

Vielelektronenliganden, XIII¹⁾**Synthese von Übergangsmetall-Liganden mit terminalen Inden-Resten ausgehend von Spiro[cyclopropan-1,1'-inden]**

Thomas Kauffmann*, Karlheinz Berghus und Alfons Rensing;
mitbearbeitet von Johann Ennen

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

Eingegangen am 19. Oktober 1984

Spiro[cyclopropan-1,1'-inden] (**3**) ist durch Umsetzung von Inden mit Natriumamid und 1,2-Dibromethan in ca. 60proz. Ausbeute bequem zugänglich. Die gute Eignung von **3** als Baustein für die Synthese von Vielelektronenliganden für Übergangsmetalle wird durch Eintopfsynthesen von 12 Liganden (**4b**, **4c**, **5**, **6**, **7**, **9a/b**, **10**, **11b**, **12**, **13a**, **13b**, **14**) demonstriert, die einem Übergangsmetallatom 7, 9 oder 12 Elektronen zur Verfügung stellen können, wenn die Indenylgruppe als 5e-Donor fungiert.

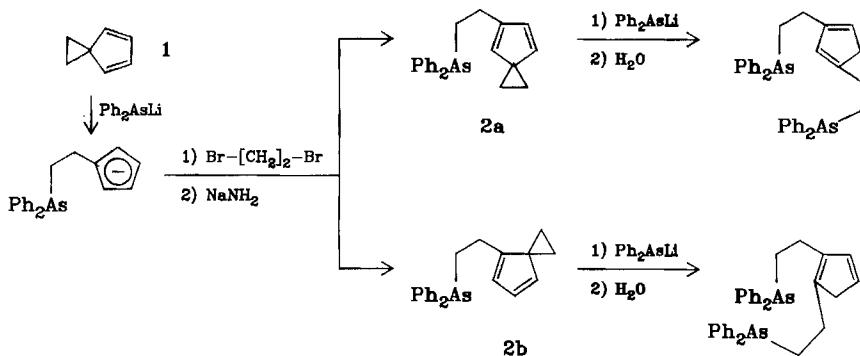
Multi Electron Ligands, XIII¹⁾**Synthesis of Transition Metal Ligands with Terminal Indene Residues Starting from Spiro[cyclopropane-1,1'-indene]**

Spiro[cyclopropane-1,1'-indene] is well accessible in ca. 60% yield by reaction of indene with sodium amide and 1,2-dibromoethane. The suitability of **3** as building block for the synthesis of multi electron ligands is demonstrated by one-pot preparations of 12 ligands (**4b**, **4c**, **5**, **6**, **7**, **9a/b**, **10**, **11b**, **12**, **13a**, **13b**, **14**) which can offer to a transition metal atom 7, 9, or 12 electrons, respectively, if the indenyl group acts as 5e-donor.

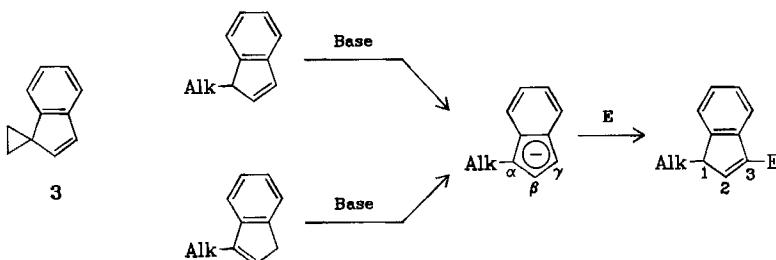
Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) eignet sich gut zur Synthese von Vielelektronenliganden für Übergangsmetalle, bei denen die 5e-Donorgruppe Cyclopentadienyl terminal ist²⁾. Bei Versuchen, analoge Liganden mit *nichtterminalem* Cyclopentadien aufzubauen, erhält man aber jeweils zwei Stellungsisomere (Schema 1), was mühsame Trennungen nötig macht und wegen der Empfindlichkeit der Diene zu unbefriedigenden Ausbeuten führt³⁾.

Bei Verwendung von Spiro[cyclopropan-1,1'-inden] (**3**), das aus Inden durch Umsetzung mit 1,2-Dibromethan und der zweimolaren Menge Natriumamid in ca. 60proz. Ausbeute bequem zugänglich ist (siehe experimenteller Teil)⁴⁾, tritt diese Schwierigkeit nicht auf, da die aus 1- oder 3-Alkylinenen durch Wasserstoff-Metall-Austausch entstehenden Anionen mit Elektrophilen ausschließlich in der γ -Stellung zum Alkylrest (= 3-Position) abreagieren⁵⁾ (Schema 2).

Definierte Vielelektronenliganden, die *nichtterminale* 5e-Donorgruppen enthalten, sind daher mit dem Inden-Derivat **3** als Baustein weit einfacher zu synthetisieren als mit dem Cyclopentadien-Derivat **1**. Für diesen Vorteil dürfte sich in manchen Fällen in Kauf nehmen lassen, daß Übergangsmetallkomplexe, die den η^5 -Indenyl-Rest enthalten, in der Regel weniger stabil sind als entsprechende Cyclopentadienyl-Komplexe.

Schema 1³⁾

Schema 2



Dies veranlaßte uns, die Anwendung von 3 zur Synthese von Vielelektronenliganden zu untersuchen⁶⁾. Über die Ergebnisse wird hier und in einer späteren Arbeit berichtet.

A) Übersicht über die durchgeführten Ligandsynthesen

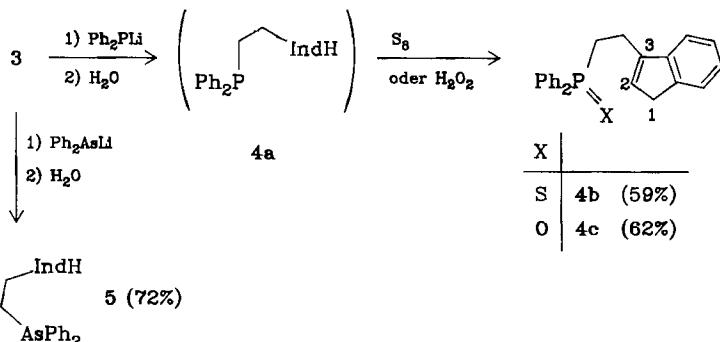
Nucleophile Lithiumverbindungen, die den Cyclopropanring von 1 öffnen, reagierten erwartungsgemäß auch mit der Spiroverbindung 3. In der Regel wurden dabei aber etwas höhere Temperaturen benötigt. Die in den Schemata 3–5 formulierten Umsetzungen führten nach dem Prinzip der einfachen und doppelten Ringöffnung¹⁾ zu den 7e-Liganden (e = Elektron) **4b**, **4c**, **5** und **11b**, den 9e-Liganden **6**, **7** und **14** sowie den 12e-Liganden **9a/b** (Isomerengemisch), **10**, **12**, **13a** und **13b**, die als Reinsubstanzen isoliert werden konnten. Daß die Seitenkette, wie bei **4b** und **c** formuliert, jeweils in der 3-Stellung des Indens ansetzt, zeigen eindeutig die ¹H-NMR-Spektren.

B) Besprechung einzelner Synthesen

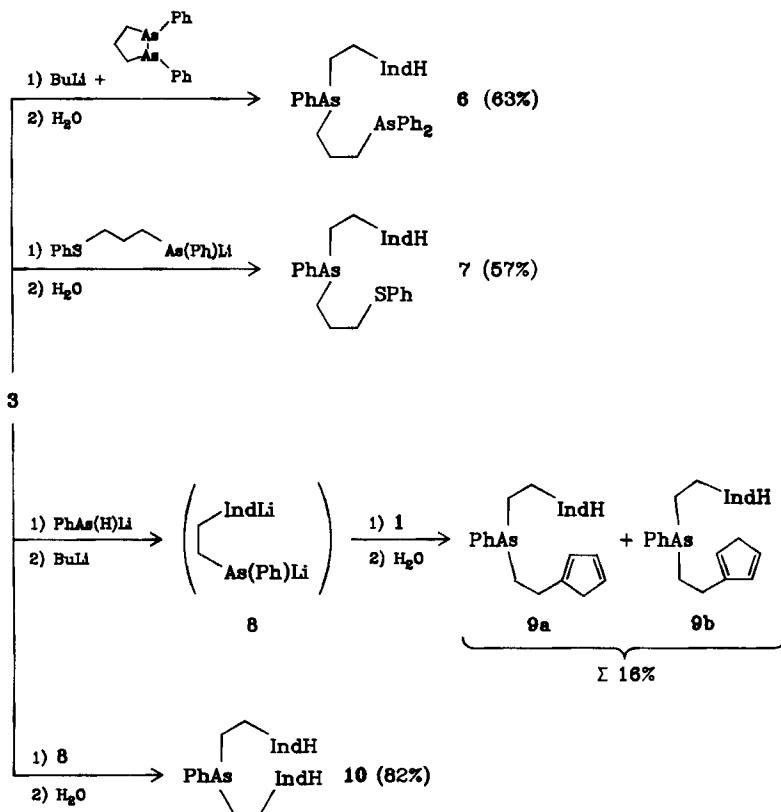
Zu Schema 3: Da sich das Phosphoran **4a** als sehr sauerstoffempfindlich erwies, wurde es als Sulfid und Oxid charakterisiert.

Zu Schema 4: Das Diarsan **6** wurde außer durch die angegebene zweifache Ringöffnung in geringfügig schlechterer Ausbeute nach Schema 6,A), also mit nur einer Ringöffnung,

Schema 3 Anm. 1)

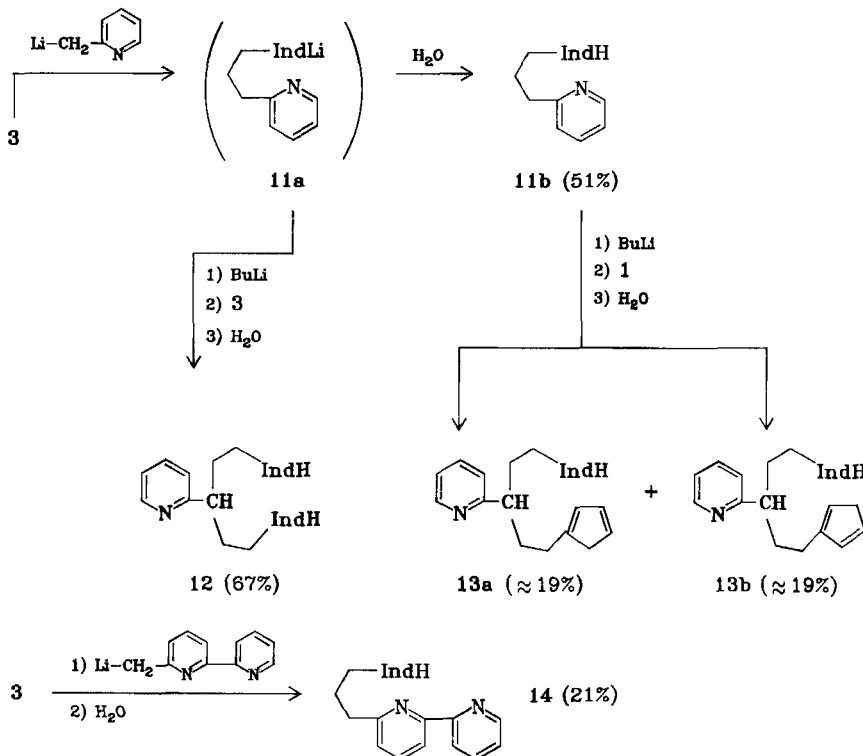


Schem. 4 Ann. 1)

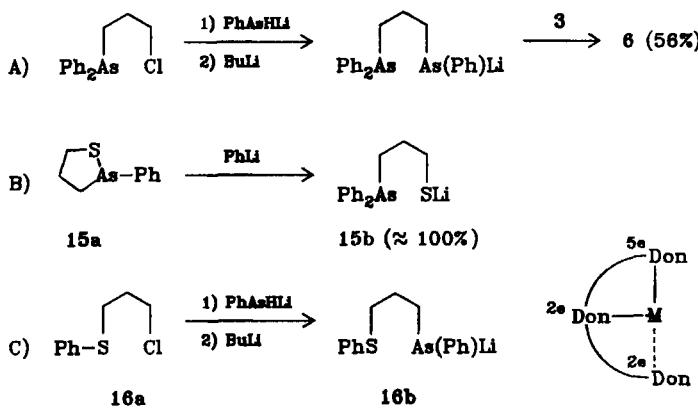


Anm.1) IndH = 3-Indenyl.

Schema 5 Anm. 1)



Schema 6

Anm. 1) $\text{IndH} = 3\text{-Indenyl}$.

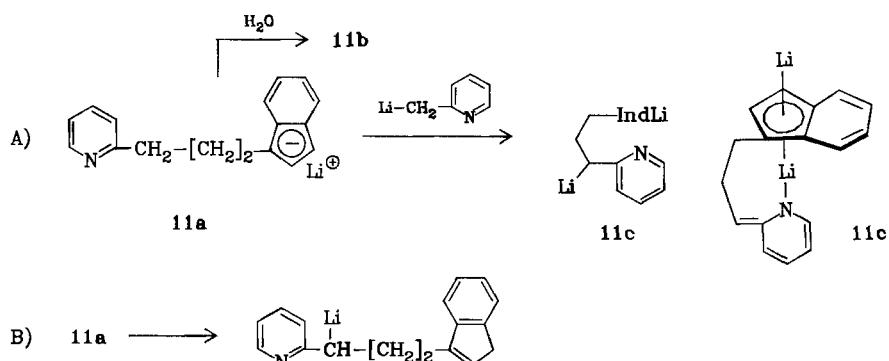
erhalten. Zur Darstellung des schwefelhaltigen Liganden **7** war nur der angegebene Weg möglich. Eine denkbare *cyclische* Vorstufe ist mit dem von uns beschriebenen⁷⁾ 2-Phenyl-1,2-thiarsolan (**15a**) zwar verfügbar. Deren Umsetzung mit Phenyllithium führt aber nach Schema 6,B) ausschließlich zum Mercaptid **15b**⁷⁾, das mit der Spiroverbindung **3** nicht reagierte. Das zur Synthese von **7** eingesetzte Lithium-arsenid **16b** wurde nach Schema 6,C) aus 3-(Chlorpropyl)phenylsulfid⁸⁾ (**16a**) hergestellt.

7 ist u.W. der erste Übergangsmetall-Ligand, in dem eine 5e-Donorgruppe mit zwei hinsichtlich des Zentralatoms (As, S) verschiedenen 2e-Donorgruppen verknüpft ist. Solche Liganden sind für die Synthese von Katalysatoren des Typs **17** interessant, in denen die terminale 2e-Donorgruppe relativ locker gebunden ist und daher leicht eine Koordinationsstelle freigibt, ohne völlig abdissoziieren zu können⁹⁾. Analog dazu konnte durch Umsetzung des Synthesebausteins **8** mit **1** der Ligand **9** dargestellt werden, der zwei verschiedene 5e-Donorgruppen aufweist.

Zu Schema 5: Während Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) bereits bei Raumtemperatur mit 2-(Lithiomethyl)pyridin reagiert, muß für die analoge Umsetzung mit Spiro[cyclopropan-1,1'-inden] (**3**) in Tetrahydrofuran längere Zeit zum Sieden erhitzt werden. Hierdurch wird infolge Umlithierung (Schema 7,A) neben der Monoindenylverbindung **11b** stets auch die Diindenylverbindung **12** erhalten. Bei der Synthese der zu **11b** analogen Cyclopentadienylverbindung²⁾ kann die Bildung des zu **12** analogen Diprodukts praktisch ganz unterdrückt werden, indem man das 2-(Lithiomethyl)pyridin zu einer siedenden Lösung der Spiroverbindung **1** tropft, so daß die Geschwindigkeit der unerwünschten Umlithierung im Vergleich zur erwünschten Additionsreaktion klein ist. Eine analoge Reaktionsführung mit der Spiroverbindung **3** änderte die Ausbeute an **11b** nur unwesentlich, was wegen der deutlich geringeren Elektrophilie von **3** nicht überrascht. Erst ein erheblicher Unterschluß an 2-(Lithiomethyl)pyridin im Vergleich zu **3** bewirkte eine Steigerung der Ausbeute an **11b** von 30 auf 51%, während die Ausbeute des Diprodukts **12** von 33 auf 19% abfiel.

Da ein Unterschluß an 2-(Lithiomethyl)pyridin die Produktverteilung stark beeinflußt, ist der Schluß erlaubt, daß die Umlithierung, die letztlich zu **12** führt, nach Schema 7,A) intermolekular und nicht nach Schema 7,B) intramolekular erfolgt.

Schema 7



Zur Synthese der Diindenylverbindung **12** in möglichst guter Ausbeute (67%) hat sich die im Schema 5 formulierte Methode bewährt: Umsetzung äquimolarer Mengen der Edukte in siedendem Tetrahydrofuran, Zufügung einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium zur Bildung der Dilithiumverbindung **11c** und dann eines weiteren Moläquivalents **3**.

Die hierbei eintretende Lithiierung zur Dilithiumverbindung **11c** ist im Vergleich zur Lithiierung des 2-Methylpyridins auffällig exotherm. Dies läßt vermuten, daß **11c** – vermutlich wie bei **11c'** formuliert – durch Komplexierung stabilisiert ist.

Bei **12** handelt es sich um eine viskose, farblose Flüssigkeit, die bei Lichtausschluß und Temperaturen unterhalb Raumtemperatur längere Zeit haltbar ist, am Licht aber rasch in Ether-unlösliche, braune Polymerisate übergeht.

Ein potentieller Ligand mit zwei verschiedenen 5e-Donorgruppen wurde in Form der Verbindung **13** erhalten. Die Synthese war erst zufriedenstellend, als zur Gewinnung des Synthesebausteins **11a** von der rein dargestellten Vorstufe **11b** ausgingen wurde. Beim Versuch, **13** analog im Eintopfverfahren zu gewinnen, gestaltete sich dagegen die Aufarbeitung sehr schwierig, da **13** von dem unvermeidlichen Nebenprodukt **12** wegen ähnlicher chromatographischer Eigenschaften nur mühsam abtrennbar war. Der zur Reinigung nötigen langen Verweilzeit auf der Chromatographiesäule stand außerdem die mäßige Stabilität von **13** gegenüber.

Bei der Abtrennung des Liganden **13** von nichtumgesetztem **11b** durch HPLC (nur so ließ sich die Substanz ohne Zersetzung analyserein erhalten) gelang außerdem die Trennung in die beiden Isomeren **13a** und **13b**. Das Isomerenverhältnis konnte aus dem ¹H-NMR-Spektrum – die Signale der Methylenprotonen der beiden Cyclopentadienylreste treten bei unterschiedlichem Feld in Resonanz – zu 1:1 bestimmt werden.

Bei der Synthese des Bipyridinderivates **14** durch Umsetzung von lithiertem 6-Methyl-2,2'-bipyridin¹⁰⁾ mit 3 im Molverhältnis 1:1 war die Ausbeute (21%) trotz längerem Erhitzen auf 60°C überraschend gering. Auffällig war auch, daß das zu **12** analoge Diprodukt nicht oder höchstens in ganz untergeordnetem Maße entstand. Diese Befunde können am einfachsten damit erklärt werden, daß das 6-(Lithiomethyl)-2,2'-bipyridin infolge starker Aggregation weniger nucleophil und basisch ist als 2-(Lithiomethyl)pyridin.

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 (\approx 2 M) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung (\approx 2 M). – ¹H-NMR-Spektren: Jeol PMX 60, Varian HA 100, FT Bruker WH 90 und WM 300 (Lösungsmittel CDCl₃, innerer Standard TMS, δ = 0.00 ppm). – Massenspektren: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Spezielle Abkürzungen: Ether = Diethylether, BuLi = *n*-Butyllithium, HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. Benzin: Siedebereich 60–90°C.

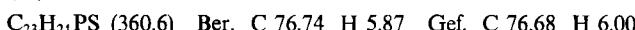
1. *Spiro[cyclopropan-1,1'-inden]* (3)⁴⁾: Einer Suspension von 78.00 g (2.0 mol) Natrium-amid in 400 ml THF wurde unter Rühren eine Lösung von 128.00 g (1.0 mol Inden) 90proz. Inden (verunreinigt durch 10% Indan) in 200 ml THF zugetropft. Unter Erwärmen auf ca. 40°C färbte sich die anfangs grauweiße Suspension zunehmend schwarz. Zur Vollständigung der Bildung von Indenylnatrium wurde 2 h zum Sieden erhitzt. Dem noch heißen Reaktionsgemisch wurde anschließend eine Lösung von 188.00 g (1.0 mol) 1,2-Dibromethan in 200 ml THF so zugetropft, daß das Gemisch auch ohne Heizquelle siedete. Danach wurde das jetzt violette Gemisch 2 h unter Rückfluß gekocht, dann über Nacht bei Raumtemp. gerührt, mit 200 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit insgesamt 1500 ml

Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser, dann mit 2 N HCl und schließlich bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Darauf wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Aus dem Rückstand wurde nichtumgesetztes Inden sowie das als Verunreinigung eingeschleppte Indan im Wasserstrahlpumpenvak. bei 70–80°C Badtemp. abgezogen und das zurückbleibende ölige Rohprodukt im Ölpumpenvak. über eine Spiegelrohrkolonne destilliert. Bei 54–56°C/0.4 Torr destillierten 82.4 g (58%) **3** über.

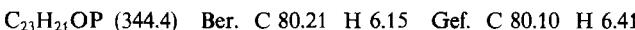
2. Synthese von Liganden aus Spiro[cyclopropan-1,1'-inden] (**3**)

2.1. Umsetzung mit Lithium-diphenylphosphid

2.1.1. {2-(3-Indenyl)ethyl}diphenylphosphansulfid (4b**):** Lithium-diphenylphosphid, dargestellt durch 2stdg. Kochen einer Lösung von 2.20 g (10.0 mmol) Chlordiphenylphosphan mit 0.27 g (38.6 mmol) Lithium in 40 ml THF, wurde nach Abtrennen des unumgesetzten Lithiums mit 1.42 g (10.0 mmol) **3** versetzt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß war die anfangs rote Färbung in eine schwach gelbe umgeschlagen. Zu der auf Raumtemp. abgekühlten Lösung wurden 0.32 g (10 mmol) Schwefelblüte, gelöst in 20 ml Schwefelkohlenstoff, zugetropft. Dabei erwärme sich die Lösung auf 35°C. Nach 1stdg. Sieden wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert und mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das erhaltene, teils ölige, teils kristalline Rohprodukt (2.50 g) säulenchromatographisch (20 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 1:1) gereinigt: 1. Fraktion: 0.20 g (14%) **3**. 2. Fraktion: 1.40 g (59%) **4b** als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 128–129°C (aus Ethanol/Benzin). – **4b:** ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.60–3.20 (m; 4H, CH₂CH₂), 3.28 (mc; 2H, CH₂ von Inden), 6.23 (mc; 1H, =CH– von Inden), 7.05–8.20 (m; 14H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 360 (60%, M⁺), 328 (16), 218 (100), 217 (32), 185 (48), 183 (48), 143 (84), 139 (30), 115 (28).



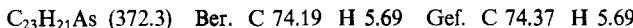
2.1.2. {2-(3-Indenyl)ethyl}diphenylphosphinoxid (4c**):** Analog 2.1.1. wurde eine Lösung von Lithium-diphenylphosphid, dargestellt aus 3.30 g (15.0 mmol) Chlordiphenylphosphan, mit 2.13 g (15.0 mmol) **3** versetzt und 3 h erhitzt. Anschließend wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der wäßrige Rückstand wurde in Aceton aufgenommen und mit 5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid 0.5 h bei Raumtemp. oxidiert. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wurde mit Eisen(II)-sulfat reduziert. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Der dabei erhaltene gelbe, fein kristalline Rückstand wurde getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert, wobei 3.20 g (62%) **4c** als gelbe Kristalle mit Schmp. 155–156°C erhalten wurden. – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.40–3.00 (m; 4H, CH₂CH₂), 3.25 (mc; 2H, CH₂ von Inden), 6.15 (mc; 1H, =CH– von Inden), 7.00–7.90 (m; 14H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 344 (65%, M⁺), 215 (100), 202 (71), 201 (30), 155 (10), 115 (9).



2.2. Umsetzung mit arsenhaltigen Nucleophilen

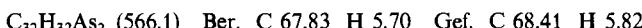
2.2.1. {2-(3-Indenyl)ethyl}diphenylarsan (5**):** Einer Lösung von Lithium-diphenylarsenid, dargestellt aus 3.89 g (15.0 mmol) Chlordiphenylarsan¹¹⁾ und 0.42 g (60 mmol) Lithiumdraht in 40 ml THF, wurde nach Abtrennen des unumgesetzten Lithiums und Erwärmen auf 60°C eine Lösung von 1.42 g (10.0 mmol) **3** in 10 ml THF zugetropft. Unter leichter Temperaturerhöhung erfolgte sofort Abreaktion. Gegen Ende des Zutropfens trat Farbumschlag der

Lösung von Rot nach Gelb ein. Es wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert und analog 2.1.1. aufgearbeitet. Das zurückbleibende gelbbraune Öl kristallisierte beim Anreiben mit warmem Ethanol. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol ergab 2.68 g (72%) **5** als farblose Kristalle mit Schmp. 71°C. — ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.20–2.90 (m; 4H, CH₂CH₂), 3.20 (mc; 2H, CH₂ von Inden), 6.15 (mc; 1H, =CH— von Inden), 7.00–7.65 (m; 14H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 372 (6%, M⁺), 258 (3), 229 (24), 227 (51), 219 (45), 192 (45), 154 (24), 153 (23), 152 (100), 151 (25), 143 (26), 142 (18), 141 (26), 128 (48), 115 (34), 91 (22).



2.2.2. [3-(Diphenylarsino)propyl]/[2-(3-indenyl)ethyl]phenylarsan (**6**)

Methode 1: Eine Lösung von 10.38 g (30.0 mmol) 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan¹²⁾ in 50 ml THF wurde mit 30.0 mmol BuLi versetzt und das Reaktionsgemisch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Der auf 40°C abgekühlten Lösung wurden jetzt 4.26 g (30.0 mmol) **3** zugetropft, worauf weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 0.54 g (30 mmol) Wasser hydrolysiert und wie unter 2.1.1. (Ether an Stelle von Chloroform) aufgearbeitet. Die Säulentrennung (20 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 20:1) ergab: 1. Fraktion: 0.32 g (8%) **3**. 2. Fraktion: 10.70 g (63%) **6** als farbloses Öl mit *n*_D²⁰ = 1.6184. — **6**: ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.60–2.14 (m; 8H, As—[CH₂]₃—AsCH₃), 2.58–2.72 (m; 2H, CH₂—Inden), 3.27 (s; 2H, CH₂ von Inden), 6.19 (s; 2-Indenyl-H), 7.10–7.50 (m; 19H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 566 (1%, M⁺), 489 (12), 438 (10), 424 (98), 423 (100), 403 (15), 295 (30), 229 (81), 227 (76), 219 (10), 217 (12), 153 (34), 143 (23), 141 (30), 128 (35), 115 (28), 91 (12), 78 (18), 77 (8).



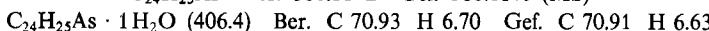
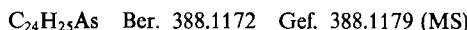
Methode 2: Eine Lösung von 4.80 g (30.0 mmol) monolithiertem Phenylarsan¹³⁾ in 50 ml THF wurde bei Raumtemp. zu 9.18 g (30.0 mmol) (3-Chlorpropyl)diphenylarsan¹⁴⁾ in 100 ml THF getropft. Anschließend wurde 20 min bei 50°C gerührt und wieder auf Raumtemp. abgekühlt. Der Reaktionslösung wurden jetzt 30.0 mmol BuLi zugetropft, worauf die rote Lösung 10 min auf 40°C erhitzt wurde. Anschließend ließ man 4.26 g (30.0 mmol) **3** zu tropfen und rührte dann noch 3 h bei 40°C. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 0.54 g (30 mmol) Wasser hydrolysiert und wie unter Methode 1 aufgearbeitet. Die Säulentrennung (20 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 20:1) ergab: 1. Fraktion: 0.62 g (15%) **3**. 2. Fraktion: 9.51 g (56%) **6**.

2.2.3. [2-(3-Indenyl)ethyl]phenyl/[3-(phenylthio)propyl]arsan (7**):** Zu 5.58 g (30.0 mmol) (3-Chlorpropyl)phenylsulfid⁸⁾ in 40 ml THF wurden bei Raumtemp. 4.80 g (30.0 mmol) monolithiertes Phenylarsan¹³⁾ in 50 ml THF getropft, worauf 30 min auf 50°C erhitzt wurde. Zur anschließend wieder auf Raumtemp. abgekühlten Lösung ließ man 30.0 mmol BuLi zutropfen und rührte noch 1 h bei Raumtemp. Danach wurden bei 40°C 4.26 g (30.0 mmol) **3**, gelöst in 20 ml THF, zugegeben, worauf weitere 2 h bei 40°C gerührt wurde. Nach Aufarbeitung analog 2.1.1. erhielt man durch Säulenchromatographie (20 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 9:1): 1. Fraktion: 0.41 g (10%) **3**. 2. Fraktion: 0.20 g (4%) (3-Chlorpropyl)phenylsulfid. 3. Fraktion: 7.63 g (57%) **7** als farbloses Öl mit *n*_D²⁰ = 1.6429. — ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.70–1.95 (m; 4H, CH₂AsCH₂), 1.98–2.10 (m; 2H, SCH₂CH₂CH₂As), 2.60–2.72 (m; 2H, CH₂—Ind), 2.91–2.98 (m; 2H, CH₂S), 3.28 (s; 2H, CH₂ von Inden), 6.10 (s; 1H, 2-Indenyl-H), 7.10–7.55 (m; 14H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 446 (6%, M⁺), 438 (5), 304 (20), 303 (100), 261 (36), 227 (2), 217 (1), 193 (3), 183 (11), 153 (17), 141 (12), 78 (8).

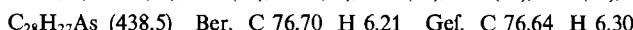


2.2.4. [2-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)ethyl]- (9a**) und [2-(1,4-Cyclopentadien-1-yl)ethyl]/[2-(3-indenyl)ethyl]phenylarsan (**9b**) als Gemisch:** Zu 4.62 g (30.0 mmol) Phenylarsan¹⁵⁾ in

30 ml THF wurde bei Raumtemp. innerhalb von 20 min eine äquimolare Menge BuLi getropft, wobei eine rote Reaktionslösung entstand, die innerhalb 1 h zu einer Lösung von 4.26 g (30.0 mmol) **3** in 30 ml THF bei 50°C getropft und noch weitere 2 h bei 50°C und 12 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Zur entstandenen hellroten, klaren Lösung ließ man bei Raumtemp. ein weiteres Moläquiv. BuLi tropfen und versetzte nach 1stdg. Röhren die jetzt ockerfarbene Suspension mit 2.76 g (30.0 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**), wobei sich eine tiefrote Lösung bildete. Nach 1 h wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase in 100 ml Ether aufgenommen und wie unter 2.1.1. aufgearbeitet. Das Rohprodukt, ein gelbes, hochviskoses Öl, wurde durch zweimalige SC (80 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 30:1) aufgetrennt. 1. Fraktion: 1.90 g (16%) **9a/b**-Gemisch als blaßgelbes, viskoses Öl mit $n_D^{25} = 1.6174$. 2. Fraktion: 4.99 g (76%, bezogen auf **3**) farbloses, kristallines **10** mit Schmp. 66°C (aus Pentan), das laut Misch.-DC und ¹H-NMR-Spektrum mit der unter 2.2.5. beschriebenen Verbindung übereinstimmte. — **9a/b**: ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.77–2.17 (m; 4 H, AsCH₂), 2.33–2.80 (m; 4 H, AsCCH₂), 2.81–3.40 (m; 4 H, CH₂ von Cyclopentadien und Inden), 5.94–6.53 (m; 4 H, =CH— von Cyclopentadien und Inden), 7.10–7.70 (m; 9 H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 388 (4%, M⁺), 338 (67), 322 (73), 296 (74), 246 (66), 245 (68), 225.8 (m*), 152 (85), 143 (71), 142 (66), 128 (67), 115 (71), 93 (100), 78 (70), 77 (77), 65 (65).

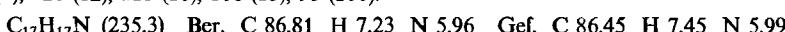


2.2.5. Bis[2-(3-indenyl)ethyl]phenylarsan (10**):** Zu 3.08 g (20.0 mmol) Phenylarsan¹⁵⁾ in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. innerhalb von 15 min 2 Moläquiv. BuLi getropft. Nach 15 min. Erwärmen auf 50°C ließ man bei Raumtemp. innerhalb von 5 min eine Lösung von 5.68 g (40.0 mmol) **3** in 10 ml THF zu der gelben Suspension tropfen. Nach 3 h Röhren bei Raumtemp. war eine tiefrote Lösung entstanden, die noch 30 min auf ca. 50°C erwärmt wurde. Durch Hydrolyse mit 100 ml Wasser, Aufarbeitung analog 2.2.4. und SC (80 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 30:1) wurden 7.17 g (82%) farbloses, kristallines **10** mit Schmp. 66°C (aus Pentan) erhalten. — ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.97–2.16 (m; 4 H, AsCH₂), 2.58–2.81 (m; 4 H, AsCCH₂), 3.24–3.26 (m; 4 H, CH₂ von Inden), 6.15–6.17 (m; 2 H, =CH— von Inden), 7.09–7.59 (m; 13 H, Aromaten-H). — MS: *m/e* = 438 (52%, M⁺), 295 (100), 267 (13), 219 (21), 217 (26), 153 (42), 143 (53), 141 (44), 129 (16), 128 (37), 115 (26), 78 (11), 77 (8).

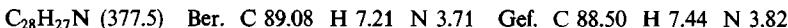


2.3. Umsetzung mit nucleophilen Pyridin-Derivaten

2.3.1. 1-(3-Indenyl)-3-(2-pyridyl)propan (11b**):** 0.93 g (10.0 mmol) 2-Methylpyridin in 30 ml THF wurden bei Raumtemp. mit 10.0 mmol BuLi lithiiert. Die entstandene tiefrote Lösung wurde durch einen Teflon-Schlauch in einen Tropftrichter gepreßt und dann innerhalb 1 h zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 4.26 g (30.0 mmol) **3** in 50 ml THF getropft. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert und mit 100 ml Ether verdünnt. Die Aufarbeitung erfolgte analog 2.1.1., wobei statt mit Chloroform mit Ether ausgeschüttelt wurde. Als Rückstand blieben 5.04 g eines rotbraunen Öls, das säulenchromatographisch (20 × 3 cm, SiO₂, Ether/Benzin = 1:1) getrennt wurde. 1. Fraktion: 2.81 g (68%) **3**. 2. Fraktion: 0.73 g (19%) **12** als blaßgelbe, zähe Flüssigkeit mit $n_D^{20} = 1.5862$, die laut ¹H-NMR-Spektrum und Brechungsindex mit der unter 2.3.2. beschriebenen Verbindung übereinstimmte. 3. Fraktion: 1.21 g (51%) **11b** als farblose Flüssigkeit mit $n_D^{20} = 1.5849$. — **11b**: ¹H-NMR (100 MHz): δ = 1.95–3.00 (m; 6 H, CH₂CH₂CH₂), 3.30 (mc; 2 H, CH₂ von Inden), 6.20 (mc; 1 H, =CH— von Inden), 6.90–7.60 (m; 7 H, Aromaten-H), 8.35–8.60 (m; 1 H, N—CH). — MS: *m/e* = 235 (21%, M⁺), 141 (7), 128 (12), 115 (10), 106 (13), 93 (100).

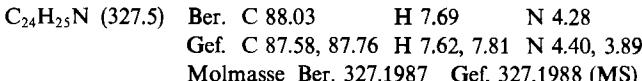


2.3.2. 1,5-Di(3-indenyl)-3-(2-pyridyl)pentan (12): Analog 2.3.1. wurde eine Lösung von 2-(Lithiomethyl)pyridin, dargestellt aus 0.93 g (10.0 mmol) 2-Methylpyridin und 10.0 mmol BuLi in 50 ml THF, zu 1.42 g (10.0 mmol) 3 in 20 ml THF getropft und erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung erneut mit 10.0 mmol BuLi lithiiert. Die Reaktion verlief so exotherm, daß mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Der Farnton der Lösung änderte sich von Rot nach Violett. Nach Zutropfen weiterer 1.42 g (10.0 mmol) 3, gelöst in 20 ml THF, wurde die Lösung 3 h zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung und säulenchromatographische Trennung erfolgte analog 2.3.1. Es wurden erhalten: 1. Fraktion: 0.50 g (17%) 3. 2. Fraktion: 2.53 g (67%) 12. 3. Fraktion: 0.39 g (16%) 11b. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 2.00 - 2.60$ (m; 8 H, CH_2CH_2), 2.70 – 3.10 (m; 1 H, $>\text{CH}-$), 3.30 (mc; 4 H, CH_2 von Inden), 6.20 (mc; 2 H, $=\text{CH}-$ von Inden), 6.90 – 7.70 (m; 11 H, Aromaten-H), 8.50 – 8.70 (m; 1 H, N – CH). — MS: $m/e = 377$ (8%, M^+), 262 (5), 249 (20), 248 (6), 235 (23), 234 (6), 142 (6), 141 (10), 129 (19), 128 (21), 120 (44), 115 (11), 106 (100).



2.3.3. 1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)- (13a) und 1-(1,4-Cyclopentadien-1-yl)-5-(3-indenyl)-3-(2-pyridyl)pentan (13b)

a) Als 1:1-Gemisch: 2.35 g (10.0 mmol) 11b in 40 ml THF wurden unter Kühlung im Eisbad mit 20.0 mmol BuLi lithiiert. Die entstandene rotviolette Lösung wurde 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurden 0.93 g (10 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) in 20 ml THF zugefügt. Nach 2stdg. Erwärmen auf 40°C erfolgten Hydrolyse, Aufarbeitung und säulenchromatographische Trennung des rotbraunen Rohprodukts, 3.15 g, analog 2.3.1. Es wurden erhalten: 1. Fraktion: geringe Mengen von 1 und anderen Substanzen, die nicht analysiert wurden. 2. Fraktion: 1.36 g (39%) Gemisch von 13a und b als blaßgelbe, zähe Flüssigkeit mit $n_{\text{D}}^{20} = 1.5798$; Isomerenverhältnis laut $^1\text{H-NMR}$ ca. 1:1. 3. Fraktion: 1.25 g (53%) 11b. — 13a/b-Gemisch: MS: $m/e = 327$ (4%, M^+), 235 (7), 185 (6), 128 (10), 115 (5), 106 (100).



b) *Trennung der Isomeren:* 1.11 g des 13a/b-Gemisches wurden mit Hilfe der HPLC (Eluiermittel Benzin/Ether = 3:1) quantitativ getrennt. Die Isomeren fielen als farblose, viskose Öle an. Eine Zuordnung zu den Strukturen 13a (= 1,3-Cyclopentadien-1-yl-Derivat) und 13b (= 1,4-Cyclopentadien-1-yl-Derivat) konnte nicht getroffen werden.

Isomeres I: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 1.80 - 2.60$ (m; 8 H, CH_2CH_2), 2.85 (mc; 2 H, CH_2 von Cyclopentadien), 2.80 – 3.00 (m; 1 H, $>\text{CH}-$), 3.30 (mc; 2 H, CH_2 von Inden), 5.95 – 6.40 (m; 4 H, $=\text{CH}-$ von Cyclopentadien und Inden), 6.90 – 7.70 (m; 7 H, Aromaten-H), 8.50 – 8.70 (m; 1 H, N – CH).

Isomeres II: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 1.80 - 2.60$ (m; 8 H, CH_2CH_2), 2.85 – 3.00 (m; 1 H, $>\text{CH}-$), 2.95 (mc; 2 H, CH_2 von Cyclopentadien), 3.30 (mc; 2 H, CH_2 von Inden), 5.90 – 6.20 (m; 2 H, $=\text{CH}-$ von Cyclopentadien und Inden), 6.41 (d, $J = 2$ Hz; 2 H, $=\text{CH}-$ von Cyclopentadien), 6.90 – 7.70 (m; 7 H, Aromaten-H), 8.50 – 8.70 (m; 1 H, N – CH).

2.3.4. 6-[3-(3-Indenyl)propyl]-2,2'-bipyridin (14): 10.0 mmol 6-(Lithiomethyl)-2,2'-bipyridin wurden aus 1.70 g (10.0 mmol) 6-Methyl-2,2'-bipyridin und 10.0 mmol LDA, das aus 1.01 g (10.0 mmol) Diisopropylamin und 10.0 mmol BuLi frisch bereitet worden war, bei -70°C in 30 ml THF dargestellt. Zu der erhaltenen Lösung wurden bei dieser Temp. 1.42 g (10.0 mmol) 3 in 20 ml THF unter Rühren getropft. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die Farbe der Lösung wechselte hierbei von Grün nach Rot und blieb

auch während 2stdg. Erhitzen auf 60°C erhalten. Nach der Aufarbeitung analog 2.3.1. wurden aus dem Rohprodukt die Ausgangsverbindungen destillativ i. Hochvak. abgetrennt. Durch HPLC-Trennung (Eluiermittel Ether/Benzin = 1:4) wurden 0.65 g (21%) **14** als hellgelbe, viskose Flüssigkeit mit $n_D^{20} = 1.6254$ erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 2.00 - 3.10$ (m; 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.30 (mc; 2H, CH_2 von Inden), 6.20 (mc; 1H, $=\text{CH}-$ von Inden), 7.00 – 7.80 (m; 8H, Aromaten-H), 8.15 – 8.55 (m; 2H, Aromaten-H), 8.55 – 8.75 (m; 1H, N – CH). — MS: $m/e = 312$ (88%, M^+), 184 (23), 183 (21), 170 (100), 169 (33), 155 (13), 142 (11), 128 (13), 115 (9), 78 (14).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (312.2) Ber. C 84.63 H 6.45 N 8.97 Gef. C 84.81 H 6.31 N 8.78
Molmasse Ber. 312.1626 Gef. 312.1629 (MS)

- ¹⁾ XII. Mitteil.: *Th. Kauffmann, K. Berghus und J. Ennen*, Chem. Ber. **118**, 3724 (1985), vorstehend.
- 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)} *K. Berghus, A. Hamsen, A. Rensing, A. Woltermann und Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **93**, 116 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 117 (1981). — ^{3b)} Umsetzung der nicht getrennten Spiroverbindungen **2a** und **b** mit Lithium-diphenylarsenid: *A. Hamsen*, unveröffentlichte Versuche, Univ. Münster 1980.
- ⁴⁾ Diese Verbindung war literaturbekannt, eine Darstellungsmethode ist aber nicht angegeben: *S. W. Staley, M. A. Fox und T. K. Hirzel*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3910 (1976).
- ⁵⁾ *A. M. Weidler*, Acta Chem. Scand. **17**, 2724 (1963).
- ⁶⁾ ^{6a)} *K. Berghus*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1980. — ^{6b)} *A. Rensing*, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- ⁷⁾ *Th. Kauffmann und J. Ennen*, Chem. Ber. **118**, 2714 (1985).
- ⁸⁾ *I. Haase*, Diplomarbeit, Univ. Halle 1975. Aus: *A. Tzschach und W. Voigtländer*, Z. Chem. **19**, 393 (1979), Zit. 38.
- ⁹⁾ Vgl. *Th. Kauffmann und J. Olbrich*, Tetrahedron Lett. **25**, 1967 (1984).
- ¹⁰⁾ *Th. Kauffmann, J. König und A. Woltermann*, Chem. Ber. **109**, 3864 (1976).
- ¹¹⁾ *R. L. Barker, E. Booth, W. E. Jones und F. N. Woodward*, J. Soc. Chem. Ind., London **68**, 278 (1949).
- ¹²⁾ *A. Tzschach und G. Pacholke*, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 270 (1965).
- ¹³⁾ *A. Tzschach und G. Pacholke*, Chem. Ber. **97**, 419 (1964).
- ¹⁴⁾ *J. Ennen*, Dissertation, Univ. Münster 1982.
- ¹⁵⁾ *C. S. Palmer und R. Adams*, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1356 (1922).

[321/84]