

Preliminary communication

Tris- und Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadien

PETER JUTZI und RUDOLF SAUER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D87 Würzburg/Landwehr (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Januar 1973)

Im Rahmen unserer Untersuchung zur Reaktivität von Silicium–Kohlenstoff-Bindungen¹ interessierten wir uns für die Synthese mehrfach silylierter Cyclopentadiene. Mono- und Bis-(trimethylsilyl)cyclopentadien sind bereits in der Literatur beschrieben und vor allem kernresonanzspektroskopisch eingehend untersucht worden^{2,3}. Beide Verbindungen zeichnen sich durch temperaturabhängige Silylgruppen- und Protonenwanderung aus.

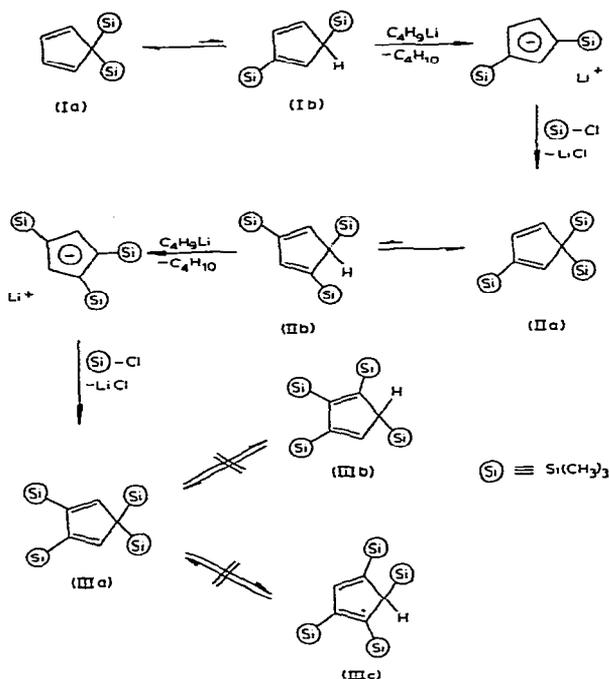
Zur Synthese des dreifach trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadiens nutzten wir die Tatsache, dass im Isomerengleichgewicht des Bis(trimethylsilyl)cyclopentadiens neben dem 5,5-Isomeren Ia unter anderem zu geringem Anteil auch das C–H-acide 2,5-Isomere Ib vorliegt³. So gelingt mit *n*-Butyllithium eine quantitative Metallierung zum Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium, aus welchem mit Trimethylchlorsilan das Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien II [Kp. 35°/0.01 mm] dargestellt werden kann.

Das ¹H-NMR-Spektrum von II in CCl₄-Lösung zeigt bei Raumtemperatur ein Multiplett im olefinischen Bereich [τ 3.16–3.70] und zwei Singulets für die Protonen von Trimethylsilylgruppen [τ 9.77 und 10.15] im Verhältnis 1/3/6. Diese Signale ordnen wir dem 2,5,5-Isomeren IIa zu, welches gegenüber dem ebenfalls denkbaren 1,5,5-Isomeren sterisch begünstigt sein sollte, in Analogie zu den Verhältnissen bei Verbindung I³.

Für das Vorliegen von anderen Isomeren finden sich keine eindeutigen spektroskopischen Hinweise: So zeigen in verschiedenen Lösungsmitteln auch bei 100 MHz aufgenommene Spektren selbst bei vielfacher Verstärkung keine weiteren Signale.

Verbindung II kann jedoch mit *n*-Butyllithium quantitativ metalliert werden, was beweist, dass bei Raumtemperatur ein spektroskopisch nicht nachweisbares Isomerengleichgewicht vorliegen muss, an welchem das C–H-acide Isomere IIb nur zu einem sehr geringen Prozentsatz beteiligt ist. Verb. IIb kann durch 1,2- oder 1,3-Silylgruppenwanderung aus IIa entstehen. Nach Zugabe von Trimethylchlorsilan zum so dargestellten Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium erhielten wir das vierfach trimethylsilylsubstituierte Cyclopentadien III [Kp. 57°/0.01 mm].

Das ¹H-NMR-Spektrum von III in CCl₄-Lösung zeigt bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett im Olefinbereich [τ 3.30] und zwei Singulets im Silylbereich



[T 9.84 und 10.18] im Verhältnis 1/9/9, weshalb wir dieser Verbindung die symmetrische Struktur IIIa zuordnen, welche gegenüber dem ebenfalls symmetrischen 1,4,5,5-Isomeren sterisch begünstigt ist; das 1,3,5,5-Isomere kann bei einem zufälligen Zusammenfallen der Resonanzsignale für die beiden Silylgruppen in 1- und 3-Stellung und für die beiden Protonen in 2- und 4-Stellung ebenfalls nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden.

Hinweise für eine Isomerisierung von IIIa durch 1,2- oder 1,3-Silylgruppenwanderung liegen nicht vor. So zeigt einmal das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch bei mehrfacher Verstärkung und Spreizung keine weiteren Signale; zum anderen gelingt es nicht, Verbindung III am Cyclopentadienring zu metallieren, woraus wir schliessen, dass kein Gleichgewicht zwischen IIIa und einem der denkbaren C-H-aciden Isomeren IIIb oder IIIc vorliegt.

Über weitere Reaktionen der Verbindungen II und III sowie über temperaturabhängige $^1\text{H-Kernresonanz}$ untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet.

LITERATUR

- 1 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 A. Davison und P.E. Rakita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4479; *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289, dort weitere Zitate.
- 3 Y.A. Ustynyuk, A.V. Kisin, I.M. Pribytkova, A.A. Zenkin und N.D. Antonova, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 47, dort weitere Zitate.