

Synthese von isopropylsubstituierten Cyclopentadienylliganden

H. Sitzmann

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. April 1988)

Abstract

Starting from diisopropylcyclopentadiene, tri- and tetraisopropylcyclopentadienes can be synthesized by deprotonation with sodium amide and then by alkylation with 2-bromopropane. Pure tetraisopropylcyclopentadienylsodium and a 1 : 4 mixture of 1,2,3- and 1,2,4-triisopropylcyclopentadienylsodium are isolable. 200 MHz ^1H NMR spectra of octaisopropylferrocene were recorded at variable temperature. The activation barrier for tetraisopropylcyclopentadienyl ligand rotation was found to be 56.8 kJ/mol from the Eyring equation. The signal patterns observed in ^1H and ^{13}C NMR spectra of the ferrocenes $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]_2\text{Fe}$ and the molybdenum complexes $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($n = 1-4$), are attributed to the presence of enantiotopic and diastereotopic methyl positions.

Zusammenfassung

Ausgehend von Diisopropylcyclopentadien können durch schrittweise Deprotonierung mit Natriumamid und Alkylierung mit 2-Brompropan Tri- und Tetraisopropylcyclopentadiene hergestellt werden. Reines Tetraisopropylcyclopentadienylnatrium und ein 1:4-Isomeregemisch aus 1,2,3- und 1,2,4-Triisopropylcyclopentadienylnatrium lassen sich isolieren. Durch dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie bei 200 MHz wurde die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation der Tetraisopropylcyclopentadienylliganden von Octaisopropylferrocen mit Hilfe der Eyring-Gleichung zu 56.8 kJ/Mol abgeschätzt. Das Vorliegen enantiotoper und diastereotoper Methylpositionen bestimmt die Signalaufspaltung in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Ferrocene $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]_2\text{Fe}$ und der Molybdänkomplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($n = 1-4$).

Einleitung

“Cyclopentadienyl compounds are by far the most important of all carbocyclic π complexes and the C_5H_5^- ligand or substituted derivatives such as MeC_5H_4^- or

$C_5Me_5^-$ are widely used". [1]. Unter den substituierten Derivaten, die als Liganden allgemeine Bedeutung erlangt haben, sind außerdem die Pentabenzyl- [2–5], Tetra- [5,6] und Pentaphenyl- [3,5,7,8], Tris-trimethylsilyl- [9–12] und Tetramethyl-alkylcyclopentadienylliganden [13–18]. Den Einfluß von Ringsubstituenten auf die Eigenschaften von Cyclopentadienylthallium diskutierten kürzlich Schumann et al. [5], ein Überblick über Metallverbindungen mit funktionell substituierten Cyclopentadienylliganden findet sich bei Macomber, Hart und Rausch [19].

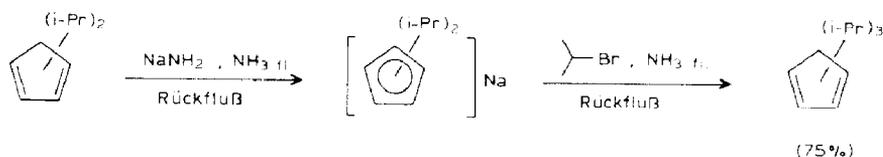
Die in dieser Arbeit beschriebene Einführung von Isopropylgruppen zielt auf die Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien ab. Analog zum Hexaisopropylbenzol [20] sollten beim Pentaisopropylcyclopentadien die Isopropylgruppen zahnradartig ineinandergreifen und damit in einer Konformation fixiert sein, die je fünf Methylgruppen über und unter der Ringebene aufweist und bei den entsprechenden $\eta^5-C_5(i-Pr)_5$ -Metallkomplexen Chiralität erzeugt, wie es am Beispiel von Hexakis-(dimethylsilyl)-benzolchrom gezeigt wurde [21].

Mehrere Verfahren zur Synthese von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien über organische Ringschlußreaktionen wurden in der Literatur beschrieben [13,22–24]. Durch mehrstufige Substitutionsreaktionen wurden die Pentaethylcyclopentadienylliganden von $(\eta^5-C_5Et_5)_2Fe$ [25] und $(\eta^5-C_5Et_5)Mn(CO)_3$ [26] am Metall aufgebaut. Aus Carbinkomplexen und Acetylenen können außer $\eta^5-C_5Et_5$ [27] z.B. auch $\eta^5-C_5Et_4(t-Bu)$ [27,28], $\eta^5, \eta^5-Et_4C_5CH_2CH_2C_5Et_4$ [29], $\eta^5, \eta^5-Et_4C_5CH_2CH_2C_5Me_4$ [30] und $[\eta^5-C_5(t-Bu)Np_3(CH_2CMe_2CH_2)]$ [28] in sehr eleganter Umsetzung erhalten werden. Auf der Suche nach geeigneten Ausgangsmaterialien für Tetra-t-butyl-tetraedran wurde im Arbeitskreis von Maier 1,2,4,5-Tetra-t-butyl-cyclopentadien dargestellt [31] (Np = Neopentyl). Allgemein anwendbare Verfahren zur Einführung von einer oder zwei Alkylgruppen durch Substitutionsreaktionen sind bekannt [32a,b], Isopropylcyclopentadien kann außerdem durch Behandlung von 6,6-Dimethylfulven mit $LiAlH_4$ und folgende Hydrolyse hergestellt werden [33]. Die Synthese von Triisopropylcyclopentadien neben Diisopropylcyclopentadien aus Dimethylfulven und Propanol-2/KOH gelingt bei 250 °C und 272 bar in einem 5 m langen Edelstahlrohr mit nachgeschalteter Kühlfalle [34].

Ergebnisse und Diskussion

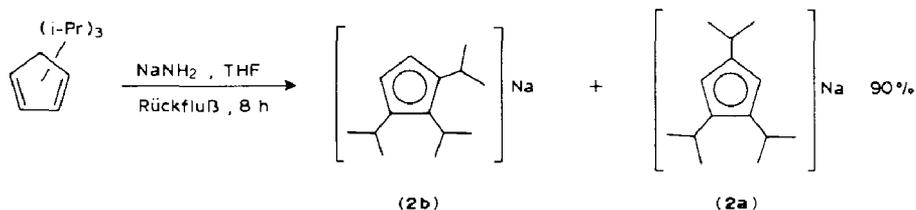
Cyclopentadiene mit Isopropylsubstituenten

Triisopropylcyclopentadien kann in Analogie zum Verfahren von Alder und Ache [32a] auch durch Alkylierung von Diisopropylcyclopentadienylnatrium mit 2-Brompropan in flüssigem Ammoniak erhalten werden (vergleichbar ist auch die Polymethylierung von Cyclopentadien [32c]):



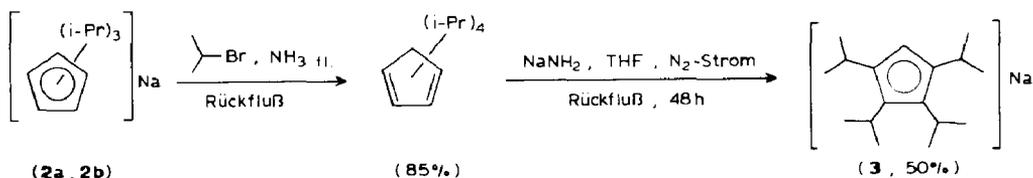
Durch Verwendung von in situ erzeugtem Natriumamid anstelle von gelöstem Natrium wird die z.B. von Alder und Ache beschriebene [32a] teilweise Hydrierung des eingesetzten Cyclopentadiens vermieden. Die Azidität alkylierter Cyclopentadiene ist deutlich geringer als die des Grundkörpers (vgl. entsprechende

Beobachtungen am Methylcyclopentadien [35]). Während Diisopropylcyclopentadien die tiefblaue Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak noch rasch entfärbt, bleibt die Blaufärbung auch mit einem Überschuß an Triisopropylcyclopentadien noch stundenlang bestehen. Die Deprotonierung mit Natriumamid verläuft jedoch in glatter Reaktion beim Erwärmen in THF-Suspension unter Ammoniakentwicklung:



Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Natriumsalze weist ein Integralverhältnis von 22 : 78 auf, wobei das 1,2,4-Isomere **2a** vermutlich den größeren Anteil ausmacht. Bedenkt man, daß durch fraktionierende Kristallisation der Maleinsäureanhydridaddukte von Diisopropylcyclopentadien [32a] das Addukt des 1,3-Diisopropylcyclopentadiens in 60%, das Addukt des 1,4- und des 2,3-Isomeren in je 5% Ausbeute isoliert wurden, so folgt, daß Diisopropylcyclopentadienylnatrium hauptsächlich als 1,3-Isomeres vorliegt. Aus sterischen Gründen ist nun der Eintritt der dritten Isopropylgruppe nicht in der 2-, sondern in der weniger behinderten 4-Position zu erwarten.

Alkylierung des Isomerenmisches **2a,b** in flüssigem Ammoniak mit 2-Brompropan ergibt ein Isomeren- und Tautomerengemisch von Tetraisopropylcyclopentadienen mit komplizierten NMR-Spektren. Die ^{13}C -NMR-Signale der Ring-Allyl-C-Atome erscheinen jedoch ungestört im Bereich von 35–70 ppm. Infolge der fehlenden $^1J(\text{CH})$ -Kopplung können die Signale der 5,5-dialkylierten Isomeren zugeordnet und deren Anteil zu etwa 40% abgeschätzt werden. Bei der Behandlung dieses Gemisches mit Natriumamid in THF, wobei zur Entfernung des gebildeten NH_3 ein langsamer Inertgasstrom nötig ist, werden die Isomeren mit mindestens einem Ring-Allyl-H-Atom in die Natriumverbindung **3** übergeführt. Die geminal dialkylierten Isomeren können durch Waschen mit Petrolether entfernt werden:



Durch Hydrolyse der Tetraisopropylcyclopentadienylnatriumverbindung **3** läßt sich isomerenreines 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien **1** als kristalliner Feststoff in hoher Ausbeute herstellen:

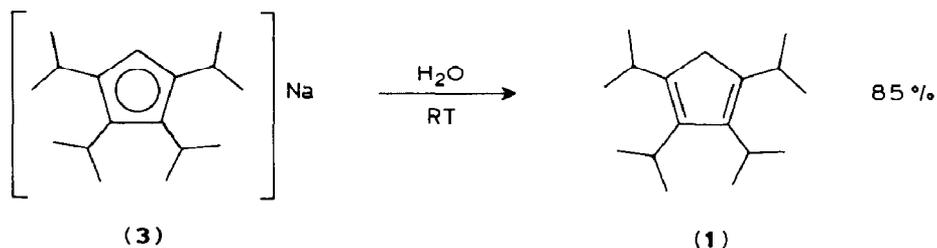


Tabelle 1

NMR-spektroskopische Daten von $C_5H_2(i-Pr)_4$ -1,2,3,4 (**1**)

^{13}C -NMR in C_6H_6 (50 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int., J in Hz)		1H -NMR in C_6D_6 (200 MHz, 25 °C; TMS int., δ in ppm, J in Hz)	
143.4 (s)	C(1,2,3,4)	3.00 (m, überlagerte Septetts)	CHMe ₂
35.8 (t, J 123)	C(5)	2.76 (s)	CH ₂
27.3 (d, J 128)	CHMe ₂	1.28 (d, J 7.2)	CH ₃
26.3 (d, J 123)	CHMe ₂	1.07 (d, J 6.9)	CH ₃
23.4 (q, J 125)	CH ₃		
21.7 (q, J 125)	CH ₃		

Tabelle 2

 ^{13}C -NMR-Daten der Natriumsalze **2a**, **2b** und **3** in THF (50 MHz, 25 °C, δ in ppm, TMS int., J in Hz)

	Ring-CH	Ring-C(i-Pr)	"
2a	94.9 (d, J 154)	124.0 (1C)	
		121.8 (2C)	
2b	95.7 (d, J 154)	118.2 (1C)	
		123.2 (2C)	
3	92.4 (d, J 151)	120.2	
		116.3	

" Isopropylsignale von THF überdeckt.

Isopropylsubstituierte Ferrocene $[\eta^5-C_5H_{5-n}(i-Pr)_n]_2Fe$ (**4–7**) und *Molybdänverbindungen* $[\eta^5-C_5H_{5-n}(i-Pr)_n]Mo(CO)_3CH_3$ (**8–11**) ($n = 1–4$)

In Anlehnung an die Darstellung von 1,1'-Dimethylferrocen [35] bzw. Tricarbonyl-methyl-pentamethylcyclopentadienyl-molybdän [36] können die orangefelben bis orangefarbenen Ferrocene **4–7** und die gelben, leicht flüchtigen Molybdänverbindungen **8–11** aus den entsprechenden Mono-, Di-, Tri- und Tetra-isopropylcyclopentadienylnatriumverbindungen erhalten werden. Die Komplexe **4–11** sind leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und mit Ausnahme der bereits bekannten, flüssigen Monoisopropyl-derivate **4** [37] und **8** [38] bei Raumtemperatur fest und kristallin.

Die 1H -NMR-Spektren erlauben die Unterscheidung von Isopropylgruppen mit enantiotopen und diastereotopen Methylpositionen, wie am Beispiel des $[\eta^5-C_5H_2(i-Pr)_3-1,2,4]_2Fe$ deutlich wird. Die beiden Septetts für die Methinprotonen der Isopropylgruppen im Integralverhältnis 1 : 2 lassen sich eindeutig den 4- bzw. 1- und 2-ständigen Substituenten zuordnen. Durch selektive Entkopplungsexperimente kann das mittlere der drei Dubletts (Fig. 2, $n = 3$, δ 1.21 ppm) den enantiotopen Methylgruppen *a* und *a'* zugeordnet werden (Fig. 1). Bestrahlt man eines der beiden "äußeren" Dubletts (*bb'*; *cc'*), so fällt das Septett der zugehörigen chemisch äquivalenten Methinprotonen jeweils zum Quartett zusammen, *b* und *c* sind also diastereotop und daher chemisch verschieden. Entsprechend besitzen die Diisopropylcyclopentadienylkomplexe **5** und **9** je zwei, die Tetra-isopropylcyclopentadienylkomplexe **7** und **11** vier chemisch verschiedene, paarweise diastereotop Methylpositionen.

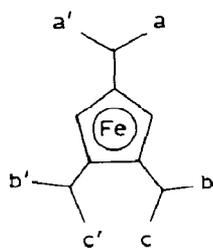


Fig. 1. Enantiotope und diastereotope Methylpositionen im Ferrocen **6**.

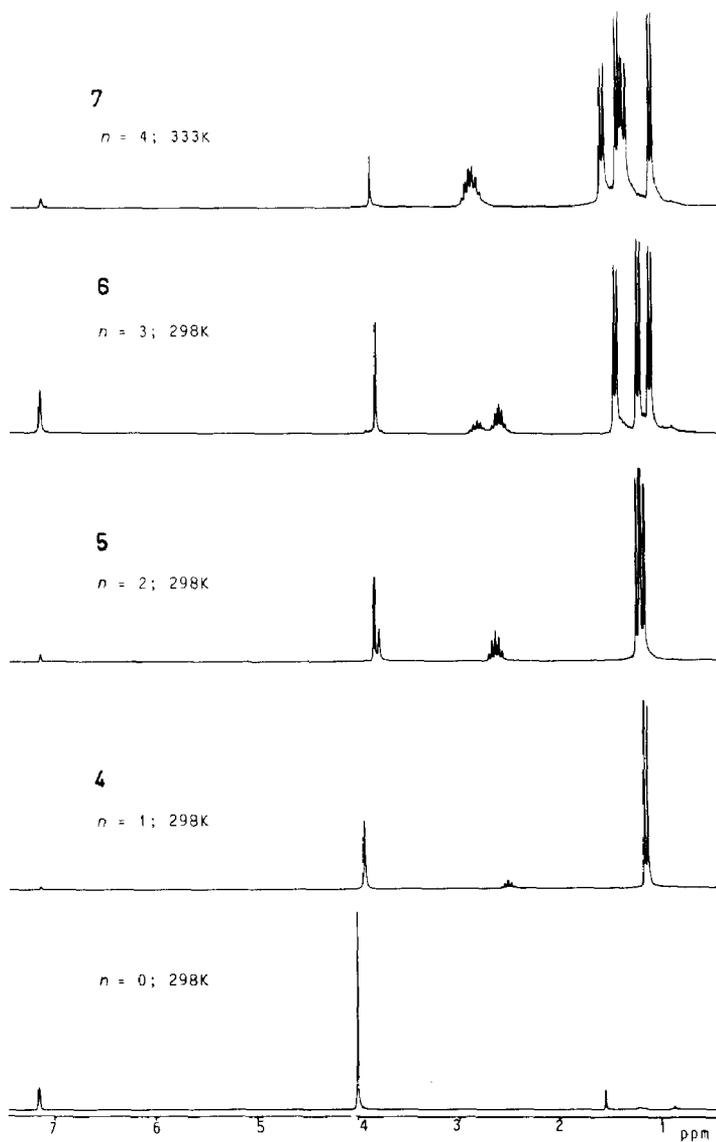


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ferrocene $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]_2\text{Fe}$ (**4-7**), $n = 0-4$, in C_6D_6 .

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}_n(\text{i-Pr})_n]_2\text{Fe}$ (4–7); 200 MHz, δ in ppm, TMS int., J in Hz. 4–6 in C_6D_6 bei 25 °C, 7 in Toluol- d_8 bei 323 K

Komplex	Ring-CH	J	CHMe ₂	J	CH ₃	J
4	3.95 (s)		2.53 (sep)	6.8	1.16 (d)	6.8
5	3.85 (d), 2H	1.3	2.65 (sep)	6.9	1.22 (d)	6.9
	3.80 (d), 1H	1.1			1.17 (d)	6.9
6	3.83 (s)		2.82 (sep), 1H	6.8	1.43 (d)	6.8
			2.61 (sep), 2H	6.7	1.21 (d)	6.8
7	3.84 (s)		2.83 (sep) Überlagerung		1.09 (d)	6.7
					1.53 (d)	7.1
					1.38(d)	6.7
					1.31 (d)	7.1
					1.05 (d)	6.5

Die bei den polymethylierten Ferrocenen beobachtete Hochfeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals der Ringprotonen von 4.0 ppm beim $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ auf 3.2 ppm beim $(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Fe}$ [39] tritt bei den isopropylsubstituierten Derivaten 4–7 nicht auf (Fig. 2, Tab. 3, Tab. 4). Auch bei den Molybdänkomplexen 8–11 (Tab. 5) ist eine Hochfeldverschiebung mit höherer Substitution weder bei den Ringprotonen noch bei den metallgebundenen Methylgruppen feststellbar. Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Komplexe 8–11 (Tab. 5) sinken in dieser Reihe von 2018/1940 auf 2005/1930 cm^{-1} (vgl. 2014/1929 für das C_5Me_5 - und 2028/1944 für das C_5H_5 -Derivat [36]), was auf eine Zunahme der Elektronendichte am Metall hinweist [36].

Die ¹H-NMR-Signale der Tetraisopropylcyclopentadienylliganden des Ferrocens 7 sind bei Raumtemperatur verbreitert und lassen auf Rotationsbehinderung der Fünfringe um die Achse Fe-Ringmitte schliessen. Unterhalb des Koaleszenzpunktes (T_c 288 K) spaltet das Singulett des einzigen Ringprotons in drei Signale auf, die vermutlich den Konformeren A,B und C entsprechen (Fig. 3). Die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation ergibt sich aus der Eyring-Gleichung zu 56.8 kJ/Mol. Bei weiterer Temperaturerniedrigung ändern sich chemische Verschiebung

Tabelle 4

¹³C-NMR-Daten der Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}_n(\text{i-Pr})_n]_2\text{Fe}$ (4–7); 50 MHz, δ in ppm, TMS int., J in Hz. 4 in Substanz, 5 und 6 in C_6H_6 bei 25 °C, 7 in C_6H_6 bei 313 K

Komplex	Ring-C(i-Pr)	Ring-CH	J	CHMe ₂	J	CH ₃	J
4	96.1 (s)	67.5 (d)	174	27.7 (d)	127	23.9	126
		66.3 (d)	172				
5	95.3 (s)	66.3 (d), 1C	169	27.7 (d)	127	24.5	126
		65.2 (d), 2C	171				
6	92.6 (s)	63.3 (d)	168	27.3	^a	25.1	^a
	92.1 (s)					26.3	^a
7	92.3 (s) 89.7 (s)	59.4 (d)	167	26.1	127	22.9	^a
						27.1	122
						24.8	^a
						24.1	125
						22.3	^a

^a Wegen Signalüberlagerung nicht feststellbar.

Tabelle 5

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}_n(\text{i-Pr})_n]\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (**8-11**) in C_6D_6 (200 MHz, 25 °C, δ in ppm, TMS int., J in Hz) und $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1} (in Heptan)

Komplex	Ring-H	CHMe_2	J	CH_3	J	MoCH_3	$\nu(\text{CO})$
8	4.49 (s), 2H	2.11 (sep)	6.8	0.83 (d)	6.8	0.43	2018st
	4.46 (s), 2H						1940sst
9	4.61 (d), 2H	2.12 (sep)	6.8	0.96 (d)	6.8	0.43	2012st
	4.28 (t), 1H			0.83 (d)	6.8		1933sst
	J 3.0						
10	4.73 (s)	2.24 (sep), 2H	6.8	1.12 (d)	7.2	0.43	2012st
		2.04 (sep), 1H	7.2	0.88 (pseudo-t)	6.7		1933sst
11	4.71 (s)	2.58 (sep)	6.7	1.22 (d)	7.2	0.54	2005st
		2.30 (sep)	7.2	1.06 (d)	6.8		1930sst
				1.05 (d)	7.2		
				0.94 (d)	6.7		

und relative Intensität der Signale, außerdem tritt ein weiteres Singulett auf. Gleichzeitig wird der zuvor schon komplex aufgesplante Isopropylbereich des Spektrums noch wesentlich unübersichtlicher. Diese Beobachtungen weisen auf das beginnende Einfrieren der Rotation der Isopropylgruppen um die Ring- C-CHMe_2 -Achse hin.

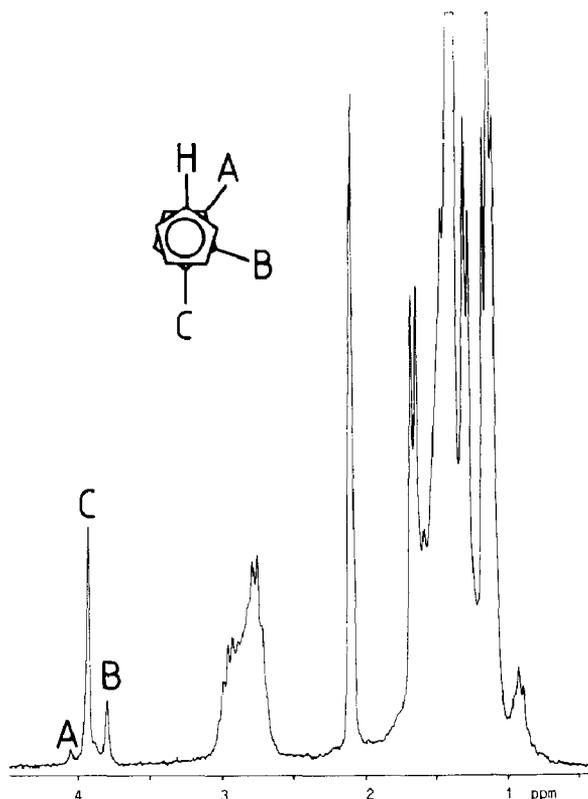


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** in Toluol- d_8 (T 233 K); A, B bzw. C stehen für das Ring-H-Atom der Konformeren A, B bzw. C.

Tabelle 6

^{13}C -NMR-Daten der Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{---}_n(\text{i-Pr})_n]\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (**8–11**). **8** in Substanz, **9–11** in C_6H_6 (50 MHz, 25 °C, δ in ppm, TMS int., J in Hz)

Verb.	MoCO (s)	Ring-C(i-Pr)	Ring-CH (d)	J	C _H Me ₂ (d)	J	CH ₃ (q)	J	MoCH ₃ (q)	J
8	240.6 1C	122.8 (s)	91.0 2C	173	27.1	128	23.7	126	-20.7	137
	227.2 2C		90.8 2C	172						
9	241.8 1C	119.0 (s)	95.9 1C	176	25.3	131	24.9 2C	130	-20.7	137
	228.0 2C		87.5 2C	180			23.9 2C	126		
10	242.8 1C	121.5 (s), 1C	86.3	171	26.9 1C	"	25.8	"	-15.0	136
	228.5 2C	118.0 (s), 2C			25.8	"	24.3	"		
11	243.4 1C	118.2 (s), 2C	90.3	169	26.2	"	25.2	"	-17.9	136
	229.7 2C	114.3 (s), 2C			25.7	"	24.5	"		
							23.3	"		
							23.8	"		
							23.3	"		

" Wegen Signalüberlagerung nicht feststellbar.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Ammoniak (BASF AG) wurde flüssig aus der geneigten Stahlflasche entnommen. Isopropylcyclopentadienylnatrium wurde wie das Methylanalogon [35] aus Isopropylcyclopentadien [32a] mit Natrium, Diisopropylcyclopentadienylnatrium aus Diisopropylcyclopentadien [32a] und Natriumamid nach dem für Triisopropylcyclopentadienylnatrium angegebenen Verfahren hergestellt [40*]. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

Triisopropylcyclopentadien

Eine Lösung von 1 g (2.5 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1 l flüssigem Ammoniak wird mit 24 g (1.04 mol) Natrium bis zum Abklingen der Gasentwicklung unter Rückfluß gerührt (Intensivkühler, -70 °C-Kühlkreislauf). Dazu tropft man im Verlauf von 50 min 150.3 g (1.0 mol) Diisopropylcyclopentadien [32a], rührt noch 1 h und tropft dann im Verlauf von 1 h 129 g (1.05 mol) 2-Brompropan zu. Nach weiteren 3 h dampft man das Ammoniak ab und rührt den Rückstand mit 600 ml Wasser bei pH 9–10 (je nach Ammoniak-Restgehalt setzt man 6n HCl zu), bis das ausgeschiedene Natriumbromid gelöst ist. Durch Abtrennen der organischen Phase, dreimaliges Ausschütteln der wäßrigen Phase mit je 200 ml Diethylether, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 , Abdestillieren des Lösungsmittels und fraktionierende Destillation erhält man 145 g (0.75 mol, 75%) Triisopropylcyclopentadien vom Siedepunkt 67–75 °C bei 9 Torr.

Gef.: C, 87.20; H, 12.58. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ ber.: C, 87.42; H, 12.58%.

Triisopropylcyclopentadienylnatrium (2a,b)

60 g (0.31 mol) Triisopropylcyclopentadien werden mit 16 g (0.41 mol)

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Natriumamid in 400 ml THF über Nacht zum gelinden Sieden erwärmt. Danach wird vom Ungelösten abzentrifugiert, die Lösung zur Trockne eingengt, der Rückstand zweimal mit je 200 ml Petrolether gründlich verrührt und abzentrifugiert, dann im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an elfenbeinfarbenem Pulver beträgt 60 g (0.28 mol, 90%).

Tetraisopropylcyclopentadien (Isomerengemisch)

Zu 60 g (0.28 mol) Triisopropylcyclopentadienylnatrium in 1 l flüssigem Ammoniak werden 35 g (0.28 mol) 2-Brompropan getropft und noch 3 h magnetisch gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels gibt man 500 ml Wasser zu, schüttelt dreimal mit je 200 ml Diethylether aus, trocknet die vereinigten organischen Extrakte über Na_2SO_4 , engt im Wasserstrahlvakuum ein und fraktioniert über eine Vigreuxkolonne. Man erhält 56 g (0.24 mol, 85%) Tetraisopropylcyclopentadien als gelbliches Öl vom Siedepunkt 47–58 °C bei 3 Torr.

EI-MS (70 eV, 30 °C): m/e (I_r) 234.7 (30; M^+), 219.6 (51; $M^+ - \text{CH}_3$), 191.5 (33; $M^+ - i\text{-Pr}$), 177.5 (45; $M^+ - \text{Propen} - \text{CH}_3$), 149.5 (65; $M^+ - \text{Propen} - i\text{-Pr}$), 135.5 (40; $M^+ - 2 \text{ Propen} - \text{CH}_3$), 107.4 (100; $M^+ - 2 \text{ Propen} - i\text{-Pr}$). (Gef.: C, 86.80; H, 12.86. $\text{C}_{17}\text{H}_{30}$ ber.: C, 87.10; H, 12.90%).

Tetraisopropylcyclopentadienylnatrium (3)

55 g (0.21 mol) Tetraisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch werden mit einer Suspension von 12 g (0.31 mol) Natriumamid in 350 ml THF unter Überleiten von trockenem Stickstoff zwei Tage zum gelinden Sieden erwärmt. Dann zentrifugiert man vom Ungelösten ab, engt im Vakuum zur Trockne ein, zentrifugiert den Rückstand zweimal aus je 200 ml Petrolether ab und trocknet im Vakuum. Das in 27 g (105 mmol, 50%) Ausbeute erhaltene elfenbeinfarbene Pulver ist sehr luftempfindlich, gelegentlich pyrophor.

1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien (1)

6.6 g (25.7 mmol) Tetraisopropylcyclopentadienylnatrium **3** werden in 50 ml Diethylether suspendiert und 50 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Lösung noch zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bis zum Beginn der Kristallisation eingengt, dann langsam auf –80 °C abgekühlt. Man erhält nach dem Trocknen im Vakuum 3.90 g gelbliche Kristalle, die eingengte Mutterlauge liefert nochmals 1.31 g **1**. Gesamtausbeute: 5.21 g (22.2 mmol, 86%). Zur Entfernung von Lösungsmittelpuren kann **1** bei 0.01 Torr/40 °C an einen auf –20 °C gekühlten Kühlfinger sublimiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, 25 °C, δ in ppm, TMS int., J in Hz): 3.00 (überlagerte Septetts, Methin-H); 2.76 (s, Allyl-H); 1.28 (d, Methyl), J 7.2; 1.07 (d, Methyl), J 6.9.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6H_6 , 50 MHz, 25 °C, δ in ppm, TMS int., J in Hz): 143.4 (s, C-*i*-Pr); 35.8 (t, CH_2) J 123; 27.3 (d, CHMe_2), J 128; 26.3 (d, CHMe_2), J 123; 23.4 (q, CH_3), J 125; 21.7 (q, CH_3), J 125.

Ferrocene [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}_n(i\text{-Pr})_n$] $_2\text{Fe}$ (4–7), allgemeine Vorschrift

Eine etwa 0.5 molare Lösung der substituierten Cyclopentadienylnatriumverbin-

dung $[\text{C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]\text{Na}$ in THF wird mit der berechneten Menge an FeCl_2 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Petrolether aufgenommen, über Filterflocken filtriert und gemäß untenstehender Tabelle rein isoliert.

Komplex Nr.	<i>n</i>	Ansatz (mmol) ^a	Ausbeute, Aufarbeitung (%) ^a
4 [37]	1	18.6	65, dest., 0.01 Torr, 110–120 °C Ölbadtemp.
5	2	86	64, dest., 0.01 Torr, 110–120 °C Ölbadtemp. ^b
6	3	5	67, krist., Petrolether, –30 °C ^c
7	4	4.4	58, krist., Petrolether, –30 °C

^a Bezogen auf FeCl_2 . ^b Isomerenreines $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{i-Pr})_{2-1,3}]_2\text{Fe}$ wurde durch fraktionierende Kristallisation aus Petrolether, anschließend aus Benzol, erhalten. ^c Isomerenreines $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{i-Pr})_{3-1,2,4}]_2\text{Fe}$ wurde als erste Kristallfraktion aus Petrolether erhalten.

C,H-Analyse Komplex Nr.	<i>n</i>	Gef. (ber.) (%)		Schmelzpunkt (°C)
		C	H	
4 [37]	1			
5	2	74.60 (74.57)	9.56 (9.67)	64
6	3	76.60 (76.69)	10.41 (10.57)	173
7	4	77.90 (78.13)	11.08 (11.19)	Zers. ab 250

EI-MS von **7** (70 eV, 30 °C): *m/e* (*I_r*) 523 (100; M^+), 480.9 (5.3; M^+ – Propen), 436.8 (9.0; M^+ – 2 i-Pr), 396.6 (7.2; M^+ – 3 Propen), 43.5 (10.5; i-Pr).

Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (**8–11**), allgemeine Vorschrift

Eine etwa 0.3 molare Lösung der substituierten Cyclopentadienylnatriumverbindung $[\text{C}_5\text{H}_{5-n}(\text{i-Pr})_n]\text{Na}$ in Tetrahydrofuran wird mit 0.95 Äquivalenten Molybdänhexacarbonyl 12 h unter Rückfluß gerührt. Bei Raumtemperatur wird die äquivalente Menge Methyljodid zutropft, die Lösung kurz zum Sieden erhitzt, bis Natriumjodid auszufallen beginnt, dann bei Raumtemperatur noch 1 h gerührt. Durch Einengen zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes in Petrolether, Filtration über Filterflocken und erneutes Einengen werden die rohen Produkte isoliert und gemäß untenstehender Tabelle gereinigt.

Komplex Nr.	<i>n</i>	Ansatz (mmol) ^a	Ausbeute, Aufarbeitung (%) ^a
8 [38]	1	14.6	54, dest., 0.01 Torr, 105–110 °C Ölbadtemp.
9	2	5.8	57, krist., Petrolether, –80 °C ^b
10	3	13.8	51, krist., Petrolether, –80 °C ^c
11	4	3.94	49, krist., Petrolether, –80 °C

^a Bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. ^b Isomerenreines $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{i-Pr})_{2-1,3}]\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ wurde als erste Kristallfraktion erhalten. ^c Isomerenreines $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{i-Pr})_{3-1,2,4}]\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ wurde als erste Kristallfraktion erhalten.

C,H-Analyse Komplex Nr.	n	Gef. (ber.) (%)		Schmelzpunkt (°C)
		C	H	
8 [38]	1			ca. -25 [38]
9	2	52.40 (52.33)	5.80 (5.86)	53
10	3	55.90 (55.96)	6.76 (6.78)	Subl. ab 110
11	4	58.80 (58.87)	7.48 (7.53)	Subl. ab 110

Dank

Ich danke sehr herzlich Herrn Prof. Dr. O.J. Scherer für seine großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, 4th Edition, 1980, S. 1163.
- 2 S.S. Hirsch und W.J. Bailey, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4090.
- 3 J.W. Chambers, A.J. Baskar, S.G. Bott, J.L. Atwood and M.D. Rausch, *Organometallics*, 5 (1986) 1635.
- 4 H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M.D. Rausch., J.J. Zuckerman und M.J. Heeg, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2656.
- 5 H. Schumann, C. Janiak und H. Khani, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 347.
- 6 M.P. Castellani, J.M. Wright, S.J. Geib, A.L. Rheingold und W.C. Trogler, *Organometallics*, 5 (1986) 1116.
- 7 W. Hübel und R. Merényi, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 213.
- 8 R. Zhang, M. Tsutsui und D.E. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 109.
- 9 P. Jutzi und R. Sauer, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C29.
- 10 Review: P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 217.
- 11 M.F. Lappert, A. Singh, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1190.
- 12 J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) C41.
- 13 R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 1.
- 14 S.A. McLaughlin, R.C. Murray, J.C. Dewan und R.R. Schrock, *Organometallics*, 4 (1985) 796.
- 15 F. Wochner, L. Zsolnai, G. Huttner und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 69.
- 16 W.A. Herrmann, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 466.
- 17 K.H. Dötz und J. Rott, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) C11.
- 18 O.J. Scherer, M. Swarowsky und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 405.
- 19 Review: D.W. Macomber, W.P. Hart und M.D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 1.
- 20 J. Siegel, A. Gutiérrez, W.B. Schweizer, O. Ermer und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1569.
- 21 I.I. Schuster, W. Weissensteiner und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6661.
- 22 L. de Vries, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1838.
- 23 P.H. Campbell, N.W.K. Chiu, K. Deugan, I.J. Miller und T.S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6404.
- 24 (a) U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 2106; (b) F.X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- 25 K. Schlögl und M. Peterlik, *Monatsh. Chem.*, 93 (1962) 1328.
- 26 K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und I.B. Zlotina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1964) 1326.
- 27 (a) S.F. Pedersen, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6808; (b) R.R. Schrock, S.F. Pedersen, M.R. Churchill und J.W. Ziller, *Organometallics*, 3 (1984) 1574.

- 28 H. van der Heijden, A.W. Gal, P. Pasma und A.G. Orpen, *Organometallics*, 4 (1985) 1847.
- 29 J. Okuda, R.C. Murray, J.C. Dewan und R.R. Schrock, *Organometallics*, 5 (1986) 1681.
- 30 J.F. Buzinkai und R.R. Schrock, *Organometallics*, 6 (1987) 1447.
- 31 G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malseh und B. Matusch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3965.
- 32 (a) K. Alder und H.-J. Ache, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 503; (b) R. Riemschneider, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 641; (c) S. McLean und P. Haynes, *Tetrahedron*, 21 (1965) 2343.
- 33 K. Hafner, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 606 (1957) 79.
- 34 H.E. Fritz und D.W. Peck, *Chem. Abstr.*, 64 (1966) 3434c.
- 35 L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 86.
- 36 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 37 G.R. Knox und P.L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 289.
- 38 E.W. Abel, A. Singh und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1321.
- 39 R.B. Materikova, V.N. Babin, I.R. Lyatifov, T.Kh. Kurbanov, E.I. Fedin, P.V. Petrowskii und A.I. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) 81.
- 40 *Anmerkung*: Zur vollständigen Deprotonierung reicht in diesem Fall zweistündiges Rühren unter Rückfluß aus. Anstelle von Petrolether, in dem Diisopropylcyclopentadienylnatrium viskose Lösungen bildet, sollte Diethylether verwendet werden. Für präparative Zwecke kann auch die zentrifugierte und zur Entfernung von NH_3 etwas eingeengte THF-Lösung verwendet werden.