

JOM 23690

# Pentamethyldisilanyl-substituierte Cyclopentadiene: Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten \*

P. Jutzi, J. Kleimeier, R. Krallmann, H.-G. Stammer und B. Neumann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstr., D-33615 Bielefeld (Deutschland)

(Eingegangen den 15. März 1993)

## Abstract

The pentamethyldisilanyl-substituted cyclopentadienes  $\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{6-n-m}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_m$  (for  $n=0$ : **1** ( $m=1$ ), **2** ( $m=2$ ), **3** ( $m=3$ ), **4** ( $m=4$ ); for  $n=1$ : **5** ( $m=1$ ), **7** ( $m=2$ ), **9** ( $m=3$ ); for  $n=3$ : **13** ( $m=1$ ), **14** ( $m=2$ ); for  $n=4$ : **15** ( $m=1$ )) are accessible in good yields by treatment of the corresponding cyclopentadienyllithium compounds with  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$ . The mono- $\text{Me}_5\text{Si}_2$ -substituted species **1** and **5** are present only to a small extent in form of vinylic isomers and to a greater extent as isomers with the  $\text{Me}_5\text{Si}_2$ -group in allylic position; the latter possess a dynamic structure due to sigmatropic rearrangements. In the twice- $\text{Me}_5\text{Si}_2$ -substituted cyclopentadienes **2** and **7**, the 5,5 and 2,5 isomers are observed, which can be interconverted by silatropic shifts; in addition, the presence of two vinylic isomers can be proved in the case of **2**. In the cyclopentadiene species **3** and **9** with three  $\text{Me}_5\text{Si}_2$  groups, only the 2,5,5 isomers can be detected by NMR spectroscopy. Compound **3** possesses a fluxional structure and can thus be deprotonated. On the other hand, **9** does not show a fluxional behaviour and thus cannot be deprotonated. The cyclopentadiene **4** with four  $\text{Me}_5\text{Si}_2$  substituents possesses a static structure and cannot be deprotonated. The 2,3,5,5 position of the substituents is proved by an X-ray crystal structure analysis. Only two  $\text{Me}_5\text{Si}_2$  groups can be incorporated in the carbon skeleton of 1,2,4-trimethylcyclopentadiene, whereby compounds of the type  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_{3-n}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_n$  (**13**:  $n=1$ ; **14**:  $n=2$ ) are formed. Surprisingly, **14** cannot be deprotonated with  $^n\text{BuLi}$  and  $\text{KH}$ , respectively. The reaction of  $\text{Me}_4\text{C}_5\text{HLi}$  with  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  leads to the cyclopentadiene  $\text{Me}_4\text{C}_5\text{HSi}_2\text{Me}_5$  (**15**). Though compound **15** can be deprotonated, further reaction of the resulting anion with  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  does not lead to the expected cyclopentadiene  $\text{Me}_4\text{C}_5(\text{Si}_2\text{Me}_5)_2$  (**16**). On the other hand, **16** can be prepared by metallation of **14** with  $\text{C}_8\text{K}$  and further reaction with  $\text{CH}_3\text{I}$ . In contrast to **14**, compound **4** cannot be deprotonated with  $\text{C}_8\text{K}$ ; the reaction of **4** with  $\text{C}_8\text{K}$  and  $\text{CH}_3\text{I}$  leads to **9** via Si–C bond splitting. The pentamethyldisilanyl-substituted pentamethylcyclopentadiene  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Si}_2\text{Me}_5$  (**17**) is obtained by reaction of  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{K}$  with  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$ ; compound **17** shows dynamic behaviour; the migration of the  $\text{Me}_5\text{Si}_2$  group is slower than that of the  $\text{Me}_3\text{Si}$  group in  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{SiMe}_3$ . Three  $\text{EtMe}_3$  groups can be introduced stepwise into the  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_3$  molecule, as demonstrated by the exemplary synthesis of the cyclopentadienes  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n$  (**10**:  $n=1$ ; **11**:  $n=2$ ) and  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5(\text{SiMe}_3)_2\text{SnMe}_3$  (**12**).

## Zusammenfassung

Die  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -substituierten Cyclopentadiene  $\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{6-n-m}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_m$  (für  $n=0$ : **1** ( $m=1$ ), **2** ( $m=2$ ), **3** ( $m=3$ ), **4** ( $m=4$ ); für  $n=1$ : **5** ( $m=1$ ), **7** ( $m=2$ ), **9** ( $m=3$ ); für  $n=3$ : **13** ( $m=1$ ), **14** ( $m=2$ ); für  $n=4$ : **15** ( $m=1$ )) sind durch Umsetzung der entsprechenden Cyclopentadienyl-Lithium-Verbindung mit  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  in guten Ausbeuten zugänglich. In den einfach  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -substituierten Systemen **1** und **5** findet man zu einem geringen Anteil Isomere mit vinylständiger  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -Gruppe und zu einem überwiegenden Anteil das Isomer mit allylständiger  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -Gruppe, welches aufgrund von sigmatropen Umlagerungen eine dynamische Struktur besitzt. In den zweifach  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -substituierten Cyclopentadienen **2** und **7** beobachtet man die jeweiligen 5,5- und 2,5-Isomere, welche durch Silatropie miteinander im Gleichgewicht stehen; zusätzlich lassen sich in **2** noch zwei Isomere mit ausschließlich vinylständigen Substituenten nachweisen. In den dreifach  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -substituierten Systemen **3** und **9** ist nur das 2,5,5-Isomere nachweisbar. **3** besitzt eine dynamische Struktur und ist deshalb deprotonierbar. **9** hingegen ist nicht dynamisch und aufgrund des Fehlens einer Allyl-H-Funktion nicht deprotonierbar. Auch das vierfach  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -substituierte Cyclopentadien **4** zeigt keine Moleküldynamik und kann nicht deprotoniert werden; die 2,3,5,5-Anordnung der Substituenten in **4** wird anhand einer Röntgenstrukturanalyse belegt. Im 1,2,4-Trimethylcyclopentadien gelingt jedoch nur die Einführung von zwei  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -Gruppen,

Correspondence to: Dr. P. Jutzi.

\* Herrn Professor M.F. Lappert zum 65. Geburtstag gewidmet.

wobei die Verbindungen des Typs  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_{3-n}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_n$  (**13**:  $n = 1$ ; **14**:  $n = 2$ ) entstehen. Überraschenderweise ist **14** mit  $^n\text{BuLi}$  oder  $\text{KH}$  nicht deprotonierbar. Die Umsetzung von  $\text{Me}_4\text{C}_5\text{HLi}$  mit  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  führt zum Cyclopentadien  $\text{Me}_4\text{C}_5\text{HSi}_2\text{Me}_5$  (**15**). Obwohl **15** deprotonierbar ist, gelingt durch Umsetzung des Anions mit  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  die Synthese von  $\text{Me}_4\text{C}_5(\text{Si}_2\text{Me}_5)_2$  (**16**) nicht. Verbindung **16** läßt sich allerdings durch Metallierung von **14** mit  $\text{C}_8\text{K}$  und anschließende Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{I}$  darstellen. Im Gegensatz dazu kann **4** mit  $\text{C}_8\text{K}$  nicht deprotoniert werden; die Umsetzung mit  $\text{C}_8\text{K}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  läuft über  $\text{Si-C}$ -Bindungsspaltung zu **9**. Das Cyclopentadienyldisilan  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Si}_2\text{Me}_5$  (**17**) erhält man durch Umsetzung von  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{K}$  mit  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$ ; **17** zeigt dynamisches Verhalten, die Wanderungsgeschwindigkeit der  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -Gruppe ist geringer als die der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe im Cyclopentadienyldisilan  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{SiMe}_3$ . Im Cyclopentadien  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_3$  lassen sich sukzessiv drei  $\text{ElMe}_3$ -Gruppen ( $\text{El} = \text{Si}, \text{Sn}$ ) einführen, wie durch die beispielhafte Synthese von  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n$  (**10**:  $n = 1$ , **11**:  $n = 2$ ) und  $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5(\text{SiMe}_3)_2\text{SnMe}_3$  (**12**) gezeigt wird.

## 1. Einleitung

Trimethylsilyl-substituierte Cyclopentadiene sind seit langem bekannt und haben in vielfältiger Form Eingang in die Komplexchemie von s-, p-, d- und f-Elementen gefunden [1]. Wichtige Untersuchungen auf diesem Gebiet stammen aus der Arbeitsgruppe von Lappert [1a]. Die hervorstechendsten Eigenschaften entsprechender Cyclopentadienyl-Komplexe sind gute Löslichkeit auch in unpolaren Solventien und gute Kristallisationseigenschaften. Die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe zeigt sowohl Elektronendonator- als auch Elektronenakzeptor-Verhalten. Die Akzeptor-Eigenschaft macht sich in der NMR-Spektroskopie durch Entschirmung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne des  $\text{SiMe}_3$ -substituierten Cyclopentadienylsystems und damit durch Tieffeldverschiebung der Resonanzen bemerkbar. Die Donorfunktion spiegelt sich in den Energien von Metall-d-Elektronen entsprechender Metallocene wider [2]; mit zunehmendem Silylierungsgrad der Liganden erhöht sich die Elektronendichte am Metallzentrum.

Der Einbau von Pentamethyldisilanyl-Gruppen anstelle der Trimethylsilyl-Gruppen sollte zu interessanten Eigenschaftsänderungen in entsprechenden Metallkomplexen führen. So könnte die Löslichkeit in unpolaren Solventien noch verstärkt werden. Darüber hinaus ist bei geeigneter Konformation der Disilanyl-Einheiten eine kinetische Stabilisierung durch gute Abschirmung des Komplex-Zentrums denkbar. Schließlich sind durch den Einbau von  $\text{Si-Si}$ -Einheiten interessante elektronische Effekte zu erwarten.

Das bisher einzige literaturbekannte Cyclopentadien mit einer Pentamethyldisilanyl-Gruppe ist zugleich der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das Pentamethyldisilanyl-cyclopentadien (**1**) [3]. Diese Verbindung wurde bereits 1964 durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-Magnesiumbromid mit Chlorpentamethyldisilan synthetisiert. Spektroskopische Daten sind jedoch bisher nicht veröffentlicht worden. Mit deprotoniertem **1** als Komplexligand sind nur wenige Verbindungen bekannt [3].

Ausgehend von Cyclopentadien sowie von methyl-substituierten Cyclopentadienen haben wir neue Pen-

tamethyldisilanyl-cyclopentadiene dargestellt, über deren Synthese, Struktur und Dynamik wir im folgenden berichten.

## 2. Ergebnisse

Als generelle Synthesemethode wählen wir die Lithierung des entsprechenden Cyclopentadiens mit n-Butyllithium in THF und anschließende Umsetzung mit Chlorpentamethyldisilan. Diese Methode erweist sich auch, von zwei Ausnahmen abgesehen, als erfolgreich.

Durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-Lithium mit Chlorpentamethyldisilan erhält man Verbindung **1** in 61%iger Ausbeute als kurzfristig an der Luft handhabbare farblose Flüssigkeit (Gl. (1)). NMR-spektroskopisch findet man analog zum Trimethylsilylcyclopentadien drei Isomere. Aus den Integralverhältnissen lassen sich die ungefähren Anteile der Isomeren bestimmen. Das Hauptisomer **1a** mit der Disilanylgruppe in Allyl-Stellung ist mit einem Anteil von 80% vertreten. Die Isomere **1b** und **1c** mit der Disilanylgruppe in Vinyl-Stellung liegen zu 15% bzw. zu 5% vor. Im Vergleich zum Trimethylsilylcyclopentadien ist die Isomeren-Verteilung zugunsten der Vinylisomeren verschoben [4]. Das Isomer **1a** zeigt sich in Lösung hochdynamisch, bei den Vinylisomeren läßt sich im betrachteten Temperaturintervall ( $-80$  bis  $+100^\circ\text{C}$ ) keine Dynamik beobachten. Verbindung **1** läßt sich wegen der in allen Isomeren vorhandenen Allyl-Wasserstoffatome sehr leicht mit n-Butyllithium deprotonieren. Die so entstandene Lithium-Verbindung ist in unpolaren Solventien schwer und in THF sehr gut löslich.

Setzt man die Lithium-Verbindung von **1** mit Chlorpentamethyldisilan in THF um, so erhält man das zweifach disilanyl-substituierte **2** (Gl. (2)) in 76%iger Ausbeute **2** als klare ölige Flüssigkeit, die kurzfristig an der Luft handhabbar ist. Die NMR-Daten belegen das Vorliegen des 5,5-Isomeren (**2a**) sowie des 2,5-Isomeren (**2b**) im Verhältnis 3/1. Die Isomere **2a** und **2b** stehen durch Silatropie miteinander im Gleichgewicht. Ferner lassen sich in geringen Mengen zwei Isomere mit jeweils zwei vinyllisch gebundenen Pentamethyldisi-

lanyl-Gruppen nachweisen. Im analogen Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien ist der Anteil der Vinylisomeren bei Raumtemperatur wesentlich geringer (ca. 1/40) [5]. Aufgrund des Gleichgewichtes zwischen **2a** und **2b** ist Verbindung **2** vollständig deprotonierbar. Die Lithium-Verbindung von **2** ist in unpolaren Solventien schwer und in THF sehr gut löslich.

Die Umsetzung der Lithium-Verbindung von **2** mit Chlorpentamethyldisilan liefert das dreifach disilanyl-substituierte Cyclopentadien **3** in 74%iger Ausbeute als schwach braun gefärbtes Öl, das kurzzeitig an der Luft handhabbar ist (Gl. (3)). Die NMR-Daten sprechen eindeutig für das Vorliegen des 2,5,5-Isomeren. Weitere Isomere lassen sich spektroskopisch nicht nachweisen. Die vorhandene Moleküldynamik zeigt sich anhand der erst bei 100°C beobachtbaren chemischen Äquivalenz aller drei Pentamethyldisilanyl-Gruppen. Damit verhält sich **3** analog dem vergleichbaren Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien [6]. Im Raumtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** beobachtet man für die Protonen der allylischen SiMe<sub>2</sub>-Gruppen zwei Singulets bei 0.14 und 0.15 ppm. Diese Aufspaltung ist wohl auf unterschiedliche Wechselwirkungen mit der vinylischen Disilanylgruppe zurückzuführen (Diastereotopie). Obwohl NMR-spektroskopisch kein Isomer mit allylständigem Wasserstoffatom nachweisbar ist, läßt sich Verbindung **3** deprotonieren. Bisher ist es trotz Variation von Lösungsmittel und Deprotonierungsmittel nicht gelungen, Verbindung **3** vollständig zu deprotonieren. Das beste Ergebnis wurde mit einem 1.5-fachen Überschuß an n-Butyllithium in THF erzielt (80% Deprotonierung). Die Lithium-Verbindung ist auch in unpolaren Solventien löslich.

Setzt man die Lithium-Verbindung von **3** mit Chlorpentamethyldisilan um, so erhält man nach gängiger Aufarbeitung und Kristallisation das vierfach disilanyl-substituierte Cyclopentadien **4** als farblose, luftstabile Kristalle in 50%iger Ausbeute (Gl. (3)). NMR-spektroskopisch läßt sich nur das Vorliegen des 2,3,5,5-Isomers nachweisen.

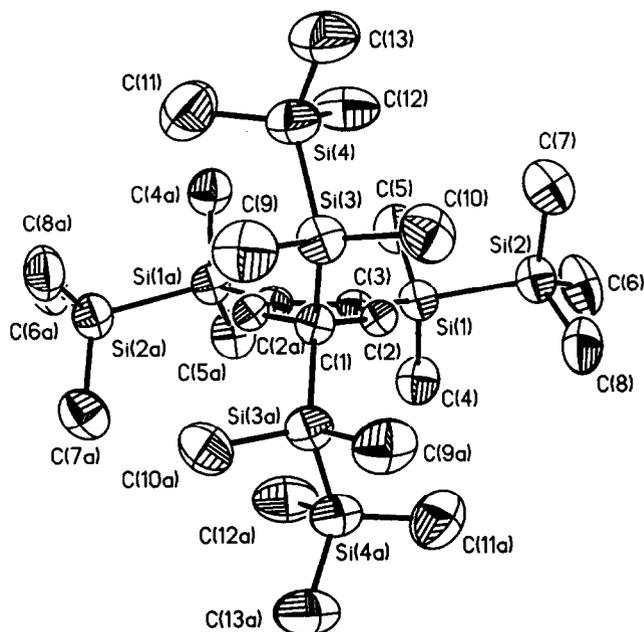
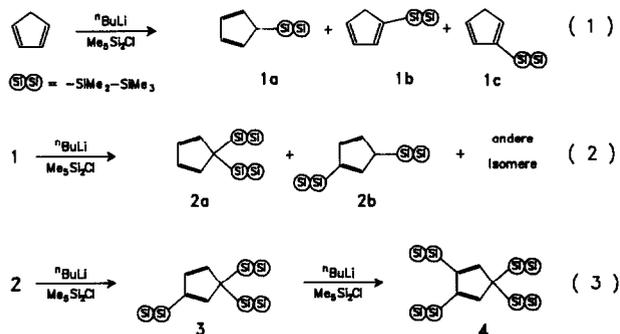


Abb. 1. Kristallstruktur von **4**.

Im Temperaturbereich von -80 bis +100°C findet man keine Hinweise für ein dynamisches Verhalten. Mit den Deprotonierungsmitteln n-Butyllithium, Kaliumhydrid, Natrium und dem Kaliumgraphit C<sub>8</sub>K läßt sich das Cyclopentadien **4** entsprechend dem Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadien nicht deprotonieren [7].

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **4** können durch Kristallisieren aus Dichlormethan/Acetonitril erhalten werden [8\*]. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **4**. Die wichtigsten Daten zur Kristallstruktur von **4** sind in den Tabellen 1–5 zusammengestellt. Verbindung **4** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I4<sub>1</sub>/a. Die Elementarzelle enthält 8 Moleküle der erwarteten Zusammensetzung. C–C-Einfach- und -Doppelbindungen des Cyclopentadienyl-Gerüsts sind deutlich voneinander unterscheidbar. Die gefundenen C–C-Abstände sind charakteristisch für Cyclopentadien-Systeme. Die Si–Si-Abstände in den vier Disilanyl-Einheiten liegen mit 2.34 Å im erwarteten Bereich, ebenso die Si–C-Abstände zwischen Si(1) und C(3) bzw. zwischen Si(1a) und C(3a) mit 1.88 Å. Dagegen ist die Si–C-Bindung sowohl zwischen Si(3) und C(1) als auch zwischen Si(3a) und C(1) mit 1.92 Å etwas verlängert. Diese Verlängerung ist wohl auf die Anwesenheit einer zweiten sterisch anspruchsvollen pentamethyldisilanyl-Gruppe am Allyl-Kohlenstoffatom zurückzuführen.



Schema 1.

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

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) in **4**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Si(1)	9153(1)	6908(1)	147(1)	53(1)
Si(2)	8446(1)	5985(1)	464(1)	64(1)
Si(3)	10493(1)	6813(1)	2308(1)	60(1)
Si(4)	11308(1)	6205(1)	1715(1)	75(1)
C(1)	10000	7500	1837(4)	39(4)
C(2)	9527(3)	7145(3)	1402(3)	39(3)
C(3)	9693(3)	7270(3)	798(3)	40(3)
C(4)	8572(3)	7589(3)	-189(3)	73(3)
C(5)	9703(3)	6539(3)	-497(3)	77(4)
C(6)	7911(4)	5780(4)	-246(3)	99(4)
C(7)	8981(4)	5211(3)	667(3)	86(4)
C(8)	7828(3)	6167(4)	1109(3)	89(4)
C(9)	10981(3)	7220(4)	2960(3)	91(4)
C(10)	9864(4)	6167(3)	2639(3)	88(4)
C(11)	12090(4)	6739(4)	1562(3)	112(5)
C(12)	10978(4)	5853(4)	974(3)	110(4)
C(13)	11575(4)	5448(4)	2204(4)	127(5)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

TABELLE 2. Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) in **4**

Si(1)–Si(2)	2.341(3)	Si(1)–C(3)	1.879(6)
Si(1)–C(4)	1.870(7)	Si(1)–C(5)	1.885(7)
Si(2)–C(6)	1.886(7)	Si(2)–C(7)	1.864(7)
Si(2)–C(8)	1.864(7)	Si(3)–Si(4)	2.340(4)
Si(3)–C(1)	1.920(5)	Si(3)–C(9)	1.863(7)
Si(3)–C(10)	1.878(7)	Si(4)–C(11)	1.854(8)
Si(4)–C(12)	1.847(8)	Si(4)–C(13)	1.870(8)
C(1)–C(2)	1.475(8)	C(1)–Si(3A)	1.920(5)
C(1)–C(2A)	1.475(8)	C(2)–C(3)	1.361(8)
C(3)–C(3A)	1.479(12)		

Methylcyclopentadien liegt als Gemisch aus drei deprotonierbaren Isomeren vor. Setzt man die Lithium-Verbindung des Methylcyclopentadiens mit

TABELLE 3. Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in **4**

Si(2)–Si(1)–C(3)	112.7(2)	Si(2)–Si(1)–C(4)	107.3(2)
C(3)–Si(1)–C(4)	111.1(3)	Si(2)–Si(1)–C(5)	104.7(2)
C(3)–Si(1)–C(5)	112.2(3)	C(4)–Si(1)–C(5)	108.5(3)
Si(1)–Si(2)–C(6)	103.9(2)	Si(1)–Si(2)–C(7)	110.8(2)
C(6)–Si(2)–C(7)	108.9(3)	Si(1)–Si(2)–C(8)	116.5(2)
C(6)–Si(2)–C(8)	107.1(3)	C(7)–Si(2)–C(8)	109.2(3)
Si(4)–Si(3)–C(1)	112.9(2)	Si(4)–Si(3)–C(9)	106.6(2)
C(1)–Si(3)–C(9)	110.9(3)	Si(4)–Si(3)–C(10)	108.0(2)
C(1)–Si(3)–C(10)	109.8(2)	C(9)–Si(3)–C(10)	108.6(3)
Si(3)–Si(4)–C(11)	111.4(3)	Si(3)–Si(4)–C(12)	115.1(3)
C(11)–Si(4)–C(12)	109.3(4)	Si(3)–Si(4)–C(13)	105.4(3)
C(11)–Si(4)–C(13)	108.0(4)	C(12)–Si(4)–C(13)	107.2(4)
Si(3)–C(1)–C(2)	108.7(2)	Si(3)–C(1)–Si(3A)	116.2(4)
C(2)–C(1)–Si(3A)	110.5(2)	Si(3)–C(1)–C(2A)	110.5(2)
C(2)–C(1)–C(2A)	101.1(7)	Si(3A)–C(1)–C(2A)	108.7(2)
C(1)–C(2)–C(3)	112.4(5)	Si(1)–C(3)–C(2)	121.2(5)
Si(1)–C(3)–C(3A)	131.7(2)	C(2)–C(3)–C(3A)	107.0(4)

TABELLE 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) in **4**<sup>a</sup>

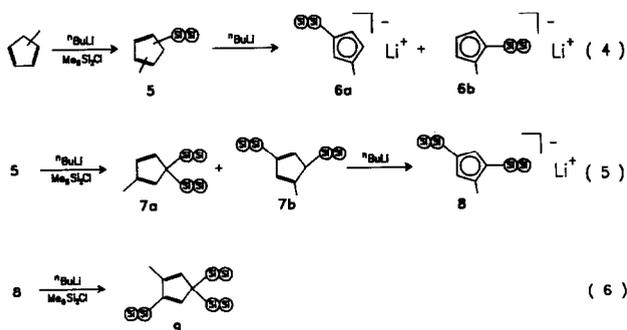
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Si(1)	61(2)	59(2)	40(1)	-4(1)	-6(1)	1(1)
Si(2)	70(2)	68(2)	55(1)	-12(1)	-12(1)	6(1)
Si(3)	68(2)	68(2)	43(1)	1(1)	-8(1)	6(1)
Si(4)	72(2)	76(2)	77(2)	16(2)	-7(2)	-1(2)
C(1)	47(7)	51(7)	18(5)	-2(6)	0	0
C(2)	40(5)	45(5)	34(4)	1(4)	-1(4)	-2(4)
C(3)	45(5)	37(5)	38(4)	6(3)	4(4)	-2(4)
C(4)	72(6)	88(6)	59(5)	-5(5)	-17(5)	7(5)
C(5)	91(7)	90(7)	50(5)	-10(5)	-2(5)	-2(5)
C(6)	132(8)	83(7)	81(7)	-43(6)	-29(6)	11(5)
C(7)	114(7)	82(6)	63(5)	-9(6)	-10(5)	9(5)
C(8)	79(6)	88(7)	99(7)	-26(5)	3(6)	17(6)
C(9)	105(7)	111(8)	57(5)	11(6)	-28(5)	-2(5)
C(10)	101(7)	81(6)	83(6)	-5(6)	0(6)	32(5)
C(11)	80(7)	133(8)	123(8)	2(6)	8(6)	-9(7)
C(12)	116(8)	100(7)	113(8)	44(6)	10(7)	-17(6)
C(13)	103(8)	105(8)	173(10)	36(6)	-4(7)	32(7)

<sup>a</sup> Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2a^*^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$ .

Chlorpentamethyldisilan um, so erhält man nach gängiger Aufarbeitung das einfach disilanyl-substituierte Cyclopentadien **5** (Gl. (4)) in 60%iger Aus-

TABELLE 5. H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) in **4**

Atom	x	y	z	$U$
H(2A)	9150	6854	1533	80
H(4A)	8842	7979	-325	80
H(4B)	8322	7399	-535	80
H(4C)	8249	7737	124	80
H(5A)	10010	6892	-650	80
H(5B)	9971	6157	-340	80
H(5C)	9409	6380	-827	80
H(6A)	7603	5402	-155	80
H(6B)	7645	6179	-367	80
H(6C)	8216	5650	-579	80
H(7A)	8688	4834	796	80
H(7B)	9245	5073	310	80
H(7C)	9291	5332	999	80
H(8A)	7564	5757	1202	80
H(8B)	8084	6306	1471	80
H(8C)	7519	6534	989	80
H(9A)	10668	7478	3220	80
H(9B)	11198	6861	3200	80
H(9C)	11329	7526	2798	80
H(10A)	9523	6406	2885	80
H(10B)	9637	5923	2308	80
H(10C)	10109	5841	2896	80
H(11A)	12418	6479	1319	80
H(11B)	11953	7147	1337	80
H(11C)	12301	6873	1948	80
H(12A)	11346	5612	764	80
H(12B)	10601	5538	1049	80
H(12C)	10819	6230	719	80
H(13A)	11912	5180	1980	80
H(13B)	11773	5602	2590	80
H(13C)	11174	5168	2287	80



Schema 2.

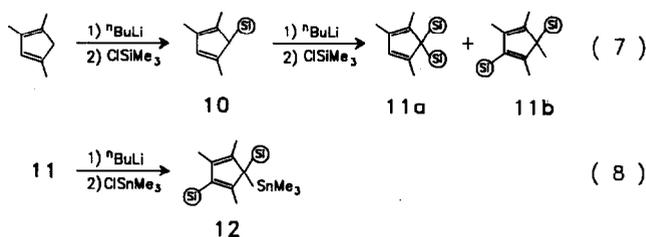
beute als farbloses Öl, das kurzfristig an der Luft handhabbar ist. Insgesamt sind elf verschiedene Isomere von **5** möglich. NMR-spektroskopisch lassen sich nur vier Isomere nachweisen. Die Methylgruppe ist in allen vier Isomeren vinylständig, die Pentamethyldisilanyl-Gruppe ist in zwei Isomeren allylständig (**5a**, **5b**) und in zwei anderen vinylständig. Das Hauptisomer ist **5a** und steht zu den übrigen Isomeren in einem Verhältnis von etwa 3/1. Temperaturabhängige Untersuchungen zeigen, daß **5a** und **5b** durch silatropie Wanderung miteinander im Gleichgewicht stehen. Verbindung **5** ist wegen der in allen Isomeren vorhandenen Allyl-Wasserstoffatome deprotonierbar. Die Deprotonierung von **5** mit *n*-Butyllithium führt zur Lithium-Verbindung **6** (Gl. (4)). Durch Entfernen des Lösungsmittels erhält man **6** als farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoff, der in THF gut und in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich ist. NMR-spektroskopisch lassen sich erwartungsgemäß nur zwei Isomere nachweisen: die beiden Substituenten am Ring stehen entweder in 1,3-Position (*ca.* 85%) oder in 1,2-Position (*ca.* 15%).

Die Umsetzung von **6** mit Chlorpentamethyldisilan liefert nach üblicher Aufarbeitung in 70%iger Ausbeute das zweifach disilanyl-substituierte Cyclopentadien **7** als luftempfindliches gelbes Öl (Gl. (5)). NMR-spektroskopisch lassen sich zwei Isomere nachweisen, die durch Silatropie miteinander in Gleichgewicht stehen. Das Hauptisomer ist **7a** mit zwei allylischen Disilanylgruppen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei -80°C beobachtet man für die Protonen der SiMe<sub>2</sub>-Gruppen zwei Singulets bei 0.29 und 0.30 ppm. Diese Aufspaltung läßt sich, wie auch bei Verbindung **2**, durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Substituenten in 2-Stellung erklären (Diastereotopie). Aus sterischen Gründen sollte **7b** das zweite beobachtete Isomer sein. Das Verhältnis von **7a** zu **7b** beträgt etwa 3/1 und entspricht damit dem Isomerenverhältnis im ebenfalls zweifach disilanylsubstituierten **2**. Allerdings lassen sich hier keine Isomere mit ausschließlich vinylständigen Silylgruppen nachweisen. Aufgrund des

Gleichgewichtes zwischen dem 5,5- und dem 2,5-Isomeren ist **7** quantitativ deprotonierbar. Die Umsetzung von **7** mit <sup>n</sup>BuLi liefert die isomerenreine Lithium-Verbindung **8** als luftempfindliches farbloses Pulver (Gl. (5)). Man findet im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett für die ringständige Methylgruppe bei 2.17 ppm und zwei Singulets für die Ring-Wasserstoffatome bei 5.82 und 5.97 ppm. Diese Daten sind konsistent mit der erwarteten 1,2,4-Anordnung der Ring-Substituenten.

Die Umsetzung der Lithium-Verbindung **8** mit Chlorpentamethyldisilan liefert nach üblicher Aufarbeitung das dreifach disilanyl-substituierte Cyclopentadien **9** als farbloses, luftempfindliches Öl in 63%iger Ausbeute (Gl. (6)). NMR-spektroskopisch läßt sich erwartungsgemäß nur ein Isomer nachweisen. Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen bis 100°C liefern keinen Hinweis für das Vorliegen einer Moleküldynamik.

Bei unseren Untersuchungen haben wir die Dime-thylcyclopentadiene als Substrate aufgrund der Isomerenvielfalt ausgeschlossen. Bei den höher methylierten Cyclopentadienen wird die Anzahl der einzuführenden Disilanylgruppen durch die Anzahl der deprotonierbaren Ring-Wasserstoffatome begrenzt. Trimethylsilyl-Derivate des 1,2,4-Trimethylcyclopentadiens sind bisher in der Literatur noch unbekannt. Zuerst soll zu Vergleichszwecken untersucht werden, wieviele Trimethylsilyl-Gruppen in ein 1,2,4-Trimethylcyclopentadien eingebaut werden können. Dazu wird das 1,2,4-Trimethylcyclopentadien mit *n*-Butyllithium deprotoniert und mit Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man Verbindung **10** als farbloses luftempfindliches Öl in 70%iger Ausbeute (Gl. (7)). Die zweite Silylierung auf gleichem Wege mit Chlortrimethylsilan gelingt problemlos, und man erhält **11** als farbloses hochviskoses Öl in 95%iger Ausbeute (Gl. (7)). Verbindung **11** sollte aufgrund von silatropen Wanderungen aus einem Gemisch verschiedener Isomere bestehen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zeigen eindeutig, daß zu 93% **11a** und zu 7% **11b** vorliegt. Isomere mit allylständiger Methylgruppe lassen sich auch hier nicht nachweisen. Damit wird gezeigt, daß die Einführung von zwei Trimethylsilylgruppen in



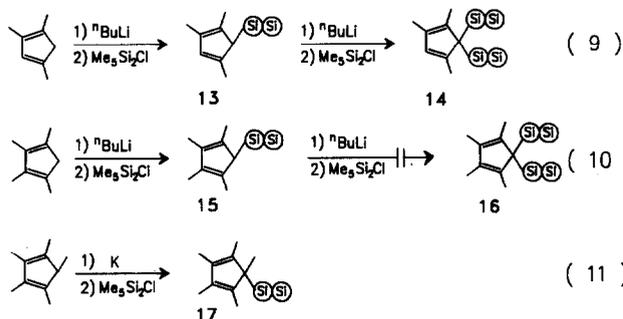
Schema 3.

1,2,4-Trimethylcyclopentadien problemlos möglich ist. Außerdem stehen die Isomeren der zweifach silylierten Verbindung **11** miteinander im Gleichgewicht, so daß eine vollständige Deprotonierung möglich sein sollte.

Über die Deprotonierung von **11** mit *n*-Butyllithium ist die Einführung eines weiteren  $\text{EtMe}_3$ -Fragmentes möglich, wie wir am Beispiel der Trimethylstannyl-Verbindung **12** gezeigt haben. Man erhält **12** nach üblicher Aufarbeitung in 84%iger Ausbeute (Gl. (8)). Verbindung **12** zeigt dynamisches Verhalten. Die geringe Aktivierungsenergie für die Wanderung der  $\text{SnMe}_3$ -Gruppe führt dazu, daß die NMR-Spektren von **12** durch das Vorliegen gemittelter Resonanzen einen Gleichgewichtsprozess widerspiegeln. So liegt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für beide Silylgruppen vor, und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Si-substituierten Ring-Kohlenstoffatome stark verbreitert.

Diese Ergebnisse berechtigen dazu, im 1,2,4-Trimethylcyclopentadien die sukzessive Einführung von drei Pentamethyldisilanyl-Gruppen zu versuchen. Durch Umsetzung der entsprechenden Lithium-Verbindung mit  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  erhält man nach üblicher Aufarbeitung in 80%iger Ausbeute Verbindung **13** (Gl. (9)). NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß **13** isomerenrein als Isomer mit allylständiger Pentamethyldisilanyl-Gruppe anfällt. Temperaturabhängige Untersuchungen bis  $100^\circ\text{C}$  liefern keinen Hinweis auf eine vorliegende Moleküldynamik.

Die Einführung einer zweiten Pentamethyldisilanyl-Gruppe gelingt problemlos und führt nach üblicher Aufarbeitung in 73%iger Ausbeute zu Verbindung **14** (Gl. (9)). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** findet man neben den Silylgruppen-Resonanzen drei Singulets für vinylständige Methylgruppen und eine Ringprotonen-Resonanz bei 7.14 ppm. Beide Disilanylgruppen befinden sich somit in Allylposition. Signale für andere Isomere sind nicht vorhanden, und temperaturabhängige Untersuchungen bis  $100^\circ\text{C}$  liefern keinen Hinweis auf eine Moleküldynamik. Verbindung **14** ist weder mit *n*-Butyllithium noch mit Kaliumhydrid deprotonierbar,



Schema 4.

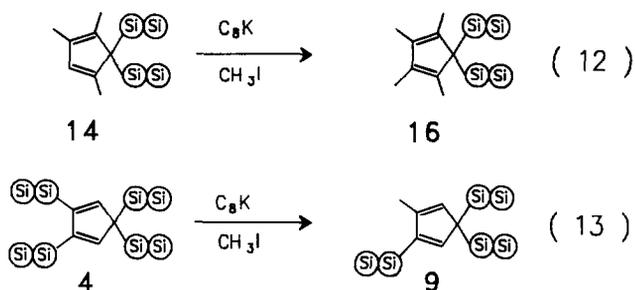
so daß auf diesem Weg eine dreifach silylierte Verbindung nicht zugänglich ist.

Durch Umsetzung von Tetramethylcyclopentadienyl-Lithium mit Chlorpentamethyldisilan erhält man in 66%iger Ausbeute das einfach disilanylsubstituierte Tetramethylcyclopentadien **15** als gelbes luftempfindliches Öl (Gl. (10)). Hinweise auf ein dynamisches Verhalten lassen sich nicht beobachten. Aufgrund des allylständigen Wasserstoffatoms ist **15** leicht deprotonierbar. Die Lithium-Verbindung von **15** kann zur Synthese entsprechender Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe genutzt werden [9]. Erstaunlicherweise ist aber die Synthese des zweifach silylierten Produktes **16** durch Umsetzung der Lithium-Verbindung von **15** mit Chlorpentamethyldisilan nicht gelungen (Gl. (10)).

Auch die Lithium-Verbindung des pentamethyl-substituierten Cyclopentadiens reagiert mit Chlorpentamethyldisilan in siedendem Toluol nicht. Die Umsetzung der entsprechenden Kalium-Verbindung führt problemlos zum gewünschten disilanyl-substituierten Pentamethylcyclopentadien **17** (Gl. (11)). Nach üblicher Aufarbeitung und destillativer Reinigung erhält man Verbindung **17** in 50%iger Ausbeute als luftempfindliches gelbes Öl (Gl. (11)). Aufgrund der Äquivalenz aller Ringpositionen ist nur ein Isomer möglich. Die Dynamik der Verbindung zeigt sich in den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bis  $0^\circ\text{C}$  findet man drei Resonanzen für die Ring-Methylgruppen als scharfe Singulets. Mit steigender Temperatur verbreitern sich die Signale und koaleszieren. Bei  $100^\circ\text{C}$  liefern alle Ringmethylgruppen ein ausgemittelttes Singulett. Im Trimethylsilylpentamethylcyclopentadien fallen die Methylgruppen-Resonanzen bereits bei etwa  $75^\circ\text{C}$  zu einem scharfen Signal zusammen. Das bedeutet letztendlich eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit der Pentamethyldisilanyl-Gruppe im Vergleich zur Trimethylsilylgruppe.

An zwei Beispielen soll die Reaktivität vinylständiger Protonen in Cyclopentadienyl-Systemen gegenüber dem Kaliumgraphit  $\text{C}_8\text{K}$  beschrieben werden.  $\text{C}_8\text{K}$  kann sowohl als starkes Reduktionsmittel als auch als starkes Deprotonierungsmittel eingesetzt werden; es wird unter anderem zur Deprotonierung wenig CH-acider Verbindungen, z.B. Ester und Nitrile, verwendet [10]. Deshalb sollte  $\text{C}_8\text{K}$  geeignet sein, Cyclopentadiene wie **4** und **14**, die mit üblichen Deprotonierungsmitteln nicht reagieren, zu deprotonieren.

Die Zugabe von **14** zu einer Suspension von  $\text{C}_8\text{K}$  in THF und anschließende Alkylierung mit Methyljodid liefert nach gängiger Aufarbeitung und Kristallisieren aus Dichlormethan/Acetonitril farblose luftstabile Kristalle, die NMR-spektroskopisch als Verbindung **16** identifiziert werden (Gl. (12)). So findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Singulets bei  $-0.26$  und  $0.32$



Schema 5.

ppm für Silylgruppen und zwei Singulets bei 1.78 und 1.98 ppm für vinylständige Methylgruppen.

Die Umsetzung von **4** mit  $\text{C}_8\text{K}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  liefert nach gängiger Aufarbeitung nahezu quantitativ ein farbloses hochviskoses Öl, das NMR-spektroskopisch als Verbindung **9** identifiziert wird (Gl. (13)).

Offensichtlich verlaufen die Reaktionen von **4** und **14** mit  $\text{C}_8\text{K}$  unterschiedlich. Bei der Umsetzung von **14** mit  $\text{C}_8\text{K}$  tritt die gewünschte Deprotonierung ein, während bei der Umsetzung von **4** mit  $\text{C}_8\text{K}$  überraschenderweise eine C–Si-Bindung gespalten wird. Aus dem Ergebnis beider Reaktionen ergibt sich eine enorm hohe Stabilität der Si–Si-Bindung in diesen Systemen gegenüber starken Reduktionsmitteln.

Über die Komplexchemie der hier vorgestellten Disilanyl-cyclopentadiene wird an anderer Stelle berichtet [9].

### 3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. Schmelzpunkte: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur; Probenröhrchen abgeschmolzen, Werte unkorrigiert. NMR-Spektren: Bruker AM 300:  $^1\text{H}$  (300.1 MHz) ext. TMS;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.4 MHz) ext. TMS;  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  (59.6 MHz) ext. TMS. Massenspektren: Varian 311 A (60 eV, 300  $\mu\text{A}$  Emission), es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller (Göttingen) und Analytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

#### 3.1. Pentamethyldisilanyl-1,3-cyclopentadien (1)

Man löst 16.01 g (242.2 mmol) frisch ge cracktes CpH in 400 ml THF, tropft bei  $0^\circ\text{C}$  152 ml  $n\text{BuLi}$  (1.60 m in n-Hexan, 243.2 mmol) langsam hinzu und rührt die farblose Suspension 16 h bei RT. Nach Zugabe von 40.80 g (244.6 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt im Vakuum ein, versetzt den Rückstand mit 300 ml n-Hexan, filtriert die festen

Bestandteile ab, wäscht zweimal mit 100 ml n-Hexan nach und engt wieder im Vakuum ein. Eine anschließende Vakuumdestillation liefert Verbindung **1** als schwach gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **1**: Kp. (10 mbar):  $70^\circ\text{C}$  (Literatur: Kp. (22 torr):  $86^\circ\text{C}$  [2]). Ausbeute 27.6 g (61%).  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ )  $-80^\circ\text{C}$ : **1a** (80%):  $\delta = -0.02$  (s, 6H,  $-\text{SiMe}_2-$ ); 0.04 (s, 9H,  $-\text{SiMe}_3$ ); 3.30 (s, 1H, H-C(5)); 6.48 (m, 2H, H-C(1,4)); 6.63 (m, 2H, H-C(2,3)). **1b** (15%):  $\delta = 0.10$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.16 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ); 2.79 (m, 2H, H-C(5)); 6.58 (m, 2H, H-C(3,4)); 6.96 (m, 1H, H-C(2)). **1c** (5%):  $\delta = 0.25$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.30 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ); 2.74 (m, 2H, H-C(5)); 6.72 (m, H-C(vinyl)).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $-50^\circ\text{C}$ : **1a**:  $\delta = -4.26$  ( $\text{SiMe}_3$ );  $-1.65$  ( $\text{SiMe}_2$ ); 50.45 (C(5)); 129.69 (C(2,3)); 133.32 (C(1,4)). **1b**:  $\delta = -3.47$  ( $-\text{SiMe}_3$ );  $-2.26$  ( $-\text{SiMe}_2-$ ); 45.63 (C(5)); 133.03 (C(4)); 137.61 (C(3)); 142.32 (C(3)); 146.55 (C(1)). **1c**:  $\delta = 38.32$  (C(5)); 135.80; 138.03; 142.32; (C(vinyl)); 156.00 (C(2)).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): **1a**:  $\delta = -18.3$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $-14.7$  ( $\text{SiMe}_2$ ). **1b/1c**:  $-27.8$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $-19.6$  ( $\text{SiMe}_3$ ).

#### 3.2. Bis-(pentamethyldisilanyl)-1,3-cyclopentadien (2)

Man löst 15.70 g (79.9 mmol) **1** in 150 ml THF, tropft bei  $0^\circ\text{C}$  50 ml  $n\text{BuLi}$  (1.60 m in n-Hexan, 80.0 mmol) langsam hinzu und rührt 3 d bei RT, bis eine klare Lösung entstanden ist. Danach werden 13.35 g (80.0 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  zugegeben und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung liefert eine Vakuumdestillation Verbindung **2** als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **2**: Kp. (0.2 mbar):  $65$ – $108^\circ\text{C}$ . Ausbeute 19.8 g (76%).  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ )  $-80^\circ\text{C}$ : **2a**:  $\delta = -0.01$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.32 (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ); 6.33 (m, 2H, H-C(1,4)); 6.61 (m, 2H H-C(2,3)). **2b**:  $\delta = 0.09$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.15 (s, 6H, C(5) $\text{SiMe}_2$ ); 0.24 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 3.50(b) (s, 1H, H-C(5)); 6.81(b) (m, 3H, H-C(vinyl)). andere Isomere:  $\delta = 2.95$ (b); 3.22(b) (s, 2H, H-C(5)).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-50^\circ\text{C}$ : **2a/2b**:  $\delta = 0.04$ (b) (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.24(b) (s, 24H,  $\text{SiMe}_2$ ), 5.0–5.5 (sehr breites s, 1H, H-Cp); 6.61 (s, 3H, H-C(vinyl)). andere Isomere: 0.21; 0.23 (s, Si-Me); 2.99(b); 3.11(b) (s, 2H, H-C(5)).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-50^\circ\text{C}$ :  $\delta = -4.64$ ;  $-4.54$ ;  $-3.60$ ;  $-3.47$ ;  $-2.04$ ;  $-1.69$ ;  $-1.14$ ;  $-0.86$ ; 1.85 (Si-Me). **2a**:  $\delta = 54.83$  (C(5)); 130.55 (C(2,3)); 137.2 (C(1,4)). **2b**:  $\delta = 52.87$  (C(5)); 133.21; 133.75 (C(3,4)); 141.51 (C(2)); 142.24 (C(1)). andere Isomere:  $\delta = 50.30$  (C(5)); 142.06 (C(vinyl)); 151.93 (C(vinyl)).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -28.6$ ;  $-28.1$  (C(vinyl)-Si);  $-19.5$ ;  $-18.2$ ;  $-17.6$  ( $-\text{SiMe}_3$ );  $-15.7$ ;  $-15.4$  (C(5)-Si). MS:  $m/z$  (%) = 326

(4.0 ( $M$ )<sup>+</sup>, 253 (16.6) ( $M - \text{SiMe}_3$ )<sup>+</sup>, 165 (32.8) ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_3$ )<sup>+</sup>, 131 (19.4) ( $\text{Si}_2\text{Me}_5$ )<sup>+</sup>, 73 (100) ( $\text{SiMe}_3$ )<sup>+</sup>. Gef.: C, 54.29; H, 10.11.  $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{Si}_4$  (326.78) ber.: C, 55.13; H, 10.49%.

### 3.3. 2,5,5-Tris-(pentamethyldisilanyl)-1,3-cyclopentadien (3)

Man löst 15.03 g (46.0 mmol) **2** in 130 ml THF, tropft bei 0°C 29 ml <sup>n</sup>BuLi (1.60 m in n-Hexan, 46.4 mmol) langsam hinzu und rührt 16 h bei RT, bis eine klare gelbe Lösung entstanden ist. Nach der Zugabe von 7.68 g (46.4 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  wird 6 h bei RT gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung liefert eine Vakuumdestillation Verbindung **3** als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **3**: Kp. (0.1 mbar): 125–136°C. Ausbeute 15.5 g (74%). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -0.10$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.09 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.14; 0.15 (s, 6H, C(5)- $\text{SiMe}_2$ ); 0.21 (s, 6H, C(2)- $\text{SiMe}_2$ ); 6.58 (m, 1H, H-C(3)); 6.72 (m, 2H, H-C(1,4)). <sup>1</sup>H-NMR (Toluol- $d_8$ ): 0°C:  $\delta = 0.01$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.21; 0.22; 0.23 (s, zusammen 21H, Si-Me); 6.58 (m, 1H, H-C(3)); 6.80 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 1H, H-C(4)); 6.85 (s, 1H, H-C(1)). 100°C:  $\delta = 0.05$  (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.21 (s, 18H,  $\text{SiMe}_2$ ); 6.61 (s, 2H, H-C(vinyl)); 6.84 (s, 1H, H-C(vinyl)). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.04$ ;  $-1.51$ ;  $-0.59$  (Si-Me); 57.57 (C(5)); 134.90 (C(3)); 137.32 (C(4)); 141.81 (C(2)); 146.09 (C(1)). <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -29.2$  (Si-C(2));  $-19.4$  (Si-C(5));  $-17.4$  ( $\text{SiMe}_3$ ). MS:  $m/z$  (%) = 456 (1.8) ( $M$ )<sup>+</sup>; 383 (9.7) ( $M - \text{SiMe}_3$ )<sup>+</sup>; 295 (22.0); 237 (15.2); 131 (16.0) ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ )<sup>+</sup>; 73 (100) ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sup>+</sup>. Gef.: C, 52.48; H, 10.32;  $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Si}_6$  (457.11) ber.: C, 52.55; H, 10.58%.

### 3.4. 2,3,5,5-Tetrakis-(pentamethyldisilanyl)-1,3-cyclopentadien (4)

Man löst 10.06 g (22.0 mmol) **3** in 150 ml THF, tropft bei 0°C 20 ml <sup>n</sup>BuLi (1.60 m in n-Hexan, 32 mmol) langsam hinzu und rührt die braune Lösung 3 d bei RT. Nach der Zugabe von 5.34 g (32 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  wird noch 12 h bei RT gerührt. Übliche Aufarbeitung und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  liefert Verbindung **4** als nadelförmige farblose Kristalle.

Verbindung **4**: Schmp. 75.8°C. Ausbeute 5.05 g (50%). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -0.09$  (s, 18H, C(5)-Si- $\text{SiMe}_3$ ); 0.09 (s, 12H, C(5)- $\text{SiMe}_2$ ); 0.11 (s, 18H, C(2,3)-Si- $\text{SiMe}_3$ ); 0.25 (s, 12H, C(2,3)- $\text{SiMe}_2$ ); 6.85 (s, 2H, H-C(1,4)). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.01$ ;  $-1.18$ ;  $-0.93$  (Si-Me); 59.02 (C(5)); 145.7 (C(2,3)); 149.51 (C(1,4)). <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -26.6$  (C(2,3)-Si);  $-18.8$ ;  $-18.6$  ( $-\text{SiMe}_3$ );  $-17.2$  (C(5)-Si). MS;  $m/z$  (%) = 586 (0.14) ( $M$ )<sup>+</sup>; 513 (5.6) ( $M - \text{SiMe}_3$ )<sup>+</sup>; 425 (6.1); 366 (7.7); 131 (19.9) ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ )<sup>+</sup>; 73 (100) ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sup>+</sup>.

### 3.5. Pentamethyldisilanyl-(methyl)-1,3-cyclopentadien (5)

Man löst 20.0 g (250 mmol) frisch gecracktes MeCpH in 450 ml THF, tropft bei 0°C 193 ml (1.30 m in

n-Hexan, 251 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt die Suspension 16 h bei RT. Nach Zugabe von 41.7 g (250 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und weitere 16 h bei RT gerührt. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Vakuum liefert **5** als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **5**: Kp. (5 mbar): 40–45°C. Ausbeute 31.8 g (60%). <sup>1</sup>H-NMR (Toluol- $d_8$ ):  $-80^\circ\text{C}$ : **5a**:  $\delta = 0.01$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.03 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ); 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.21 (s, 1H, C(5)-H); 6.06 (s, 1H, C(vinyl)-H); 6.45 (s, 2H, C(vinyl)-H). Andere Isomere:  $\delta = 2.60$ ; 2.84; 2.94 (s, jeweils 2H, C(5)-H).  $100^\circ\text{C}$ : **5a/5b**:  $\delta = 0.00$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.01 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ); 1.99 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.5–5.67 (s(breit), Cp-H); 5.9 (s(breit); 1H, C(vinyl)-H); 6.61, 6.62 (s, jeweils 1H, C(vinyl)-H). Andere Isomere: 0.02; 0.06; 0.07; 0.19 (s, Si-Me); 1.89; 1.93 (s, jeweils 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.78; 2.91 (s, jeweils 2H, C(5)-H). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $-50^\circ\text{C}$ :  $\delta = -4.64$ ;  $-3.65$ ;  $-2.74$ ;  $-2.31$  (Si-Me). **5a**:  $\delta = 15.24$  (C(2)-Me); 49.65 (C(5)); 128.16; 132.77; 134.21 (C(1,2,4)); 139.75 (C(2)). Andere Isomere: 14.90; 16.30; 16.88 (C-Me); 45.30; 52.46 (C(5)). <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -28.1$  (C(vinyl)Si);  $-19.4$ ;  $-18.5$ ;  $-18.0$  ( $\text{SiMe}_3$ );  $-13.9$  (C(5)Si). MS:  $m/z$  (%) = 210 (14.2) ( $M$ )<sup>+</sup>; 196 (12.7) ( $M - \text{CH}_2$ )<sup>+</sup>; 73 (100) ( $\text{SiMe}_3$ ). Gef.: C, 62.72; H, 10.40.  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Si}_2$  (210.47) ber.: C, 62.78; H, 10.54%.

### 3.6. Pentamethyldisilanyl-(methyl)-cyclopentadienyl-Lithium (6)

Man löst 337 mg (1.60 mmol) **5** in 20 ml THF, tropft bei 0°C 1 ml (1.60 m in n-Hexan, 1.60 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt 16 h bei RT. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und man erhält **6** als farbloses Pulver.

Verbindung **6**: <sup>1</sup>H-NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 0.10$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.24 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ , 1,3-Isomer); 0.31 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ , 1,2-Isomer); 2.18 (s, 3H, Cp-Me, 1,3-Isomer); 2.24 (s, 3H, Cp-Me, 1,2-Isomer); 5.71 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, Cp-H, 1,3-Isomer); 5.81 (t, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, Cp-H, 1,3-Isomer).

### 3.7. Bis-(pentamethyldisilanyl)-methyl-1,3-cyclopentadien (7)

Man löst 16.8 g (80 mmol) **5** in 350 ml THF, tropft bei 0°C 50 ml (1.60 m in n-Hexan, 80 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt 16 h bei RT. Zu der klaren gelben Lösung gibt man 13.5 g (81 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation im Vakuum erhält man **7** als schwach gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **7**: Kp. (0.1 mbar): 82–86°C. Ausbeute 19.2 g (70%). <sup>1</sup>H-NMR (Toluol- $d_8$ ):  $-80^\circ\text{C}$ : **7a**:  $\delta = -0.03$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.29; 0.30 (s, jeweils 6H,  $\text{SiMe}_2$ ); 2.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.94; 6.23, 6.38 (s, jeweils 1H,

C(vinyl)-H). **7b**:  $\delta = 0.05$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.20 (s, 6H, C(5)SiMe<sub>2</sub>); 0.39 (s, 6H, C(2)-H); 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.33 (s, 1H, C(5)-H), 6.18; 6.80 (s, jeweils 1H, C(vinyl)-H). 100°C: **7a/7b**:  $\delta = 0.00$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.09 (s, 12H, SiMe<sub>3</sub>); 0.24; 0.32 (s, jeweils 12h, SiMe<sub>2</sub>); 2.04; 2.14 (s, jeweils 3H, CH<sub>3</sub>); 3.3–3.8 (s(breit), 1H, C(5)-H); 5.7–6.0 (s(breit), 1H, C(3)-H); 6.22; 6.43; 6.65; 6.70 (s, jeweils 1H, C(vinyl)-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) –50°C:  $\delta = -4.42$ ; –4.15; –3.38; –3.12; –2.12; –1.80; –1.17 (Si-Me). **7a**: 15.23 (C(2)-Me); 53.28 (C(5)); 132.51; 133.26; 137.54 (C(1,3,4)); 139.98 (C(2)). **7b**:  $\delta = 16.75$  (C(3)-Me); 51.23 (C(5)); 128.85 (C(3)); 142.92; 144.07 (C(2,4)); 144.71 (C(1)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –28.7 (C(vinyl)Si); –19.3; –18.6; –18.1; –17.5 (SiMe<sub>3</sub>); –15.5; –14.8 (C(5)Si). MS:  $m/z$  (%) = 339 (1.0) (*M* – H)<sup>+</sup>; 325 (3.0) (*M* – Me)<sup>+</sup>; 267 (46.4) (*M* – SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 209 (11.6) (*M* – Si<sub>2</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>+</sup>; 194 (8.7) (*M* – Si<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>)<sup>+</sup>; 73 (100) (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Gef.: C, 56.75; H, 10.73. C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>4</sub> (340.81) ber.: C, 56.39; H, 10.65%.

### 3.8. 1,3-Bis(pentamethyldisilanyl)-4-methyl-cyclopentadienyl-Lithium (**8**)

Man löst 545 mg (1.60 mmol) **7** in 20 ml THF, tropft bei 0°C 1 ml (1.60 m in n-Hexan, 1.60 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt 16 h bei RT. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und man erhält **8** als farbloses Pulver.

Verbindung **8**: <sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = -0.06$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.13 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); 0.20 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>); 2.16 (s, 3H, Cp-Me); 5.82 (s, 1H, Cp-H); 5.9 (s, 1H, Cp-H).

### 3.9. 2,2,5-Tris-(pentamethyldisilanyl)-3-methyl-1,3-cyclopentadien (**9**)

(a) Man löst 4.00 g (11.7 mmol) **7** in 100 ml THF, tropft bei 0°C 8 ml (1.6 m in n-Hexan, 12.8 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt 16 h bei RT. Zu der farblosen Lösung gibt man 2.20 g (13.0 mmol) Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Cl, erhitzt 6 h unter Rückfluß und läßt weitere 16 h rühren. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Vakuum liefert 3.50 g (63%) **9** als farbloses Öl.

(b) Zu einer Suspension von 410 mg (3.00 mmol) C<sub>8</sub>K in 20 ml THF gibt man eine Lösung von 890 mg (1.50 mmol) **4** in 10 ml THF und rührt 2 h bei RT. Nach der Zugabe von 500 mg (3.40 mmol) CH<sub>3</sub>I wird weitere 16 h gerührt. Man engt im Vakuum ein, fügt 50 ml n-Hexan hinzu, filtriert vom unlöslichen Rückstand über Kieselgel ab und engt im Vakuum ein. Man erhält 700 mg (95%) **9** als farbloses Öl.

Verbindung **9**: Kp. (0.1 mbar): 103–110°C. <sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>): –80°C:  $\delta = -0.05$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.22 (s, 12H, C(5)SiMe<sub>2</sub>); 0.26 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 0.38 (s, 6H, C(2)SiMe<sub>2</sub>); 2.11 (s, 3H, C(3)-Me); 6.04 (s, 1H, C(4)-H); 6.83 (s, 1H, C(1)-H). 100°C:  $\delta = -0.01$ ; 0.06; 0.07; 0.10;

0.20; 0.27; 0.30 (7s, zusammen 45H, Si-Me); 2.15 (s, 3H, C(3)-Me); 6.23 (s, 1H, C(4)-H); 6.77 (s, 1H, C(1)-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) –50°C: –3.37; –3.11; –2.52; –1.76; –1.38; –1.15 (Si-Me); 16.52 (C(3)-Me); 55.00 (C(5)); 133.30 (C(4)); 142.07; 144.31 (C(2,3)); 147.92 (C(1)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -29.4$  (C(2)Si); –19.0; –17.9; –16.6 (MeSi). MS:  $m/z$  (%) = 470 (1.0) (*M*)<sup>+</sup>, 396 (33.6) (*M* – SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 309 (32.2); 251 (18.0); 131 (25.0) (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 73 (100) (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Gef.: C, 53.12; H, 10.50. C<sub>21</sub>H<sub>50</sub>Si<sub>6</sub> (471.14) ber.: C, 53.53; H, 10.70%.

### 3.10. 5-Trimethylsilyl-1,2,4-trimethyl-1,3-cyclopentadien (**10**)

Man löst 10.01 g (92.5 mmol) 1,2,4-Trimethyl-1,3-cyclopentadien in 300 ml THF, tropft bei RT 64 ml (1.60 m in n-Hexan, 96.0 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt die Suspension 12 h. Danach werden 10.52 g (97.0 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl in 100 ml THF zugetropft. Nach 48 h Rühren bei RT erhält man eine klare gelbe Lösung. Nach Einengen auf ca. 80 ml werden 150 ml Petrolether zugesetzt und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Einengen und anschließende Vakuumdestillation liefert Verbindung **10** als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **10**: Kp. (90 mbar): 115–122°C. Ausbeute 11.6 g (70%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.03$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1.86 (s, 6H, C(1,4)-Me); 1.99 (s, 3H, C(2)-Me); 2.71 (s, 1H, C(5)-H); 6.07 (s, 1H, C(3)-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.88$  (SiMe<sub>3</sub>); 12.40; 14.23; 16.74 (C(1,2,4)-Me); 56.40 (C(5)); 130.83 (C(3)); 134.12 (C(1,4)); 141.07 (C(2)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.95$  (SiMe<sub>3</sub>). MS:  $m/z$  (%) = 180 (17.2) (*M*)<sup>+</sup>, 165 (5.6) (*M* – CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 73 (100) (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Gef.: C, 71.77; H, 10.99. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>Si (180.37) ber.: C, 73.25; H, 11.18%.

### 3.11. 5,5-Bis-(trimethylsilyl)-1,2,4-trimethyl-1,3-cyclopentadien (**11**)

Man löst 5.32 g (29.5 mmol) **10** in 50 ml THF, tropft bei RT 19.5 ml (1.60 m in n-Hexan, 31.2 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt die farblose Suspension 16 h bei RT. Nach der Zugabe von 4.15 g (38.2 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl wird noch 3 d bei RT gerührt. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Vakuum liefert **11** als farbloses hochviskoses Öl.

Verbindung **11**: Kp. (1 mbar): 80–100°C. Ausbeute 7.09 g (95%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **11a**:  $\delta = -0.05$  (s, 18H, Si-Me); 1.83; 1.93; 2.05 (s, jeweils 3H, Cp-Me); 6.13 (s, 1H, Cp-H). **11b**:  $\delta = -0.03$  (s, 9H, C(5)-SiMe<sub>3</sub>); 0.20 (s, 9H, C(3)-SiMe<sub>3</sub>); 1.88; 1.90; 2.05 (s, jeweils 3H, Cp-Me); 3.08 (s, 1H, C(5)-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **11a**:  $\delta = -0.41$  (Si-Me), 12.51; 15.09; 17.63 (Cp-Me); 57.04 (C(5)); 132.61 (C(3)); 135.44; 135.72; 141.28 (C(1,2,4)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **11a**:  $\delta = -1.5$  (Me-Si). MS:  $m/z$  (%) = 252 (35.4) (*M*)<sup>+</sup>; 237 (11.5) (*M* – Me)<sup>+</sup>; 164 (7.2) (*M* – SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 73 (100) (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 59 (13.7)

(Me<sub>2</sub>HSi)<sup>+</sup>. Gef.: C, 66.55; H, 11.10. C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub> (252.55) ber.: C, 66.58; H, 11.18%.

### 3.12. 3,5-Bis-(trimethylsilyl)-5-trimethylstannyl-1,2,4-trimethyl-1,3-cyclopentadien (12)

Man löst 2.80 g (11.1 mmol) **11** in 20 ml THF, tropft bei RT 7 ml (1.6 m in n-Hexan, 11.2 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt 16 h bei RT. Nach der Zugabe von 2.40 g (12.0 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl in 10 ml THF wird noch 3 h bei RT gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation im Vakuum erhält man **12** als farbloses hochviskoses Öl.

Verbindung **12**: Ausbeute 3.89 g (84%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.02 (s, 9H, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-H) = 52.0, <sup>2</sup>J(<sup>117</sup>Sn-H) = 50.0 Hz, Sn-Me); 0.09 (s, 18H, Si-Me); 1.92 (s, 18H, Cp-Me); 2.09 (s, 3H, Cp-Me). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -7.9 (<sup>1</sup>J(<sup>117</sup>Sn-C) = 324 Hz, Sn-Me); 1.12 (Si-Me); 14.41; 18.7 (Cp-Me); 99.5 (C(5)); 136.12; 149.5 (C(vinyl)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.5 (Me-Si). <sup>119</sup>Sn-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.2 (Me-Sn). MS: *m/z* (%) = 416 (7.6) (*M*)<sup>+</sup>; 401 (7.4) (*M* - Me)<sup>+</sup>; 236 (100) (*M* - SnMe<sub>4</sub>)<sup>+</sup>; 165 (37.1) (<sup>120</sup>SnMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 163 (23.9) (<sup>118</sup>SnMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 73 (98.6) (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 59 (Me<sub>2</sub>HSi)<sup>+</sup>. Gef.: C, 47.68; H, 8.22. C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>2</sub>Sn (415.34) ber.: C, 49.16; H, 8.74%.

### 3.13. 5-Pentamethyldisilanyl-1,2,4-trimethyl-1,3-cyclopentadien (13)

Man löst 10.82 g (100 mmol) 1,2,4-Trimethyl-1,3-cyclopentadien in 250 ml THF, tropft bei 0°C 63 ml (1.60 m in n-Hexan, 100.8 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt die farblose Suspension 16 h bei RT. Nach der Zugabe von 16.68 g (100.9 mmol) Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Cl wird noch 18 h unter Rückfluß erhitzt. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Vakuum liefert **13** als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **13**: Kp. (0.06 mbar): 40–41°C. Ausbeute 19.0 g (80%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.04 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 0.23 (s, 6H, C(5)-SiMe<sub>2</sub>); 1.86; 1.92; 2.04 (s, jeweils 3H, Me-C(vinyl)); 2.99(b) (s, 1H, H-C(5)); 6.00 (s, 1H, H-C(3)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -2.19; -1.41 (Si-Me); 12.66; 14.53; 17.02 (Me-Cp); 55.83 (C(5)); 130.91 (C(3)); 133.8; 135.11; 141.94 (C(vinyl)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -18.2 (SiMe<sub>3</sub>); -13.1 (Cp-Si). MS: *m/z* (%) = 238 (26) (*M*)<sup>+</sup>; 165 (81) (*M* - SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 131 (77) (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 73 (100) (Me<sub>3</sub>Si)<sup>+</sup>. Gef.: C, 65.56; H, 10.98. C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub> (238.52) ber.: C, 65.46; H, 10.99%.

### 3.14. 5,5-Bis-(pentamethyldisilanyl)-1,2,4-trimethyl-1,3-cyclopentadien (14)

Man löst 9.54 g (40 mmol) **13** in 180 ml THF, tropft bei 0°C 25 ml (1.60 m in n-Hexan, 40.0 mmol) <sup>n</sup>BuLi langsam hinzu und rührt die gelbe Lösung 16 h bei RT. Nach der Zugabe von 6.78 g (40.5 mmol) Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Cl

wird noch 16 h gerührt. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Vakuum liefert **14** als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung **14**: Kp. (0.06 mbar): 90–120°C. Ausbeute 11.7 g (73%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.18 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.34 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>); 1.85; 1.98; 2.12 (s, jeweils 3H, Me-C(vinyl)); 6.14 (s, 1H, H-C(3)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.04; -0.27; -0.10 (Si-Me); 13.07; 15.83; 18.44 (Me-Cp); 55.22 (C(5)); 133.40 (C(3)); 135.68; 137.18; 142.98 (C(vinyl)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -17.8 (SiMe<sub>3</sub>); -13.7 (Cp-Si). MS: *m/z* (%) = 368 (9.7) (*M*)<sup>+</sup>; 295 (38.3) (*M* - SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 131 (25.9) (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 73 (100) (Me<sub>3</sub>Si)<sup>+</sup>. Gef.: C, 56.62; H, 10.01. C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>Si<sub>4</sub> (368.86) ber.: C, 58.61; H, 10.93%.

### 3.15. 5-Pentamethyldisilanyl-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-cyclopentadien (15)

Man löst 9.65 g (80.0 mmol) Tetramethyl-1,3-cyclopentadien in 300 ml THF, tropft bei 0°C 50 ml <sup>n</sup>BuLi (1.60 m in n-Hexan, 80.0 mmol) langsam hinzu und rührt die farblose Suspension 8 h bei RT. Nach der Zugabe von 13.35 g (80.0 mmol) Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Cl wird 8 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend 16 h bei RT gerührt. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Vakuum liefert **15** als gelbe Flüssigkeit. Verbindung **15**: Kp. (0.2 mbar): 64°C. Ausbeute 13.27 g (66%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.06 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 0.28 (s, 6H, C(5)-SiMe<sub>2</sub>); 1.86; 1.99 (s, jeweils 6H, Me-C(vinyl)); 2.96(b) (s, 1H, H-C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.73 (Si-Me); 11.28; 14.63 (Me-Cp); 55.04 (C(5)); 133.99; 135.10 (C(vinyl)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -18.9 (SiMe<sub>3</sub>); -13.1 (Cp-Si). MS: *m/z* (%) = 251 (41.5) (*M* - H)<sup>+</sup>; 179 (30.3) (*M* - SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 131 (100) (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 63 (69.2) (Me<sub>3</sub>Si)<sup>+</sup>. Gef.: C, 66.49; H, 10.77. C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub> (252.55) ber.: C, 66.58; H, 11.17%.

### 3.16. 5,5-Bis-(pentamethyldisilanyl)-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-cyclopentadien (16)

Zu einer Suspension von 1.09 g (8.00 mmol) C<sub>8</sub>K in 30 ml THF gibt man eine Lösung von 1.43 g (3.90 mmol) **14** in 10 ml THF und rührt 2 h bei RT. Nach der Zugabe von 1.20 g (8.2 mmol) CH<sub>3</sub>I wird weitere 16 h gerührt. Man engt im Vakuum ein, fügt 50 ml n-Hexan hinzu, filtriert vom unlöslichen Rückstand über Kieselgel ab und engt im Vakuum ein. Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN liefert **16** als farblose Kristalle.

Verbindung **16**: Ausbeute: 640 mg (43%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.26 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.32 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>); 1.78; 1.98 (2s, jeweils 6H, Me-C(vinyl)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.52; -0.20; 1.02 (Me-Si); 11.72; 15.76 (Me-Cp); 53.6 (C(5)); 135.66; 136.59 (C(vinyl)). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -18.4 (SiMe<sub>3</sub>); -14.1 (Si-Cp). MS: *m/z* (%) = 382 (15.1) (*M*)<sup>+</sup>; 309 (100) (*M* - SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 131 (33.9) (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 73 (97.2) (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>.

### 5.17. 5-Pentamethyldisilanyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (17)

Zu einer Suspension von 1.57 g (39.3 mmol) Kaliumsand in 80 ml Toluol gibt man 4.80 g (39.3 mmol) Pentamethylcyclopentadien und erhitzt 16 h unter Rückfluß. Nach der Zugabe von 6.55 g (40.5 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  wird weitere 24 h unter Rückfluß erhitzt. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Vakuum liefert 17 als gelbe Flüssigkeit.

Verbindung 17: Kp. (0.4 mbar): 60–65°C. Ausbeute 5.25 g (50%).  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ): 0°C:  $\delta = -0.08$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.14 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ); 1.14 (s, 3H, Me-C(5)); 1.78 (s, 6H, Me-C(vinyl)); 1.81 (s, 6H, Me-C(vinyl)).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.22$ ;  $-1.50$  (Si-Me); 11.5(b) (Me-Cp); 133.9(b) (C(vinyl)); 139.6(b) (C(vinyl)).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -18.9$  ( $\text{SiMe}_3$ );  $-9.2$  (C(5)-Si). MS:  $m/z$  (%) = 266 (23.0) ( $M$ )<sup>+</sup>; 193 (48.3) ( $M - \text{SiMe}_3$ )<sup>+</sup>; 131 (77.5) ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ )<sup>+</sup>; 73 (100) ( $\text{SiMe}_3$ )<sup>+</sup>. Gef.: C, 67.14; H, 11.37.  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Si}_2$  (266.57) ber.: C, 67.59; H, 11.34%.

### Literatur und Bemerkungen

- (a) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und S. Prashar, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 79 und dort zitierte Literatur; (b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 1 und dort zitierte Literatur; (c) J. Okuda, *Top. Curr. Chem.*, 160 (1991) 97 und dort zitierte Literatur.
- P.G. Gassman und P.A. Deck, *Organometallics*, 11 (1992) 959.
- M. Kumada, K. Mimura, M. Ishikawa und K. Shiina, *Tetrahedron Lett.*, 1 (1965) 83.
- N.M. Sergejev, G.I. Avramenko, A.V. Kisin, V.A. Korenevsky und Yu.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 55.
- Yu.A. Ustynyuk, A.V. Kisin, I.M. Pribytkova, A.A. Zenkin und N.D. Antonova, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 47.
- Yu.A. Ustynyuk, Yu.N. Luzikov, V.I. Mistlarvsky, A.A. Azizov und I.M. Pribytkova, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 335.
- P. Jutzi und J. Sauer, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C29.
- Die Messung erfolgte auf einem Siemens P<sub>21</sub> Diffraktometer (Mo K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Summenformel  $\text{C}_{25}\text{H}_{62}\text{Si}_8$ , Kristallsystem tetragonal, Raumgruppe  $I4_1/a$ ,  $a = 19.263(10)$ ,  $c = 21.540(15)$  Å,  $V = 8003(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ , Dichte (ber.) 0.975 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.74$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2592$ ,  $T = 293$  K,  $2\theta$ -Bereich  $3 \leq 2\theta \leq 55$ , 4592 unabhängige Reflexe gemessen, davon 1490 beobachtet ( $F > 4.0\sigma(F)$ ); Strukturlösung mit Direkten-Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (150 Parameter); Wasserstoffatome an berechneten Positionen.  $R = 0.0762$ ,  $R_w = 0.0484$  (Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ). Die Daten zur Kristallstrukturuntersuchung sind unter der Hinterlegungsnummer CSD-57146 beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt.
- Publikation in Vorbereitung.
- R. Csuk, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 35 (1987) 828.