

Journal of Organometallic Chemistry, 402 (1991) C1–C3
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21512PC

Preliminary communication

1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien aus 3-Brom-3-hexen

D. Stein und H. Sitzmann *

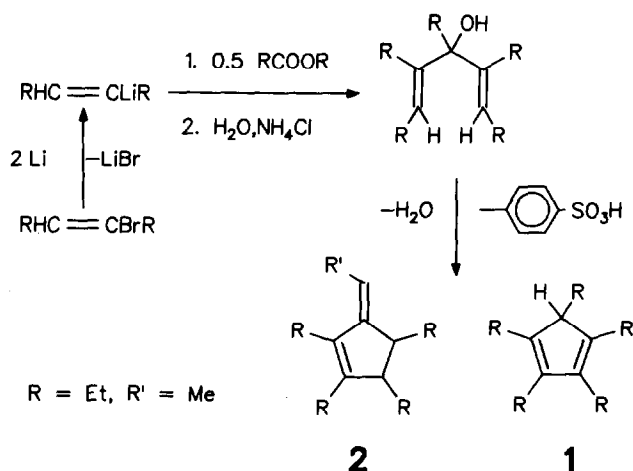
Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)
 (Eingegangen den 5. November 1990)

Abstract

Lithiation of 3-bromo-3-hexene, subsequent reaction 2:1 with ethyl propionate and treatment of the intermediate tertiary alcohol with *p*-toluenesulfonic acid gives a mixture of 1,2,3,4,5-pentaethylcyclopentadiene and 3-ethylidene-1,2,4,5-tetraethylcyclopentene. Metalation with *n*-butyllithium gives pure pentaethylcyclopentadienyllithium after washing with pentane.

Zusätzlich zur schrittweisen Alkylierung von Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak [1] und zur Umsetzung von 2,3,4,5-Tetraethylcyclopent-2-en-1-on [2] mit Ethylmagnesiumbromid [1] eignet sich auch das von Bercaw für Pentamethylcyclopentadien beschriebene Verfahren [3] zur Herstellung von 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien, wenn man von 3-Brom-3-hexen [4] ausgeht (Schema 1).

Im Unterschied zum Bercaw-Verfahren liefert für R = Et der letzte Schritt auch ein zum Pentaethylcyclopentadien (1) isomeres Dien (2) mit einer exocyclischen



Scheme 1.

Doppelbindung. **1** kann durch Metallieren mit *n*-Butyllithium, Waschen mit Pentan und nachfolgende Hydrolyse des Lithiumsalzes, **2** durch Vakuumdestillation aus der Waschlösung isoliert werden.

Experimentaltteil

Zu 5.9 g (0.86 mol) Lithiumdrahtstücken in 300 ml trockenem Diethylether tropft man unter Rühren eine Lösung von 73.87 g (0.427 mol) 3-Brom-3-hexen in 60 ml Diethylether, wobei die Mischung ins Sieden gerät. Nach Beendigung der Zugabe rührt man den Kolbeninhalt noch ca. 90 min bei Siedetemperatur, wobei das Lithium praktisch vollständig abreagiert. Zur auf RT abgekühlten Reaktionslösung tropft man 21.75 g (0.213 mol) Propionsäureethylester so langsam zu, daß die Lösung von 3-Lithio-3-hexen unter gelindem Sieden gleichmäßig abreagiert. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 60 min unter Rückfluß, läßt auf RT abkühlen und versetzt tropfenweise unter stetigem Rühren mit 400 ml einer gesättigten wäßrigen Lösung von NH_4Cl . Die Etherphase wird abgetrennt und im Vakuum auf ca. 300 ml eingengt. Die so erhaltene Lösung wird zu einer Lösung von 35 g *p*-Toluolsulfonsäure in 400 ml Diethylether unter Rühren und anfänglichem Aufsieden so zugetropft, daß die Lösung ohne äußere Wärmezufuhr unter Rückfluß gehalten wird. Nach beendeter Zugabe läßt man unter Rühren auf RT abkühlen, versetzt mit 300 ml gesättigter wäßriger Sodalösung, trennt und extrahiert die wäßrige Phase mit 150 ml Diethylether. Die vereinigten Etherphasen werden über MgSO_4 getrocknet, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und von dem so erhaltenen Öl bei 0.01 Torr ein bei 40–45°C siedendes Gemisch von **1** und **2** abdestilliert (22.25 g; 0.108 mol, 51%). Das Gemisch wird in 100 ml trockenem THF aufgenommen und mit 100 ml (160 mmol) *n*-Butyllithium 4 h unter Rückfluß metalliert. Man entfernt die Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum und versetzt den Rückstand mit 100 ml Petrolether. Zentrifugieren der erhaltenen Suspension, Aufnehmen des Rückstandes von LiC_5Et_5 in 80 ml Petrolether und abermaliges Zentrifugieren ergibt nach Trocknung im Vakuum 8.3 g (39.4 mmol, 18.5%) reines Pentaethylcyclopentadienyllithium. Aus den Waschlösungen wurde **2** durch Destillation als gelbliches Öl vom Siedepunkt 38°C/0.01 Torr in einer Ausbeute von 13.5 g (65.5 mmol; 31%) erhalten. Hydrolyse des Lithiumsalzes von **1** gemäß Lit. 1 und Destillation ergab analysenreines **1** in 6.5 g (31.5 mmol; 15%) Ausbeute als hellgelbliches Öl, Siedepunkt 32°C bei 0.01 Torr.

C,H-Analyse von **1**: C ber. 87.30, gef. 86.90, H ber. 12.70, gef. 12.60%.
Spektroskopische Daten von **1**: Lit 1.

NMR-Spektren von **2** in C_6D_6 , $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.159$, $\delta(\text{C}_5^{13}\text{CD}_6) = 128.0$, δ in ppm, J in Hz: $^1\text{H-NMR}$: 5.35, (1 Olefin-H, $^3J(\text{HH}) = 7.5$), 2.55–1.80 (CH_2 -Gruppen, überlagert), 1.76 (d, 3H, CH_3 an exocyclischer Doppelbindung, $^3J(\text{HH}) = 7.5$), 1.70–1.10 (CH_2 -Gruppen, überlagert), 1.02 (t, CH_3 , $^3J(\text{HH}) = 7.5$), 0.96 (CH_3 , $^3J(\text{HH}) = 7.5$), 0.92 (CH_3 , $^3J(\text{HH}) = 7.5$), 0.86 (CH_3 , $^3J(\text{HH}) = 7.5$). $^{13}\text{C-NMR}$: 151, 146, 138 (alle s, Olefin-C), 108 (d, $=\text{CHCH}_3$, $J = 150$), 51, 45 (beide d, allylische Ring-C-Atome, $J = 125$), 28, 26, 20, 18 (alle t, CH_2 , $J = 125$), 14, 13.5, 13, 11.3, 10.6 (CH_3 -Gruppen, Kopplungen wegen Überlagerung nicht beobachtet). C,H-Analyse: C, ber. 87.30, gef. 86.80; H, ber. 12.70, gef. 12.80%.

An der Verbesserung der Ausbeute an **1** durch Optimierung der Wasserabspaltung aus dem intermediär erhaltenen tertiären Alkohol sowie durch direkte Metal-

lierung des rohen Gemisches von **1** und **2** ohne vorherige Vakuumdestillation wird noch gearbeitet.

Dank. Ich danke sehr herzlich Herrn Professor O.J. Scherer für seine stets gerne gewährte Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 D. Stein und H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, **402** (1991) 249.
- 2 W. Best, B. Fell und G. Schmitt, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 2914.
- 3 R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **136** (1977) 1.
- 4 W.E. Truce und J.J. Breiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 1623.