

Chem. Ber. **118**, 4507–4516 (1985)Vielelektronenliganden, XIV¹⁾**Synthese von Übergangsmetall-Liganden mit nichtterminalen Inden-Resten***Thomas Kauffmann* *, *Karlheinz Berghus* und *Alfons Rensing*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

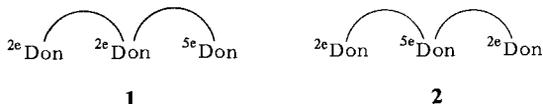
Eingegangen am 12. Februar 1985

Nach drei Methoden wird das Inden-System – ein potentieller 5e-Ligand für Übergangsmetalle – in 1,3-Stellung mit Seitenketten versehen, die Elektronendonorguppen enthalten. Während die Synthese offenkettiger Liganden mit diesen Methoden keine Schwierigkeiten bereite-
tete, gelang die Synthese analoger makrocyclischer Verbindungen nur in einem Fall (**17**) und mit unbefriedigender Ausbeute (17%).

Multi Electron Ligands, XIV¹⁾**Synthesis of Transition Metal Ligands with Non-Terminal Indene Residues**

Using three methods the indene system – a potential 5e-ligand for transition metals – is connected with two further donor groups. Whereas the synthesis of open-chain ligands with these methods is not difficult, the synthesis of analogous macrocyclic compounds was possible in one case only (**17**) and with unsatisfactory yield (17%).

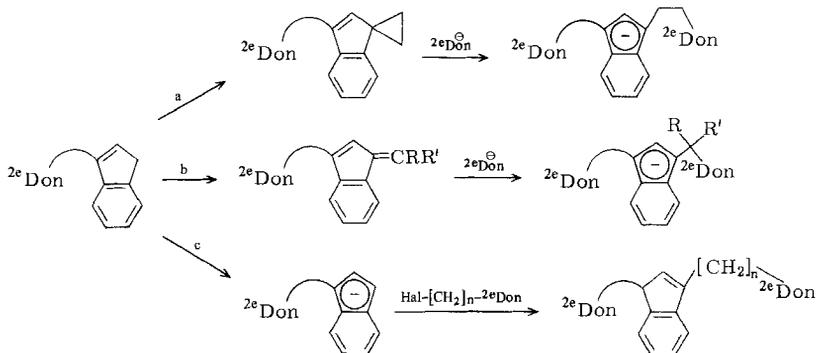
Für die Kombination von zwei 2e- und einer 5e-Donorgruppe gibt es die Möglichkeiten **1** und **2**. Von uns wurde eine Reihe von 9e-Liganden des Typs **1** hergestellt^{1–3)} und zum Teil zur Synthese von Katalysatoren verwendet^{3,4)}. Zur Synthese von 9e-Liganden des Typs **2** ist der Cyclopentadienyl-Rest als potentielle 5e-Donorgruppe wenig geeignet, da bei der Anknüpfung der zweiten Seitenkette jeweils zwei stellungs-
isomere Verbindungen entstehen¹⁾. Bei Verwendung des Indenyl-Restes als potentielle 5e-Donorgruppe tritt dieses Problem dagegen nicht auf. Wir untersuchten daher die Möglichkeiten zur Synthese von Liganden des Typs **2** mit Inden als potentiell 5e-Donor und berichten hier über die Ergebnisse.



Für die Synthese solcher Liganden bieten sich die in Schema 1 gezeigten Wege a, b und c an, die alle beschriftet wurden, wobei im Falle c etwas abweichend eine cyclische Verbindung das Ziel war. Als 2e-Donorgruppe wurden die oxidationsunempfindlichen und daher unproblematischen Gruppen $-\text{AsPh}_2$, $-\text{As(Ph)}-$ und 2-Pyridyl verwendet. Es ist aber anzunehmen, daß bei Anwendung eines größeren apparativen Aufwandes

mit den sauerstoffempfindlichen 2e-Donorgruppen $-\text{PPh}_2$ und $-\text{P(Ph)-}$ analoge Synthesen möglich sind.

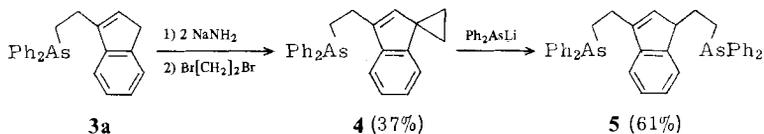
Schema 1



A. Synthese via Spiroverbindungen (Weg a in Schema 1)

Analog zur Synthese entsprechender Spiroverbindungen des Cyclopentadiens⁵⁾ wurde ausgehend von **3a** nach Schema 2 die Spiroverbindung **4** dargestellt. Das Arsan **3a** wurde als Edukt gewählt, da es gut zugänglich ist²⁾ und eine 2e-Donorgruppe enthält, die auf die anhaftende Methylengruppe nicht acidifizierend wirkt, so daß es nicht zu Nebenreaktionen kommen kann, die durch Umlithiierung ausgelöst werden. Die Abtrennung von unverbrauchtem Edukt **3a** von **4** gestaltete sich allerdings schwierig: Ein analysenreines Produkt (farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeit) wurde erst nach HPLC erhalten.

Schema 2



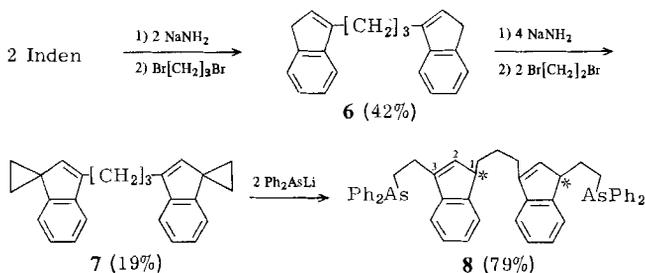
Die Umsetzung **4** \rightarrow **5** lief bei Anwendung eines dreifachen Überschusses an Lithiumdiphenylarsenid fast quantitativ ab (wenig Nebenprodukte). Analysenreines Produkt **5** (farblose Flüssigkeit) konnte – nach Säulenchromatographie – aber nur in 61proz. Ausbeute isoliert werden.

Durch eine ähnliche Synthese konnte über die noch nicht beschriebenen Zwischenprodukte **6**⁶⁾ und **7** nach Schema 3 der potentielle 14e-Ligand **8** gewonnen werden. Der ausbeutemäßig schwächste Syntheseschritt ist dabei die Synthese der Dispiroverbindung **7**.

8 entsteht als schwer trennbares Gemisch mehrerer Doppelbindungs- und Konfigurationsisomerer (4 Enantiomerenpaare und 2 Mesoformen), da sowohl die Trimethylenbrücke als auch der Arsinoethylrest jeweils in 1-Stellung am Indenylsystem haften können (in **8** sind beide Möglichkeiten formuliert) und die C-1-Atome der Indenyl-

systeme jeweils chiral sind. Diese Isomerie dürfte bei diesem und analogen Liganden in der Praxis wenig stören, da zur Komplexierung mit Übergangsmetallhalogeniden in der Regel dianionisiert werden muß, wobei ein einziges Dianion entsteht.

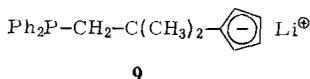
Schema 3



Die Umsetzung von **7** mit Dilithiumphenylarsenid zum Makrocyclus **17** (siehe Schema 7) gelang trotz Anwendung des Verdünnungsprinzips nicht.

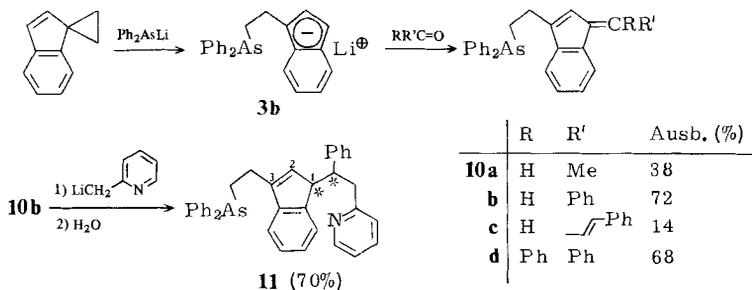
B. Synthesen via Fulvene (Weg b in Schema 1)

Daß man durch Addition von Nucleophilen an die exocyclische Doppelbindung von Fulvenen eine Cyclopentadienyl-Gruppe mit einer 2e-Donorgruppe verknüpfen kann, wurde von *Schore*⁷⁾ durch die Synthese von **9** gezeigt.



Von uns wurde die in situ hergestellte Verbindung **3b** nach Schema 4 zu den meist kristallinen, gelben Benzofulvenen **10a – d** umgesetzt. Bei Anwendung von enolisierbaren Ketonen (Acetophenon, Aceton) als Elektrophil wurde die gewünschte Umsetzung dagegen nicht erreicht.

Schema 4

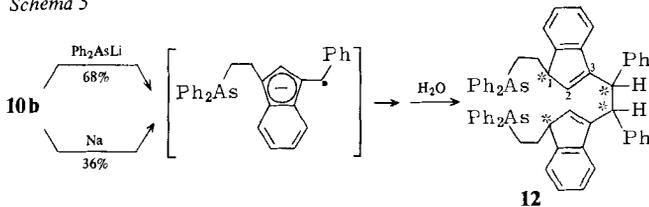


Mit dem so gewonnenen potentiellen Synthesebaustein **10b** wurde exemplarisch die Synthese eines 9e-Liganden des Typs **2** durchgeführt: Durch Umsetzung mit 2-(Lithiomethyl)pyridin und Hydrolyse mit Wasser wurde die Verbindung **11** in 70proz. Ausbeute als öliges Diastereomergemisch erhalten. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum kann

geschlossen werden, daß die Arsinoethyl-Gruppe fast ausschließlich in 3- und die 2-Pyridylethyl-Gruppe in 1-Stellung am Indensystem haftet.

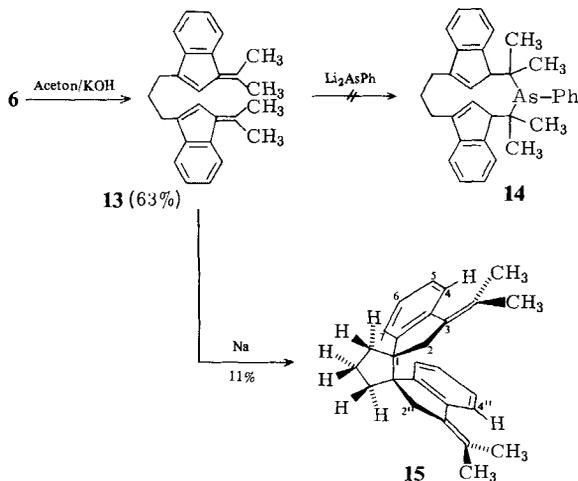
Beim Versuch, an die exocyclische Doppelbindung des Benzofulvens **10b** Lithiumdiphenylarsenid zu addieren (Schema 5), entstand statt des erwarteten 9e-Liganden überraschenderweise in 68proz. Ausbeute das Dimere **12** (amorphes, glasartiges Diastereomerengemisch), das in geringerer Ausbeute auch durch Dimerisierung von **10b** mit elementarem Natrium in Tetrahydrofuran/Ether nach 35 h Rückflußkochen gewonnen wurde. Ein Singulett bei $\delta = 4.54$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** (potentieller 14e-Ligand) für das phenylbenachbarte Methinproton deutet darauf hin, daß beide Arsinoethyl-Gruppen an den Indensystemen in 1-Stellung haften.

Schema 5



Zur Synthese des Makrocyclus **14** wurde wie in Schema 6 angegeben das Bisbenzofulven **13** synthetisiert. Trotz Anwendung des Verdünnungsprinzips führte dessen Umsetzung mit Dilithiumphenylarsenid nicht zu **14**. Bei der Einwirkung von elementarem Natrium auf **13** entstand ebenfalls kein Makrocyclus, sondern das Cyclopentan-Derivat **15**. Die Struktur ergibt sich eindeutig aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Schema 6

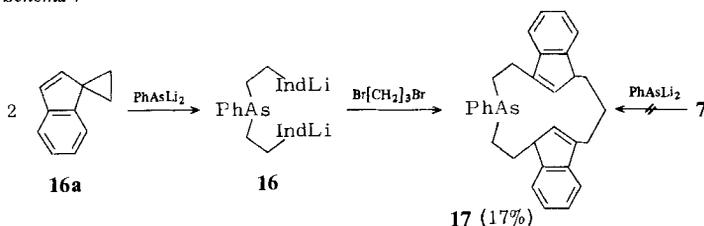


C. Synthese via anionische Indenylverbindung (Weg c in Schema 1)

Eine Ligand-Synthese exakt nach Schema 1/c wurde nicht durchgeführt, die in Schema 7 formulierte Synthese enthält aber mit der Reaktion $16 \rightarrow 17$ den wesentlichen Teilschritt. Durch

simultanes Zutropfen des in situ hergestellten Liganden **16**¹⁾ und einer äquimolaren Menge 1,3-Dibrompropan zu vorgelegtem Lösungsmittel konnte bei hoher Verdünnung der Makrocyclus **17** (Gemisch von zwei oder drei Isomeren; die beiden möglichen Positionen der endocyclischen olefinischen Doppelbindung der Inden-Einheiten sind in der Formel **17** angedeutet) nach Säulenchromatographie in magerer Ausbeute isoliert werden. Versuche, die gleiche Verbindung unter analogen Bedingungen aus der Dispiroverbindung **7** durch Umsetzung mit Dilithiumphenylarsenid zu erhalten, schlugen, wie bereits unter A erwähnt, fehl.

Schema 7



Die geringe Ausbeute an **17** und verschiedene vergebliche Versuche, Makrocyclen zu synthetisieren, die Inden-Einheiten als Ringglieder enthalten, zeigen, daß hier besondere Schwierigkeiten auftreten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung ($\approx 2 \text{ M}$) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung ($\approx 2 \text{ M}$). – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137, 298. – UV: Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer 551, Unicam S.P. 800 (Leitz). – ¹H-NMR: Varian A 56/60, Varian T 60, Varian HA 100, FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (interner Standard TMS, $\delta = 0.00 \text{ ppm}$). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – BuLi = *n*-Butyllithium, Benzin: Siedebereich 60–90 °C.

1. Synthesen des offenkettigen 9e-Liganden 5

1.1. 3'-[2-(Diphenylarsino)ethyl]spiro[cyclopropan-1,1'-inden] (**4**): 3.72 g (10 mmol) 1-(Diphenylarsino)-2-(3-indenyl)ethan (**3a**)²⁾ in 30 ml THF wurden zu einer Suspension von 0.78 g (20 mmol) Natriumamid in 30 ml THF getropft. Unter leichter Erwärmung färbte sich die anfangs graugelbe Suspension violett. Nach 4 h Rühren bei 30 °C wurden 1.89 g (10 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft. Die Lösung erwärmte sich auf 35 °C, ein violetter Niederschlag fiel aus. Nach 2 h Sieden unter Rückfluß wurde die Lösung mit 10 ml Wasser hydrolysiert und mit 100 ml Ether verdünnt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 50 ml Wasser und zweimal mit je 30 ml 2 *N* HCl gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase wurde der ölige Rückstand säulenchromatographisch (70 × 3 cm, Al_2O_3 , Benzin) getrennt. Man erhielt: 1. Fraktion: 1.80 g (48%) **3a**, durch Schmp. identifiziert.

2. Fraktion: 1.47 g (37%) **4** als farbloses Öl, $n_{\text{D}}^{29.5} = 1.6495$. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.5$ (s; 4H, CCH_2CH_2), 2.2–2.9 (m; 4H, CH_2CH_2), 5.9 (s; 1H, =CH–), 7.0–7.65 (m; 14H, Aromaten-H). – MS: $m/z = 398$ (6%, M^+), 229 (63), 227 (75), 218 (50), 169 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{As}$ (398.4) Ber. C 75.37 H 5.82 Gef. C 74.93 H 5.91

Molmasse aus hochaufgelöstem Massenspektrum Ber. 398.1016 Gef. 398.1008

1.2. *1,3-Bis[2-(diphenylarsino)ethyl]inden* (**5**): Eine Lösung von 15 mmol Lithiumdiphenylarsenid in 30 ml THF, dargestellt durch 2 h Kochen einer Lösung von 3.97 g (15 mmol) Chlor-diphenylarsan mit 0.41 g (60 mmol) Lithium in 30 ml THF, wurde nach Abtrennen des unumgesetzten Lithiums auf 60°C erwärmt. Zu dieser tiefroten Lösung wurden 1.99 g (5.0 mmol) **4** in 10 ml THF getropft. Hierdurch änderte sich die Farbe der Lösung nicht. Es wurde noch 1 h zum Sieden erhitzt und dann analog 1.1. aufgearbeitet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erwies sich (¹H-NMR, DC) als fast reines Produkt (2.60 g, 80%), das über eine Säule (20 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Methylenchlorid 5:1) getrennt wurde. Man erhielt: 1. Fraktion: mehrere nicht näher identifizierte Verbindungen und **4**.

2. Fraktion: 1.90 g (61%) **5** als farbloses, zähes Öl, $n_D^{20.5} = 1.6551$. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.6–2.8 (m; 8H, CH₂CH₂), 3.3–3.5 (m; 1H, CH–), 6.15 (mc; 1H, =CH–), 6.9–7.5 (m; 24H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 628 (38%, M⁺), 600 (48), 551 (19), 473 (19), 149 (100). C₃₇H₃₄As₂ (628.5) Ber. C 70.71 H 5.45 Gef. C 71.07 H 5.67

2. Synthese des offenkettigen 14e-Liganden **8**

2.1. *1,3-Di-3-indenylpropan* (**6**): Zu 8.00 g (205 mmol) Natriumamid, suspendiert in 150 ml THF, wurden 20.91 g (200 mmol, 25.8 ml) destilliertes 90proz. Inden (verunreinigt durch 10% Indan) so schnell getropft, daß eine zu heftige Gasentwicklung und ein Ansteigen der Temp. über 40°C vermieden wurde. Nach 3 h Rühren bei 40–50°C ließ man 20.19 g (100 mmol, 10.2 ml) 1,3-Dibrompropan unter Eiskühlung zu der schwarzroten Reaktionsmischung tropfen (exotherm) und rührte noch 2 h bei Raumtemp., wobei eine violettrote Suspension entstand. Unter Eiskühlung wurde mit 100 ml Wasser (zunächst tropfenweise) hydrolysiert und in 300 ml Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wurde nacheinander mit je 100 ml Wasser, 2 N HCl und zweimal Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Bei der SC (60 × 3 cm, SiO₂, Benzin) wurden eine Vorfraktion aus Indan und Inden sowie als Hauptfraktion 11.5 g (42%) farblos kristallines **6** mit Schmp. 62–63°C (aus Methanol) erhalten. Alternativ läßt sich **6** aus dem Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation bei 140°C/0.05 Torr und anschließendes Umkristallisieren aus Methanol in etwa gleicher Ausbeute gewinnen. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.9–2.4 (m; 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.5–2.9 (m; 4H, CH₂Ind), 3.29 (mc; 4H, CH₂ [Ind]), 6.19 (mc; 2H, =CH), 7.0–7.6 (m; 8H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 272 (82%, M⁺), 244 (10), 243 (10), 142 (100).

C₂₁H₂₀ (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40 Gef. C 92.73 H 7.35

Relative Molmasse: Ber. 272.1565 Gef. 272.1562 (MS)

Analog konnte **6** ausgehend von Indenyllithium (aus Inden und BuLi) und 1,3-Dibrom- bzw. 1,3-Dichlorpropan in 43- bzw. 29proz. Ausb. gewonnen werden.

2.2. *1,3-Bis[spiro[cyclopropan-1,1'-inden]-3'-yl]propan* (**7**): Eine THF-Lösung von 100 mmol **6**, in situ dargestellt wie unter 2.1. beschrieben, wurde so langsam zu einer Suspension von 15.6 g (400 mmol) Natriumamid in 100 ml THF getropft, daß eine zu heftige Gasentwicklung vermieden wurde. Anschließend erwärmte man 2 h auf 50–60°C, setzte die braungüne Reaktionsmischung analog 2.1. mit 37.6 g (200 mmol, 17.3 ml) 1,2-Dibromethan um und verfuhr weiter wie dort beschrieben. Durch zweimalige SC (60 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether 5:1, Benzin) des Rohprodukts konnten 6.10 g **7** (19%, bezogen auf 1,3-Dibrompropan) als blaßgelbes Öl mit $n_D^{20} = 1.6179$ isoliert werden. **7** färbte sich im DC (SiO₂) bei Iodeinwirkung grün. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.51 (s; 8H, CH₂CH₂C), 2.24 (quint, ³J = 8 Hz; 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.76 (t, ³J = 8 Hz; 4H, CH₂CH₂CH₂), 5.90 (s; 2H, =CH), 6.7–7.8 (m; 8H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 324 (2%, M⁺), 141 (100).

C₂₅H₂₄ (324.5) Ber. C 92.54 H 7.46 Gef. C 92.12 H 7.51

Relative Molmasse: Ber. 324.1878 Gef. 324.1876 (MS)

2.3. 1,3-Bis[2-(diphenylarsino)ethyl]indenylpropan (**8**)⁸: 1.62 g (5.0 mmol) **7** wurden mit 10 mmol Lithiumdiphenylarsenid in 10 ml THF bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 12 h Rühren wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase in 100 ml Ether aufgenommen, die Lösung dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das teils feste, teils ölige Rohprodukt wurde nach Säulenfiltration (5 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether 1:1) in 20 ml Ethanol aufgenommen, die festen Bestandteile wurden abfiltriert, und das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht. Durch SC (50 × 1.5 cm, Benzin/Ether 30:1) des Rohproduktes wurden 3.10 g (79%) **8** (Isomerengemisch) als blaßgelbe, hochviskose Masse erhalten, von der auch bei höheren Temperaturen (bis 60 °C) kein einheitlicher Brechungsindex meßbar war. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.5–2.8 (m; 14H, CH₂), 3.50 (mc; 2H, CH), 6.18 (mc; 2H, =CH), 6.7–7.6 (m; 28H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 784 (8%, M⁺), 782 (7), 527 (2, M – (CH₂)₂AsPh₂), 229 (100), 227 (60).

Relative Molmasse vom Fragment *m/z* = 527: C₃₅H₃₂As, ber. 527.1720, gef. 527.1712 (MS).

C₄₉H₄₆As₂ (784.8) Ber. C 75.00 H 5.91 Gef. C 74.64 H 5.73

3. Synthese von Benzofulvenen **10**

3.1. 1-[2-(Diphenylarsino)ethyl]indenyllithium (**3b**): 5.29 g (20 mmol) Chlordiphenylarsan in 30 ml THF wurden bei Raumtemp. mit 0.70 g (100 mmol) in dünne Scheibchen geschnittenem Lithiumdraht versetzt. Nach ca. 3 min setzte unter Erwärmung und Rotfärbung die Reaktion ein. Nach 2 h Rühren bei 50 °C und Abfiltrieren von überschüssigem Lithium wurden 2.84 g (20 mmol, 2.71 ml) **16a** zugetropft (exotherm), wobei die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb umschlug. Nach 15 min Rühren bei 50 °C konnte die Lösung, die laut DC keine Spiroverbindung **16a**, sondern hauptsächlich die gewünschte Verbindung **3b** enthielt, für weitere Umsetzungen verwendet werden.

3.2. 3-[2-(Diphenylarsino)ethyl]-1-ethylideninden (**10a**), -1-(3-phenyl-2-propenyliden)inden (**10c**) und -1-(diphenylmethyl)inden (**10d**); 1-Benzyliden-3-[2-(diphenylarsino)ethyl]inden (**10b**): Zu je 20 mmol **3b** ließ man innerhalb 10 min bei 15–20 °C 20 mmol der Carbonylverbindungen RR'C=O (gelöst in 10 ml THF) tropfen (exotherm). Nach beendeter Reaktion wurden die meist orangefarbenen Lösungen mit 100 ml Wasser hydrolysiert, in 300 ml Ether aufgenommen, die organischen Phasen abgetrennt und dreimal mit Wasser gewaschen. Schlechte Phasentrennung konnte durch Zugabe von wenig (ca. 5 ml) 2 N HCl behoben werden. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren der Lösungsmittel wurden die gelben bis roten Rohprodukte nach einer der beiden folgenden Methoden gereinigt: I: Das Rohprodukt wurde aus dem in Tab. 1 an-

Tab. 1. Umsetzung von 1-[2-(Diphenylarsino)ethyl]indenyllithium (**3b**) mit Carbonylverbindungen RR'C=O zu Benzofulvenen **10**

Reaktions- Zeit min	Temp. °C	Reinigungs- methode Lösungsmittel	g 10 (%)	<i>n</i> _D ²⁰ / Schmp. °C	Summen- formel (Molmasse)	Analyse C H	
15	20	II ^{a)}	10a 3.03 (38)	1.6602	C ₂₅ H ₂₃ As (398.4)	Ber. 75.37	5.82
60	50	I, Ethanol	10b 6.63 (72)	134	C ₃₀ H ₂₅ As (460.5)	Ber. 78.26	5.47
900	25	II, Methanol/ Aceton (3:1)	10c 1.36 (14)	150	C ₃₂ H ₂₇ As (486.5)	Ber. 79.01	5.59
300	50	I, Methanol/ Aceton (3:1)	10d 7.30 (68)	133	C ₃₆ H ₂₉ As (536.6)	Ber. 80.59	5.45
						Gef. 80.94	5.64

^{a)} Zweite SC (40 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin); Vorfraktion: 0.67 g (9%) Hydrolyseprodukt **3a** mit Schmp. 70 °C (Lit.⁵⁾ 71 °C. – ^{b)} Relative Molmasse ber. 398.1016, gef. 398.1013 (MS).

gegebenen Lösungsmittel umkristallisiert. II: Das Rohprodukt wurde durch SC (50 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether 10: 1) getrennt und das Fulven-Derivat aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 1, 2).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Benzofulven-Derivate **10** (vgl. Tab. 1)

	UV (CHCl ₃) λ _{max} [nm] (lg ε)	¹ H-NMR (300 MHz) δ	Massenspektrum m/z (%)
10a	244 (4.08), 254 (4.12), 300 (3.32)	2.09 (d, ³ J = 7.3 Hz; 3H, CH ₃), 2.34–2.40 (m; 2H, AsCH ₂), 2.76 (t, ³ J = 8.3 Hz; 2H, AsCCH ₂), 6.50 (q, ³ J = 7.3 Hz; 1H, MeCH), 6.55 (d, J = 0.9 Hz; 1H, =CH), 7.08–7.50 (m; 14H, Aromaten-H)	398 (7%, M ⁺), 229 (98), 277 (99), 152 (100)
10b	242 (4.41), 284 (4.28), 341 (4.31)	2.35–2.41 (m; 2H, AsCH ₂), 2.80 (t, ³ J = 8.2 Hz; 2H, AsCCH ₂), 6.79 (d, J = 0.8 Hz; 1H, =CH [Ind]), 7.13–7.66 (m; 20H, PhCH, Aromaten-H)	460 (39%, M ⁺), 231 (100), 229 (61)
10c	248 (4.39), 298 (4.18), 309 (4.16), 372 (4.63), 387 (4.57)	2.40–2.45 (m; 2H, AsCH ₂), 2.82 (t, ³ J = 8.2 Hz; 2H, AsCCH ₂), 6.73 (s; 1H, =CH [Ind]), 6.89 (d, ³ J = 15.3 Hz; 1H, PCH), 7.07–7.63 (m; 21H, =CHHC=, Aromaten-H)	486 (100%, M ⁺), 257 (99), 229 (85)
10d	242 (4.49), 288 (4.16), 341 (4.19)	2.32–2.37 (m; AsCH ₂), 2.76 (t, ³ J = 8.2 Hz; 2H, AsCCH ₂), 6.44 (s; 1H, =CH), 6.54 (d, ³ J = 7.7 Hz; 1H, 7-H [Ind]), 6.83–7.45 (m; 23H, Aromaten-H)	536 (81%, M ⁺), 307 (79), 229 (100)

3.3. *1,3-Bis(1-isopropyliden-3-indenyl)propan* (**13**): 6.00 g (22 mmol) **6** in 40 ml Aceton und 20 ml absol. Ethanol wurden mit 0.50 g (9 mmol) Kaliumhydroxid versetzt, worauf sich die Lösung schwarz färbte. Nach 20 h Rückflußkochen wurde die Reaktionslösung in 100 ml Wasser gegossen, mit 2 N HCl neutralisiert und analog 3.1. aufgearbeitet. SC (80 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether 40: 1) des Rohproduktes ergab als Hauptfraktion 4.89 g (63%) blaßgelbes, kristallines **13** mit Schmp. 108 °C (aus Ethanol), das im DC (SiO₂) durch Iod grün angefärbt wurde. – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 243 (4.37), 266 (4.59), 306 (4.10), 315 (4.06), 336 nm (3.74). – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 2.12 (quint, ³J = 7.6 Hz; 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.23 (s; 6H, CH₃), 2.38 (s; 6H, CH₃), 2.71 (t, ³J = 7.6 Hz; 4H, CH₂CH₂CH₂), 6.59 (s; 2H, =CH), 7.16–7.32 (m; 6H, 4- bis 6-H [Ind]), 7.71–7.74 (m; 2H, 7-H [Ind]). – MS: m/z = 354 (16%, M + H), 353 (53, M⁺), 181 (71), 182 (100), 170 (91).

C₂₇H₂₈ (352.5) Ber. C 91.99 H 8.01 Gef. C 91.87 H 8.06

4. *Synthese des offenkettigen 9e-Liganden 3-[2-(Diphenylarsino)ethyl]-1-[1-phenyl-2-(2-pyridinyl)ethyl]inden* (**11**): Zu 4.60 g (10 mmol) **10b** in 30 ml THF ließ man bei Raumtemp. innerhalb 10 min eine äquimolare Menge 2-(Lithiomethyl)pyridin, hergestellt in 30 ml THF aus 2-Methylpyridin und BuLi, tropfen. Die dunkelrote Lösung wurde nach 7 h Rückflußkochen mit 20 ml Wasser hydrolysiert und entsprechend 2.3. aufgearbeitet. SC (50 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether 1: 1) des Rohproduktes (7.1 g gelbes Öl) ergab: Vorfraktion: 0.74 g (16%) **10b**, identifiziert durch Misch-DC und ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 2); Hauptfraktion: 3.88 g (70%) **11** (Diastereomerenmischung) als blaßgelbes Öl mit n_D²⁰ = 1.6259. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.9–2.8

(m; 4H, AsCH₂CH₂), 3.1–4.1 (m; 4H, CH₂CH(Ph)CH), 6.32 (mc; 1H, =CH), 6.7–7.6 (m; 22H, Aromaten-H), 8.3–8.6 (m; 1H, NCH). – MS: *m/z* = 553 (19%, M⁺), 93 (100).

C₃₆H₃₂AsN (553.6) Ber. C 78.11 H 5.83 N 2.53 Gef. C 78.12 H 5.82 N 2.64

5. *Synthese des 14e-Liganden 1,2-Bis[1-[2-(diphenylarsino)ethyl]-3-indenyl]-1,2-diphenylethan (12)*⁹⁾

5.1. *Durch Umsetzung von 10b mit Natrium*: Die Lösung von 2.30 g (5.0 mmol) **10b** in 60 ml THF/Ether (1:1) wurde mit 0.23 g (10 mmol) Natriumstückchen versetzt und 35 h unter Rückfluß gekocht, wobei sie schwarzviolett wurde. Unter Kühlung im Eisbad wurden 40 ml Ethanol und nach Verschwinden des überschüssigen Natriums 40 ml Wasser zugegeben. Nach Neutralisation mit 2 N HCl und Aufarbeitung analog 3.1. wurde das Rohprodukt, 2.10 g rotes Öl, säulenchromatographiert (60 × 1.5 cm, SiO₂, Benzin/Ether 20:1): 1. Fraktion: 0.20 g nicht weiter getrenntes Gemisch (u. a. eingesetztes **10b**). 2. Fraktion: 0.83 g (36%) **12** (Isomergemisch⁹⁾) als farblose, zähe Masse, die glasartig erstarrte mit Schmelzbereich 85–95°C. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.25–2.18 (m; 8H, CH₂), 2.80–3.52 (m; 2H, CHCHCH=), 4.54 (s; 2H, CHPh), 6.20–6.29 (m; 2H, =CH), 6.78–7.62 (m; 38H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 922 (16%, M⁺), 229 (100).

C₆₀H₅₂As₂ (922.9) Ber. C 78.09 H 5.68 Gef. C 77.68 H 5.79

5.2. *Durch Umsetzung von 10b mit Lithiumdiphenylarsenid*: Zu 4.60 g (10 mmol) **10b** in 60 ml THF wurden bei Raumtemp. innerhalb 10 min 10 mmol Lithiumdiphenylarsenid in 30 ml THF getropft. Innerhalb 15 h bildete sich eine schwarzgrüne Lösung, die nach Hydrolyse mit 40 ml Wasser analog 5.1. aufgearbeitet und säulenchromatographiert wurde. Als Hauptfraktion wurden 3.13 g (68%) **12** (Isomergemisch⁹⁾) erhalten, das laut Schmelzverhalten, DC, ¹H-NMR- und Massenspektrum mit der unter 5.1. beschriebenen Verbindung identisch war.

6. *Synthese des cyclischen 12e-Liganden 1-Phenyl-4,8-di(1,3)indena-arsecan (17)*¹⁰⁾: Die Lösung des nicht hydrolysierten **16** (20 mmol) wurde bei Raumtemp. simultan mit einer Lösung aus 4.04 g (20 mmol, 2.04 ml) 1,3-Dibrompropan im gleichen Volumen THF (ca. 100 ml) innerhalb 5 h zu 400 ml THF getropft. Nach 15 h Rühren wurde auf ca. 100 ml eingengt und entsprechend 2.1. hydrolysiert und aufgearbeitet. SC (30 × 7 cm, SiO₂, Benzin/Ether 50:1 → 30:1) des roten, öligen Rohproduktes ergab: 1. Fraktion: 0.40 g (7%) **16a** (laut DC und ¹H-NMR-Spektrum). 2. Fraktion: 2.80 g (32%) hydrolysiertes **16** (H statt Li) (laut DC und ¹H-NMR-Spektrum). 3. Fraktion: 0.30 g Gemisch aus **16** (H statt Li) und einer weiteren, nicht identifizierten Substanz. 4. Fraktion: 1.63 g (17%) **17** (Isomergemisch) als blaßgelbes, viskoses Öl, das im Laufe mehrerer Wochen im Kühlschrank glasartig erstarrte, Schmp. 72–77°C. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 0.86–2.78 (m; 14H, CH₂), 3.08–3.50 (m; 2H, CH), 6.08–6.28 (m; 2H, =CH), 6.94–7.66 (m; 13H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 479 (8%, M + H), 478 (11, M⁺), 143 (90), 141 (100).

C₃₁H₃₁As (478.5) Ber. C 77.81 H 6.53 Gef. C 76.90 H 6.28

Relative Molmasse: Ber. 478.1669 Gef. 478.1663 (MS)

7. Umsetzungen von 13

7.1. *Mit Natrium; 2,2'',3,3''-Tetrahydro-3,3''-diisopropylidendispiro[1H-inden-1,1'-cyclopentan-2',1''-[1H]inden] (15)*: 0.70 g (2.0 mmol) **13** in 100 ml Toluol wurden innerhalb 5 h zu 0.10 g (4.0 mmol) geschmolzenem Natrium in 100 ml siedendem Toluol getropft, wobei eine schwarzgrüne Mischung entstand. Diese wurde nach 2 h Rückflußkochen auf 0°C abgekühlt und entsprechend 5.1. protonolysiert und aufgearbeitet. SC (50 × 1.5 cm, SiO₂, Benzin/Ether 50:1) des Rohproduktes ergab: 1. Fraktion: 0.59 g kristallines, gelbes Gemisch, das laut DC und ¹H-NMR-Spektrum aus **13** und mindestens zwei weiteren Produkten bestand. 2. Fraktion: 0.03 g nicht näher identifiziertes Öl. Erneute SC (35 × 1 cm, SiO₂, Benzin) der 1. Fraktion ergab: a) 0.080 g

(11%) farbloses kristallines **15** mit Schmp. 214 °C (aus Pentan). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 1.43 (s; 6H, CH_3), 1.94 (mc; 4H, CHHCH_2CHH), 2.00 (s; 6H, CH_3), 2.26–2.38 (m; 2H, CHHCH_2CHH), 3.28 (s; 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 7.13–7.28 (m; 6H, Aromaten-H), 7.40–7.46 (m; 2H, Aromaten-H). – MS: m/z = 354 (13%, M^+), 311 (3), 184 (9), 183 (9), 182 (18), 157 (6), 111 (8), 97 (12), 83 (9), 69 (16), 55 (23), 41 (21), 40 (45), 28 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}$ (354.5) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.66 H 8.06

Relative Molmasse: Ber. 354.2347 Gef. 354.2358 (MS)

b) 0.040 g farbloses, nicht identifiziertes Öl; c) 0.41 g (59%) **13** (laut Misch-DC und $^1\text{H-NMR}$).

Die analoge Umsetzung in Ether mit ungeschmolzenem Natrium führte laut DC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zu keiner nachweisbaren Umsetzung. **13** wurde zu 86% zurückgewonnen.

7.2. Mit Dilithiumphenylarsenid; Versuch zur Synthese des Makrocyclus **14**: 3.53 g (10 mmol) **13** in 100 ml Ether wurden bei Raumtemp. innerhalb 8 h zu einer Suspension von 10 mmol Dilithiumphenylarsenid (vgl. 6.) in 60 ml THF/Ether (1:1) getropft. Die rote Reaktionslösung wurde nach weiterem 20stdg. Rühren analog 2.1. hydrolysiert und aufgearbeitet. Das DC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes (grünelbes Öl) zeigten eine Vielfalt von in geringen Anteilen vorliegenden Verbindungen, auf deren Trennung verzichtet wurde.

1) XIII. Mitteil.: Th. Kauffmann, K. Berghus, A. Rensing und J. Ennen, Chem. Ber. **118**, 3737 (1985).

2) Th. Kauffmann, K. Berghus und J. Ennen, Chem. Ber. **118**, 3724 (1985).

3) Th. Kauffmann und J. Olbrich, Tetrahedron Lett. **25**, 1967 (1984).

4) Th. Kauffmann, J. Ennen und K. Berghus, Tetrahedron Lett. **25**, 1971 (1984).

5) K. Berghus, A. Hamsen, A. Rensing, A. Woltermann und Th. Kauffmann, Angew. Chem. **93**, 116 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 117 (1981).

6) Synthese weiterer α,ω -Di-3-indenylalkane: H. Böcker, Diplomarbeit, Univ. Münster 1981.

7) N. E. Schore, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7410 (1979); N. E. Schore und B. E. LaBelle, J. Org. Chem. **46**, 2306 (1981).

8) Es sind 4 Racemate und 2 Mesoformen denkbar.

9) Die Verbindung enthält vier chirale C-Atome.

10) Die Verbindung wurde nach der „arena-Nomenklatur“⁽¹¹⁾ bezeichnet.

11) Th. Kauffmann, Tetrahedron **28**, 5183 (1972); P. Fresenius, Organisch-chemische Nomenklatur, 2. Aufl., S. 85, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1983.