

Vielelektronenliganden, IV<sup>1)</sup>

## Liganden für Übergangsmetalle durch Umsetzung von $\alpha$ -Lithioalkylnitrilen mit Spiro[4.2]hepta-1,3-dien und dessen Benzohomologem

Thomas Kauffmann\*, Jürgen Olbrich und Annemarie Vahrenhorst

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

Eingegangen am 7. Mai 1981

Spiro[4.2]hepta-1,3-dien (**1**) und sein Benzohomologes **2** reagieren mit  $\alpha$ -lithiierten Alkylnitrilen zu potentiellen Übergangsmetall-Liganden, die neben einer Nitrilgruppe ein oder zwei Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Reste enthalten. Drei dieser Liganden wurden mit Fe<sup>II</sup> komplexiert.

**Multielectron Ligands, IV<sup>1)</sup>**

### Synthesis of Ligands for Transition Metals by Reaction of $\alpha$ -Lithioalkyl Nitriles with Spiro[4.2]hepta-1,3-diene and its Benzohomologe

Spiro[4.2]hepta-1,3-diene (**1**) and its benzohomologe **2** react readily with  $\alpha$ -lithiated alkylnitriles giving potential ligands for transition metals with one or two cyclopentadienyl or indenyl residues and one nitrile group. Three of these ligands have been complexed with Fe<sup>II</sup>.

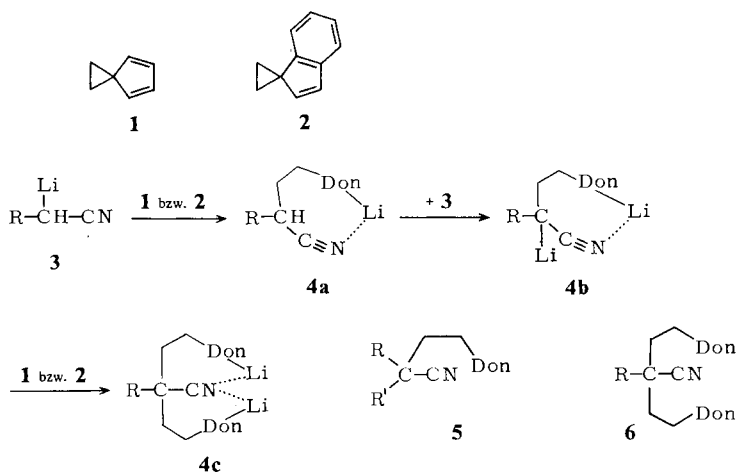
## 1. Ligand-Synthesen

Bei unseren Bemühungen<sup>2,3)</sup> um einfach durchführbare Synthesen von Vielelektronenliganden für Übergangsmetalle fanden wir in den  $\alpha$ -Lithioalkylnitrilen<sup>4)</sup> weitere günstige Nucleophile für die Öffnung des Cyclopropanringes der Spiroverbindungen **1** und **2**<sup>5)</sup>. Die Reaktionen verlaufen um so schneller und ergeben um so höhere Ausbeuten, je größer der +I-Effekt am carbanionischen Zentrum des lithiierten Nitrils ist. Die entstehenden Nitrile sind als Liganden für Übergangsmetalle interessant, da sie mit den Cyclopentadienyl- und Indenyl-Resten Gruppen enthalten, die starke Bindungen zu solchen Metallen ausbilden, und da die Nitrilgruppe in mannigfacher Weise abwandelbar ist.

In den meisten Fällen wurde in Tetrahydrofuran umgesetzt und die gelöste Spiroverbindung zur Lösung der äquimolaren Menge des  $\alpha$ -Lithionitrils getropft („Normales Zutropfverfahren“, siehe Tab. 2). Unter diesen Bedingungen entstand aus Nitrilen mit mindestens zwei H-Atomen in  $\alpha$ -Position zur Nitrilgruppe infolge Lithiierung des zunächst gebildeten Monoaddukts **4a** zu einer Dilithiumverbindung **4b** hauptsächlich ein Diaddukt **4c**, was bei der Hydrolyse zu den Verbindungen **6a – e** mit zwei Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Resten führte. Durch Anwendung von Ether als Lösungsmittel oder des „umgekehrten Zutropfverfahrens“ oder durch Kombination dieser Maßnah-

men konnte in Optimierungsversuchen durch Zurückdrängen der Umlithiierung das Produkt mit nur einem Cyclopentadienyl- bzw. Indenyl-Rest zum Hauptprodukt gemacht werden (Tab. 2).

Schema 1 (Don = Cyclopentadienyl oder 3-Indenyl)



Tab. 1. Synthetisierte Liganden 5 und 6 (Cp = 1,3- und 2,5-Cyclopentadien-1-yl, Ind = 3-Indenyl)

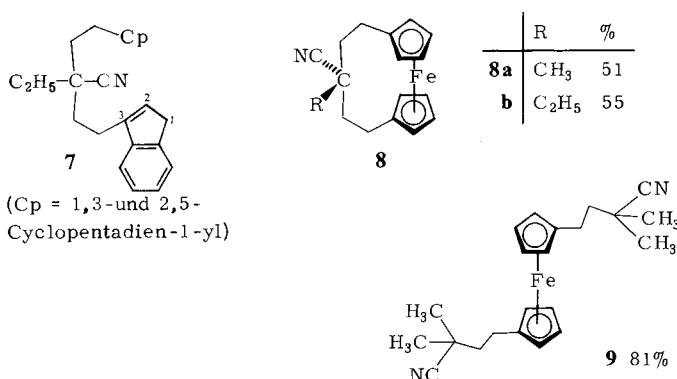
	Don	R	R'		Don	R
<b>5a</b>	Cp	H	H	<b>6a</b>	Cp	H
<b>b</b>	Cp	CH <sub>3</sub>	H	<b>b</b>	Cp	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	Cp	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>c</b>	Cp	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	Cp	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	<b>d</b>	Cp	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>e</b>	Cp	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>e</b>	Ind	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>f</b>	Ind	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			
<b>g</b>	Ind	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			

Tab. 2. Erzielte Ausbeuten bei der Umsetzung von 1 oder 2 mit 3

Spiro- verbin- dung	Lösungs- mittel	Zutropf- verfahren	Ausbeuten (%)
1	THF	normal	<b>5a</b> , 15 <b>6a</b> , 31
1	THF	normal	<b>5b</b> , 8 <b>6b</b> , 55
1	Ether	normal	<b>5b</b> , 49 <b>6b</b> , 5
1	THF	normal	<b>5c</b> , 6 <b>6c</b> , 70
1	Ether	umgekehrt	<b>5c</b> , 40 <b>6c</b> , 26
1	THF	normal	<b>5d</b> , 4 <b>6d</b> , 72
1	THF	normal	<b>5e</b> , 95
2	THF	normal	<b>5f</b> , 18 <b>6e</b> , 54
2	THF	umgekehrt	<b>5f</b> , 61 <b>6e</b> , 14
2	THF	normal	<b>5g</b> , 76
1	THF	normal	7, 70

Am Beispiel der Synthese der Cyclopentadienyl-Indenyl-Verbindung **7** (Ausb. 70%) wurde nachgewiesen, daß durch gezielte Herstellung einer Dilithiumverbindung **4b** und Umsetzung mit **1** oder **2** auch Liganden mit zwei verschiedenen 5e-Donorgruppen<sup>6)</sup> ( $e = \text{Elektron}$ ) in guter Ausbeute erhalten werden können. Insgesamt wurden außer **7** die in Tab. 1 angegebenen Nitrile rein dargestellt.

Am Beispiel der Lithiumsalze **6b** und **c** wurde auch gezeigt, daß durch Umsetzung der Addukte **4a** und **c** mit  $\text{FeCl}_2$  Ansaferrocene bzw. substituierte Ferrocene im Eintopfverfahren bequem erhältlich sind. Die bemerkenswert hohe Ausbeute an den Ansaferrocenen **8a** und **b** dürfte hauptsächlich darauf zurückgehen, daß anders als bei früheren Versuchen<sup>7)</sup> zur Synthese von Ansaferrocenen aus Biscyclopentadienen (Ausbeute maximal 2.6%) die Biscyclopentadien-Derivate unmittelbar in der stabilen dianionischen Form erzeugt und umgesetzt wurden. – Die UV-Spektren der erhaltenen Komplexe zeigen verglichen mit Ferrocen praktisch keine Bandenverschiebung, so daß eine Koordination zwischen dem Eisenatom und der Nitrilgruppe unwahrscheinlich ist.



Die angegebenen Strukturen der Syntheseprodukte (Tab. 1; **7**, **8a**, **b**, **9**), die sämtlich nicht beschrieben waren, sind durch Elementaranalysen sowie MS- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gesichert.

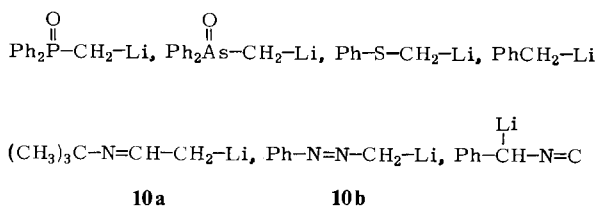
## 2. Zum Mechanismus der Ringöffnungsreaktionen an **1** und **2**

Lithiumorganyle sind keineswegs durchweg in der Lage, den Cyclopropan-Ring von **1** und **2** glatt zu öffnen. So reagieren die stark basischen nichtmesomeriestabilisierten Vertreter Phenyl- und Vinylolithium nicht oder nur sehr langsam mit **1**<sup>8)</sup>, und von den mesomeriestabilisierten Organolithium-Verbindungen erwiesen sich die in Schema 2 aufgeführten inert oder recht reaktionsträge gegenüber **1** (**1** ist reaktiver als **2**), während 2-(Lithiomethyl)pyridin und dessen Derivate<sup>2)</sup> sowie 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium<sup>2)</sup> wie die  $\alpha$ -lithiierten Nitrile glatt reagieren<sup>9)</sup>. Den letzteren Reagentien bietet sich daher offenbar ein kinetisch besonders günstiger Öffnungsmechanismus.

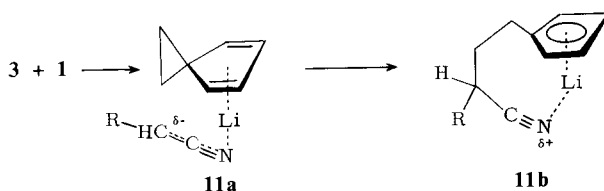
Die Annahme scheint erlaubt, daß in den durch Anlagerung von  $\alpha$ -lithiierten Nitrilen an **1** entstehenden Monoaddukten, wie in **11b** formuliert, eine Lithium-Brücke zwischen Cyclopentadienyl- und Nitrilgruppe besteht, zumal diese Brücke und die damit

verbundene Acidifizierung des Nitril- $\alpha$ -H-Atoms die hohe Tendenz zur Umlithiierung **3** + **4a**  $\rightarrow$  **4b** erklärt. Wahrscheinlich geht die Ausbildung dieser Brücke der Öffnung des Cyclopropan-Ringes voraus. Hierdurch würde das Reagenz, wie im Komplex **11a** formuliert, an das Substrat fixiert und könnte so in einem auch entropiemäßig günstigen Folgeschritt mit seinem sterisch passend lokalisierten nucleophilen  $\alpha$ -C-Atom den Cyclopropan-Ring öffnen.

Schema 2



Schema 3



Für diesen Mechanismus spricht besonders, daß 2-(Lithiomethyl)pyridin, bei dem zwanglos ein analoger Additionsprozeß formuliert werden kann, sich weit glatter an **1** addiert als 3-(Lithiomethyl)pyridin, dessen Struktur einen völlig analogen Mechanismus nicht erlaubt<sup>9)</sup>.

Die glatt verlaufende Addition von 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium<sup>2)</sup> kann wie die von 2-(Lithiomethyl)pyridin entsprechend dem Schema 3 formuliert werden. Allerdings gilt dies theoretisch auch für die Verbindungen **10a** und **b** (in Schema 2), die nach unseren Versuchsergebnissen zur Addition an **1** überhaupt nicht in der Lage sind. Solche Ungereimtheiten, die mit sterischer Abschirmung des N-Atoms von **10a** oder speziellen Aggregierungen erklärt werden können, lassen eine nähere Untersuchung der Ringöffnung von **1** und **2** durch Lithiumorganyle angezeigt erscheinen.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/34) und den *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter  $\text{N}_2$  in trockenen  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexan-Lösung ( $\approx 2$  M) eingesetzt. – UV: Perkin-Elmer UV-Vis-Spektrometer 551. –  $^1\text{H-NMR}$ : Jeol PMX 60 (innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00$  ppm). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV.

– Säulen bei der Säulenchromatographie: Typ I 20 × 3 cm, Typ II 40 × 3 cm, Typ III 70 × 3 cm. – Verwendetes Benzin: Siedebereich 60–85 °C. Abkürzungen: LDA = Lithiumdiisopropylamid, DC = Dünnschichtchromatographie.

1. Synthesen mit Spiro[4.2]hepta-1,3-dien<sup>11)</sup> (1)

1.1. Umsetzung mit  $\alpha$ -Lithiopropionitril

a) 4-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)-2-methylbutyronitril<sup>12)</sup> (**5b**): 3.03 g (30 mmol) Diisopropylamin in 50 ml THF wurden bei –70 °C mit 30 mmol nBuLi versetzt und 10 min gerührt. Zur gebildeten LDA-Lösung wurden bei –70 °C langsam 1.65 g (30 mmol) Propionitril in 10 ml THF getropft. Nach 0.5stdg. Rühren wurde auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel mit der Ölpumpe vollständig abgezogen und der Rückstand mit 100 ml Ether versetzt. – Die erhaltene blaßgelbe  $\alpha$ -Lithiopropionitril-Suspension wurde zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 2.76 g (30 mmol) **1**<sup>11)</sup> in 10 ml Ether versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 2.5 h, DC) wurde mit soviel Wasser hydrolysiert, daß sich eine klare gelbe Lösung bildete. Darauf trennte man die wäßrige Phase ab, schüttelte dreimal mit je 50 ml CHCl<sub>3</sub> aus und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die organische Phase wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt und der ölige Rückstand säulenchromatographiert (Säule: Typ II, SiO<sub>2</sub>; Benzin/Ether 8:2): 1. Fraktion: **1**<sup>13)</sup>; 2. Fraktion: 0.18 g (5%) **6b**; 3. Fraktion: 2.17 g (49%) **5b** als farbloses Öl mit  $n_D^{21} = 1.4819$ .

**5b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.75\text{--}1.0$  (m; 1H, CH), 1.33 (d,  $J = 6$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.6–2.1 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.4–2.85 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.85–3.15 (m; 2H, Cp), 6.0–6.55 (m; 3H, Cp). – MS:  $m/e = 147$  (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (147.2) Ber. C 81.59 H 8.90 N 9.51 Gef. C 81.74 H 8.79 N 9.55

b) 4-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)-2-[2-(1,3/2,5-cyclopentadien-1-yl)ethyl]-2-methylbutyronitril (**6b**): Zu der analog 1.1.a) hergestellten Lösung von 30 mmol LDA in 25 ml THF wurden bei –70 °C langsam 1.65 g (30 mmol) Propionitril in 5 ml THF getropft. Nach 0.5stdg. Reaktion bei gleicher Temp. wurde nach Zutropfen von 2.76 g (30 mmol) **1** in 10 ml THF auf Raumtemp. erwärmt. Die gelbe Lösung wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt und das Ende der Reaktion mit DC bestimmt. Die Aufarbeitung erfolgte analog 1.1.a), bei der Säulenchromatographie wurde aber mit Benzin/Ether (9:1) eluiert. Man erhielt: 1. Fraktion: **1**<sup>13)</sup>; 2. Fraktion: 1.96 g (55%) **6b** als farbloses bis blaßgelbes Öl mit  $n_D^{21} = 1.5165$ ; 3. Fraktion: 0.36 g (8%) **5b**.

**6b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.42$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.65–2.15 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.4–2.9 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.95–3.15 (m; 4H, Cp), 6.05–6.65 (m; 6H, Cp). – MS:  $m/e = 239$  (12%, M<sup>+</sup>), 149 (100%). C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N (239.4) Ber. C 85.31 H 8.84 N 5.85 Gef. C 85.71 H 8.83 N 5.51

1.2. Umsetzung mit Lithioacetonitril zu 4-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)butyronitril (**5a**) und 4-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)-2-[2-(1,3/2,5-cyclopentadien-1-yl)ethyl]butyronitril (**6a**): Lithioacetonitril wurde analog 1.1.b) aus 1.23 g (30 mmol) Acetonitril hergestellt und analog 1.1.b) mit **1** umgesetzt. Die zu 1.1.b) analoge Aufarbeitung ergab: 1. Fraktion: **1**<sup>13)</sup>; 2. Fraktion: 2.08 g (31%) **6a** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5103$ ; 3. Fraktion: 0.61 g (15%) **5a** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5000$ .

**5a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.96$  (t,  $J = 4$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7–2.25 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.3–2.8 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.85–3.15 (m; 2H, Cp), 6.05–6.65 (m; 3H, Cp). – MS:  $m/e = 133$  (25%, M<sup>+</sup>), 92 (100%).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N (133.2) Ber. C 81.16 H 8.33 N 10.51 Gef. C 80.97 H 8.48 N 10.63

**6a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.99$  (t,  $J = 4$  Hz; 1H, CH), 1.7–2.2 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.3–2.8 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.85–3.15 (m; 4H, Cp), 6.05–6.65 (m; 6H, Cp). – MS:  $m/e = 225$  (87%, M<sup>+</sup>), 132 (100%). C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N (225.3) Ber. C 85.29 H 8.50 N 6.21 Gef. C 85.48 H 8.71 N 6.08

### 1.3. Umsetzung mit $\alpha$ -Lithiobutyronitril

a) 4-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)-2-ethylbutyronitril (**5c**): Analog 1.1.a) wurden 2.07 g (30 mmol) Butyronitril mit 30 mmol LDA lithiiert. Die nach Wechsel des Lösungsmittels (siehe 1.1.a)) erhaltene blaßgelbe Suspension wurde langsam zu einer siedenden Lösung von 2.76 g (30 mmol) **1** in 50 ml Ether getropft. Nach ca. 2 h Reaktionszeit ergab die Auftrennung analog 1.1.b): 1. Fraktion: **1**<sup>13</sup>; 2. Fraktion: 0.98 g (26%) **6c** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5161$ ; 3. Fraktion: 1.93 g (40%) **5c** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.4814$ .

**5c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.9 - 1.3$  (m; 6H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH), 1.45–2.05 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35–2.8 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.85–3.1 (m; 2H, Cp), 6.0–6.55 (m; 3H, Cp). – MS:  $m/e = 161$  (86%, M<sup>+</sup>), 79 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N (161.2) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.68 Gef. C 81.96 H 9.51 N 8.46

b) 2,2-Di(1,3/2,5-cyclopentadien-1-yl)butyronitril (**6c**) wurde analog 1.1.b) aus 2.76 g (30 mmol) **1** und 2.07 g (30 mmol) Butyronitril hergestellt, Reaktionszeit ungefähr 1.5 h. Die zu 1.1.b) analoge Auftrennung des Rohproduktes ergab: 1. Fraktion: **1**<sup>13</sup>; 2. Fraktion: 2.66 g (70%) **6c** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5161$ ; 3. Fraktion: 0.28 g (6%) **5c** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.4814$ .

**6c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85 - 1.35$  (m; 5H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.5–2.05 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.25–2.75 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.8–3.1 (m; 4H, Cp), 5.95–6.55 (m; 6H, Cp). – MS:  $m/e = 253$  (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N (253.4) Ber. C 85.33 H 9.15 N 5.53 Gef. C 85.31 H 9.33 N 5.23

1.4. Umsetzung mit  $\alpha$ -Lithiopentannitril zu 2-[2-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)ethyl]pentannitril (**5d**) und 2,2-Bis-[2-(1,3/2,5-cyclopentadien-1-yl)ethyl]pentannitril (**6d**): Die Verbindungen wurden analog 1.1.b) aus 2.49 g (30 mmol) Pentannitril synthetisiert, Reaktionszeit ca. 1.5 h. Die Aufarbeitung erfolgte analog 1.1.a). Die säulenchromatographische Auftrennung (Säule: Typ III; SiO<sub>2</sub>; Benzin/Ether 5:1) des Rohproduktes ergab: 1. Fraktion: **1**<sup>13</sup>; 2. Fraktion: 2.88 g (72%) **6d** als farbloses bis blaßgelbes Öl mit  $n_D^{20} = 1.5110$ ; 3. Fraktion: 0.22 g (4%) **5d** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5020$ .

**5d**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85 - 1.25$  (m; 7H), 1.35–2.1 (m; 3H), 2.35–2.85 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.9–3.15 (m; 2H, Cp), 5.95–6.6 (m; 3H, Cp). – MS:  $m/e = 175$  (44%, M<sup>+</sup>), 80 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N (175.3) Ber. C 82.23 H 9.78 N 7.99 Gef. C 82.31 H 10.00 N 8.03

**6d**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85 - 1.15$  (m; 3H), 1.35–2.25 (m; 8H), 2.35–2.85 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.9–3.15 (m; 4H, Cp), 6.0–6.6 (m; 6H, Cp). – MS:  $m/e = 267$  (26%, M<sup>+</sup>), 93 (100).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N (267.4) Ber. C 85.34 H 9.42 N 5.24 Gef. C 85.60 H 9.67 N 4.98

1.5. Umsetzung von  $\alpha$ -Lithioisobutyronitril zu 4-(1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl)-2,2-dimethylbutyronitril (**5e**): Die Verbindung wurde analog 1.1.b) aus 2.07 g (30 mmol) Isobutyronitril hergestellt. Die Reaktionszeit verkürzte sich hier auf 0.5 h. Die säulenchromatographische Auftrennung (Säule: Typ I, SiO<sub>2</sub>; Benzin/Ether 7:3) des Rohproduktes ergab: 1. Fraktion: **1**<sup>13</sup>; 2. Fraktion: 4.61 g (95%) **5e** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.4794$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.37$  (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 1.55–2.0 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35–2.8 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.85–3.1 (m; 2H, Cp), 6.0–6.55 (m; 3H, Cp). – MS:  $m/e = 146$  (27%, M<sup>+</sup>), 79 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N (161.2) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.68 Gef. C 82.02 H 9.32 N 9.01

## 2. Synthesen mit Spiro[cyclopropan-1,1'-inden] (**2**)<sup>11,14</sup>

### 2.1. Umsetzung mit $\alpha$ -Lithiobutyronitril

a) 2-Ethyl-4-(3-indenyl)butyronitril (**5f**): Zu der nach 1.1.a) hergestellten Lösung von 30 mmol LDA in 50 ml THF wurden langsam 2.07 g (30 mmol) Butyronitril in 10 ml THF getropft. Nach 0.5stdg. Rühren wurde die Reaktionslösung in einen Tropftrichter übergepreßt und langsam zu einer 40°C warmen Lösung von **2**<sup>14</sup>) in 100 ml THF getropft. Nach 1 h wurde analog 1.1.a) aufge-

arbeitet. Die Säulenchromatographie (Säule: Typ II, SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Benzin 8:2) des Rohproduktes ergab: 1. Fraktion: **2**<sup>13</sup>); 2. Fraktion: 0.74 g (14%) **6e** als blaßgelbes Öl mit  $n_D^{20} = 1.5630$ ; 3. Fraktion: 3.85 g (61%) **5f** als blaßgelbes Öl mit  $n_D^{20} = 1.5430$ . Wie die Struktur **5f** zeigt, ist die Doppelbindung des Indenylrestes bei der Reaktion gewandert.

**5f**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.9-1.35$  (m; 6H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH), 1.75–2.35 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65–3.15 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.25–3.45 (m; 2H, CH<sub>2</sub>, Ind), 6.15–6.35 (m; 1H, CH, Ind), 7.0–7.6 (m; 4H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 211$  (36%, M<sup>+</sup>), 129 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N (211.3) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63 Gef. C 85.11 H 8.24 N 6.75

b) *2,2-Bis[2-(3-indenyl)ethyl]butyronitril (6e)*: Zu der nach 1.1.a) hergestellten Lösung von 30 mmol LDA wurden langsam 2.07 g (30 mmol) Butyronitril in 5 ml THF getropft. Analog 1.1.b) wurde mit 4.26 g (30 mmol) **2** umgesetzt und dann ca. 5 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung und Säulenchromatographie des Rohproduktes analog 2.1.a) ergab: 1. Fraktion: **2**<sup>13</sup>); 2. Fraktion: 2.87 g (54%) **6e** als blaßgelbes Öl mit  $n_D^{20} = 1.5630$ ; 3. Fraktion: 0.87 g (18%) **5f** als blaßgelbes Öl mit  $n_D^{20} = 1.5430$ .

**6e**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85-1.3$  (m; 5H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.55–2.25 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.45–2.95 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 3.15–3.45 (m; 4H, CH<sub>2</sub>, Ind), 6.15–6.3 (m; 2H, CH, Ind), 7.0–7.6 (m; 8H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 353$  (56%, M<sup>+</sup>), 236 (100).

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N (353.5) Ber. C 88.34 H 7.83 N 3.83 Gef. C 88.58 H 8.11 N 3.60

2.2. *Umsetzung mit  $\alpha$ -Lithioisobutyronitril zu 4-(3-Indenyl)-2,2-dimethylbutyronitril (5g)*: Die Darstellung erfolgte analog 2.1.b) aus 2.07 g (30 mmol) Isobutyronitril und 4.26 g (30 mmol) **2** (Reaktionszeit ca. 4 h). Die Säulenchromatographie analog 2.1.a) ergab: 1. Fraktion: **2**<sup>13</sup>); 2. Fraktion: 4.83 g (76%) **5g** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5330$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.40$  (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 1.7–2.05 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.55–2.95 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.25–3.4 (m; 2H, CH<sub>2</sub>, Ind), 6.15–6.3 (m; 1H, Ind), 7.05–7.4 (m; 4H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 211$  (34%, M<sup>+</sup>), 128 (100). C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N (211.3) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63 Gef. C 85.00 H 8.04 N 6.51

2.3. *Umsetzung von 5f zu 4-(1,3,2,5-Cyclopentadien-1-yl)-2-ethyl-2-[2-(3-indenyl)ethyl]butyronitril (7)*: Analog 2.1.a) wurden 19.5 mmol **5f** hergestellt und wie in 1.1.b) mit 19.5 mmol LDA und 1.79 g (19.5 mmol) **1** versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde analog 1.1.b) aufgearbeitet: 1. Fraktion: Gemisch aus **1** und **2**<sup>13</sup>); 2. Fraktion: 4.16 g (70%) **7** als blaßgelbes Öl mit  $n_D^{20} = 1.5418$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85-1.35$  (m; 5H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.45–2.15 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.35–2.8 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 2.8–3.05 (m; 2H, CH<sub>2</sub>, Cp), 3.2–3.45 (m; 2H, CH<sub>2</sub>, Ind), 5.95–6.55 (m; 4H, CH, Cp, Ind), 6.95–7.55 (m; 4H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 303$  (66%, M<sup>+</sup>), 143 (100). C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N (303.4) Ber. C 87.08 H 8.30 N 4.61 Gef. C 87.18 H 8.58 N 4.46

### 3. Synthesen von Eisenkomplexen <sup>11)</sup>

3.1. *1,1'-(3-Cyan-3-methylpentamethylen)ferrocen (8a)*: 1.65 g (30 mmol) Propionitril wurden analog 1.1.b) mit 2.76 g (30 mmol) **1** zum Lithiumsalz des Liganden **6b** umgesetzt. Die mit THF auf ca. 250 ml verdünnte Reaktionslösung wurde langsam mit 9 mmol frisch vorbereitetem wasserfreiem FeCl<sub>2</sub><sup>15</sup>) in 100 ml THF versetzt. Nach Einengen i. Vak. wurde der braune Rückstand 4mal mit je 50 ml Ether extrahiert, die Ether-Lösung eingeeengt und der gelbe Rückstand umkristallisiert. Ausb. 1.34 g (51%), gelbe Nadeln mit Schmp. 118°C (aus Benzin/Ether). – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 207 (4.48), 251 (3.82), 322 (2.05), 436 nm (2.06). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.40$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0–2.7 (m; 8H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 3.85–4.3 (m; 8H, Cp). – MS:  $m/e = 293$  (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>FeN (293.2) Ber. C 69.64 H 6.53 N 4.78 Gef. C 68.92 H 6.74 N 4.59

3.2. *1,1'-(3-Cyan-3-ethylpentamethylen)ferrocen (8b)*: Analog 3.1. aus 2.07 g (30 mmol) Butyronitril, 2.76 g (30 mmol) **1** und 11 mmol FeCl<sub>2</sub><sup>15</sup>). Ausb. 1.78 g (55%), gelbe Nadeln mit Schmp. 119°C (aus Benzin/Ether). – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 207 (4.56), 247 (3.80), 323 (2.10), 435 nm

(2.15). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (t,  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (q,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.0–2.6 (m; 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85–4.3 (m; 8H, Cp). – MS:  $m/e = 307$  (44%,  $\text{M}^+$ ), 281 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{FeN}$  (307.2) Ber. C 70.37 H 6.89 N 4.56 Gef. C 70.45 H 6.92 N 4.75

3.3. *1,1'-Bis(3-cyan-3-methylbutyl)ferrocen* (9): Zu der nach 1.5. hergestellten Lösung des Lithiumsalzes von **5e** in 50 ml THF wurden 15 mmol  $\text{FeCl}_2^{15}$  in 100 ml THF getropft. Nach 2stdg. Rühren wurde analog 3.1. aufgearbeitet. Ausb. 4.56 g (81%), gelbe Nadeln mit Schmp.  $76.5^\circ\text{C}$  (aus Benzin/Ether). – UV (Ether):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 208 (4.66), 249 (3.96), 321 (2.43), 449 nm (2.41). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.55–1.95 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35–2.75 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.07 (s; 8H, Cp). – MS:  $m/e = 376$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{FeN}_2$  (376.3) Ber. C 70.22 H 7.50 N 7.44 Gef. C 69.81 H 7.50 N 7.70

- 1) III. Mittel.: *J. Ennen* und *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **93**, 117 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 118 (1981).
- 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) *K. Berghus*, *A. Hamsen*, *A. Rensing*, *A. Woltermann* und *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **93**, 116 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 117 (1981).
- 4) *D. S. Watt*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 707; *K. Ziegler* und *H. Ohliger*, *Liebigs Ann. Chem.* **495**, 84 (1932).
- 5) Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden nach erfolgreichem Vorversuch von *A. Vahrenhorst* durch *J. Olbrich* (Diplomarbeit, Univ. Münster 1980) erarbeitet.
- 6) Indenylreste können in Übergangsmetall-Komplexen auch als 6e-Donorgruppe fungieren: *F. Hein* und *B. Heyn*, *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin* **4**, 220 (1962).
- 7) *A. Lüttringhaus* und *W. Kullick*, *Makromol. Chem.* **44**, 669 (1961); *Angew. Chem.* **70**, 438 (1958).
- 8) *M. Bisling*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1980. Über diese Befunde wird gesondert berichtet werden.
- 9) Glatt reagieren auch die nicht unter die Bezeichnung Lithiumorganyle fallenden Verbindungen des Typs  $\text{Ph}_n\text{M-Li}$  mit „weichen“ Zentralatomen wie  $\text{M} = \text{P}^{2+}$ ,  $\text{As}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{10}$ .
- 10) *B. Altepeter*, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1981.
- 11) **1** wurde nach *C. F. Wilcox jr.* und *R. R. Craig*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3866 (1961), synthetisiert. – Die in der vorliegenden Arbeit genannten Ausbeuten sind auf **1**, **2** oder – bei den Ferrocen-Derivaten – auf  $\text{FeCl}_2$  bezogen.
- 12) Mit der Bezeichnung „1,3/2,5-Cyclopentadien-1-yl“ wird zum Ausdruck gebracht, daß 1,3- und 2,5-Cyclopentadien-1-yl-Gruppen vorliegen.
- 13) Die Menge konnte nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung beim Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer teilweise verflüchtigte. Identifiziert wurde sie durch DC-Vergleich.
- 14) Diese ohne Angaben über die Synthese erwähnte Verbindung (*S. W. Staley*, *M. A. Fox* und *T. K. Hirzel*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3910 (1960)), wurde durch Umsetzung von Inden in Tetrahydrofuran mit 2 Äquivalenten  $\text{NaNH}_2$  und 1 Äquivalent 1,2-Dibromethan in 58proz. Ausbeute erhalten (*K. Berghus*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1980).
- 15) *R. B. King* in *Organometallic Synthesis*, Teil 1, S. 73, Academic Press, New York-London 1965.

[185/81]