

Vielelektronenliganden, XII¹⁾

Übergangsmetall-Liganden durch Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien und Spiro[4.4]nona-1,3-dien mit Lithium-arseniden

Thomas Kauffmann*, Karlheinz Berghus und Johann Ennen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 19. Oktober 1984

Es werden bequeme Eintopfsynthesen von sechs Vielelektronenliganden (**5**, **7**, **11**, **13**, **16b**, **18b**) für Übergangsmetalle beschrieben, die durch rasch ablaufende Ringöffnungsreaktionen ermöglicht werden. Außer den im Titel genannten Spiroverbindungen diente 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan als ringöffnendes Edukt. Einige der Liganden wurden mit FeCl₂ zu Ferrocenophanen (**21a**, **b**, **22**) bzw. einem Ferrocen (**19**) komplexiert.

Multi Electron Ligands, XII¹⁾

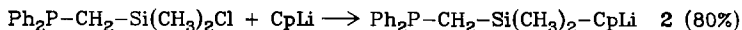
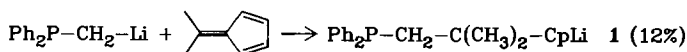
Transition Metal Ligands by Reaction of Spiro[2.4]hepta-4,6-diene and Spiro[4.4]nona-1,3-diene with Lithium Arsenides

Convenient one-pot syntheses of six multi electron ligands (**5**, **7**, **11**, **13**, **16b**, **18b**) for transition metals are described, basing on fast ring opening reactions. Besides the spiro compounds, mentioned in the title, 1,2-diphenyl-1,2-diarsolane served as educt for the ring opening reactions. Some of the ligands were reacted with FeCl₂ to give ferrocenophanes (**21a**, **b**, **22**) or a ferrocene (**19**), respectively.

Aus den mitgeteilten Gründen²⁾ ist die Synthese eines Sortiments leicht zugänglicher Vielelektronenliganden, die einem Übergangsmetallatom 6–14 Elektronen zur Verfügung stellen können, unser Anliegen.

Wegen der Bedeutung der 5e-Donorgruppe (e = Elektron) π -Cyclopentadienyl und der 2e-Donorgruppen (–P(R)–, –As(R)–, –S–) als Liganden in Übergangsmetallkomplexen ist die Verknüpfung eines Cyclopentadienyl-Restes mit einer oder mehreren 2e-Donorgruppen ein attraktives Konzept für die Synthese von Vielelektronenliganden. Dennoch

Schema 1^{Anm. 1)}



^{Anm.1)} In der vorliegenden Arbeit bedeuten: Cp = Cyclopentadienyl; –CpH = 1,3-Cyclopentadien-1-yl und 1,4-Cyclopentadien-1-yl.

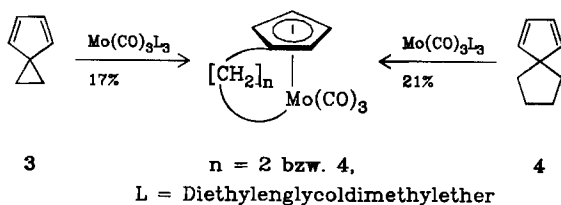
wurde über solche Verknüpfungen erst vor wenigen Jahren berichtet: *Shore*^{3a)} synthetisierte die 7e-Liganden **1** und **2** (Schema 1), *Charrier* und *Mathey*^{3b)} analog zur Synthese von **2** zwei weitere 7e-Liganden.

Von uns wurden unter Ausnutzung glatt ablaufender Ringöffnungsreaktionen zahlreiche Liganden synthetisiert, die neben Cyclopentadienyl- oder Benzocyclopentadienyl-Gruppen verschiedene 2e-Donorgruppen enthalten⁴⁾. Wir berichten hier ausführlich über die Verknüpfung von Cyclopentadienyl- und Arsino-Donorgruppen.

A) Synthese von Liganden

Als Synthese-Bausteine verwendeten wir die Spiroverbindungen **3**⁵⁾ und **4**⁵⁾. Aufgrund der im Schema 2 formulierten Befunde von *Eilbracht*⁶⁾ schien es möglich, zur Synthese von Vielelektronenliganden die Cycloalkanringe von **3** und **4** mit Lithium-arseniden zu öffnen. Dies gelang bei den in den Schemata 3–6 formulierten Umsetzungen.

Schema 2

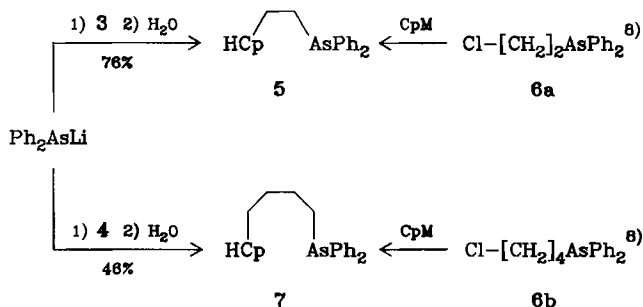


Die erhaltenen Produkte **5**, **7**, **11**, **13**, **16b** und **18b** sind thermolabile, nicht destillierbare Verbindungen, die säulenchromatographisch gereinigt (Ausnahme **18b**) und wie üblich charakterisiert wurden.

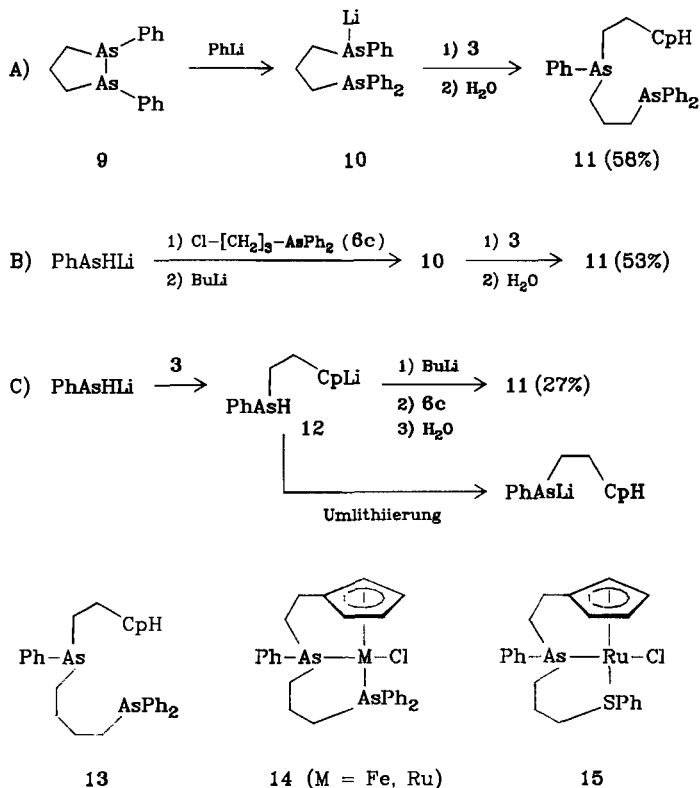
a) 7e-Liganden

Durch $1/2$ stdg. Erwärmen von Lithium-diphenylarsenid⁷⁾ mit **3** in Tetrahydrofuran auf 50°C wurde nach Hydrolyse mit Wasser **5** in 76proz. Ausbeute erhalten. Das Cyclopentan-Derivat **4** reagierte erwartungsgemäß langsamer: 2 h Erhitzen auf 50°C führte nur zu 46% **7**, während **4** zu 16% zurückgewonnen wurde.

Schema 3



Schema 4

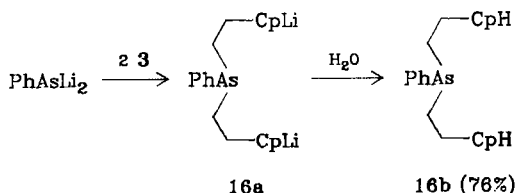


zentren übertragen werden können. Für die Synthese des zu 11 analogen Diphosphans¹³⁾ ist dies, was den Weg A) betrifft, bereits erwiesen¹⁴⁾. Entsprechend den Wegen B) und C) von Schema 4 dürften problemlos 11-analoge Verbindungen zugänglich sein, die zwei verschiedenartige 2e-Donorzentren enthalten, was für die Herstellung von Katalysatoren mit einer relativ locker gebundenen 2e-Donorgruppe (z.B. 15) nützlich werden könnte.

c) 12e-Ligand

Der 12e-Ligand 16b und dessen Dilithiumverbindung 16a waren ausgehend von Dilithium-phenylarsenid¹¹⁾ bequem durch doppelte Ringöffnung zugänglich.

Schema 5

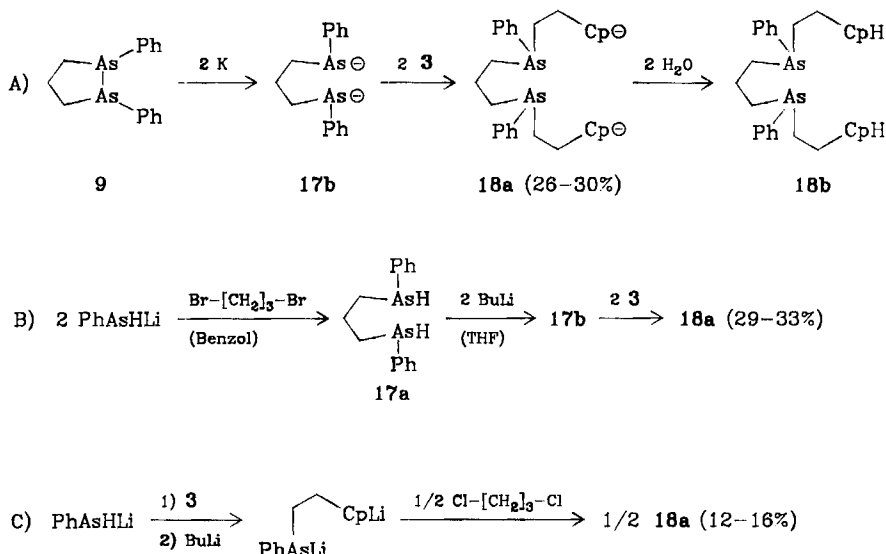


Obgleich **16b** im Gegensatz zu **16a** sehr polymerisationsempfindlich ist, konnte es rein isoliert werden. Man mußte dazu sehr zügig aufarbeiten und durfte nie über 20°C erwärmen. Einmal rein isoliert, erwies sich **16b** wesentlich polymerisationsbeständiger als das Rohprodukt. Nach begonnener Zersetzung polymerisiert die Verbindung jedoch innerhalb kürzester Zeit völlig durch.

d) 14e-Ligand

Durch dreifache Ringöffnung konnte schließlich nach Schema 6, Weg A) der dianionische 14e-Ligand **18a** gewonnen werden.

Schema 6



Alternativ dazu wurden zwei weitere Synthesen (Schema 6) für **18a** probiert, wobei in einem Fall (Weg B) durch Umsetzung von Lithium-phenylarsenid mit 1,3-Dibrompropan in Benzol^{Anm.2)} **17a** hergestellt und nach Lösungsmittelaustausch gegen Tetrahydrofuran mit Butyllithium zu **17b** anionisiert wurde. Da der Neutralligand **18b** noch polymerisationsempfindlicher ist als **11**, gelang die Reindarstellung in diesem Fall nicht. Die im Schema 6 angegebenen Ausbeuten basieren daher auf der Ausbeute der Ferrocen-Derivate, die aus **18a** erhalten wurden (Abschnitt B).

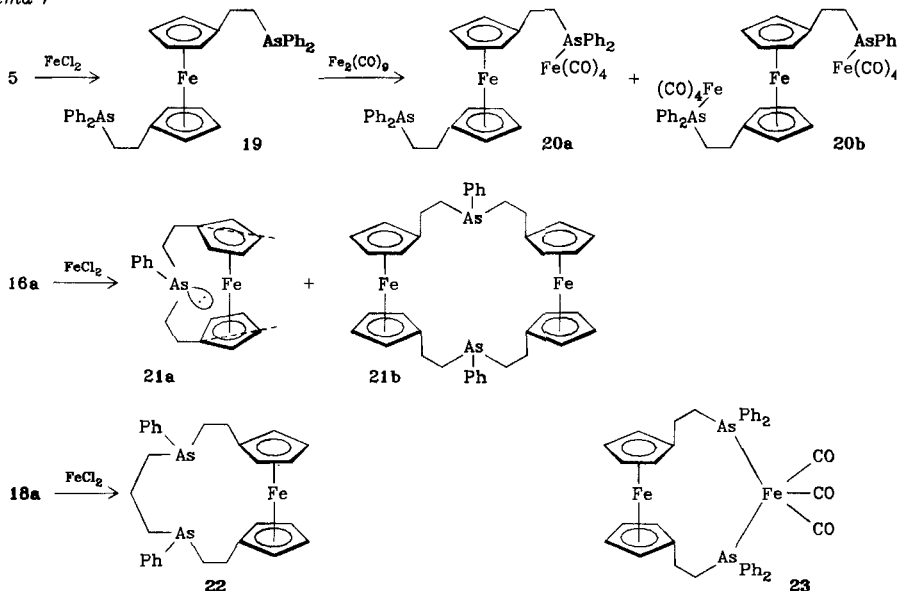
B) Komplexierung dargestellter Liganden

Nach der Synthese der oben genannten potentiellen Übergangsmetall-Liganden ist es nötig, deren auf elektronischen und sterischen Effekten beruhende Komplexbildungseigenschaften zu untersuchen. Dazu wurde bereits eine größere Zahl von Übergangsmetallkom-

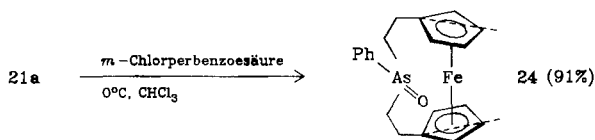
^{Anm.2)} Arbeitet man in Tetrahydrofuran, so entsteht der Heterocyclus **9**.

plexen hergestellt^{12,15a,b,c)}. Hier wird über die Synthesen einiger Ferrocen-Derivate berichtet. Bei den sehr polymerisationsempfindlichen Liganden **16b** und **18b** diente die Überführung in Ferrocene auch zur Charakterisierung der Liganden sowie zur Ausbeutebestimmung.

chema 7



Schema 8



Alle in Schema 7 aufgeführten Komplexe wurden durch Umsetzung des lithiierten, im Eintopfverfahren hergestellten fertigen Liganden mit einer jeweils frisch bereiteten Suspension von FeCl_2 ¹⁶⁾ in Tetrahydrofuran hergestellt.

Das Ferrocen **19** besitzt zwei freie 2e-Donorgruppen und ist daher im Prinzip zum Aufbau von zweikernigen makrocyclischen Komplexen des Typs **23** geeignet. Um eine solche „Verbrückung“ zu erhalten, wurde vergeblich mit NiCl_2 , Ni(CO)_4 und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt. Im letzteren Fall entstanden zwei neue Produkte, bei denen es sich aber nicht um Makrocyclen, sondern um die offenkettigen Komplexe **20a** und **20b** handelt, wie aus den IR-Spektren (Carbonylbanden) und anderen analytischen Daten eindeutig hervorgeht.

Daß die bei **23** formulierten Verbrückungen, wie sie analog von Shore et al.¹⁷⁾ und Bishop et al.¹⁸⁾ in einer Reihe von Fällen bei Diphosphanen gefunden wurden, nicht zustande kamen, dürfte zwei Gründe haben: 1. Die Diphenylarsino-Gruppe

zeigt im Vergleich zu Phosphino-Gruppen ein schwächeres Donorverhalten. 2. Die Arsino-Gruppe hat einen größeren Raumbedarf, so daß hieraus eine stärkere sterische Hinderung für die Bildung von **23** resultiert^{Ann.3)}.

Bei den Komplexen **19**, **21a** und **22** stellt sich die Frage nach einer koordinativen Wechselwirkung des Eisens mit den Arsan-Donorzentren. Diese Frage läßt sich aus dem UV/VIS-Spektrum klar beantworten. Liegt eine solche Koordination vor, müßte aufgrund der veränderten Elektronenstruktur eine Absorptionsverschiebung gegenüber dem normalen Ferrocen zu beobachten sein. Dies ist jedoch, wie Tab. 2 zeigt, nicht der Fall. Somit ist anzunehmen, daß in den aufgeführten Ferrocen-Derivaten keine Fe-As-Koordination vorliegt.

Tab. 2. UV-Banden von Ferrocen und von Ferrocen-Derivaten
(Lösungsmittel: Tetrahydrofuran; sh = Schulter)

Verbindung	λ_{\max} in nm (ϵ in 1000 cm ² /mol)
Ferrocen	216 (7980), 240 (2324), 325 (90), 440 (94)
19	218 (38740), 235 sh (24495), 435 (154)
21a	218 (17590), 240 (11330), 325 (455), 440 (163)
21b	216 (44264), 240 sh (30490), 320 (370), 435 (246)
22	220 (28720), 240 (17613), 430 (350)

Das Ferrocenophan **21a** zeigt aber im ¹H-NMR-Spektrum gegenüber Ferrocen interessante Unterschiede, was die Cyclopentadienyl-Protonen betrifft. Für diese Protonen zeigt sich im Bereich 4.05–4.24 ppm ein Multiplett, welches nicht mit einem bei paralleler Anordnung der Cyclopentadienyl-Ringe auftretenden AA'BB'-System der Ringprotonen erklärbar ist. Dieser Befund und die Erhöhung des Extinktionskoeffizienten bei 440 nm sprechen für ein unter Spannung stehendes Ringsystem, bei dem — wie bei **21a** formuliert — die Cyclopentadienyl-Ringe etwas gegeneinander gekippt sind.

Verstärkt wird dieser Effekt dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge durch Überführung von **21a** nach Schema 8 in das Oxid **24**. Durch die voluminösere Arsan-oxidgruppe kommt es offenbar zu einer noch stärkeren Spannung innerhalb der Brücke, der das Ferrocen-System durch eine stärkere Abwinklung der ebenen Cyclopentadienyl-Ringe gegeneinander begegnet.

Dieser Befund spiegelt sich auch in der unerwarteten Aufspaltung der direkt zu Arsen benachbarten Methylengruppen der Verbindungen **21a** und **24** wider. Jeweils ein Proton der beiden Methylengruppen wird durch die Nachbarschaft zum Eisen entschirmt, so daß das Signal tieffeldverschoben ist. Auch diese Verschiebung ist bei dem Arsanoxid **24** (0.4 ppm) größer als bei dem Arsan **21a** (0.2 ppm).

Die im Arsanoxid nachgewiesene Verwinkelung der Ringebenen gegeneinander erklärt die Ferrocen-untypische Empfindlichkeit gegenüber Oxidationsmitteln: Erwartungsgemäß wird das Arsan **21a** wie viele andere Arsane schon durch Luft-

^{Ann.3)} Vgl. Tolmans¹⁹⁾ Diskussion der sterischen Effekte bei der Komplexierung von Phosphanen mit Übergangsmetallen.

sauerstoff langsam in das Arsanoxid übergeführt. Die Oxidation bleibt aber nicht auf dieser Stufe stehen, sondern führt zu langsamer Zerstörung des Komplexes **24**^{15b}. Rascher wird **24** durch 30proz. H₂O₂ zerstört, während Ferrocen auch gegen dieses Oxidationsmittel sehr beständig ist.

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Korrigiert. — Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N₂ in trockenen, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung (≈ 2 M). — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord 298. — UV-Spektren: Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer 551. — ¹H-NMR-Spektren: FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). — Massenspektren: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. — Spezielle Abkürzungen: Ether = Diethylether, BuLi = *n*-Butyllithium. Benzin: Siedebereich 60–90°C.

1. Synthese von 7e-Liganden

1.1. [2-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)ethyl]diphenylarsan (5)

1.1.1. *Durch Umsetzung von Lithium-diphenylarsenid mit 3*: Zu einer nach Feltham et al.⁷ hergestellten Lösung von 7.08 g (30.0 mmol) Lithium-diphenylarsenid in 50 ml THF wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 2.76 g (30.0 mmol) **3** in 20 ml THF innerhalb von 20 min zutropft und die Lösung anschließend noch 30 min auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 0.54 g (30 mmol) Wasser hydrolysiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in 100 ml Ether aufgenommen und die Etherlösung zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Ethers wurde der ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (20 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 20:1). 1. Fraktion: 0.23 g (8.3%) **3**. 2. Fraktion: 7.34 g (76%) **5** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6410$. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.00$ – 2.60 (m; 4H, CH₂CH₂), 2.60 – 2.90 (m; 2H, CH₂ von Cyclopentadien), 5.95 – 6.50 (m; 3H, =CH– von Cyclopentadien), 7.10 – 7.55 (m; 10H, Aromaten-H). — MS: $m/e = 322$ (8%, M⁺), 306 (0.2), 263 (1), 229 (6), 227 (11), 169 (13), 154 (13), 152 (10), 121 (45), 119 (95), 117 (100).

C₁₉H₁₉As (322.1) Ber. C 70.79 H 5.95 Gef. C 71.37 H 6.17

1.1.2. *Durch Umsetzung von Cyclopentadienyllithium mit (2-Chlorethyl)diphenylarsan (6a)*

Versuch 1: Zur Lösung von 3.60 g (50.0 mmol) Cyclopentadienyllithium — hergestellt aus 3.30 g (50.0 mmol) monomerem Cyclopentadien und 50.0 mmol BuLi in 100 ml THF — wurde bei Raumtemp. während 20 min eine Lösung von 14.63 g (50.0 mmol) **6a** in 50 ml THF getropft. Anschließend wurde auf 50°C erhitzt und 2 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 0.90 g (50 mmol) Wasser hydrolysiert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und die etherische Phase anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (20 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 20:1). 1. Fraktion: 2.63 g (18%) **6a**. 2. Fraktion: 4.19 g (26%) **5** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6410$.

Versuch 2: Zur Lösung von 4.40 g (50.0 mmol) Cyclopentadienylnatrium — hergestellt aus 3.30 g (50.0 mmol) Cyclopentadien und 1.15 g (50.0 mmol) fein verteiltem Natrium (hergestellt durch Schütteln in heißem Toluol) — in 100 ml THF wurde bei Raumtemp. während 20 min eine Lösung von 14.63 g (50.0 mmol) **6a** in 50 ml THF getropft. Nach weiterer Reaktionsführung und Aufarbeitung analog Versuch 1 betrug die Ausb. an **5** 4.51 g (28%).

Versuch 3: Zur Suspension von 13.47 g (50.0 mmol) Cyclopentadienylthallium²⁰⁾ in 100 ml THF — hergestellt aus 3.30 g (50.0 mmol) monomerem Cyclopentadien und 12.60 g (50.0 mmol) Thalliumsulfat — wurden bei Raumtemp. 14.63 g (50.0 mmol) **6a** in 50 ml THF getropft. Bei der Aufarbeitung analog Versuch 1 wurden nur 13.46 g (92%) Ausgangsverbinding **6a** gewonnen.

Versuch 4 und 5: Bei Anwendung eines 5fachen Überschusses an Cyclopentadienyllithium bzw. -natrium konnten die Ausbeuten an **5** auf 53 bzw. 70% erhöht werden. Die jeweiligen Reaktionszeiten sind in Tab. 1 aufgeführt.

1.2. [4-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)butyl]diphenylarsan (7)

1.2.1. Durch Umsetzung von Lithium-diphenylarsenid mit 4: Einer Lösung von 7.08 g (30.0 mmol) Lithium-diphenylarsenid⁷⁾ in 100 ml THF wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 3.60 g (30.0 mmol) Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**4**) in 20 ml THF zugetropft. Anschließend wurde 2 h auf 50°C erhitzt, auf 20°C abgekühlt und mit 0.54 g (30 mmol) Wasser hydrolysiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte analog 1.1.1. Bei der Säulentrennung wurden folgende Fraktionen isoliert: 1. Fraktion: 0.56 g (16%) **4**. 2. Fraktion: 4.83 g (46%) **7** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6196$. — 7: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.40\text{--}2.50$ (m; 8H, —[CH₂]₄—), 2.70–2.90 (m; 2H, CH₂ von Cyclopentadien), 5.84–6.40 (m; 3H, =CH— von Cyclopentadien), 7.15–7.95 (m; 10H, Aromaten-H). — MS: $m/e = 350$ (56%, M⁺), 306 (7), 283 (10), 282 (11), 229 (77), 154 (30), 152 (75), 121 (50), 93 (39), 91 (32).

C₂₁H₂₃As (350.1) Ber. C 72.01 H 6.57 Gef. C 72.05 H 6.77

Molmasse Ber. 350.10158 Gef. 350.10130 (MS)

1.2.2. Durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium mit (4-Chlorbutyl)diphenylarsan (6b): Zu einer Lösung von 4.40 g (50.0 mmol) Cyclopentadienylnatrium in 100 ml THF — hergestellt aus 3.30 g (50.0 mmol) monomerem Cyclopentadien und 1.15 g (50.0 mmol) fein verteiltem Natrium (aufgeschmolzen in Toluol) — wurde bei Raumtemp. innerhalb von 20 min eine Lösung von 16.03 g (50.0 mmol) (4-Chlorbutyl)diphenylarsan (**6b**) in 50 ml THF zugetropft. Nach weiterer Reaktionsführung, wie unter 1.1.1. beschrieben, ergab die säulenchromatographische Aufarbeitung 2.63 g (75%) **7** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6196$.

1.3. Versuch zur Synthese von [3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)propyl]diphenylarsan (8b): Zu 7.80 g (30.0 mmol) (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid²¹⁾ in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. 2.76 g (30.0 mmol) **3**, gelöst in 20 ml THF, getropft, und die resultierende Lösung wurde 24 h bei –30°C gerührt. Anschließend wurde mit 0.54 g (30 mmol) Wasser hydrolysiert. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert. Bei der anschließenden Destillation des Rückstandes bei 20°C/0.01 Torr ließen sich 2.68 g (97%) **3** in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle auffangen. Der bei der anschließenden Destillation erhaltene Rückstand wurde in Benzol zur Kristallisation gebracht. Es handelte sich um 6.38 g (82%) Methylidiphenylarsanoxid²¹⁾.

2. Synthese von 9e-Liganden

2.1. [2-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)ethyl][3-(diphenylarsino)propyl]phenylarsan (11)

Methode 1: Eine Lösung von 4.80 g (30.0 mmol) monolithiertem Phenylarsan in 50 ml THF wurde bei 50°C zu 9.20 g (30.0 mmol) (3-Chlorpropyl)diphenylarsan (**6c**)⁸⁾ in 100 ml

THF getropft. Anschließend wurde 15 min bei 50°C gerührt und dann auf Raumtemp. abgekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch ließ man 30.0 mmol BuLi tropfen und rührte die Lösung dann noch 10 min. Anschließend ließ man 2.76 g (30.0 mmol) **3** in 20 ml THF zutropfen und erhitze 30 min bei 50°C unter Rühren. Die wieder auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wurde dann wie unter 1.1.1. beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt: 1. Fraktion: 0.23 g (8.3%) **3**. 2. Fraktion: 1.30 g (14%) **6c**. 3. Fraktion: 8.20 g (53%) **11** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6492$. — **11**: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50\text{--}2.80$ (mehrere m; 12 H, CH_2 von Cyclopentadien, $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$ und $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$), 5.70–6.41 (m; 3 H, $=\text{CH-}$ von Cyclopentadien), 6.98–7.56 (m; 15 H, Aromaten-H). — MS: $m/e = 516$ (0.05%, M^+), 500 (0.5), 449 (1.4), 423 (100), 404 (1), 403 (4.4), 381 (1), 347 (1.4), 306 (0.1), 303 (0.3), 229 (16), 227 (13), 193 (1.4), 177 (1), 154 (3), 153 (6.3), 152 (4), 151 (2), 93 (4), 91 (6), 77 (4).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{As}_2$ (516.1) Ber. C 65.11 H 5.86 Gef. C 64.83 H 6.00

Methode 2: Zu einer Lösung von 4.80 g (30.0 mmol) monolithiertem Phenylarsan¹¹⁾ in 100 ml THF wurden bei Raumtemp. 2.76 g (30.0 mmol) **3** in 20 ml THF getropft und die Lösung 10 min auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 30.0 mmol BuLi zugegetropft, und die Lösung wurde 30 min gerührt. Die Lösung wurde jetzt auf -10°C abgekühlt und rasch mit 9.20 g (30.0 mmol) **6c** versetzt. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit 0.54 g (30 mmol) Wasser hydrolysiert und analog 1.1.1. (einschließlich Säulenchromatographie) aufgearbeitet. Ausb. 4.18 g (27%) **11**.

Methode 3: Zu 10.37 g (30.0 mmol) 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan¹⁰⁾ in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. 30.0 mmol PhLi getropft, und die Reaktionslösung wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zur erhaltenen, wieder auf Raumtemp. abgekühlten Lösung ließ man 2.76 g (30.0 mmol) **3** in 20 ml THF zutropfen und rührte 20 min bei 50°C. Aufarbeitung analog 1.1.1. ergab 8.98 g (58%) **11**.

2.2. *[2-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)ethyl][4-(diphenylarsino)butyl]phenylarsan (13):* Eine Lösung von 4.80 g (30.0 mmol) monolithiertem Phenylarsan¹¹⁾ in 50 ml THF wurde bei Raumtemp. zu 9.62 g (30.0 mmol) **6b** in 100 ml THF getropft. Anschließend wurde 15 min bei 50°C gerührt und auf Raumtemp. abgekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden jetzt 30.0 mmol BuLi getropft, worauf 10 min gerührt wurde. Nach Zutropfen von 2.76 g (30.0 mmol) **3** in 20 ml THF wurde unter Rühren 30 min auf 50°C erhitzt. Die wieder auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wurde jetzt, wie unter 1.1.1. beschrieben, aufgearbeitet. Die Säulentrennung (20 × 3 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether = 10:1) ergab 6.83 g (43%) **13** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6495$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40\text{--}2.70$ (mehrere m; 12 H, $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$ und $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$), 2.75–2.90 (m; 2 H, CH_2 von Cyclopentadien), 5.90–6.35 (m; 3 H, $=\text{CH-}$ von Cyclopentadien), 7.05–7.50 (m; 15 H, Aromaten-H). — MS: $m/e = 530$ (0.5%, M^+), 514 (21), 472 (4), 438 (29), 437 (100), 360 (3), 285 (58), 229 (33), 227 (38), 154 (28), 152 (23), 91 (8).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{As}_2$ (530.1) Ber. C 65.66 H 6.04 Gef. C 65.31 H 6.16

3. *Synthese des 12e-Liganden Bis[2-(1,3/1,4-cyclopentadien-1-yl)ethyl]phenylarsan (16b):* 1.16 ml (10.0 mmol) Phenylarsan²²⁾, gelöst in 40 ml THF, wurden bei Raumtemp. mit 20.0 mmol BuLi dimetalliert. Zu der gelben Suspension wurden nach 0.5stdg. Rühren 1.84 g (20.0 mmol) **3** getropft. Nach 5 h Rühren wurde die nun klare, rote Lösung analog 1.1.1. aufgearbeitet (Abziehen des Lösungsmittels erfolgte bei 0°C). SC (15 × 3 cm, SiO_2 , Benzin/Ether = 5:1, hohe Eluiergeschwindigkeit) ergab 2.57 g (76%) **16b** als äußerst polymerisationsempfindliches Öl mit $n_D^{20} = 1.5931$. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.81\text{--}1.99$ (m; 4 H, CH_2As), 2.34–2.58 (m; 4 H, CH_2Cp), 2.83 [1.4 H] und 2.92 [2.6 H] (mc; 4 H, CH_2 von Cyclopentadien), 5.99–6.41 (m; 6 H, $=\text{CH-}$ von Cyclopentadien), 7.29–7.41 (m; 3 H,

m/p-Aromaten-H), 7.48–7.54 (m; 2H, *o*-Aromaten-H). — MS: m/e = 338 (4%, M^+), 245 (6), 169 (11), 153 (15), 141 (10), 128 (12), 115 (14), 92 (100).

$C_{20}H_{23}As$ (338.4) Ber. C 71.00 H 6.85 Gef. C 70.36 H 7.04

4. *Synthese des 14e-Liganden Trimethylenbis[2-(1,3/1,4-cyclopentadien-1-yl)ethyl]phenylarsan}* (**18b**)

4.1. *Ausgehend von 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan (9)*: Zu einer Lösung von 10.38 g (30.0 mmol) **9**¹⁰ in 50 ml THF wurden 2.34 g (60.0 mmol) Kalium gegeben, worauf die Lösung 24 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Danach ließ man 5.52 g (60.0 mmol) **3** in 30 ml THF zutropfen und erhitze das Reaktionsgemisch 30 min bei 50°C. Für die Aufarbeitung gilt das unter 4.3. Gesagte.

4.2. *Ausgehend von Lithium-phenylarsenid und 1,3-Dibrompropan*: Zur gelben Suspension von 4.80 g (30.0 mmol) monolithiertem Phenylarsan¹¹ in 50 ml Benzol wurden bei Raumtemp. 3.03 g (15.0 mmol) 1,3-Dibrompropan in 30 ml Benzol getropft, worauf 30 min auf 50°C erhitzt wurde. Danach ließ man erneut bei Raumtemp. 30.0 mmol BuLi zutropfen und 20 min rühren. Der gelben Suspension wurden 70 ml THF zugesetzt und anschließend 2.76 g (30.0 mmol) **3** in 20 ml THF zugetropft. Für die Weiterverarbeitung gilt das unter 4.3. Gesagte.

4.3. *Ausgehend von Lithium-phenylarsenid und 3*: Zu einer Lösung von 4.80 g (30.0 mmol) monolithiertem Phenylarsan¹¹ in 100 ml THF wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 2.76 g (30.0 mmol) **3** in 20 ml THF getropft und das Reaktionsgemisch 20 min auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 30.0 mmol BuLi zugetropft, worauf man erneut 20 min auf 50°C erhitzte. Nach Abkühlen auf Raumtemp. ließ man 1.70 g (15.0 mmol) 1,3-Dichlorpropan zutropfen und erhitze erneut für 30 min auf 50°C. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 0.54 g (30 mmol) Wasser hydrolysiert. Beim Einengen der Lösung trat spontane Polymerisation des gebildeten Produkts auf. Es gelang nicht, **18b** als Substanz zu isolieren. Die Bildung von **18b** konnte jedoch durch Abfangen von **18a** mit $FeCl_2$ nachgewiesen werden (siehe 5.4.).

5. Fe^{II} -Komplexe dargestellter Liganden

5.1. *1,1'-Bis[2-(diphenylarsino)ethyl]ferrocen (19)*: Zu einer aus 6.42 g (20.0 mmol) **5** (siehe 1.1.1.) und 20.0 mmol BuLi in 100 ml THF bei Raumtemp. hergestellten Lösung wurde eine stark gerührte Suspension von 1.27 g (10.0 mmol) $FeCl_2^{16}$ in 50 ml THF bei Raumtemp. getropft. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingengt und der Rückstand im Soxhletextraktor mit Petrolether extrahiert. Es ließen sich so maximal 5.10 g (73%) des gelben **19** mit Schmp. 100°C (aus Benzin) isolieren. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.00–2.60 (m; 8H, CH_2), 3.90 (mc; 8H, Cyclopentadien), 7.10–7.55 (m; 20H, Aromaten-H). — MS: m/e = 698 (71%, M^+), 622 (2), 544 (3), 469 (30), 390 (3), 377 (50), 321 (8), 299 (31), 240 (28), 229 (48), 227 (100), 221 (67), 212 (38), 195 (35), 164 (17), 154 (87), 152 (72), 147 (54), 121 (46), 91 (45), 78 (26), 77 (28).

$C_{38}H_{36}As_2Fe$ (698.0) Ber. C 65.33 H 5.20 Gef. C 65.33 H 5.19

5.2. *1,1'-Bis[2-(diphenylarsino)ethyl]ferrocen-As}*tetracarbonyl Eisen (**20a**) und μ -{1,1'-Bis[2-(diphenylarsino)ethyl]ferrocen-As,As'}-bis(tetracarbonyl Eisen) (**20b**): 6.98 g (10.0 mmol) **19** und 3.64 g (10.0 mmol) Nonacarbonyldi Eisen wurden 20 h in Benzol gerührt. Während dieser Zeit verschwand die Suspension, und es entstand eine klare, rotgelbe Lösung. Diese wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand unter Argon säulenchromatographiert (20 × 5 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether = 4:1). 1. Fraktion: 2.13 g (31%) **19**. 2. Fraktion: 3.68 g (42%) **20a** als gelbes Öl mit n_D^{20} = 1.6431. 3. Fraktion: 1.45 g (14%) **20b** als gelbes Öl mit n_D^{20} = 1.6381.

20a: IR (CCl₄): 3075, 2950, 2049, 1965, 1930, 1865, 1572, 1475, 1426, 1300, 1230, 1175, 1070, 1032, 992, 912, 818, 803, 730, 688, 620 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]Benzol): δ = 2.35 (mc; 4H, CH₂CH₂As), 2.55 (s; 4H, CH₂CH₂AsPh₃Fe(CO)₄), 3.85 (s; 8H, Cyclopentadien), 6.98–7.50 (m; 20H, Aromaten-H). — MS: Gleiches Spektrum wie **19**. Die Fe(CO)₄-Gruppe wird im Spektrometer sofort abgespalten und läßt sich nicht nachweisen.

C₄₂H₃₆As₂Fe₂O₄ (865.8) Ber. C 58.20 H 4.16 Gef. C 58.24 H 4.35

20b: IR (CCl₄): 3080, 3060, 2923, 2049, 1963, 1932, 1855, 1568, 1476, 1428, 1325, 1300, 1180, 1155, 1073, 1043, 995, 915, 832, 808, 735, 690, 620 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]Benzol): δ = 2.55 (s; 8H, CH₂CH₂), 3.86 (s; 8H, Cyclopentadien), 6.85–7.50 (m; 20H, Aromaten-H). — MS: Gleiches Spektrum wie **19**. Die beiden Fe(CO)₄-Gruppen werden im Massenspektrometer sofort abgespalten und lassen sich daher nicht nachweisen.

C₄₆H₃₆As₂Fe₂O₈ (1033.7) Ber. C 53.39 H 3.48 Gef. C 53.61 H 3.73

5.3. *1,1'-(3-Phenyl-3-arsapentamethylen)ferrocen (21a) und 1,1':1',1'''-Bis(3-phenyl-3-arsapentamethylen)diferrocen (21b)*: Zu einer nach 3. hergestellten Lösung von 10.08 g (30.0 mmol) **16b** in 150 ml THF wurde eine stark gerührte Suspension von 1.91 g (15.0 mmol) FeCl₂¹⁶⁾ in 50 ml THF bei Raumtemp. unter starkem Rühren getropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingengt und der Rückstand im Soxhletextraktor zunächst mit Petrolether extrahiert. Es konnten so 4.82 g (41%) des gelben Ferrocenophans **21a** mit Schmp. 117°C (aus Benzin) isoliert werden. Durch Extraktion mit Benzin konnte neben weiterem **21a** eine gelbe Substanz **21b** gewonnen werden; beide waren allerdings mit niedermolekularen Polymeren verunreinigt. Die Substanzen ließen sich durch SC (20 × 4 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 5:1) trennen: 1. Fraktion: 0.59 g (5%) **21a** (Gesamtausb. 46%). Die Ausbeute konnte in einem weiteren Versuch (höhere Eluiergeschwindigkeit, Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C) auf 78% gesteigert werden. 2. Fraktion: 0.25 g (2.1%) **21b** als gelbe Kristalle mit Schmp. >130°C (Zers.; aus Benzin).

21a: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.00–2.75 (m; 8H, CH₂CH₂), 4.05 (mc; 8H, Cyclopentadien), 7.15–7.60 (m; 5H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 392 (100%, M⁺), 315 (58), 300 (53), 297 (38), 238 (15), 222 (29), 220 (19), 153 (19), 147 (16), 121 (25), 91 (25).

C₂₀H₂₁AsFe (391.9) Ber. C 61.24 H 5.40 Gef. C 61.15 H 5.40

21b: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.85–2.30 (m; 8H, AsCH₂), 2.30–2.90 (m; 8H, AsCH₂CH₂), 4.00–4.20 (m; 16H, Cyclopentadien), 7.20–7.65 (m; 10H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 784 (100%, M⁺), 728 (6), 636 (1), 544 (2), 539 (4), 484 (7), 405 (1), 392 (31), 315 (9), 300 (50), 244 (9), 239 (10), 222 (8), 195 (6), 141 (21), 127 (7), 125 (11), 123 (9), 121 (7), 113 (7), 111 (27), 109 (14), 99 (13), 91 (9).

C₄₀H₄₂As₂Fe₂ (783.9) Ber. C 61.24 H 5.40 Gef. C 61.33 H 5.44

5.4. *1,1'-(3,7-Diphenyl-3,7-diarsanonamethylen)ferrocen (22)*: Einer Lösung aus 10.60 g (20.0 mmol) **18b** (siehe 4.1.) in 150 ml THF wurde eine stark gerührte Suspension von 2.54 g (20.0 mmol) FeCl₂¹⁶⁾ in 50 ml THF bei Raumtemp. zugetropft. Nach 1 h wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand im Soxhletextraktor mit Petrolether extrahiert. Es ließen sich so maximal 3.40 g (29%) des gelben **22** mit Schmp. 84°C (aus Benzin) isolieren. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.80–2.80 (m; 14H, CH₂), 4.00–4.35 (m; 8H, Cyclopentadien), 7.13–7.60 (m; 10H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 586 (48%, M⁺), 509 (2), 493 (11), 439 (5), 417 (2), 346 (3), 290 (23), 241 (15), 240 (100), 238 (13), 222 (9), 153 (10), 91 (6), 78 (6), 77 (2).

C₂₉H₃₂As₂Fe (585.9) Ber. C 59.39 H 5.50 Gef. C 59.58 H 5.59

5.5. 1,1'-(3-Oxo-3-phenyl-3-arsapentamethylen)ferrocen (**24**): 1.96 g (50.0 mmol) **21a** (siehe 5.3.) wurden in 20 ml CHCl_3 gelöst und mit 1.72 g (10.0 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure, gelöst in 30 ml CHCl_3 , bei 0°C versetzt. Anschließend wurde mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und die organische Phase analog 1.1.1. weiter aufgearbeitet. SC (10 × 3 cm, SiO_2 , CHCl_3) ergab 1.86 g (91%) des kristallinen **24** mit Schmp. 124°C (aus Aceton). — UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 218 (12310), 240 (9813), 325 (480), 440 nm (280). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.48–1.61 (m; 6H, AsCHH , CH_2Cp), 1.98–2.12 (m; 2H, AsCHH), 4.04 (mc; 2H von Cyclopentadien), 4.14 (mc; 2H von Cyclopentadien), 4.20 (mc; 2H von Cyclopentadien), 4.38 (mc; 2H von Cyclopentadien), 7.43–7.58 (m; 3H, *m/p*-Aromaten-H), 7.71–7.82 (m; 2H, *o*-Aromaten-H). — MS: m/e = 408 (79%, M^+), 392 (100), 315 (63), 300 (56), 256 (12), 239 (100), 237 (58), 225 (37), 169 (25), 121 (50).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{AsFeO}$ (408.2) Ber. C 58.84 H 5.19 Gef. C 58.66 H 5.28

- ¹⁾ XI. Mitteil.: Th. Kauffmann und J. Ennen, Chem. Ber. **118**, 2714 (1985).
- ²⁾ Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann, Angew. Chem. **92**, 321 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 328 (1980).
- ³⁾ ^{3a)} N. E. Shore, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7410 (1979); N. E. Shore und B. E. LaBelle, J. Org. Chem. **46**, 2306 (1981). — ^{3b)} C. Charrier und F. Mathey, Tetrahedron Lett. **1978**, 2407; J. Organomet. Chem. **170**, C41 (1979).
- ⁴⁾ ^{4a)} K. Berghus, A. Hamsen, A. Rensing, A. Woltermann und Th. Kauffmann, Angew. Chem. **93**, 116 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 117 (1981). — ^{4b)} Th. Kauffmann, J. Olbrich und A. Vahrenhorst, Chem. Ber. **115**, 467 (1982). — ^{4c)} Th. Kauffmann, E. Antfang und J. Olbrich, Chem. Ber. **118**, 1022 (1985).
- ⁵⁾ Dargestellt nach C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3866 (1961).
- ⁶⁾ P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 1429 (1976).
- ⁷⁾ Dargestellt nach R. D. Feltham, A. Kasenally und R. S. Nyholm, J. Organomet. Chem. **7**, 285 (1967).
- ⁸⁾ Dargestellt nach A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962); A. Tzschach und W. Fischer, Z. Chem. **7**, 196 (1967).
- ⁹⁾ Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann, Chem. Ber. **115**, 645 (1982).
- ¹⁰⁾ A. Tzschach und G. Pacholke, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 270 (1965).
- ¹¹⁾ A. Tzschach und G. Pacholke, Chem. Ber. **97**, 419 (1964).
- ¹²⁾ Th. Kauffmann, J. Ennen und K. Berghus, Tetrahedron Lett. **25**, 1971 (1984).
- ¹³⁾ ^{13a)} Th. Kauffmann und J. Olbrich, Tetrahedron Lett. **25**, 1963 (1984). — ^{13b)} T. Lauterbach, Diplomarbeit, Univ. Münster 1981.
- ¹⁴⁾ J. Olbrich, Diplomarbeit, Univ. Münster 1980; Dissertation, Univ. Münster 1983.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} J. Ennen, Dissertation, Univ. Münster 1982. — ^{15b)} K. Berghus, Dissertation, Univ. Münster 1983. — ^{15c)} A. Rensing, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- ¹⁶⁾ R. K. King, in Organometallic Synthesis, Teil 1, S. 73, Academic Press, New York-London 1965.
- ¹⁷⁾ N. E. Shore, L. S. Benner und B. E. LaBelle, Inorg. Chem. **20**, 3200 (1981).
- ¹⁸⁾ J. J. Bishop und A. Davison, Inorg. Chem. **10**, 826, 832 (1971).
- ¹⁹⁾ C. A. Tolman, Chem. Rev. **77**, 313 (1977).
- ²⁰⁾ H. Meister, Angew. Chem. **69**, 533 (1957).
- ²¹⁾ Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann, Angew. Chem. **89**, 52 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 53 (1977).
- ²²⁾ C. S. Palmer und R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1356 (1922).

[320/84]