

*Journal of Organometallic Chemistry*, 402 (1991) 249–257  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21265

## Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien

D. Stein und H. Sitzmann \*

*FB Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 11. Juli 1990)

### Abstract

Stepwise alkylation of diethylcyclopentadiene as well as the reaction of 2,3,4,5-tetraethylcyclopent-2-enone with ethylmagnesiumbromide result in formation of pentaethylcyclopentadiene. Tri-, tetra- and pentaethylcyclopentadienes were synthesized by metalation with sodium amide or *n*-butyllithium and converted to ferrocenes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_n\text{H}_{5-n})_2\text{Fe}]$  and molybdenum complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_n\text{H}_{5-n})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-CH}_3]$ .

### Zusammenfassung

Sowohl die schrittweise Alkylierung von Diethylcyclopentadien als auch die Umsetzung von 2,3,4,5-Tetraethylcyclopent-2-enon mit Ethylmagnesiumbromid führen zur Bildung von 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien. Mit Natriumamid oder *n*-Butyllithium wurden die entsprechenden Tri-, Tetra-, und Pentaethylcyclopentadienide erhalten und nach Standardmethoden zu Ferrocenen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_n\text{H}_{5-n})_2\text{Fe}]$  und Molybdänkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_n\text{H}_{5-n})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  umgesetzt.

## Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien

Die kürzlich beschriebene Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien [1] und von dessen Natriumsalz eröffnet einen Zugang zu Pentaisopropylcyclopentadienylkomplexen der Übergangsmetalle, wie am Beispiel von Tricarbonylmethyl-pentaisopropylcyclopentadienyl-molybdän gezeigt wurde [2a]. Der erste Pentaisopropylcyclopentadienylkomplex,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5^1\text{Pr}_5)]^+\text{PF}_6^-$ , wurde kürzlich in einer eleganten Eintopfreaktion aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+\text{PF}_6^-$  und zehn Äquivalenten  $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{MeI}$  hergestellt [2b].

Ogleich schon mehrere Pentaethylcyclopentadienylkomplexe bekannt sind, bei denen der Fünfring am Metall alkyliert (Decaethylferrocen [3a] und Tricarbonylpentaethylcyclopentadienyl-mangan [3b]) oder aus Propylidinwolframkomplexen und 3-Hexin [4] aufgebaut wurde, steht unseres Wissens bislang kein allgemein anwendbares Verfahren zur Einführung von Pentaethylcyclopentadienylliganden zur Verfügung.

In Anlehnung an bekannte Synthesewege bieten sich vier Möglichkeiten zur Herstellung von 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien an.

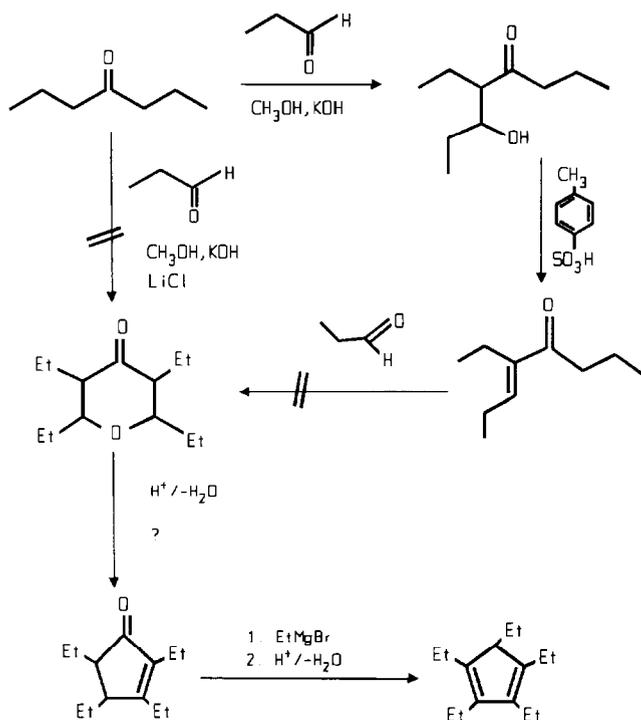


Fig. 1.

(i) Die analog zur Pentamethylcyclopentadiensynthese von Burger [5a] und zur eleganten und ergiebigen Variante nach Jutzi [5b] durchgeführten Versuche sind in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die baseninduzierte Kondensation von 4-Heptanon mit Propionaldehyd ergab 4-Ethyl-oct-3-ol-5-on (1) und daraus durch Wasserabspaltung das Vinylketon 2. Der Ringschluß zum 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetraethyl- $\gamma$ -pyron 3 konnte jedoch weder durch weitere Umsetzung von 2 mit Propionaldehyd noch durch die lithiumchloridkatalysierte Variante nach Jutzi erreicht werden.

(ii) Die Herstellung des Tetraethylcyclopentenons 4 aus 3-Hexin unter stöchiometrischem Einsatz von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in wäßrig-ethanolischer HCl ist bekannt [6]. Die Umsetzung von 3 mit Ethylmagnesiumbromid erbrachte nach saurer Aufarbeitung 35% 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien 5 (nicht optimiert).

(iii) Die Synthese von 4 analog zum Verfahren von Threlkel und Bercaw [7] mit 3-Brom-3-hexen statt 2-Brom-2-buten und Ethylpropionat anstelle von Ethylacetat ist uns kürzlich gelungen [11].

(iv) 5 läßt sich auch aus Diethylcyclopentadien [8] durch drei weitere Alkylierungsschritte nach dem für Tetra- [9] und Penta-isopropylcyclopentadien [1] beschriebenen Verfahren gewinnen. Aus dem Pentaethylcyclopentadien-Isomerengemisch, welches durch Alkylierung von Tetraethylcyclopentadienyllithium entsteht, konnte 5 durch Metallierung mit *n*-Butyllithium, Abdestillieren aller flüchtigen Anteile und Hydrolyse des Rückstandes von Pentaethylcyclopentadienyllithium isoliert werden. Die Ausbeute an 5 beträgt 22%, bezogen auf das eingesetzte Tetraethylcyclopentadien-Isomerengemisch. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5 zeigt

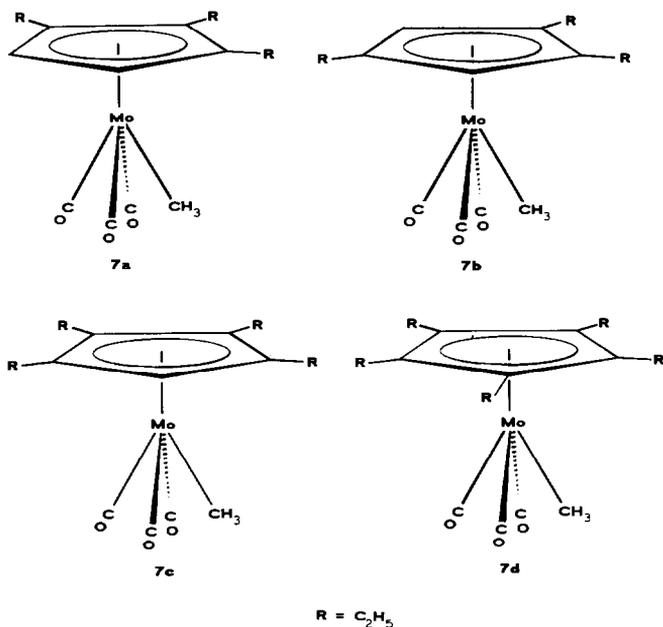


Fig. 2.

starke Überlagerung von Triplets und Quartetts zwischen 0.25 und 3.50 ppm. Ein charakteristisches Quartett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 7.5 und 2.0 Hz des allylischen Ringprotons sowie die Abwesenheit von Olefinprotonen belegen die 1,2,3,4,5-Pentaalkylierung. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet man zwei Singulets für je zwei Olefin-C-Atome (141.8 und 141.1 ppm) und ein Dublett für das allylische Ringatom (50.6 ppm, <sup>1</sup>J(CH) 121 Hz), daneben stark überlagerte Signale zwischen 10 und 20 ppm für die Ethylgruppen.

5 läßt sich in THF mit Natriumamid im Ultraschallbad unter Durchleiten von Stickstoff metallieren. Pentaethylcyclopentadienylnatrium **6a**, einmal auskristallisiert, ist in THF schwerlöslich, in Toluol, Diethylether und Petrolether unlöslich. Die Lithiierung von **5** mit n-Butyllithium in THF erfordert 4 h Rühren unter Rückfluß. Die so erhaltene Lösung von Pentaethylcyclopentadienyllithium (**6b**) wurde zur Herstellung von Tricarbonyl-methyl-pentaethylcyclopentadienyl-molybdän (**7d**) und Decaethylferrocen (**8e**) verwendet. Tri- (**7a**, **7b** und **8a-c**) und Tetraethylcyclopentadienyl-derivate (**7c** und **8d**) wurden ebenfalls aus den in situ hergestellten Cyclopentadieniden erhalten.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Tricarbonyl-methyl-triethylcyclopentadienyl-molybdän zeigt ein 5 : 6-Gemisch der Isomeren mit 1,2,3- und 1,2,4-Anordnung der Ethylgruppen am Fünfring (**7a**, **6b**, siehe Fig. 3). Verglichen mit den bei Triisopropyl- [2] und Tri-t-butyl-cyclopentadienylliganden [1] (1,3,5-Tri-t-butylcyclopentadien siehe [1,10]) gefundenen Isomerenverhältnissen (22 bzw. 0% 1,2,3-Isomeres) geht die sterisch bedingte Bevorzugung des 1,2,4-Isomeren bei der Ethylsubstitution verloren. Die Isomeren **7a**, **b** ließen sich durch Säulenchromatographie und fraktionierte Kristallisation ebensowenig trennen wie die Mischung der drei isomeren Hexaethylferrocene **8a-c**, welche im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben zahlreichen

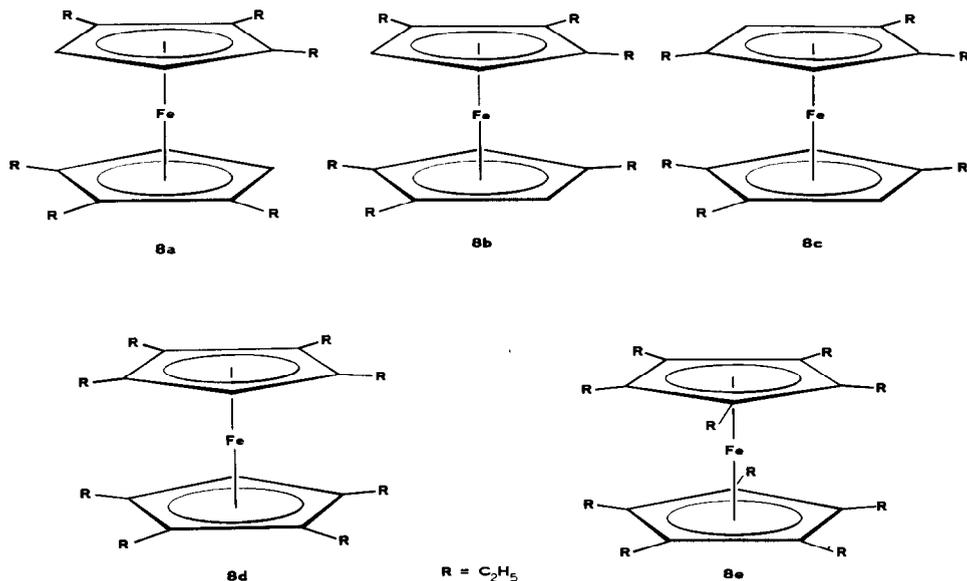


Fig. 3.

stark überlagerten Triplets und Quartets der Ethylgruppen vier Singulets für die Ring-H-Atome zeigt (je eines für **8a** und **8b**, zwei für **8c**).

Bei den Tetraethylcyclopentadienylderivaten **7c** und **8d** sind für die paarweise diastereotopen Methylenprotonen der Ethylgruppen jeweils vier Dubletts von Quartets zu erwarten. Das durch starke Überlagerung resultierende Signal wurde nicht weiter analysiert.

Für die Pentaethylcyclopentadienylliganden der Komplexe **7d** und **8e** findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils ein Triplett und ein Quartett, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet man zusätzlich ein Singulett für die Ring-C-Atome bei 84.6 ppm (**7d**) und 109.3 ppm (**8e**).

### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Inertgasbedingungen in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Ammoniak (BASF AG) wurde flüssig aus der geeigneten Stahlflasche entnommen. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren im Kupferblock bestimmt und nicht korrigiert. NMR-Spektren: Bruker WP 200, AM 400, Varian EM 390. Massenspektren: Finnigan MAT 311.

#### 4-Ethyl-oct-3-ol-5-on (**1**)

Einer Lösung von 20 g (0.36 mol) Kaliumhydroxid und 86 g (0.75 mol) 4-Heptanon in 120 ml Methanol wurden bei RT im Verlauf von 8 h 90 g (1.5 mol) Propionaldehyd zugetropft. Die Lösung wurde noch 12 h gerührt, dann mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert und im Scheidetrichter getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Aus den vereinigten organischen Extrakten wurden nach Trocknen über Magnesiumsulfat Diethylether und überschüssiges 4-Heptanon abdestilliert. Vakuumdestillation des Rückstandes

über eine Vigreuxkolonne ergab 29 g (0.15 mol, 20%, bezogen auf eingesetztes 4-Heptanon) **1** vom Siedepunkt 90–110 °C bei 0.01 Torr.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 3.5 ppm (m, 1H); 2.3 ppm (m, 3H); 1.4 ppm (m, 6H); 0.75 (m, 9H).

#### *4-Ethyl-3-en-5-on (2)*

Eine Lösung von 63 g (0.36 mol) **1** und 3 g *p*-Toluolsulfonsäure in 400 ml Benzol wurde im Wasserabscheider unter Rückfluß gerührt. Nach 12 h war die Wasserabspaltung vollständig. Die Reaktionslösung wurde mit 2 *N* Natronlauge neutralisiert, das Benzol abdestilliert. Vakuumdestillation des Rückstands bei 0.01 Torr ergab 36 g (0.23 mol, 65%) **2**, K.p. = 50–70 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Starke Signalüberlagerung zwischen 0.7 und 3.0 ppm, ein Triplett für ein Proton bei 6.4 ppm (Olefin-H,  $^3J(\text{H,H})$  7 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 199.6 ppm (C=O), 143.4, 142.1 ppm (Olefin-C), 38.9, 22.4, 18.8, 18.2, 13.5 ppm (Alkyl-C).

#### *1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien (5) aus 2,3,4,5-Tetraethyl-2-cyclopenten-1-on (4)*

Einer Lösung von 35 mmol Ethylmagnesiumbromid in 100 ml Diethylether wurde eine Lösung von 6.15 g (32 mmol) **4** in 10 ml Diethylether zugetropft, wobei sich die Lösung zum Sieden erwärmte. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h unter Rückfluß und 12 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure aufgenommen und von der wäßrigen Phase getrennt. Destillation ergab 2.30 g (11.2 mmol, 35%) **5**, K.p. 35–40 °C bei 0.01 Torr.

Wegen der Giftigkeit des zur Synthese von **4** benötigten Nickeltriacetylcarbons wurde die Herstellung von **5** auf diesem Weg nicht optimiert.

#### *Triethylcyclopentadien-Isomerengemisch*

Einer magnetisch gerührten Suspension von 83.2 g (2.13 mol) Natriumamid in 1 l Tetrahydrofuran wurden 260.35 g (2.13 mol) Diethylcyclopentadien zugetropft. Dabei geriet die Reaktionslösung unter heftiger Ammoniakentwicklung ins Sieden. Nach beendeter Zugabe wurde noch 4 h unter Rückfluß gerührt, das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und der hellgelbe Rückstand bei 0.01 Torr getrocknet. Zu dem mit einem Spatel von der Glaswand abgelösten und grob zerkleinerten Triethylcyclopentadienylnatrium-Isomerengemisch wurden 2 l Ammoniak einkondensiert (Intensivkühler, –65 °C Kühlkreislauf). Mit einem KPG-Rührwerk wurde die Mischung kräftig durchgerührt, dann tropfenweise mit 232.9 g (2.13 mol) Ethylbromid versetzt. Die Reaktionslösung wurde noch 5 h gerührt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in 1.5 l Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen ergaben nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Destillation über eine Vigreuxkolonne 228.4 g (1.52 mol, 71%) Triethylcyclopentadien-Isomerengemisch.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Stark überlagerte Signalgruppen von 0.2–2.7 und von 5.2–6.2 ppm.

#### *Tetraethylcyclopentadien-Isomerengemisch*

Einer magnetisch gerührten Suspension von 60 g (1.54 mol) Natriumamid in 1 l Tetrahydrofuran wurden 228 g (1.52 mol) Triethylcyclopentadien-Isomerengemisch zugetropft, die Reaktionslösung 12 h unter Rückfluß gerührt und durch Destillation unter Normaldruck vom Lösungsmittel weitgehend befreit. Nicht umgesetztes Tri-

ethylcyclopentadien wurde bei 0.01 Torr abdestilliert (siedendes Wasserbad), der trockene Rückstand mit einem Spatel von der Glaswand gelöst und grob zerkleinert. 1.5 l Ammoniak wurden einkondensiert, die Mischung mit einem KPG-Rührwerk kräftig durchgerührt und anschließend mit 166 g (1.52 mol) Ethylbromid tropfenweise versetzt und noch 6 h gerührt (Intensivkühler und Kühlkreislauf  $-65^{\circ}\text{C}$ ). Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Triethylcyclopentadien und ergab 174.15 g (0.98 mol, 64%) Tetraethylcyclopentadien-Isomerengemisch vom Siedepunkt  $50\text{--}75^{\circ}\text{C}$  bei 0.01 Torr.

Das in  $\text{CCl}_4$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnelt dem des Triethylcyclopentadien-Isomerengemisches. Der korrekte Verlauf der Alkylierung wurde jedoch bei beiden Isomerengemischen durch Charakterisierung von daraus hergestellten Übergangsmetallkomplexen bestätigt.

#### *Pentaethylcyclopentadien-Isomerengemisch*

Einer Lösung von 174.15 g (0.98 mol) Tetraethylcyclopentadien in 300 ml Tetrahydrofuran wurden 600 ml (0.98 mol) *n*-Butyllithium/Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wurde noch 12 h unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck, 62 g (0.35 mol) geminal dialkylierte Tetraethylcyclopentadiene bei 0.01 Torr (siedendes Wasserbad) abdestilliert. Der hellgelbe Rückstand von Tetraethylcyclopentadienyllithium (**6c**) wurde mit einem Spatel von der Glaswand entfernt und grob zerkleinert. Nach Einkondensieren von 1 l Ammoniak (Intensivkühler,  $-65^{\circ}\text{C}$  Kühlkreislauf) wurde die Mischung mit einem KPG-Rührwerk kräftig durchgerührt, dann tropfenweise mit 106.8 g (0.98 mol) Ethylbromid versetzt und noch 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, der Rückstand in 0.5 l Wasser aufgenommen. Aufarbeitung wie zuvor ergab 100.15 g (0.49 mol, 50%) Pentaethylcyclopentadien-Isomerengemisch vom Siedepunkt  $50\text{--}70^{\circ}\text{C}$ .

#### *1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien 5*

Eine Lösung von 100.15 g (0.49 mol) Pentaethylcyclopentadien-Isomerengemisch wurde tropfenweise mit 156 ml (0.25 mol) *n*-Butyllithium/Hexan versetzt und 12 h unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wurde unter Normaldruck, die nicht metallierbaren geminal dialkylierten Pentaethylcyclopentadiene bei  $50\text{--}60^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr abdestilliert. Der trockene Rückstand (**6d**) wurde in 300 ml Diethylether suspendiert und die Suspension durch Zugabe von 200 ml Wasser (tropfenweise zu Beginn, Rückflußkühler) vorsichtig hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Destillation des Rückstandes erbrachte 20.84 g (101.5 mmol, 20.7%) **5** vom Siedepunkt  $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$  bei 0.01 Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Überlagerte Signale zwischen 0.25 and 3.5 ppm, keine Signale im olefinischen Bereich. 2.18 ppm (qd, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0/2.0$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 141.8, 141.1 ppm (s, Olefin-C), 50.6 ppm (d,  $^1J(\text{C,H}) = 121$  Hz, Ring-CHet), 10–20 ppm (Ethyl-C-Atome).

#### *Molybdänkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_n\text{H}_{5-n})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ (7a–d), allgemeine Vorschrift*

Die für die Herstellung der Molybdänkomplexe **7a–d** benötigten Lösungen der entsprechenden Lithiumcyclopentadienyle in Tetrahydrofuran wurden wie folgt hergestellt:

Tabelle 1

Komplex	<i>n</i>	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%) <sup>a</sup>	Elementaranalyse (gef. (ber.) (%))		IR-Spektrum <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> ), $\bar{\nu}(\text{CO})$	F.p. (°C)
				C	H		
7a, b <sup>c</sup>	3	6.5	88	52.50	5.80	2014 s	< 20
				(52.30)	(5.90)	1932 vs	
7c	4	10.0	66	55.10	6.50	2012 s	< 20
				(54.80)	(6.50)	1928 vs	
7d	5	10.0	72	56.80	7.01	2020 s	78
				(57.00)	(7.05)	1940 vs	

<sup>a</sup> Bezogen auf Mo(CO)<sub>6</sub>. <sup>b</sup> In Hexan aufgenommen. <sup>c</sup> Isomerengemisch.

Tabelle 2

Komplex	<i>n</i>	Ansatz (mmol) <sup>a</sup>	Ausbeute (%) <sup>a</sup>	Elementaranalyse (gef. (ber.) (%))		F.p. (°C)
				C	H	
8a-c <sup>b</sup>	3	35.8	55	74.80	9.70	< 20
				(74.60)	(9.70)	
8d	4	30.0	65	76.00	10.01	47
				(76.08)	(10.31)	
8e	5	18.0	40	77.10	10.70	280
				(77.23)	(10.80)	

<sup>a</sup> Bezogen auf FeCl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Isomerengemisch.

Tabelle 3

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Molybdänkomplexe [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Et<sub>n</sub>H<sub>5-n</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>] (7a-d)<sup>a</sup>

Komplex	<i>n</i>	Ring-H	Ethylgruppen		MoCH <sub>3</sub>	Schmelzpunkt (°C)
			CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		
7a, b <sup>b</sup>	3	4.58 s	1.95–1.70	0.90–0.77	0.29 s	< 20
		4.50 s	m	m	0.28 s	
7c	4	4.58 s	1.89 m	0.85 m	0.31 s	< 20
7d	5		1.99 q	0.91 t	0.28 s	78
			<i>J</i> = 7.6	<i>J</i> = 7.6		

<sup>a</sup> Aufgenommen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit δ(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H) = 7.159 ppm. <sup>b</sup> Isomerengemisch.

Tabelle 4

<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Molybdänkomplexe [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Et<sub>n</sub>H<sub>5-n</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>] (7a-d)<sup>a</sup>

Komplex	<i>n</i>	Mo(CO)	Ring-C-Et	Ring-CH	<sup>1</sup> J(C,H)	Ethylgruppen	MoCH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J(C,H)
7a, b <sup>b</sup>	3	242.4	113.8 –	89.3	171	21.5, 19.5, 18.1,	-14.7	136
		242.2	112.7	86.5	174	15.0, 14.9, 14.6	-15.0	136
		228.9						
7c	4	243.0	111.6	87.1	172	19.7, 18.6 (CH <sub>2</sub> )	-13.5	136
		229.3	111.2			16.1, 14.7 (CH <sub>3</sub> )		
7d	5	242.2	109.3			17.9 (t, <i>J</i> = 128)	-13.2	136
		228.5				15.8 (q, <i>J</i> = 128)		

<sup>a</sup> Gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit δ (<sup>13</sup>CC<sub>5</sub>D<sub>6</sub>) = 128.0 ppm. <sup>b</sup> Isomerengemisch.

Tabelle 5

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Ferrocene [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Et<sub>n</sub>H<sub>5-n</sub>)<sub>2</sub>Fe] (**8a-e**)<sup>a</sup>

Komplex	n	Ring-H	Ethylgruppen		Schmelzpunkt (°C)
			CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>8a-c</b> <sup>b</sup>	3	3.68 s 3.66 s 3.58 s 3.57 s	2.31–2.10 m	1.16–0.86 m	< 20
<b>8d</b>	4	3.51 s	2.20–2.08 überlagerte Quartetts	1.12 (t, J = 7.5) 1.08 (t, J = 7.5)	47
<b>8e</b>	5		2.14 (q, J = 7.5)	1.14 (t, J = 7.5)	280

<sup>a</sup> Aufgenommen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit δ(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H) = 7.159 ppm. <sup>b</sup> Isomerengemisch.

– Triethylcyclopentadienyllithium (**6a**, **6b**, Isomerengemisch) durch Metallierung von Triethylcyclopentadien mit n-Butyllithium/Hexan in Tetrahydrofuran in 4 h unter Rückfluß,

– Tetraethylcyclopentadienyllithium (**6c**) wurde hergestellt und durch Abdestillieren der flüchtigen Anteile isoliert, wie bei der Herstellung von Pentaethylcyclopentadien-Isomerengemisch beschrieben, dann in Tetrahydrofuran zu einer halbmolaren Lösung aufgenommen,

– Pentaethylcyclopentadienyllithium (**6d**) wurde aus isomerenreinem **5** durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium/Hexan in Tetrahydrofuran metalliert (12 h Rückfluß).

Die so erhaltenen, etwa halbmolaren Lösungen wurden mit 0.95 Äquivalenten Molybdänhexacarbonyl 12 h unter Rückfluß gerührt, dann bei RT mit der äquivalenten Menge Methyljodid versetzt, die Lösung abermals für 1 h zum Sieden erwärmt und schließlich noch 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Petrolether an Kieselgel (bei 130 °C und 0.01 Torr 12 h ausgeheizt, mit 3% Wasser deaktiviert) chromatographiert und die gelbe Produktfraktion zur Trockne eingengt. Umkristallisieren aus Diethylether bei –78 °C lieferte die Komplexe gemäß Tab. 1.

#### Ferrocene [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Et<sub>n</sub>H<sub>5-n</sub>)<sub>2</sub>Fe] (**8a-e**), allgemeine Vorschrift

Eine etwa 0.5 molare Lösung der entsprechenden Cyclopentadienyllithiumverbindung (Herstellung wie voranstehend) in Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C (n = 3,

Tabelle 6

<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Ferrocene [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Et<sub>n</sub>H<sub>5-n</sub>)<sub>2</sub>Fe] (**8a-e**)<sup>a</sup>

Komplex	n	Ring-C-Et	Ring-CH	Ethylgruppen
<b>8a-c</b> <sup>b</sup>	3	88.2–87.3	68.7–68.3	16.3–15.8 (CH <sub>3</sub> ) 22.6–19.0 (CH <sub>2</sub> )
<b>8d</b>	4	86.5, 85.1	67.7, J = 169	20.4, 19.0 (CH <sub>2</sub> ) 16.9, 16.3 (CH <sub>3</sub> )
<b>8e</b>	5	84.6		19.0 (CH <sub>2</sub> ) J(C,H) = 125 17.4 (CH <sub>3</sub> ) J(C,H) = 125

<sup>a</sup> Aufgenommen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit δ(<sup>13</sup>CC<sub>2</sub>D<sub>6</sub>) = 128.0 ppm. <sup>b</sup> Isomerengemisch.

4) mit der berechneten Menge Eisen(II)chlorid versetzt, auftauen gelassen und noch 10 h bei RT gerührt, für  $n = 5$  erfolgte die Zugabe von  $\text{FeCl}_2$  bei RT, wonach noch 12 h unter Rückfluß gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde bei 0.01 Torr zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Durch Einengen der orangefelben Produktfraktion und Umkristallisieren aus Diethylether wurden die Ferrocene gemäß Tab. 2 als orangefelbe Kristallpulver isoliert.

EI-MS von **8d** (70 eV, 25 °C):  $m/e$  ( $I_r$ ) = 411.6 (18,  $M^+ + \text{H}$ ); 410.6 (73,  $M^+$ ); 383.5 (45,  $M^+ - \text{C}_2\text{H}_3$ ); 382.5 (100 m  $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ).

EI-MS von **8e** (30 eV, 25 °C):  $m/e$  ( $I_r$ ) = 466.7 (12,  $M^+$ ); 438.6 (19.04,  $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ); 410.6 (9,  $M^+ - 2\text{C}_2\text{H}_4$ ).

### Dank

Ich danke sehr herzlich Herrn Prof. Dr. O.J. Scherer für zahlreiche anregende Diskussionen und für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Auch dem Fonds der Chemischen Industrie gebührt mein Dank für einen Sachkostenzuschuß.

### Literatur

- 1 H. Sitzmann, Z. Naturforsch. B, 44 (1989) 1293.
- 2 (a) H. Sitzmann, Chem. Ber., im Druck; (b) B. Gloaguen, D. Astruc, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 4607.
- 3 (a) K. Schlögl, M. Peterlik, Monatsh. Chem., 93 (1962) 1328; (b) K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, I.B. Zlotina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim., (1964) 1326.
- 4 (a) R.R. Schrock, S.F. Pedersen, M.R. Churchill, H.J. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 6808; (b) R.R. Schrock, S.F. Pedersen, M.R. Churchill, J.W. Ziller, Organometallics, 3 (1984) 1574.
- 5 (a) U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 2106; (b) F.X. Kohl, P. Jutzi, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 119.
- 6 W. Best, B. Fell, G. Schmitt, Chem. Ber., 109 (1976) 2914.
- 7 R.S. Threlkel, J.E. Bercaw, J. Organomet. Chem., 136 (1977) 1.
- 8 (a) K. Alder, H.-J. Ache, Chem. Ber., 95 (1962) 503; (b) R. Riemschneider, Z. Naturforsch. B, 18 (1963) 641.
- 9 H. Sitzmann, J. Organomet. Chem., 354 (1988) 203.
- 10 C.G. Venier, E.W. Casserly, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2808.
- 11 D. Stein, H. Sitzmann, zur Veröffentlichung eingereicht.