

Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien und 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien

Synthesis of 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadiene and 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadiene

Helmut Sitzmann

Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **44b**, 1293–1297 (1989); eingegangen am 2. Juni 1989

Pentaisopropylcyclopentadienylsodium, 1,2,3,5,5-Pentaisopropylcyclopentadiene, 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadiene, 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadiene

Alkylation of tetraisopropylcyclopentadienyllithium (**4b**) gives a mixture of pentaisopropylcyclopentadiene isomers (**1**) which on metalation yields 11% pentaisopropylcyclopentadienylsodium (**2**). The mixture of products obtained on reacting 1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienylsodium (**6**) with *tert*-butyl iodide can be separated into 80% di-*tert*-butylcyclopentadiene and 9% 1,3,5-tri-*tert*-butylcyclopentadiene (**7**) by distillation.

Einleitung

Während silylierte Cyclopentadiene [1], Pentaphenyl- [2] und Pentabenzylcyclopentadien [3] bekannt sind und die daraus abgeleiteten Cyclopentadienyl-liganden [4a–i] sowie $C_5(SMe_5)$ -Liganden [5] gegenwärtig intensiv untersucht werden, wurde über die Synthese sterisch aufwendiger, hoch alkylierter Cyclopentadiene bislang wenig berichtet.

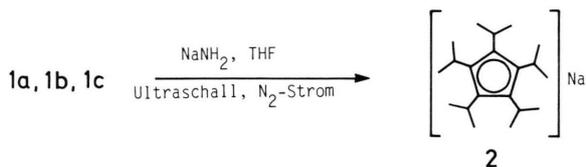
Die ausgezeichneten Komplexstabilisierungseigenschaften des Pentamethylcyclopentadienyl-liganden sollten bei Ersatz der Methyl- durch Isopropyl- und *tert*-Butylgruppen hauptsächlich von der zunehmenden Raumfülle und weniger vom veränderten Elektronendonatorverhalten des Liganden beeinflusst werden. Die Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien und 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien zielt ab auf eine Untersuchung der Ligandeneigenschaften raumfüllender, hoch alkylierter Cyclopentadienylliganden.

Ergebnisse und Diskussion

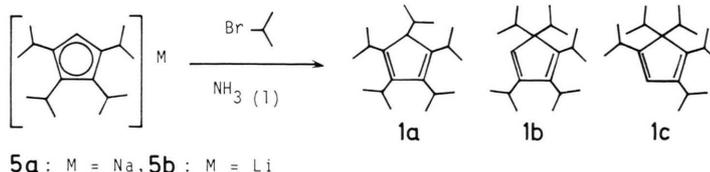
Die Alkylierung von Tetraisopropylcyclopentadienylsodium (**5a**) [6] und -lithium (**5b**) mit 2-Brom-

propan in flüssigem Ammoniak ergibt ein Gemisch der drei isomeren Pentaisopropylcyclopentadiene **1a–c**.

Durch Umsetzung einer THF-Lösung des Isomeren-gemisches **1** mit Natriumamid im Ultraschallbad unter Durchleiten von Inertgas läßt sich das schwach CH-azide 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien (**1a**) in das Natriumsalz **2** überführen, welches nach Abziehen des Lösungsmittels gewaschen und als elfenbeinfarbenes, sehr luftempfindliches Pulver isoliert werden kann. Aus dem Tetraisopropylcyclopentadienylsodium (**5a**) werden so 5%, aus der Lithiumverbindung (**5b**) 11% **2** erhalten.

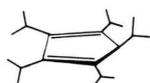


Aus Pentaisopropylcyclopentadienylsodium (**2**) läßt sich durch Hydrolyse **1a** freisetzen, welches aus Diethylether in klaren, farblosen Kristallen erhalten wird, die sich im Vakuum sublimieren lassen. Das



1H -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein Septett von Dubletts für das Methinproton der 5-ständigen Isopropylgruppe, welches mit den Isopropyl-

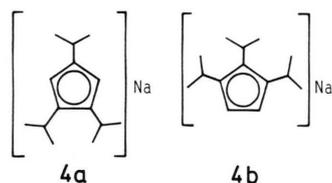
Methylprotonen ($^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Hz) und mit dem Allylproton an C5 ($^3J_{\text{H,H}} = 2,3$ Hz) koppelt. Die Verbreiterung der übrigen Signale rührt von der gehinderten Rotation der Isopropylgruppen her. Bei 353 K und freier Rotation um die Ring-C–CHMe₂-Achse findet man für die 1–4-ständigen Isopropylgruppen zwei überlagerte Septetts und vier teilweise überlagerte Dubletts, was analog zum Octaisopropylferrocen [6] auf das Vorliegen von vier chemisch verschiedenen, paarweise diastereotopen Methylpositionen zurückzuführen ist. Die Methylgruppen der 5-ständigen Isopropylgruppe sind enantiotop. Die durch C5 und dessen Bindungen zum Allyl-H und Methin-C aufgespannte Spiegelebene (einziges Symmetrieelement von **1a**) wird beim Einfrieren der Iso-



propylgruppenrotation aufgehoben. Bei 223 K findet man im ¹H-NMR-Spektrum fünf verschiedene Isopropyl-Methinprotonensignale. Die zu erwartenden zehn Dubletts im Isopropyl-Methylbereich (1,06–1,22 ppm) sind teilweise überlagert (vgl. Abb. 1).

5,5-Dialkylierte Tetra- und Pentaisopropylcyclopentadiene

Ein 4:1-Gemisch von 1,2,4- und 1,2,3-Triisopropylcyclopentadienylnatrium (**4a, b**) [6] liefert nach



Alkylierung mit 2-Brompropan in 85% Ausbeute ein Gemisch von fünf Tetraisopropylcyclopentadien-Isomeren, aus welchem nach Metallierung der CH-aziden Isomeren **3a–c** in ca. 41% Ausbeute ein Gemisch der geminal dialkylierten Isomeren destilliert werden kann. Von den vier denkbaren Isomeren **3d–g** finden sich im ¹³C- und ¹H-NMR-Spektrum

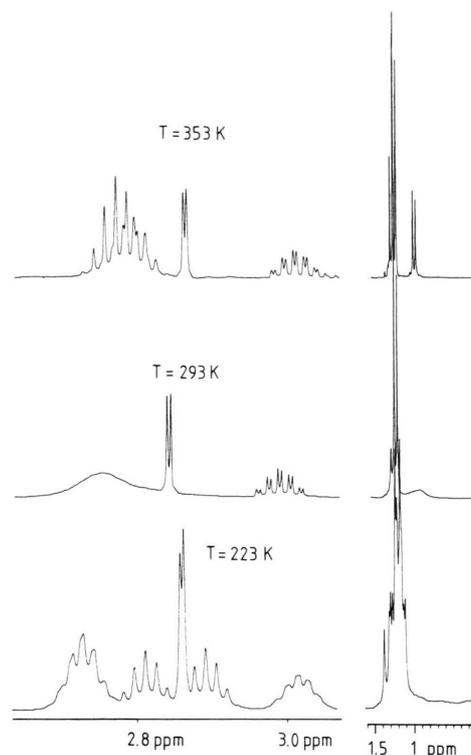
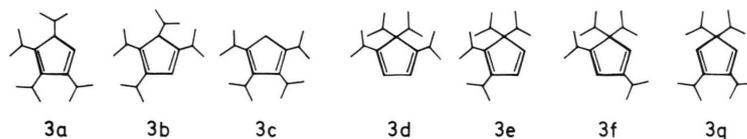


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien (**1a**).

neben zwei im Verhältnis 2:1 vorliegenden Verbindungen nur Spuren anderer Substanzen im Destillat.

Die zu 1/3 vorliegende Komponente zeigt im ¹H-NMR-Spektrum für die beiden Olefinprotonen ein Dublett und ein pseudo-Triplett mit Kopplungskonstanten von 2 Hz, die für die allylische ⁴J_{H,H}-*cis*-Kopplung typisch sind [7]. Diese Aufspaltung entspricht dem 1,3,5,5-Tetraisopropylcyclopentadien (**3f**). Da die Vinylprotonen der überwiegenden Komponente im ¹H-NMR als Singulett erscheinen, kann es sich um 1,4,5,5- oder 2,3,5,5-Tetraisopropylcyclopentadien (**3d** oder **3g**) handeln. **3d**, das aus 1,2,3- (**4b**), nicht aber aus 1,2,4-Triisopropylcyclopentadienylnatrium (**4a**) entstehen könnte, sollte sich aber selbst bei regiospezifischer Alkylierung in der sterisch ungünstigen 2-Position von **4b** nicht in nahezu quantitativer Ausbeute (22%, bezogen auf

das Isomerengemisch **4**) als Isomerengemisch mit **3f** isolieren lassen. Daher wird diesem Produkt die Struktur **3g** zugeordnet. Da somit die beiden gefundenen geminal dialkylierten Tetraisopropylcyclopentadiene **3f** und **3g** Alkylierungsprodukte des Na-Salzes **4a** sind und geminale Dialkylierungsprodukte des 1,2,3-Isomeren **4b** nicht in merklicher Menge gebildet werden, folgt, daß dieses selektiv in 4-Position alkyliert wird.

Die beiden geminal dialkylierten Pentaisopropylcyclopentadiene **1b** und **1c** liegen etwa im Verhältnis 3:1 vor (Alkylierung von **5a**), bei Alkylierung von **5b** entsteht **1b** in geringerer Menge, bleibt aber Hauptprodukt. Die Zuordnung erfolgt aufgrund der Überlegung, daß die Alkylierung von **5** in 1- oder 4-Position einem Angriff in 2- oder 3-Position gegenüber aus sterischen Gründen bevorzugt sein sollte. Dieses Argument wird gestützt durch die Analyse der geminalen Dialkylierungsprodukte von **4** (siehe voranstehend).

1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien (**7**)

Aus einer durch Metallierung von Di-*tert*-butylcyclopentadien [8] mit Natriumamid erhaltenen THF-Suspension von 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienylnatrium (**6**) erhält man mit *tert*-Butyljodid neben Isobuten ein 10:1-Gemisch von Di- und Tri-*tert*-butylcyclopentadien (**7**), welches sich destillativ auftrennen läßt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **7** zeigt drei Signale für die *tert*-Butylgruppen, ein pseudo-Triplett für das Allylproton bei 2,92 ppm sowie je ein pseudo-Triplett für die Olefinprotonen bei 5,82 and 6,28 ppm.

Das verwandte Di-*tert*-butyl-trimethylsilylcyclopentadien wurde unlängst von P. Jutzi *et al.* in hoher Ausbeute synthetisiert [9].

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden am WP-200- und AM-400-NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Ultraschallbehandlung fand in einem Bandelin-Sonorex-1028-Ultraschallbad statt.

Pentaisopropylcyclopentadien, Isomerengemisch (**1a–c**)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Intensivkühler tropft man zu 117,2 g (0,50 mol) Tetraisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch **3** in 200 ml THF 206 ml (0,33 mol) 1,6 molare *n*-BuLi/Hexanlösung. Die Lösung wird noch 3 h unter Rückfluß magnetisch gerührt, dann das Lösungsmittel abdestilliert. Bei 0,01 Torr wird im siedenden Wasserbad ein Gemisch von **3f** und **3g** abdestilliert (47,6 g; 41%). Der feste, gelbliche Rückstand von mit überschüssigem *n*-BuLi verunreinigtem Tetraisopropylcyclopentadienyllithium (**5b**) oder 98,5 g; 0,33 mol Na-Salz **5a** wird in 0,6 l trockenem, refluxierendem Ammoniak (–70 °C-Kühlkreislauf) zu einer zitronengelben (farblos bei **5a**) Suspension aufgerührt, tropfenweise mit 41 g (0,33 mol) 2-Brompropan versetzt und noch 5 h gerührt. Danach läßt man das Ammoniak abdampfen und nimmt den Rückstand in 400 ml 5% HCl auf. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wäßrige Phase mit 150 ml Diethylether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und engt am Rotationsverdampfer ein.

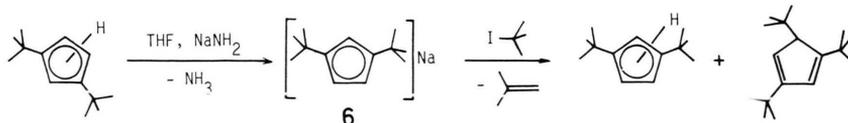
Ausbeute: Bei Verwendung von **5b** 74,6 g (0,27 mol; 54%, bezogen auf eingesetztes Tetraisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch), mit **5a** [6] quantitative Ausbeute, bezogen auf **5a**; 91 g (50%; bezogen auf Tetraisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch **3**, da **5a** daraus in 50% Ausbeute erhalten wird [6]) orangegelbes Öl.

1,2,3,5,5-Pentaisopropylcyclopentadien

Aus dem bei Alkylierung von **5a** anfallenden rohen Pentaisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch (**1**) scheiden sich beim Abkühlen auf –30 °C farblose Kristalle von **1b** ab, die aus Diethylether umkristallisiert werden können (20,8 g; 23% umkristallisiert). Die Mutterlauge wird zur Herstellung von Pentaisopropylcyclopentadienylnatrium (**2**) verwendet.

Spektroskopische Daten von **1b** (δ in ppm, *J* in Hz):

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C, TMS int.): 5,62 (s, Vinyl-H); 3,21 (sept, ³*J*_{H,H} 7,2; CHMe₂); 2,75 (sept, ³*J*_{H,H} 6,8; CHMe₂); 2,58 (sept, ³*J*_{H,H} 7,2; CHMe₂); 2,07 (sept, ³*J*_{H,H} 6,8; C(CHMe₂)₂); 1,19 (d, ³*J*_{H,H} 7,2; CH(CH₃)₂); 1,18 (d, ³*J*_{H,H} 7,2; CH(CH₃)₂); 1,12 (d,



$^3J_{\text{H,H}}$ 6,7; $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,83 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ 6,7; $\text{C}[\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2]_2$); 0,81 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ 6,8; $\text{C}[\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2]_2$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS int.): 153,8; 147,8; 146,0 (jeweils s, Ring-C(*i*-Pr)); 132,4 (d, $^1J_{\text{C,H}}$ 132, Ring-CH); 64,2 (s, Ring-C (*i*-Pr) $_2$); 29,0 (*, $\text{C}(\underline{\text{CHMe}_2})_2$); 27,4; 27,0; 26,4 (*, jeweils $\underline{\text{CHMe}_2}$); 24,4; 21,5; 20,8; 18,1; 17,8 (*, jeweils CH_3).

EI-MS (70 eV, 30 °C): *m/e* (I_{T}) 276,7 (57; M^+), 261,7 (38; $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 234,7 (21; $\text{M}^+ - \text{Propen}$), 233,7 (29; $\text{M}^+ - i\text{-Pr}$), 219,7 (48; $\text{M}^+ - \text{Propen} - \text{CH}_3$), 192,6 (15; $\text{M}^+ - 2 \text{ Propen}$), 191,6 (61; $\text{M}^+ - \text{Propen} - i\text{-Pr}$), 177,6 (30; $\text{M}^+ - 2 \text{ Propen} - \text{CH}_3$), 149,5 (96; $\text{M}^+ - 2 \text{ Propen} - i\text{-Pr}$), 135,5 (18; $\text{M}^+ - 3 \text{ Propen} - \text{CH}_3$), 107,5 (100; $\text{M}^+ - 3 \text{ Propen} - i\text{-Pr}$), 43,5 (27; *i*-Pr).

C,H-Analyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}$ (276,5)

Ber. C 86,88 H 13,12,

Gef. C 87,10 H 12,96.

Pentaisopropylcyclopentadienylnatrium (2)

74,6 g (0,27 mol) Isomerengemisch **1** aus **5b** oder 70 g Isomerengemisch **1** aus **5a** nach Abscheidung von 23% **1b** (siehe voranstehend) werden zu einer Suspension von 2,1 g (53,8 mmol) Natriumamid in 150 ml THF gegeben und bei 75 °C Badtemperatur unter Durchleiten eines langsamen Inertgasstromes 18 h im Ultraschallbad belassen. Die braune Reaktionslösung wird zentrifugiert, im Vakuum eingeeengt, der viskose Rückstand mit 70 ml Petrolether verrührt, das gelbliche Pulver abzentrifugiert, noch zweimal aus je 70 ml Petrolethersuspension abzentrifugiert, dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,65 g (29 mmol; 11%, bezogen auf 74,6 g Isomerengemisch **1** aus **5b**); 4,91 g (16,5 mmol; 5%, bezogen auf 98,5 g **5a**) elfenbeinfarbenes Pulver.

^{13}C -NMR (THF, 25 °C, TMS int.): 112,4 ppm (s, Ring-C(*i*-Pr)), 23,3 ppm (*, $\underline{\text{CHMe}_2}$), 20,6 ppm (*, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$).

1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien (1a)

540 mg (1,8 mmol) Pentaisopropylcyclopentadienylnatrium (2) werden in 3 ml Diethylether suspendiert und 3 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Lösung noch zweimal mit je 5 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bis zum Beginn der Kristallisation eingeeengt, dann langsam auf -30 °C abgekühlt. Man erhält nach dem

Trocknen im Vakuum 280 mg farblose Kristalle, die eingeeengte Mutterlauge liefert nochmals 110 mg **1a**.

Gesamtausbeute 390 mg (1,4 mmol, 79%). Zur Entfernung von Lösungsmittelsuren kann **1a** bei 0,01 Torr/40 °C an einen auf -20 °C gekühlten Kühlfinger sublimiert werden.

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 °C, TMS int.): 3,07 (m, überlagerte Septetts, $\underline{\text{CHMe}_2}$); 2,83 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ 2,3; $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CHMe}_2})$); 2,48 (sept d, $^3J_{\text{H,H}}$ 7,1/2,3; $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CHMe}_2})$); 1,25 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ 7,2; $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 1,20 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ 7,4; $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$); 0,95 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ 7,1; $\text{CH}[\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2]$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS int.): 145,6 (s, Ring-C(*i*-Pr)); 59,0 (d, $^1J_{\text{C,H}}$ 120; Ring-C[$\text{H}(i\text{-Pr})$]); 27,7; 27,5; 26,4 (*, jeweils $\underline{\text{CHMe}_2}$); 22,2; 21,2; 20,8 (*, jeweils CH_3).

EI-MS (70 eV, 30 °C): *m/e* (I_{T}) 276,8 (19; M^+), 261,7 (15; $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 234,7 (17; $\text{M}^+ - \text{Propen}$), 219,7 (31; $\text{M}^+ - \text{Propen} - \text{CH}_3$), 191,6 (28; $\text{M}^+ - \text{Propen} - i\text{-Pr}$), 177,6 (24; $\text{M}^+ - 2 \text{ Propen} - \text{CH}_3$), 149,6 (51; $\text{M}^+ - 2 \text{ Propen} - i\text{-Pr}$), 135,6 (23; $\text{M}^+ - 3 \text{ Propen} - \text{CH}_3$), 107,5 (87; $\text{M}^+ - 3 \text{ Propen} - i\text{-Pr}$), 93,5 (16; $\text{M}^+ - 4 \text{ Propen} - \text{CH}_3$), 91,5 (21; $\text{M}^+ - 2 \text{ Propen} - 2 i\text{-Pr} - \text{CH}_3$), 43,5 (100; *i*-Pr).

C,H-Analyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}$

Ber. C 86,88 H 13,12,

Gef. C 86,70 H 12,86.

1,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadien (7)

Einer Suspension von 26,2 g (0,67 mol) Natriumamid in 600 ml THF setzt man auf einmal 100,1 g (0,67 mol) Di-tert-butylcyclopentadien zu und erwärmt unter magnetischem Rühren für 24 h zum gelinden Sieden. Unter stetiger Ammoniakentwicklung erhält man eine Suspension von 1,3-Di-tert-butylcyclopentadienylnatrium (6), der man bei Siedetemperatur 123,3 g (0,67 mol) tert-Butyljodid langsam zutropft, wobei lebhaft Isobuten entwickelt wird. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 3 h unter Rückfluß, läßt dann auf Raumtemperatur abkühlen, nimmt mit 400 ml Wasser auf, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Lösung einmal mit 150 ml Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen zweimal mit einer Lösung von je 10 g Natriumthiosulfat-Pentahydrat in 150 ml Wasser, dann mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Na_2SO_4 , entfernt die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und destilliert über eine 20 cm lange Vigreuxkolonne 70–75 g Di-tert-butylcyclopentadien ab. Die Tropfen in der Kolonne werden

* Kopplungen konnten wegen Signalüberlagerungen nicht ermittelt werden.

* Kopplungen konnten wegen Überlagerung mit den Lösungsmittelsignalen nicht ermittelt werden.

mit wenig Diethylether in die Destillationsblase zurückgespült, der Diethylether im Vakuum abgezogen. Das verbleibende Gemisch von Di- und Tri-*tert*-butylcyclopentadien wird bei 0,05 Torr an einer Spaltrohrkolonne fraktionierend destilliert, wobei die Ölbadtemperatur 110 °C nicht überschreiten darf.

Gesamtausbeute: 80 g (80%) Di-*tert*-butylcyclopentadien, 14,1 g (60 mmol; 9%) 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien, $K_{p,0,05 \text{ Torr}} = 90 \text{ °C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, TMS int.): 6,28 (dd, $J_{\text{H,H}}$ 1,8/1,0); 5,82 („t“, $J_{\text{H,H}}$ 1,8); 2,92 („t“, $J_{\text{H,H}}$ 1,2); 1,25; 1,12; 1,05 (jeweils s, *tert*-Butyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C, TMS int.): 160,0; 153,8 (jeweils s, Olefin- $\underline{\text{C}}-t\text{-Bu}$); 129,3 (d, $^1J_{\text{C,H}}$ 158, Ole-

fin- $\underline{\text{C}}\text{H}$); 126,6 (d, $^1J_{\text{C,H}}$ 165, Olefin- $\underline{\text{C}}\text{H}$); 63,1 (d, $^1J_{\text{C,H}}$ 124, Ring- $\underline{\text{C}}\text{H}(t\text{-Bu})$); 34,2; 34,0; 27,9 (jeweils s, $\underline{\text{C}}\text{Me}_3$); 31,0; 30,9; 30,4 (jeweils q, $^1J_{\text{C,H}}$ 124, 124, 125, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

C,H-Analyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}$

Ber. C 87,10 H 12,90,

Gef. C 86,70 H 12,75.

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer für seine freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

* Kopplungen konnten wegen Signalverbreiterung und Überlagerung nicht ermittelt werden.

- [1] P. Jutzi und R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **50**, C29 (1973).
- [2] K. Ziegler und B. Schnell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **445**, 266 (1925).
- [3] S. S. Hirsch und W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* **43**, 4090 (1978).
- [4] a) Silylierte Cyclopentadienylliganden: P. Jutzi, W. Leffers, G. Müller und B. Huber, *Chem. Ber.* **122**, 879 (1989) und dort zit. Lit.;
 b) L. M. Engelhardt, P. C. Junk, C. L. Raston und A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1500 und dort zit. Lit.;
 c) P. C. Blake, M. F. Lappert und J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1436 und dort zit. Lit.;
 d) J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **367**, C1 (1989) und dort zit. Lit.;
 e) A. Antiñolo, J. Martínez de Ilarduya, A. Otero, P. Royo, A. M. Manotti Lanfredi und A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2685 und dort zit. Lit.;
 f) Pentaphenylcyclopentadienyl: C. Janiak, M. Schwichtenberg und F. E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **365**, 37 (1989) und dort zit. Lit.;
 g) N. G. Conelli und I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 283 und dort zit. Lit.;
 h) Pentabenzylcyclopentadienyl: M. D. Rausch, W.-M. Tsay, J. W. Chambers, R. D. Rogers und H. G. Alt, *Organometallics* **8**, 816 (1989) und dort zit. Lit.;
 i) H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **363**, 243 (1989) und dort zit. Lit.
- [5] K. Sünkel und D. Motz, *Angew. Chem.* **100**, 970 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 939 (1988).
- [6] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **354**, 203 (1988).
- [7] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, S. 163, Thieme Verlag, Stuttgart (1979).
- [8] R. Riemschneider, *Z. Naturforsch.* **18b**, 641 (1963).
- [9] Sultan T. Abu-Orabi und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **329**, 169 (1987/).