Kristallstrukturanalysen von **2**, **5** und **6**: Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2–4 zusammengestellt.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von **6** (mit Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U (eq)
S (1)	0	8441 (1)	2500	60 (1)
C (1)	0	7368 (3)	2500	31 (2)
C (2)	166 (4)	6877 (2)	1637 (2)	27 (1)
C (3)	1026 (4)	5978 (2)	1678 (2)	32 (1)
C (4)	-36 (5)	5370 (2)	1354 (2)	34 (1)
C (5)	-1638 (4)	5771 (2)	1094 (2)	32 (1)
C (6)	-1585 (4)	6638 (2)	1267 (2)	29 (1)
C (7)	1083 (5)	7432 (2)	946 (2)	48 (1)
C (8)	2874 (5)	5867 (3)	1901 (2)	55 (2)
C (9)	322 (5)	4398 (2)	1238 (2)	56 (2)
C (10)	-3078 (5)	5252 (2)	689 (2)	54 (2)
C (11)	-2942 (5)	7306 (2)	1131 (2)	47 (1)

1,2,4,5,6,7,8,9,10,11-Decamethyltetracyclo[5.3.1.0^{2,8}.0^{4,11}]undeca-5,9-dien-3-on (**7**): Eine Lösung von 0.50 g (1.68 mmol) des Ketons **5** in 20 ml Benzol wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Solvens i. Vak. und erhält **7** als farbloses Pulver. Ausb. 0.50 g (100%), Schmp. 134°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.60 (s, 3H, CH₃), 0.74 (s, 6H, CH₃), 0.78, 0.92, 1.11 (3 s, 3 × 3H, 3 CH₃), 1.34 (q, ⁵J_{HH} = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 1.40 (q, ⁵J_{HH} = 1.0 Hz, 3H, CH₃), 1.41 (q, ⁵J_{HH} = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 1.58 (q, ⁵J_{HH} = 1.0 Hz, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 8.88, 9.71, 10.31, 10.78, 11.61, 12.74, 13.75, 15.92 (CH₃), 61.43, 62.74, 63.53, 71.95, 78.72, 132.84, 133.66, 137.37, 138.66 (C—CH₃), 210.70 (CO). — MS, *m/z* (%): [M⁺] 298 (5), [M⁺ — Me₅C₅] 163 (2), [Me₅C₅⁺] 135 (100).

C₂₁H₃₀O (298.5) Ber. C 84.51 H 10.13 Gef. C 84.59 H 10.08

1,2,4,5,6,7,8,9,10,11-Decamethyltetracyclo[5.3.1.0^{2,8}.0^{4,11}]undeca-5,9-dien-3-thion (**8**): Eine Lösung von 0.50 g (1.59 mmol) des Thioketons **6** in 20 ml Benzol wird 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. erhält man **8** als hellrotes Pulver. Ausb. 0.50 g (100%), Schmp. 160°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.62, 0.72, 0.76, 0.79, 1.15, 1.30 (6 s, 6 × 3H, 6 CH₃), 1.34 (q, ⁵J_{HH} = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 1.36, 1.42 (2 q, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 2 × 3H, 2 CH₃), 1.63 (q, ⁵J_{HH} = 1.2 Hz, 3H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.83, 10.04, 10.40, 11.41, 11.55, 12.80, 13.11, 13.95, 15.76, 18.56 (CH₃), 62.38, 63.32, 64.00, 72.43, 75.75, 88.22, 133.41, 135.68, 138.15, 139.19 (C—CH₃), 264.96 (CS). — MS, *m/z* (%): [M⁺] 314 (19), [M⁺ —

P. Jutzi, K.-H. Schwartzen, A. Mix, H.-G. Stammer, B. Neumann

SH] 281 (2), [M⁺ — Me₅C₅] 179 (100), [M⁺ — Me₅C₅ — CH₃] 164 (2), [Me₅C₅⁺] 135 (16).

C₂₁H₃₀S (314.5) Ber. C 80.19 H 9.61 Gef. C 79.72 H 9.85

Photochemisch induzierte [4 + 2]-Cycloaddition des Thioketons **6** zu **8**: Eine Lösung von 0.20 g (0.64 mmol) **6** in 150 ml Pentan wird in einem Photoreaktor mit einer 150-W-Hg-Hochdrucklampe 2 min bestrahlt. Man erhält **8** als hellrotes Pulver. Ausb. quantitativ. — Analytische Daten wie oben.

[1] L. de Vries, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1838.

[2] R. J. Bushby, D. W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 688–690.

[3] U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2106–2111.

[4] R. F. Childs, M. Zeya, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6418–6424.

[5] H.-A. Brune, P. Lach, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2671–2680.

[6] H.-A. Brune, P. Lach, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2681–2691.

[7] F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1539–1543.

[8] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163–164.

[9] P. Jutzi, F. X. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757–769.

[10] J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925–927.

[11] P. Jutzi, A. Mix, in Vorbereitung.

[12] Eine Diels-Alder-Reaktion zwischen zwei Me₅C₅-Fragmenten ist in den bisher bekannten mono- und bis-η¹-Cp*-Verbindungen nicht beobachtet worden.

[13] Bisher wurden die Festkörperstrukturen folgender Cp*⁺-Hauptgruppenelement-Verbindungen bekannt: (Me₅C₅)₂BF: P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 565–574; (Me₅C₅)₂SiX₂ (X = F, Cl): P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A. J. Howes, *ibid.* **1988**, *121*, 1299–1305; (Me₅C₅)₂S: A. J. Bard, A. H. Cowley, J. K. Leland, G. J. N. Thomas, N. C. Norman, P. Jutzi, C. P. Morley, E. Schlüter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1303–1307.

[14] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 276–283.

[15] Diels-Alder-Reaktionen sind sowohl unter präparativen als auch mechanistischen Aspekten ausführlich diskutiert worden. Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen: G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 63–97. Zum Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779.

[16] Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm XABS durchgeführt: H. Hope, B. Moezzi, University of California, Davis. Dieses Programm erhält einen Absorptionstensor aus den F₀ — F₂-Werten. B. Moezzi, Ph. D. Dissertation, University of California, Davis, **1987**.

[17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen von **2**, **5** und **6** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56702, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[260/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 51905-34-1 / 2: 108561-47-3 / 3: 143171-48-6 / 4: 26167-94-2 / 5: 143171-49-7 / 6: 143171-50-0 / 7: 143171-51-1 / 8: 143171-52-2 / Pentamethylcyclopentadien: 41539-64-4