

Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine, XIX¹ Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von Cymantrenyl-alkoxysilanen $[C_5X_{5-n}(SiMe_2OR)_n]Mn(CO)_3$ ($n = 1, 2$; $X = Cl, Br, H$)²

Karlheinz Sünkel^{*}, Susanna Schubert, Julian Hofmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

Eingegangen 14 November 1996

Abstract

Treatment of the cyclopentadienylsilanes $[C_5X_4(SiMe_2H)]Mn(CO)_3$ ($X = Br, Cl, H$) and $[C_5Br_3(SiMe_2H)_2]Mn(CO)_3$ with $PdCl_2$ yields the corresponding chlorosilanes **1a–c** and **2**. From these and alcohols $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 1–10$) the cymantrenyl-alkoxysilanes $[C_5X_4(SiMe_2OR)]Mn(CO)_3$ **3–5** and $[C_5Br_3(SiMe_2OR)_2]Mn(CO)_3$ **6** can be obtained. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Manganese; Cyclopentadienyl; Alkoxysilane

1. Einführung

Cyclopentadienyl-komplexe mit einem oder mehreren Trimethylsilyl-Substituenten sind von vielen Metallen bekannt und wurden in den letzten Jahren aufgrund interessanter sterischer und elektronischer Einflüsse dieses Liganden sowie guter Lösungseigenschaften von zahlreichen Arbeitsgruppen intensiv untersucht [2,3].³ Hingegen kaum bekannt sind Komplexe, in denen der Silylsubstituent weitere Funktionalitäten wie Si–H [4], Si–Hal [5] oder Si–OR [6] besitzt. Insbesondere scheinen Cyclopentadienylsysteme mit mehreren funktionellen Silylsubstituenten völlig unbekannt zu sein. Nachdem wir zeigen konnten, daß ausgehend von Perbromcymantren $[C_5Br_5]Mn(CO)_3$ bis zu fünf $SiMe_2H$ -

Gruppen in den Cyclopentadienylring eingeführt werden können [7], beschlossen wir, die bekannte Reaktivität der Si–H-Gruppe [8] zur Synthese mehrfach Si-funktionalisierter Cymantrene einzusetzen. So gelang uns bereits früher über in situ dargestellte Cymantrenyl-poly-(chlorosilane) die Synthese von Tetraakis- [9] und Pentakis-trimethylsilyl-cymantrenen [10] sowie der zweikernigen silylverbrückten Dicymantrene $[C_5Br_4-SiMe_2-C_5X_4]Mn_2(CO)_6$ ($X = Br, Cl$) [11]. Im folgenden berichten wir über Umsetzungen der Chlorosilane $[C_5X_4(SiMe_2Cl)]Mn(CO)_3$ ($X = Br, Cl, H$) und $(C_5Br_3(SiMe_2Cl)_2)Mn(CO)_3$ mit den Alkoholen $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 1$ bis 10).

2. Ergebnisse und Diskussion

Wie von uns schon mehrfach berichtet, läßt sich in den Brom-Cymantrenen $[C_5X_4Br]Mn(CO)_3$ (**1a**, $X = Br$; **1b**, $X = Cl$; **1c**, $X = H$) das Brom mittels Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Elek-

^{*} Corresponding author.

¹ Teil XVIII siehe Lit. [1].

² Herrn Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.

³ Zusammenfassungen finden sich zum Beispiel in Lit. [2].

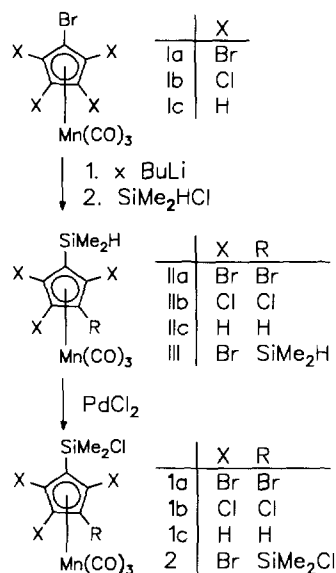
trophilen gegen zahlreiche funktionelle Substituenten austauschen [1]. Bei **1a** gelingt so auch die direkte Einführung zweier neuer Substituenten in einem Schritt.

Bei Verwendung von SiMe_2HCl als Elektrophil lassen sich so die Cymantrenylsilane **IIa–c** [4,7,12] und **III** [7] und aus diesen durch Umsetzung mit PdCl_2 die Cy-

Tabelle 1
Spektroskopische und analytische Daten von **3** und **4**

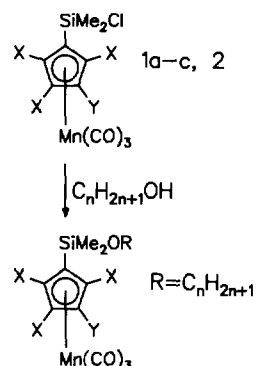
Verb.	IR: $\nu(\text{CO})$	$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{SiCH}_3)$	$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{OCH}_2\text{R})$	$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{SiCH}_3)$	F.p. ($^\circ\text{C}$)	C: gef. ber. (%)	H: gef. ber. (%)
3a	2030; 1971	0.35	3.30 s	0.3		21.74 21.74	2.10 1.50
3b	2038; 1967	0.39	3.56 q	0.9	81	23.40 23.16	1.88 1.78
3c	2038; 1967	0.40	3.48 m	1.8	20	25.07 24.54	2.11 2.06
3d	2039; 1969	0.42	3.87 m	1.6	87	24.64 24.54	2.14 2.06
3e	2039; 1970	0.41	3.55	0.8	64	25.87 25.86	2.33 2.33
3f	2035; 1960	0.42	3.57	0.8	Öl	25.72 27.12	2.29 2.58
3g	2035; 1960	0.43	3.58	0.8	Öl	29.75 28.33	2.71 2.83
3h	2036; 1961	0.43	3.59	0.9	Öl	29.97 29.49	3.02 3.06
3i	2036; 1961	0.44	3.60	0.9	Öl	29.59 30.60	3.14 3.28
3k	2036; 1962	0.44	3.60	0.8	Öl	29.95 31.67	3.22 3.50
3l	2036; 1961	0.44	3.61	0.8	Öl	33.56 32.70	3.63 3.71
4a	2041; 1971	0.32	3.24 s	0.1	47	30.86 30.70	2.20 2.11
4b	2041; 1971	0.36	3.52 q	0.5	57	31.46 32.44	2.70 2.50
4c	2041; 1971	0.37	3.46 m	0.5	21	34.64 34.07	3.38 2.86
4d	2041; 1971	0.38	3.83 m	1.3	60	33.95 34.07	2.84 2.86
4e	2041; 1973	0.38	3.53 t	0.5	41	36.50 35.60	3.49 3.20
4f	2038; 1962	0.39	3.54 m	0.6	Öl	37.59 37.04	3.75 3.53
4g	2038; 1963	0.40	3.56 m	0.5	Öl	37.42 38.40	3.58 3.83
4h	2038; 1962	0.40	3.57 m	0.5	Öl	38.53 39.69	4.12 4.12
4i	2039; 1963	0.41	3.58 m	0.5	Öl	40.20 40.91	4.18 4.39
4k	2039; 1965	0.41	3.58 m	0.5	Öl	41.67 42.06	4.67 4.65
4l	2039; 1963	0.41	3.59 m	0.5	Öl	43.31 43.16	4.94 4.89
5a	2020; 1929	0.18	3.19 s	-1.9	Öl	42.53 45.19	4.34 4.49
5b	2021; 1930	0.23	3.46 m	-1.3	Öl	50.48 51.70	5.82 6.08
5c		0.25	3.52 m	-3.5	Öl		

mantrenyl-chlorsilane **1a–c** und **2** darstellen (Formel (1)).



(1)

gebildet. Aus **1c** und den Alkoholen mit $n = 1, 5$ oder 10 entstehen **5a–c** (Formel (2)).



(2)

Nr.	X	Y	n=	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	Br	Br		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
4	Cl	Cl		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
5	H	H		a				b					c
6	Br	SiMe ₂ OR		a	b	c	d	e	f	g	h	i	k

Diese Chlorsilane sind sehr hydrolyseempfindlich, weshalb auf hohe Trockenheit der verwendeten Lösungsmittel, Reaktionsgefäße und des Inertgases geachtet werden muß. Bei **Ic** war trotz aller Vorsichtsmaßnahmen das isolierte Produkt immer mit seinen Hydrolyseprodukten, dem Silanol $C_5H_4SiMe_2OH]Mn(CO)_3$ und dem Siloxan $\mu-\eta^5\eta^5-C_5H_4SiMe_2-O-SiMe_2C_5H_4]Mn_2(CO)_6$ kontaminiert.

Zunächst untersuchten wir die Alkoholyse von **1a,b** mit den geradkettigen Alkoholen $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 1$ bis 10) sowie Isopropanol in Gegenwart von Pyridin. In allen Fällen wurden die entsprechenden Alkoxy-silane $[C_5X_4(SiMe_2OC_nH_{2n+1})]Mn(CO)_3$ **3a–l**, bzw. **4a–l**

3a–f sowie **4a–e** sind Feststoffe, während die übrigen Verbindungen bei Raumtemperatur Öle sind, die teilweise auch bei $-78^\circ C$ nicht zur Kristallisation gebracht werden können. Die spektroskopischen und analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Reaktion von **1a** mit Lithiumdecanoat führt zu einem Gemisch von **3l** mit Tetrabromcymantren $[C_5Br_4H]Mn(CO)_3$ (**IIIa**). Die Umsetzung mit *tert.*-Butanol in Gegenwart von Pyridin oder mit Kalium-*tert.*-butanolat führt sogar zur ausschließlichen Bildung des desilylierten Produkts **IIIa**. Schließlich war auch mit Pentafluorphenol kein Silylether mehr zu isolieren. In dem komplexen Reaktionsgemisch ließ sich neben **IIIa** sogar auch das bromärmere 1,2,4-Tribromcymantren $[C_5Br_3H_2]Mn(CO)_3$ (**IIIb**) identifizieren.

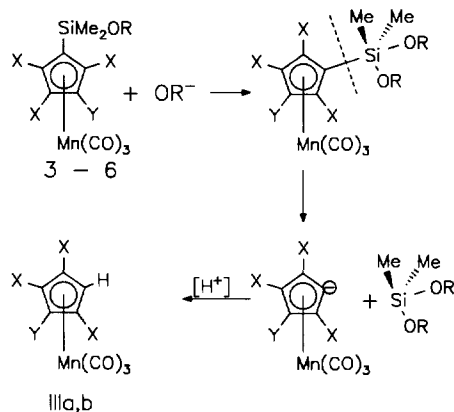
Offensichtlich führen zu basische Reaktionsbedin-

Tabelle 2
Versuche zur katalytischen Darstellung von Alkoxy-silanen aus **Ia**

Ansatz	Katalysator	Substrat S	Lösemittel	c (Ia) (mmol l ⁻¹)	r^a	t (h)	Ergebnis ^b
A	Mn(CO) ₅ Br	EtOH	Benzol	35	1	3	k.R.
B	Mn(CO) ₅ Br	EtOH	Benzol	32	1	2	k.R.
C	Mn(CO) ₅ Br	EtOH	CH ₂ Cl ₂	70	1	2	k.R.
D	PdCl ₂	MeOH	CCl ₄	230	1.5	7	k.R.
E	Cu-Pulver	MeOH	Benzol	34	1.5	15	k.R.
F	RhCl(PPh ₃) ₃	MeOH	Benzol	34	1.5	15	k.R.
G	RhCl(PPh ₃) ₃	CH ₃ CHO	Benzol	34	2	15	k.R.
H	RhCl(PPh ₃) ₃	CH ₃ COCH ₃	Benzol	34	1.5	15	k.R.
I	H ₂ PtCl ₆	MeOH	Benzol	34	1.5	15	3m, 3n, 3a (IIIa)
K	H ₂ PtCl ₆	CH ₃ CHO	Benzol	34	2	15	3n
L	H ₂ PtCl ₈	CH ₃ COCH ₃	Benzol	34	1.5	15	3n (3m, IIIa)

^a r : verhältnis der Konzentrationen von Substrat und **Ia**.

^b k.R.: keine Reaktion.

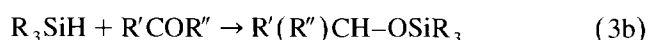
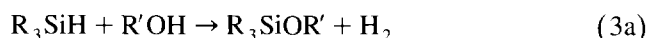


Schema 1.

gungen, vermutlich über eine Zwischenstufe mit fünf-fach koordiniertem Silizium [13] (s. Schema 1), zur bevorzugten Spaltung der Cyclopentadienylring-Silizium-Bindung. Ähnliches gilt für zu acide Alkohole. Im Unterschied hierzu werden weder die Silane **1** noch die Chlorsilane **1** durch Säure angegriffen (bei der Synthese von **1** aus **I** mittels PdCl₂ bildet sich HCl!).

Neben der Alkohololyse von Chlorsilanen ist auch die katalysierte Umsetzung von Hydrosilanen mit Alkoholen (eine Zusammenfassung findet sich in Lit. [14] und neuere Beispiele in Lit. [15]), Aldehyden oder

Ketonen [16] (“Hydrosilylierung”) eine wichtige Methode zur Darstellung von Silylethern:



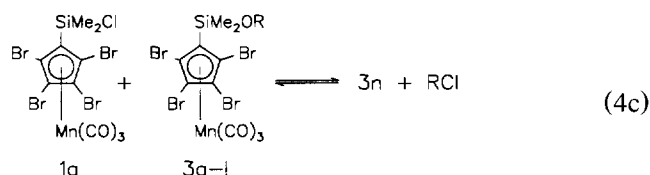
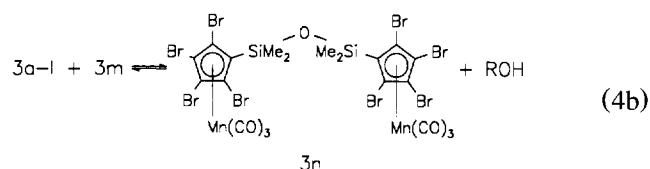
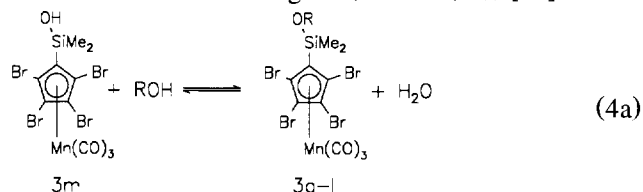
Wir haben deshalb exemplarisch die Umsetzung von **1a** mit Methanol, Ethanol, Acetaldehyd und Aceton unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Lediglich mit Speiers Katalysator (H₂PtCl₆ · 6H₂O) [17] und MeOH konnten Spuren des gewünschten Alkoxysilans erhalten werden. Hauptreaktion bei Verwendung dieses Katalysators war sowohl mit MeOH als auch MeCHO und MeCOMe die Hydrolyse zum Silanol [C₅Br₄(SiMe₂OH)]Mn(CO)₃ (**3m**) und/oder dessen Kondensationsprodukt [(OC)₃Mn(C₅Br₄SiMe₂-)]₂O (**3n**). Im Unterschied hierzu wird für die katalysierte Umsetzung von PhMe₂SiH mit MeOH quantitative Bildung von PhMe₂SiOMe berichtet [18]. Wir vermuten als Grund für diesen Unterschied den großen sterischen Anspruch des C₅Br₄-Substituenten im Vergleich zu C₆H₅, der die Konkurrenzreaktion des durch den Katalysator eingebrachten “Kristallwassers” mit dem nur stöchiometrisch vorliegenden Substrat begünstigt. Denkbar ist das primäre Entstehen von **3m** und/oder **3n**, das mit dem Alkohol im Gleichgewicht nur geringe Mengen des Alkoxysilans liefert (Formel (4a)) [19]. Umgekehrt ist auch die primäre Bildung des

Tabelle 3
Spektroskopische und analytische Daten von **6**

Verb.	IR: $\nu(\text{CO})$	¹ H-NMR: $\delta(\text{SiCH}_3)$	¹ H-NMR: $\delta(\text{OCH}_2\text{R})$	¹³ C-NMR: $\delta(\text{SiCH}_3)$	F.p. (°C)	C: gef. ber. (%)	H: gef. ber. (%)
6a	2039; 1959	0.47, 0.46	3.34 s	0.8, 0.5	53	27.57 27.23	3.14 2.94
6b	2033; 1959	0.50	3.62 q	1.3, 1.1	48	29.83 29.77	3.51 3.44
6c	2031; 1956	0.52	3.56 t	1.2, 1.1	Öl	31.63 32.09	3.67 3.89
6d	2034; 1959	0.55, 0.54	3.95 m	1.9	21	33.63 32.09	3.99 3.89
6e	2031; 1960	0.53, 0.52	3.64 m	1.2, 1.1	Öl	33.24 34.23	4.07 4.31
6f	2030; 1952	0.541, 0.537	3.65 m	1.3, 1.1	Öl	35.42 36.21	4.54 4.70
6g	2031; 1954	0.55, 0.54	3.66 m	1.2, 1.1	Öl	37.64 38.04	5.01 5.06
6h	2032; 1955	0.55	3.67 m	1.2, 1.1	Öl	39.72 39.74	5.15 5.39
6i	2032; 1955	0.56, 0.55	3.68 m	1.3, 1.1	Öl	41.68 41.32	5.48 5.70
6k	2032; 1956	0.56, 0.55	3.68 m	1.3, 1.1	Öl	43.16 42.80	5.91 5.99
6l	2032; 1956	0.56	3.69 m	1.3, 1.1	Öl	43.67 44.18	5.84 6.26

gewünschten Alkoxysilans möglich, das entweder entsprechend der Rückreaktion von Formel (4a) zum Silanol hydrolysiert und dann mit noch vorhandenem Alkoxysilan zum Siloxan kondensieren kann (Formel (4b)) [20], oder aber mit eventuell intermediär aus **1a** und H_2PtCl_6 gebildetem **1a** unter RCl-Eliminierung zum Disiloxan direkt reagiert (Formel (4c)) [21].



Mit den übrigen untersuchten Systemen konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.

Schließlich haben wir auch die Bis-chlorsilane **2** mit den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ für $n = 1$ bis 10 umgesetzt. Bei Verwendung von maximal drei bis fünf Äquivalenten Alkohol konnten die erwarteten Bis-silylether $[\text{C}_5\text{Br}_3(\text{SiMe}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**6a-l**) in Ausbeuten von 50–75% isoliert werden (formule. (2)). Lediglich **6a-c** sind Feststoffe, die Derivate längerketziger Alkohole sind nur noch Öle. Spektroskopische und analytische Daten sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Wie nicht anders zu erwarten, werden die spektroskopischen Daten im Wesentlichen vom Substitutionsmuster am Cyclopentadienylring und nur geringfügig von der Kettenlänge der Alkoxygruppe beeinflusst. Lediglich die Daten der Methoxy- und Isopropoxyderivate zeigen etwas größere Abweichungen, was offensichtlich sterischen Einflüssen zuzuschreiben ist. Die diastereotopen Methylgruppen in **6** zeigen sehr eng benachbarte $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen, die manchmal nicht mehr aufgelöst werden konnten.

3. Experimenteller Teil

Alle hier beschriebenen Versuche wurden in Schlenkrohren unter trockenem N_2 ausgeführt. Die ver-

wendeten Lösemittel wurden nach den herkömmlichen Methoden absolutiert und unter Stickstoff aufbewahrt. Zur Trennung von Fest-Flüssig-Gemischen diente eine Laborzentrifuge. Überstehende Lösungen wurden abpipettiert oder mittels eines Teflonschlauches in andere Gefäße übergeführt.

Als Chromatographiematerial wurde Kieselgel 60 von Merck verwendet. SiO_2 (abs.) wird durch Trocknung im Vakuum bei 400°C über mehrere Stunden erhalten.

IR- und NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten vermessen: Perkin-Elmer Modell 841, Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer (IR-Spektren) Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270, Jeol EX 400 (NMR-Spektren). IR-Spektren wurden als Nujolverreibungen angefertigt. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden immer in C_6D_6 aufgenommen und das Lösungsmittelsignal als Referenz ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.150$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 128.0$ ppm) verwendet.

Die C,H-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität durchgeführt.

$^n\text{BuLi}$ -Hexan-Lösung (1,6 M) sowie die Alkohole mit $n = 1-8$ wurden von Aldrich bezogen, Nonanol und Decanol waren Spenden von Haarmann & Reimer, Holzminden. Die metallorganischen Edukte $[\text{C}_5\text{X}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ wurden nach Literaturvorschrift aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und $[\text{C}_5\text{X}_4\text{N}_2]$ erhalten [22].

3.1. Darstellung von Tetrabrom-chlordimethylsilylcymantren **1a**

1.300 g (2.25 mmol) **IIa** werden bei Raumtemperatur in 5 ml Benzol (abs.) gelöst und unter Rühren mit 400 mg (2.26 mmol) PdCl_2 versetzt. Nach 15 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1.290 g (94%) **1a** in gelben Kristallen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.59$ ppm (SiCH_3).

3.2. Darstellung von Tetrachlor-chlordimethylsilylcymantren **1b**

2.00 g (4.75 mmol) **IIb** werden in Et_2O (abs.) bei -78°C vorgelegt. Hierzu gibt man 3.10 ml (4.96 mmol) $^n\text{BuLi}$ -Hexan-Lösung und nach 10 min. Rühren 1.00 ml (9.19 mmol) SiMe_2HCl . Das Gemisch wird über 15 h unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und danach der Et_2O am Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Pentanphasen erhält man nach Abziehen des Lösemittels 1.855 g (98%) Tetrachlor-dimethylsilylcymantren **IIb** als gelbes Pulver.

1.270 g (3.18 mmol) **IIb** werden bei Raumtemperatur in 5 ml Benzol (abs.) gelöst. Unter Rühren gibt man 0.565 g (3.19 mmol) PdCl_2 zu und rührt die dunkelbraune Suspension 24 h. Danach wird das Benzol am

Vakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Pentan (abs.) extrahiert. Nach Entfernen des Pentans am Vakuum erhält man 1.225 g (89%) Tetrachlor-chlor-dimethylsilyl-cymantren **1b** als gelbe Kristalle.

¹H-NMR: $\delta = 0.53$ ppm (SiCH₃).

3.3. Darstellung von Chlordimethylsilylcymantren **1c**

1.000 g **1c** (3.54 mmol) werden in Et₂O (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man 2.21 ml ⁿBuLi–Hexan-Lösung (3.54 mmol) und nach 10 min Rühren 1.00 ml SiMe₂HCl (9.19 mmol). Innerhalb 15 h wird auf Raumtemperatur gebracht und danach das Lösemittel im Vakuum entfernt. Extraktion des Rückstands mit Pentan und Chromatographie an SiO₂ ergeben aus der Pentanphase 780 mg **1c** (84%) als gelbes Öl.

¹H-NMR: 4.35 m (1H, SiH); 4.21 m, 4.03 m (4H, CpH); 0.07 d (6H, $J = 4$ Hz, SiMe₂)

¹³C-NMR: 225.4 (CO); 91.5/84.7/83.7 (C₅H₄X); -3.5 (SiMe₂).

200 mg **1c** (0.76 mmol) werden in 5 ml Benzol (abs.) mit 194 mg PdCl₂ (1.09 mmol) versetzt. Das Gemisch färbt sich schnell schwarz. Nach 15 h Rühren wird das Benzol im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Pentan (abs.) extrahiert. Man erhält aus der Pentanphase 195 mg eines gelben Öls, das nach seinem NMR-Spektrum ein Gemisch aus **1c** und **5d** im Verhältnis 2:1 darstellt.

¹H-NMR: **1c**: 4.24 m, 3.95 m (4H, CpH), 0.33 s (6H, SiCH₃); **5d**: 4.32 m, 4.06 m (8H, CpH), 0.20 s (12H, SiCH₃).

3.4. Darstellung von Tribrom-1.3-bis-(chlordimethylsilyl)-cymantren **2**

1.755 g (3.16 mmol) **III** [7] werden bei Raumtemperatur in 8 ml Benzol (abs.) gelöst und unter Rühren mit 1.135 g (6.40 mmol) PdCl₂ versetzt. Nach 60 h wird das Benzol im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Nach Abziehen des

Tabelle 4
Experimentelle Details zur Darstellung von **3a–l**

Verb.	Einwaage 1a (mg)	Vol. ROH (ml)	r^a	Ausb. (%)
3a	400	1.00	37	67
3b	360	2.00	58	32
3c	355	0.22	5.1	60
3d	349	0.25	5.7	59
3e	374	0.28	5.0	83
3f	339	0.30	5.0	85
3g	526	0.54	5.0	48
3h	346	0.32	4.0	70
3i	354	0.36	3.9	81
3k	354	0.40	4.0	87
3l	321	0.49	4.9	59

^a r : stöchiometrisches Verhältnis Alkohol zu **1a**.

Tabelle 5
Experimentelle Details zur Darstellung von **4a–l**

Verb.	Einwaage 1b (mg)	Vol. ROH (ml)	r^a	Ausb. (%)
4a	243	0.11	4.8	95
4b	286	0.19	4.9	97
4c	292	0.26	5.0	86
4d	313	0.27	5.0	68
4e	190	0.20	5.0	72
4f	310	0.39	5.0	97
4g	320	0.46	4.9	59
4h	296	0.39	4.1	76
4i	350	0.51	4.0	75
4k	330	0.53	4.0	86
4l	325	0.30	2.1	56

^a r : stöchiometrisches Verhältnis Alkohol zu **1b**.

Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1.88 g (95%) **2** in gelben Kristallen.

¹H-NMR: $\delta = 0.64$ s, 0.638 (SiCH₃).

3.5. Standardvorschrift zur Alkoholyse von **1a** und **1b**

1a, b wird in Diethylether (abs.) gelöst und mit dem Alkohol sowie fünf Tropfen Pyridin (abs.) versetzt. Hierbei bildet sich sofort weißer Niederschlag (pyHCl). Nach mindestens 1 h Rühren wird das Lösemittel abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Pentanphase wird an SiO₂ chromatographiert; falls das Produkt nicht mit Pentan eluiert werden kann, wird etwas Diethylether zugegeben. Das aus dem Eluat erhaltene Produkt wird noch mehrere Stunden bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ am Ölpumpenvakuum getrocknet. (Für Details siehe Tabelle 4 und 5.)

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden die Signale der Cyclopentadienylring-Kohlenstoffatome für **3** bei $\delta = 94.3 \pm 0.1$, 90.8 ± 0.1 und 80.9 ± 0.5 ppm, für **4** bei $\delta = 104.8 \pm 0.1$, 98.4 ± 0.1 und 74.8 ± 0.2 ppm beobachtet.

3.6. Darstellung von **5a–c**

1c (etwa 0.7–0.8 mmol) wird in Diethylether (abs.) mit 0.07 ml Methanol (1.73 mmol) [0.11 ml Pentanol (1.01 mmol) bzw. 0.13 ml Decanol (0.68 mmol)] und fünf Tropfen Pyridin (abs.) versetzt. Dabei bildet sich sofort weißer Niederschlag (pyHCl). Nach 1.5 h Rühren wird das Lösemittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und an SiO₂ chromatographiert. Man erhält aus der Pentanphase das Alkoxydimethylsilyl-cymantren: **5a** (68%); **5b** (91%); **5c** (unsauber, mit **5d** verunreinigt).

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden für die Cyclopentadienylring-Kohlenstoffatome nur zwei Signale bei 91.5 und 84.5 ppm bei allen drei Verbindungen beobachtet. Das Signal des ipso- C-Atoms kann unter Standard-Aufnahmebedingungen nicht detektiert werden.

Tabelle 6
Experimentelle Details zur Darstellung von **7a–l**

Verb.	Einwaage 2 (mg)	Vol. ROH (ml)	r^a	Ausb. (%)
7a	220	0.14	9.0	70
7b	250	0.23	9.9	72
7c	344	0.45	10.6	50
7d	359	0.22	5.1	73
7e	248	0.18	4.9	65
7f	477	0.83	10.0	52
7g	393	0.70	7.8	55
7h	316	0.40	5.5	51
7i	338	0.38	4.5	63
7k	367	0.80	7.8	76
7l	545	1.00	6.0	52

^a r : stöchiometrisches Verhältnis Alkohol zu **2**.

3.7. Standardvorschrift zur Alkoholyse von **2**

2 wird in Diethylether (abs.) gelöst und mit dem Alkohol sowie zehn Tropfen Pyridin (abs.) versetzt. Dabei bildet sich sofort weißer Niederschlag (pyHCl). Nach mindestens 1 h Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und an SiO₂ chromatographiert. Falls sich das Produkt nicht mit Pentan eluieren läßt, wird wenig Diethylether zugesetzt. Das isolierte Produkt wird bei 40–50 °C mehrere Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet. (Für Details siehe Tabelle 6.)

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden die Signale der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 101.2 \pm 0.4$, 96.9 ± 0.3 und 86.8 ± 0.1 ppm beobachtet.

3.8. Versuche zur katalytischen Alkoholyse: Allgemeine Vorschrift

Die Lösung von **IIa** wird mit 1–2 Äquivalenten Alkohol und einer geringen Menge Katalysator (10–20 mol%) versetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und an SiO₂ chromatographiert. Das eingengte Eluat wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.

3.9. Umsetzung von Tetrabrom-chlordimethylsilylcymantren **1a** mit Li-Decanoat

350 mg **1a** (0.57 mmol) werden in Diethylether (abs.) gelöst. 0.10 ml Decanol (abs.) (0.57 mmol) werden in Diethylether (abs.) gelöst und mit 0.36 ml ⁿBuLi-Hexan-Lösung (0.58 mmol) versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Anschließend werden die beiden Lösungen über einen Teflonschlauch vereinigt und 1 h gerührt. Das Lösemittel wird dann im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und an SiO₂ chromatographiert. Man erhält aus der Pentanphase 95 mg eines gelben Öls, aus dem sich allmählich

Kristalle bilden. Das Gemisch besteht aus **3l** und Tetrabromcymantren **IIIa**.

3.10. Umsetzung von **1a** mit ¹Butanol und Pyridin

60 mg **1a** (0.10 mmol) werden in 5 ml Pentan (abs.) gelöst und mit 9.3 μ l ¹Butanol (0.10 mmol) sowie 7.9 μ l Pyridin (abs.) (0.10 mmol) versetzt. Nach 15 h Rühren wird das Lösemittel am Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und an SiO₂ chromatographiert. Das aus der Pentanphase isolierte Produkt besteht aus **IIIa**.

3.11. Umsetzung von **1a** mit KO^tBu

390 mg **1a** (0.63 mmol) werden in 5 ml Diethylether (abs.) gelöst und mit einer Suspension von 71 mg KO^tBu (0.63 mmol) in 5 ml Diethylether (abs.) versetzt. Nach 1.5 h Rühren wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die Pentanphase wird über SiO₂ filtriert. Man isoliert aus der Pentanphase 75 mg **IIIa** (0.14 mmol) als gelben Feststoff.

3.12. Umsetzung von **1a** mit Pentafluorphenol in Gegenwart von Pyridin

300 mg **1a** (0.49 mmol) werden in Et₂O (abs.) gelöst und mit 107 mg Pentafluorphenol (0.58 mmol) und fünf Tropfen Pyridin (abs.) versetzt. Dabei bildet sich sofort weißer Niederschlag (pyHCl). Nach 2 h Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und an SiO₂ chromatographiert. Man isoliert aus der Pentanphase als Produkt ein gelbes, teils fest werdendes Öl, das laut NMR aus **3m**, **3n**, **IIIa** sowie **IIIb** besteht.

¹H-NMR: $\delta = 1.89$ (1H, SiOH, **3m**), 0.49 (SiMe₂, **3n**), 0.33 (6 H, SiMe₂, **3m**),

Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. W. Beck für seine fortwährende Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Für wertvolle finanzielle Unterstützung sei auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unser aufrichtiger Dank ausgesprochen. S.S. dankt dem Bayerischen Staat für ein Doktorandenstipendium.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Sünkel, W. Kempinger, J. Hofmann, J. Organomet. Chem. 475 (1994) 201.
- [2] P. Jutzi, J. Organomet. Chem. 400 (1990) 1. J. Okuda, Top. Curr. Chem. 160 (1992) 129.

- [3] P.C. Blake, M.F. Lappert, R.G. Taylor, J.L. Atwood, W.E. Hunter, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 3335 und dort zitierte Literatur.
- [4] (a) E. Colomer, R.J.P. Corriu, R. Pleixats, *J. Organomet. Chem.* 381 (1990) C1. (b) I.M. Gverdtsiteli, L.P. Asatiani, S.Kh. Kiladze, *J. Gen. Chem. USSR*, 45 (1975) 1617. (c) L.P. Asatiani, A.A. El-Agami, *J. Gen. Chem. USSR*, 50 (1980) 1287. (d) M. Rivera-Claudio, J. Rozell, E. Ramirez-Oliva, J. Cervantes, K.H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 267.
- [5] (a) C. Breliere, R.J.P. Corriu, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 107. (b) J. Okuda, K.E. Du Plooy, W. Massa, H.C. Kang, U. Rose, *Chem. Ber.* 129 (1996) 275.
- [6] (a) A.B. Fischer, J.B. Kinney, R.H. Staley, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6501. (b) K.H. Pannell, H. Sharma, *Organometallics* 10 (1991) 954. (c) D. Kang, M.S. Wrighton, *Langmuir* 7 (1991) 2169. (d) U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* 429 (1992) C14. (e) M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 500 (1995) 195.
- [7] K. Sünkel, J. Hofmann, *Organometallics* 11 (1992) 3923.
- [8] M.J. Roth, M.A. Brook, H.B. Penny, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 65 und dort zitierte Literatur.
- [9] K. Sünkel, J. Hofmann, *J. Coord. Chem.* 30 (1994) 261.
- [10] K. Sünkel, J. Hofmann, *Chem. Ber.* 126 (1993) 1791.
- [11] K. Sünkel, U. Birk, J. Hofmann, *Inorg. Chim. Acta* 218 (1994) 173.
- [12] K. Sünkel, D. Motz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 799.
- [13] (a) Y. Yamamoto, Y. Takeda, K. Akiba, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 725. (b) R.R. Holmes, *Chem. Rev.* 90 (1990) 17. (c) L. Olsson, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7460.
- [14] E. Lukevics, M. Dzintara, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 265.
- [15] (a) D.H.R. Barton, M.J. Kelly, *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 5041. (b) T.C. Bedard, J.Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* 428 (1992) 315. (c) B.T. Gregg, A.R. Cutler, *Organometallics* 13 (1994) 1039.
- [16] M. DiBiase Cavanaugh, B.T. Gregg, A.R. Cutler, *Organometallics* 15 (1996) 2764 und dort zitierte Literatur.
- [17] J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 974.
- [18] T. Iwahara, J. Kotani, K. Ando, K. Yonezawa, *Chem. Lett.* (1995) 425.
- [19] I. Kohlheim, D. Lange, H. Kelling, in: W. Auner, J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry II, From Molecules to Materials*, VCH, Weinheim, 1996, S. 215. *J. Prakt. Chem.* 338 (1996) 660.
- [20] (a) M.H. Selle, F. Fredriksen, J. Sjöblom, A. Christy, S.E. Friberg, *Acta Chem. Scand.* 50 (1996) 12. (b) H. Spitzner, S. Wandschneider, D. Lange, H. Kelling, *J. Prakt. Chem.* 338 (1996) 376.
- [21] M. Labrouillere, C. LeRoux, A. Oussaid, H. Gaspard-Houghmane, J. Dubac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 132 (1995) 522.
- [22] (a) K.J. Reimer, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) 239. (b) K.J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2707. (c) W. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 55.