

Vielelektronenliganden, XV¹⁾

Über die Reaktivität von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien gegen Organolithium- und Organoelementlithium-Verbindungen

Thomas Kauffmann* und Monika Bisling, mitbearbeitet von Rolf König, Alfons Rensing, Fritz Steinseifer

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

Eingegangen am 12. Februar 1985

Die stark basischen Organolithium-Verbindungen Phenyl-, *n*-Butyl- und *tert*-Butyllithium reagieren mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) in beträchtlichem Maß unter Wasserstoff-Lithium-Austausch, was zu Vinylcyclopentadienyllithium (**7**) führt. Lithiumverbindungen mesomeriestabilsierter Carbanionen sowie die Organoelementlithium-Verbindungen Lithiumtriphenylgermanid und -plumbid reagieren dagegen ausschließlich unter Öffnung des Cyclopropanringes, wodurch die Produkte **10a–e**, **11a–d**, **12**, **13a–c**, **18a, b** und **19a, b** zugänglich sind.

Multi Electron Ligands, XV¹⁾

On the Reactivity of Spiro[2.4]hepta-4,6-diene toward Organolithium and Organoelementlithium Compounds

The strongly basic organolithium compounds phenyl-, *n*-butyl-, and *tert*-butyllithium react with spiro[2.4]hepta-4,6-diene (**1**) considerably by hydrogen-lithium exchange to give vinylcyclopentadienyllithium (**7**). On the contrary, the lithium compounds lithium triphenylgermanide and -plumbide react exclusively by opening of the cyclopropane ring giving the products **10a–e**, **11a–d**, **12**, **13a–c**, **18a, b**, and **19a, b**.

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) reagiert mit dem stark elektropositiven Metall Natrium²⁾, Metalldämpfen³⁾ und reaktiven Übergangsmetallcarbonylen⁴⁾ unter Öffnung des Cyclopropanringes. Da sich diese Verbindung bei unseren Synthesen⁵⁾ von Vielelektronenliganden für Übergangsmetalle als Baustein gut bewährt hat, erschien es nützlich, das Verhalten gegen verschiedene Arten von Nucleophilen kennenzulernen. Wir berichten hier über die Ergebnisse.

A. Reaktion von **1** mit Lithiumverbindungen nicht mesomeriestabilsierter Carbanionen

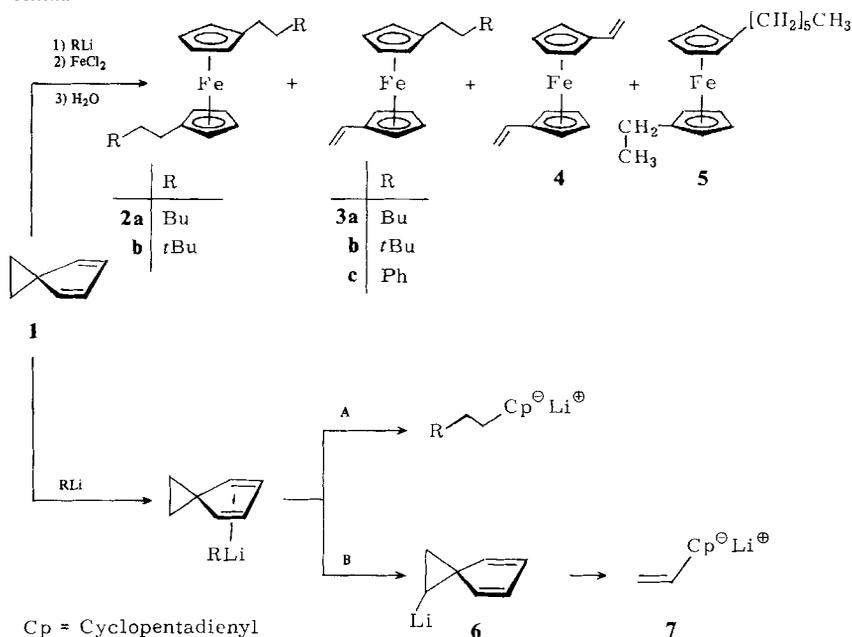
Die Spiroverbindung **1** wurde mit den in Tab. 1 angegebenen Reagenzien umgesetzt. Obgleich **1** in Tetrahydrofuran deutlich besser löslich ist als in Ether, wurde bei der Umsetzung mit *n*- und *tert*-Butyllithium Ether als Lösungsmittel bevorzugt, um den Angriff des Lithiumreagenzes auf das Lösungsmittel möglichst zu vermeiden. Bei dem weniger aggressiven Phenyllithium konnte dagegen bedenkenlos in Tetrahydrofuran

gelöst werden. Da sich die Produkte meist nur in bescheidenem Maße bildeten und zu erwarten war, daß es sich um empfindliche Cyclopentadien-Derivate handele, wurden sie ohne Reinigung mit wasserfreiem Eisen(II)-chlorid umgesetzt und die nach Schema 1 erhaltenen Ferrocen-Derivate durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (an Silicagel erfolgte rasche Zersetzung) getrennt.

Außer dem bereits beschriebenen 1,1'-Dihexyl- (**2a**)⁶⁾ und 1,1'-Bis(3,3-dimethylbutyl)ferrocen (**2b**)⁷⁾ konnten die noch nicht beschriebenen Komplexe 1-(3,3-Dimethylbutyl)-1'-vinyl- (**3b**), 1-(2-Phenylethyl)-1'-vinyl- (**3c**) und 1-Ethyl-1'-hexylferrocen (**5**) in reiner Form abgetrennt werden. 1,1'-Divinylferrocen (**4**)⁸⁾ und 1-Hexyl-1'-vinylferrocen (**3a**, unbekannt) wurden nicht isoliert, aber durch ¹H-NMR und MS eindeutig nachgewiesen.

Aus den Strukturen der Produkte geht hervor, daß die in Schema 1 formulierten Reaktionen abliefen, nämlich die erwartete Öffnung des Cyclopropanringes von **1** sowie die Deprotonierung des Cyclopropanringes, die über das offenbar instabile Zwischenprodukt **6** zur Vinylverbindung **7** führt.

Schema 1



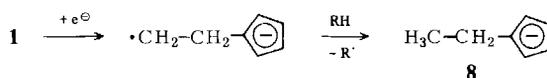
Die Isolierung des ethylsubstituierten Ferrocens **5** zeigt, daß bei Anwendung von Butyllithium das Ethylcyclopentadienyl-Anion (**8**) gebildet wird. Dieses entsteht auch bei der Einwirkung von Natrium auf **1** in flüssigem Ammoniak²⁾, und zwar nach Schema 2 durch aufeinanderfolgende Übertragung eines Elektrons und Wasserstoffatoms auf **1**. Die gleiche Reaktion bewirkt offenbar Butyllithium in Ether als Lösungsmittel und Wasserstofflieferant.

Tab. 1. Umsetzung von Lithiumverbindungen monodentater Carbanionen nach Schema 1

RLi	Reakt.-Temp. (°C)	Lösungsmittel	Produkte	Ausb. (%)
BuLi	40–45	Ether	2a ^{a)} 3a 5	10 15 ^{b)} 15
<i>t</i> BuLi	–10–0	Ether/THF (1:4)	2b 3b	12 16
PhLi	40–50	THF	3c 4a)	5,7 6 ^{b)}

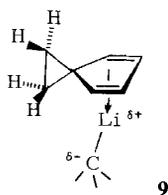
a) Diese Verbindung wurde nicht rein isoliert, sondern durch DC sowie ¹H-NMR und MS nachgewiesen. – b) Schätzwert.

Schema 2



Die *nucleophile Addition* der in Tab. 1 aufgeführten Organolithiumverbindungen (harte Elektronenpaardonatoren im Sinne des Pearson-Konzepts⁹⁾) an **1** erfolgte zunehmend leicht in der Reihe PhLi < *n*BuLi < *t*BuLi. Diese Reagenzien zeigen somit die auch sonst gefundene Reaktivitätsabstufung.

Daß der *Wasserstoff-Lithium-Austausch* an **1** (Schema 1, B) im Vergleich zur nucleophilen Addition (Schema 1, A) bei Anwendung von *tert*-Butyllithium stärker zum Zug kommt als bei Anwendung von *n*-Butyllithium, ist wegen der größeren Basizität und Sperrigkeit des *tert*-Butylrestes gut verständlich. Beiden Reaktionsarten dürfte die Bildung eines Komplexes **9** vorausgehen, in dem das Spiro[2.4]hepta-4,6-dien an Elektronen verarmt und daher sowie auch entropiebedingt dem Angriff des carbanionischen Zentrums leichter zugänglich ist.

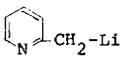
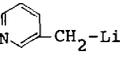
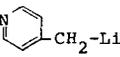
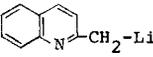
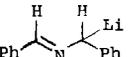


B. Reaktion mit Lithiumverbindungen mesomeriestabilsierter Carbanionen

Da α -Lithioalkylnitrile mit **1** in mittleren bis guten Ausbeuten unter Öffnung des Cyclopropanringes reagieren^{5c)}, wurden von uns die in Tab. 2 aufgeführten Organolithiumverbindungen, die ebenfalls mesomeriefähige Carbanionen enthalten, mit **1** umgesetzt, wobei nach Schema 3 die in Tab. 2 aufgeführten Cyclopentadien-Derivate entstanden.

Bei entsprechenden Umsetzungen mit den Reagenzien **14a–f** wurde die Spiroverbindung **1** dagegen nicht angegriffen. Auf die Beschreibung dieser erfolglosen Versuche im Experimentellen Teil wurde verzichtet.

Tab. 2. Umsetzungen nach Schema 3 in THF

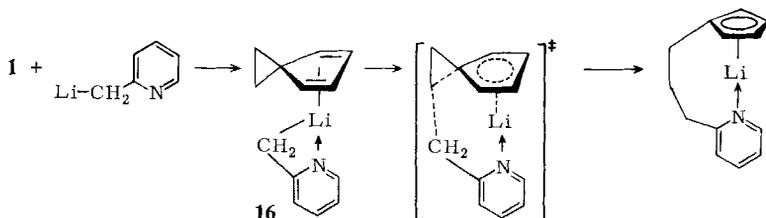
Nr.	Reagenz R'R''CH-Li	Zutropfver- fahren	Molverhältnis 1:Reagenz	Produkte			
				Nr.	R	R'	Ausb. (%)
1	 -Li	invers ^{a)}	1:1	<u>10a</u> <u>11a</u> ^{b)}	 "	H H	43 5 ^{c)}
2	"	normal	1:1	<u>13a</u>	"	H	21
3	 -Li	invers	1.5:1	<u>10b</u> <u>11b</u>	 "	H H	14 1.1
4	"	invers mit Nachlithi- ierung ^{d)}	1:1	<u>13b</u>	"	H	5.1
5	 -Li	invers	1.5:1	<u>10c</u> <u>11c</u>	 "	H H	23 4.7
6	"	invers mit Nachlithi- ierung ^{d)}	1:1	<u>13c</u>	"	H	10
7	 -Li	normal	1:1	<u>10d</u> ^{b)} <u>11d</u> ^{b)}	 "	H H	52 9.6
8		normal	1:1	<u>10e</u> ^{b)}	Ph-CH N-	Ph	87
9	"	normal	1:1	<u>12</u>	Ph-CH N-	Ph	80

^{a)} Lösung von **1** vorgelegt und Lösung der Organolithium-Verbindung zutropft. – ^{b)} Produkt nur spektroskopisch (¹H-NMR, MS) identifiziert. – ^{c)} Diese Verbindung wurde nicht isoliert. Die Ausbeute ist geschätzt. – ^{d)} Siehe Text.

Die Verhältnisse liegen aber nicht immer so einfach, denn bei den Versuchen 7–9 der Tab. 2, bei denen die Biscyclopentadienyl-Verbindungen angestrebt und daher das normale Zutropfverfahren angewandt wurde, entstand ganz überwiegend (Versuch 7) oder praktisch ausschließlich (Versuche 8, 9) die Monocyclopentadienyl-Verbindung. Hier ist offenbar die zu **15a** → **b** analoge Bildung einer Dilithium-Verbindung erschwert. Aus dem in Schema 4 formulierten Mechanismus ergibt sich theoretisch, wie verfahren werden muß, wenn gezielt eine Biscyclopentadienyl-Verbindung hergestellt werden soll: die als Hauptprodukt gebildete lithiierte Monocyclopentadienyl-Verbindung, z. B. **15a**, sollte durch Zugabe von Lithiumdiisopropylamid oder eines anderen Lithierungsreagenzes in die entsprechende Bislithium-Verbindung übergeführt werden, die dann nach Zufügen eines weiteren Moläquivalents **1** in der gewünschten Weise reagiert. Dieses „Nachlithierungsverfahren“ wurde bei der Synthese der Ferrocenophane **13b** und **c** angewandt. Vermehrte Bildung des Biscyclopentadienyl-Produkts trat dabei zwar ein, aber in unerwartet geringem Maße.

α -Lithioalkylnitrile sprengen im Vergleich zu *n*-Butyl-, *tert*-Butyl- und Phenyllithium den Cyclopropanring von **1** auffallend leicht, was mit einem kinetisch besonders günstigen speziellen Öffnungsmechanismus erklärt wurde^{5c}). Da 2-(Lithiomethyl)pyridin und -chinolin sowie 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium sich ähnlich leicht an den Cyclopropanring von **1** addieren, nehmen wir – wie in Schema 5 an einem Beispiel formuliert – in diesen Fällen einen analogen Mechanismus an.

Schema 5



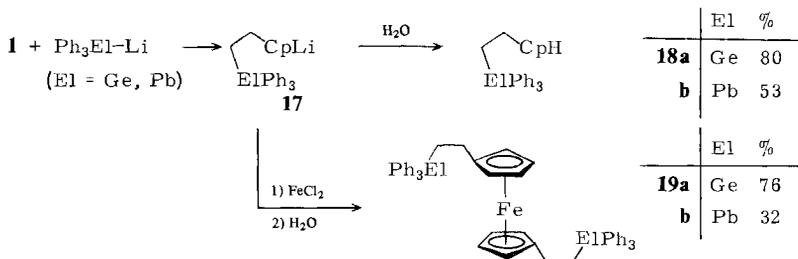
Bei der Reaktion von 2-(Lithiomethyl)pyridin mit **1** kann das Pyridin-System während des ganzen Verlaufs sein Elektronensetzett beibehalten, da für die Bindung zum Lithium das Elektronenpaar am Pyridinstickstoff zur Verfügung steht. Bei Anwendung von 4- und 3-(Lithiomethyl)pyridin als Reagenz ist ein entsprechender Mechanismus aus sterischen Gründen nicht möglich. Da diese Reagenzien den Cyclopropanring von **1** dennoch öffnen, fungiert hier möglicherweise der Pyridinring mit seiner Breitseite als Donorgruppe für das Lithiumatom.

Daß die stickstoffhaltigen Lithiumverbindungen **14a** – **c** sich nicht entsprechend anlagern, überraschte. **14a** ist vermutlich nicht reaktiv, da die sperrige *tert*-Butylgruppe das Stickstoffatom stark abschirmt. Die Unwirksamkeit von **14c** könnte auf die schwache Donoraktivität der Azogruppe zurückgehen.

C. Reaktion mit Lithiumverbindungen schwerer Elemente

Die Spiroverbindung **1** reagiert glatt mit Lithiumdiphenylphosphid^{5a)} und -diphenylarsenid^{5a, b)} sowie mit anderen lithiierten Phosphanen^{5d)} und Arsanen^{5a, f)}. Da somit die Reaktivität weiterer Organoelementlithium-Verbindungen gegen **1** interessant war, setzten wir die in Schema 6 angegebenen Vertreter sowie Lithiumthiophenolat in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1:1 mit **1** um und erhielten dabei Cyclopentadienyl-

Schema 6 (CpH = 1,3- und 1,4-Cyclopentadien-1-yl; Cp = Cyclopentadienyl)



lithium-Derivate des Typs **17**, wie durch die Überführung in die Verbindungen **18a, b** und **19a, b** nachgewiesen wurde. Dagegen reagierte überraschenderweise Lithiumthio-phenolat trotz stundenlangen Kochens in Tetrahydrofuran nicht. – Die Verbindung **18a** konnte wegen großer Zersetzlichkeit nicht völlig rein erhalten werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und 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 (≈ 2 M) eingesetzt, *tert*-Butyllithium als *n*-Hexanlösung (≈ 1.1 M), Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung (≈ 2 M). – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137, 298. – 1H -NMR: Varian HA 100, FT Bruker WH 90 und WM 300, Jeol PMX 60 (interner Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC): Anlage der Fa. Waters, LiChrosorb Si 60, Korngröße 7 μm , Fa. Merck, Darmstadt, Säule 50×1.6 cm. – Abkürzungen: LDA = Lithiumdiisopropylamid, BuLi = *n*-Butyllithium, SC = Säulenchromatographie. – Siedebereiche: Benzin $60-90^\circ C$, Petrolether $30-60^\circ C$.

1. Umsetzungen von **1** mit Lithiumalkylen sowie Phenyllithium

1.1. *Mit Butyllithium*: Zu einer Suspension von 1.84 g (20 mmol) **1** in 20 ml Ether wurden bei Raumtemp. innerhalb 0.5 h 20 mmol BuLi-Lösung getropft, wobei sofort eine weiße Ausfällung entstand. Nach 0.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde 1 h auf $40-50^\circ C$ erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden zur Auflösung des Niederschlags 50 ml Ether und 5 ml THF zugefügt. Zu der orangefarbenen Lösung tropfte man bei Raumtemp. innerhalb 0.5 h eine nach Wilkinson¹⁶ frisch bereitete Suspension von 10 mmol $FeCl_2$ in THF, wobei sich das Reaktionsgemisch schwarzbraun färbte. Nach 20 h Rühren wurde mit 40 ml Wasser hydrolysiert und das Gemisch durch Absaugen von schwarzem Polymerisat und ausgefällten Eisenhydroxiden befreit. Man extrahierte 3mal mit 100 ml Petrolether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und erhielt ein rotbraunes Öl, das durch SC (50×3.5 cm, Al_2O_3 , Benzin/ $CHCl_3$ 5:1) aufgetrennt wurde: 1. Fraktion: 0.36 g (10%) **2a** als orangefarbenes Öl mit $n_D^{25} = 1.5294$ (Lit.⁶) $n_D^{25} = 1.5320$). 2. Fraktion: 1.05 g orangefarbenes Öl, das laut DC aus zwei Substanzen bestand und daher einer 2. SC (20×3.5 cm, Al_2O_3 , Petrolether) unterzogen wurde. Man erhielt: 1. Fraktion: 0.44 g (15%) **5** als orangefarbenes Öl mit $n_D^{25} = 1.5294$. 2. Fraktion: 0.52 g orangefarbenes Öl, das nach DC, 1H -NMR- und MS-Untersuchung aus **5** und **3a** (geschätzte Ausb. $\approx 15\%$) bestand und nicht aufgearbeitet wurde.

Da von **2a** noch keine 1H -NMR- und MS-Daten veröffentlicht wurden, werden sie hier aufgeführt.

1,1'-Dihexylferrocen (2a): 1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6$ Hz; 6H, CH_3), 1.21–1.55 (m; 16H, $[CH_2]_4CH_3$), 2.21–2.30 (m; 4H, $CpCH_2$), 3.96 (s; 8H, Cp). – MS: $m/z = 355$ (27%), 354 (100, M^+), 352 (14), 298 (76), 199 (38).

1-Ethyl-1'-hexylferrocen (5): 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.87-1.47$ (m; 14H, $[CH_2]_4CH_3$, CH_3), 2.13–2.50 (m; 4H, $CpCH_2$), 3.95–4.03 (m; 8H, Cp). – MS: $m/z = 298$ (39%, M^+), 271 (29), 270 (100), 268 (19), 242 (28), 227 (64), 199 (76), 121 (50).

$C_{18}H_{26}Fe$ (298.3) Ber. C 72.48 H 8.79 Gef. C 73.09, 73.08 H 8.78, 8.75

1.2. *Mit tert-Butyllithium*: Zu 1.84 g (20 mmol) **1** in 50 ml Ether/THF (1:4) tropfte man bei -60°C innerhalb 0.5 h 40 mmol *t*BuLi-Lösung. Anschließend wurde innerhalb 1 h auf 0°C erwärmt. Nach 0.5 h Rühren bei 0°C tropfte man bei -5°C innerhalb 0.5 h 10 mmol einer frisch dargestellten FeCl_2 -Suspension¹⁶⁾ in THF zu, wobei sich die gelbe Lösung schwarz färbte. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach 15 h mit 40 ml Wasser hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog 1.1. Als Rohprodukt erhielt man ein rotbraunes Öl, das durch SC (25×3.5 cm, Al_2O_3 , Petrolether) aufgetrennt wurde: 1. Fraktion: 0.44 g (12%) **2b** als gelbe Kristalle mit Schmp. 59°C (Lit.⁷⁾ 62°C). 2. Fraktion: 0.60 g orangefarbenes Öl, laut DC bestehend aus **2b** und **3b** im Verhältnis ca. 1:5. 3. Fraktion: 0.48 g (16%) **3b** als rotes Öl mit $n_D^{25} = 1.5859$. Da von **2b** keine $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten veröffentlicht sind, werden sie hier aufgeführt:

1,1'-Bis(3,3-dimethylbutyl)ferrocen (**2b**): $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ (s; 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.15–1.58 (m; 4H, CH_2 -*t*Bu), 2.15–2.45 (m; 4H, CpCH_2), 3.93 (s; 8H, Cp). – MS: $m/z = 355$ (45%), 354 (100, M^+), 298 (81), 226 (37), 225 (41).

1-(3,3-Dimethylbutyl)-1'-vinylferrocen (**3b**): $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ (s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.34–1.53 (t, $J = 8$ Hz; CH_2 -*t*Bu), 2.21–2.39 (t, $J = 8$ Hz; 2H, CpCH_2), 4.04 (mc; 4H, Cp-Alkyl), 4.20 (t, $J = 2$ Hz; 2H, Cp-Vinyl, 3,4-H), 4.29 (t, $J = 2$ Hz; 2H, Cp-Vinyl, 2,5-H), 5.08 (dd, $J_{\text{AB}} = 13$, $J_{\text{BC}} = 2$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{CHH}$, H_B), 5.36 (dd, $J_{\text{AC}} = 18$, $J_{\text{BC}} = 2$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{CHH}$, H_C), 6.48 (dd, $J_{\text{AC}} = 18$, $J_{\text{AB}} = 13$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, H_A). – MS: $m/z = 297$ (42%), 296 (100, M^+), 239 (45), 238 (45), 237 (47), 225 (48).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Fe}$ (296.2) Ber. C 72.99 H 8.17 Gef. C 72.23¹⁷⁾ H 7.81

1.3. *Mit Phenyllithium*: Zu 1.84 g (20 mmol) **1** in 30 ml THF wurden bei Raumtemp. innerhalb 15 min 20 mmol PhLi-Lösung getropft. Die Lösung war dunkelrot gefärbt. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde 1.5 h auf 40 – 50°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. tropfte man innerhalb 1 h 20 mmol frisch dargestellte FeCl_2 -Suspension¹⁶⁾ in THF zu. Nach 17 h Rühren wurde mit 30 ml Wasser hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgte analog 1.1. Als Rohprodukt fiel ein braunrotes Öl an, das durch SC (20×3.5 cm, Al_2O_3 , Petrolether) aufgetrennt wurde: 1. Fraktion: 0.15 g farbloses Öl, das laut DC aus zwei Substanzen bestand und nicht aufgearbeitet wurde. 2. Fraktion: 0.34 g rote Kristalle, die nach DC-, MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung als ein Gemisch von Biphenyl und 1,1'-Divinylferrocen (**4**) identifiziert wurden. 3. Fraktion: 0.18 g (5.7%) **3c** als rotes Öl mit $n_D^{25} = 1.6263$.

1-(2-Phenylethyl)-1'-vinylferrocen (**3c**): $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.51$ – 2.98 (m; 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 4.04 (mc; 4H, Cp-Alkyl), 4.19 (t, $J = 2$ Hz; 2H, Cp-Vinyl, 3,4-H), 4.31 (t, $J = 2$ Hz; 2H, Cp-Vinyl, 2,5-H), 5.08 (dd, $J_{\text{AB}} = 13$, $J_{\text{BC}} = 2$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{CHH}$, H_B), 5.35 (dd, $J_{\text{AC}} = 18$, $J_{\text{BC}} = 2$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{CHH}$, H_C), 6.46 (dd, $J_{\text{AC}} = 18$, $J_{\text{AB}} = 13$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, H_A), 7.16–7.38 (m; 6H, Ph). – MS: $m/z = 317$ (27%), 316 (100, M^+), 225 (87).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Fe}$ (316.2) Ber. C 75.97 H 6.38 Gef. C 76.02 H 6.47

2. Umsetzungen mit Lithiumverbindungen mesomeriestabilsierter Carbanionen

2.1. Umsetzung mit 2-(Lithiomethyl)pyridin

2.1.1. 2-[3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)propyl]pyridin (**10a**): Eine aus 2.82 g (30 mmol) 2-Methylpyridin und 30 mmol BuLi hergestellte Lösung von 2-(Lithiomethyl)pyridin in 100 ml THF wurde bei Raumtemp. langsam zu einer siedenden Lösung von 2.76 g (30 mmol) **1** in 20 ml THF getropft. Dann wurde 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 0.54 ml (30 mmol) Wasser bei 0°C wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt und die Etherphase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch SC aufgearbeitet (20×3 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether 15:1). 1. Fraktion: 0.42 g

(15%) 1. 2. Fraktion: 2.40 g (43%) **10a** als empfindliches farbloses Öl (zersetzt sich bei -20°C innerhalb 2 Wochen) mit $n_{\text{D}}^{20} = 1.5646$. 3. Fraktion: 0.44 g farbloses Öl, das nach DC-, MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung **11a** (geschätzte Ausbeute $\approx 5\%$) enthält und nicht aufgearbeitet wurde.

10a: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.85 - 2.80$ (m; 6H, $[\text{CH}_2]_3$), 2.85 – 3.00 (m; 2H, CH_2 in Cyclopentadienyl), 6.01 – 6.50 (m; 3H, $\text{CH}=\text{CH}$ und $\text{CH}=\text{C}$ – in Cyclopentadienyl), 6.90 – 7.20 (m; 2H, Aromaten-H), 7.35 – 7.75 (m; 1H, Aromaten-H), 8.45 – 8.60 (m; 1H, Aromaten-H). – MS: $m/z = 185$ (27%, M^+), 108 (8), 106 (23), 94 (15), 93 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ (185.3) Ber. C 84.26 H 8.16 Gef. C 84.58 H 8.32

Ber. 185.1210 Gef. 185.1205 (MS)

2.1.2. 3-(2-Pyridinyl)[5]ferrocenophan (**13a**): Einer analog 2.1.1. hergestellten THF-Lösung von 20 mmol 2-(Lithiomethyl)pyridin ließ man bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 1.84 g (20 mmol) **1** in 5 ml THF zutropfen. Nach 15 min Erwärmen auf 50°C wurde die tiefrote Reaktionslösung zu einer auf $5 - 10^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von 20 mmol Eisen(II)-chlorid¹⁰ in 40 ml THF getropft (exotherm). Anschließend wurde 1 h auf 50°C erwärmt, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand dreimal mit je 300 ml Petrol-ether/Ether (1:1) extrahiert. Durch Einengen der Extrakte und SC (50 \times 3 cm, SiO_2 , Benzin/Ether 2:3) des Rohproduktes erhielt man 1.39 g (21%) orangerotes, kristallines **13a** mit Schmp. 104°C (aus Ether). – UV (Ether): λ_{max} (lg ϵ) = 208 (4.00), 255 (3.44), 330 (1.59), 449 nm (1.66). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 2.09 - 2.48$ (m; 8H, CH_2), 3.93 (mc; 4H, Cp), 4.11 (mc; 4H, Cp), 4.46 (quint, $^3J = 7$ Hz; 1H, Py-CH), 6.66 – 6.72 (m; 1H, 5-H), 6.94 (d, $^3J = 7$ Hz; 1H, 3-H), 7.13 – 7.20 (m; 1H, 4-H), 8.58 (d, $^3J = 4$ Hz; 1H, 6-H). – MS: $m/z = 331$ (58%, M^+), 252 (8), 226 (52), 106 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{FeN}$ (331.2) Ber. C 72.53 H 6.39 N 4.23 Gef. C 72.52 H 6.46 N 4.33

2.2. Umsetzung mit 3-(Lithiomethyl)pyridin

2.2.1. 3-[3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)propyl]pyridin (**10b**): Zu 1.86 g (20 mmol) 3-Methylpyridin in 20 ml THF wurden bei Raumtemp. innerhalb 1 h 20 mmol LDA getropft. Die tiefrote Lösung wurde innerhalb 3 h bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2.76 g (30 mmol) **1** in 15 ml THF getropft. Die Lösung färbte sich über braun allmählich braunviolett. Nach 17 h Reaktionszeit bei Raumtemp. hydrolysierte man mit 30 ml Wasser, extrahierte dreimal mit 100 ml CHCl_3 , trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 und zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Das erhaltene rotbraune Öl wurde durch SC (25 \times 3.5 cm, SiO_2 , Benzin/Ether 1:5) gereinigt, wobei 0.96 g gelbes Öl gewonnen wurden, das laut DC **10b**, **11b** und wenig 3-Methylpyridin enthielt. Die weitere Auftrennung durch HPLC (CH_2Cl_2 /Isopropylalkohol 20:1) ergab: 1. Fraktion: 0.060 g (1.1%) **11b** als hellgelbes Öl mit $n_{\text{D}}^{25} = 1.5649$. 2. Fraktion: 0.53 g (14%) **10b** als hellgelbes Öl mit $n_{\text{D}}^{25} = 1.5433$.

3-[3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)-1-[2-(1,3/1,4-cyclopentadien-1-yl)ethyl]propyl]pyridin (**11b**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.81 - 2.32$ (m; 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$), 2.47 – 2.62 (m; 1H, Py-CH), 2.80 – 2.92 (m; 4H, $=\text{CHCH}_2$), 6.10 – 6.40 (m; 6H, $=\text{CH}$), 7.19 – 7.30 (m; 1H, Py, β -H), 7.48 – 7.57 (m; 1H, Py, γ -H), 8.43 – 8.52 (m; 2H, Py, α -H). – MS: $m/z = 278$ (27%), 277 (100, M^+), 205 (52), 199 (28), 198 (97), 106 (96), 93 (79).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ (277.4) Ber. C 86.60 H 8.36 N 5.05 Gef. C 86.28 H 8.50 N 4.25

10b: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.73 - 2.17$ (m; 2H, $\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$), 2.35 – 2.78 (m; 4H, $\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$), 2.85 – 2.97 (m; 2H, $=\text{CHCH}_2$), 5.97 – 6.45 (m; 3H, $=\text{CH}$), 7.05 – 7.27 (m; 1H, Py, β -H), 7.38 – 7.58 (m; 1H, Py, γ -H), 8.36 – 8.50 (m; 2H, Py, α -H). – MS: $m/z = 186$ (31%), 185 (100, M^+), 184 (15), 107 (97), 106 (96).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ (185.3) Ber. C 84.26 H 8.16 N 7.56 Gef. C 84.11 H 8.00 N 7.74

2.2.2. 3-(3-Pyridinyl)[5]ferrocenophan (**13b**): 3-(Lithiomethyl)pyridin, bereitet aus 1.86 g (20 mmol) 3-Methylpyridin in 20 ml THF und 20 mmol LDA, wurde langsam bei 50–60°C zu 1.84 g (20 mmol) **1** in 20 ml THF getropft. Bei Raumtemp. versetzte man mit 20 mmol LDA, dann bei 50–60°C mit 1.84 g (20 mmol) **1** in 10 ml THF und wiederum bei Raumtemp. mit einer frisch dargestellten Suspension von 20 mmol FeCl₂¹⁶ in THF. Nach 20 h wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Als Rohprodukt erhielt man ein rotbraunes Öl, das durch SC (18 × 3.5 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether 1:7) aufgetrennt wurde. 1. Fraktion: 0.16 g orangefarbenes Öl. Es enthielt laut DC ein Ferrocen (charakteristische gelbe Farbe im DC) und drei weitere Substanzen. Auf die Trennung wurde verzichtet. 2. Fraktion: 0.45 g orangefarbenes Öl, das laut DC **13b** und in geringer Konzentration ein weiteres Ferrocen enthielt. 3. Fraktion: 0.21 g orangefarbenes Öl, enthielt nach DC-Analyse **13b** und ein nichtidentifiziertes Ferrocen. Das Öl wurde nicht aufgearbeitet.

Die 2. Fraktion wurde einer weiteren SC (23 × 3.5 cm, SiO₂, Benzin/Ether 2:1) unterzogen. Man erhielt 0.34 g (5.1%) **13b** als orangefarbenes Öl mit $n_D^{25} = 1.6315$. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.62–2.88 (m; 9H, CH₂CH₂, CH–), 4.03 (mc; 8H, Cp), 7.00–7.22 (m; 1H, Py, β-H), 7.35–7.52 (m; 1H, Py, γ-H), 8.35–8.45 (m; 2H, Py, α-H). – MS: *m/z* = 331 (23%, M⁺), 306 (32), 305 (100), 240 (45).

C₂₀H₂₁FeN (331.2) Ber. C 72.53 H 6.39 N 4.23 Gef. C 71.90 H 6.59 N 4.26

Die Abweichungen bei den C-Werten sind darauf zurückzuführen, daß die Substanz nach den beschriebenen Trennungsgängen noch nicht völlig rein vorlag. Zur weiteren Identifizierung wurde ein hochaufgelöstes Massenspektrum aufgenommen: Molmasse ber. 331.1023, gef. 331.1020.

2.3. Umsetzung mit 4-(Lithiomethyl)pyridin

2.3.1. 4-[3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)propyl]pyridin (**10c**): Zu 1.86 g (20 mmol) 4-Methylpyridin in 20 ml THF wurden bei Raumtemp. innerhalb 1 h 20 mmol LDA getropft. Die orangefarbene Lösung wurde innerhalb 3 h bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2.76 g (30 mmol) **1** in 15 ml THF getropft. Nach 17 h bei Raumtemp. hydrolysierte man mit 30 ml Wasser, extrahierte dreimal mit 100 ml CHCl₃, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ und zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Das erhaltene braune Öl wurde durch SC (25 × 3.5 cm, SiO₂, Benzin/Ether 1:5) gereinigt. Man erhielt 1.30 g blaßgelbes Öl, das laut DC **10c** und **11c** enthielt. Die weitere Auftrennung durch HPLC (CH₂Cl₂/Isopropylalkohol 20:1) ergab: 1. Fraktion: 0.26 g (4.7%) **11c**, hellgelbes Öl mit $n_D^{25} = 1.5558$. 2. Fraktion: 0.86 g (23%) **10c**, hellgelbes Öl mit $n_D^{25} = 1.5341$.

4-[3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)-1-[2-(1,3/1,4-cyclopentadien-1-yl)ethyl]propyl]pyridin (**11c**): ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.81–2.04 (m; 4H, PyCH₂CH₂CH₂Cp), 2.18–2.35 (m; 4H, CH₂Cp), 2.48–2.72 (m; 1H, Py-CH), 2.85–2.98 (m; 4H, =CHCH₂), 6.00–6.65 (m; 6H, =CH), 7.11–7.17 (m; 2H, Py, β-H), 8.52–8.58 (m; 2H, Py, α-H). – MS: *m/z* = 278 (20%), 277 (88, M⁺), 210 (16), 198 (46), 106 (100), 99 (88).

C₂₀H₂₃N (277.4) Ber. C 86.60 H 8.36 N 5.05 Gef. C 85.91 H 8.43 N 5.46

10c: ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.80–2.06 (m; 2H, PyCH₂CH₂CH₂Cp), 2.38–2.74 (m; 4H, PyCH₂CH₂CH₂Cp), 2.89–3.01 (m; 2H, =CHCH₂), 6.05–6.50 (m; 3H, =CH), 7.11–7.17 (m; 2H, Py, β-H), 8.50–8.57 (m; 2H, Py, α-H). – MS: *m/z* = 185 (53%, M⁺), 106 (100), 80 (80), 79 (78).

C₁₃H₁₅N (185.3) Ber. C 84.26 H 8.16 N 7.56 Gef. C 83.56 H 7.93 N 7.48

2.3.2. 3-(4-Pyridinyl)[5]ferrocenophan (**13c**): Die nach 2.3.1. bereitete Lösung von 20 mmol 4-(Lithiomethyl)pyridin in 20 ml THF tropfte man innerhalb 2 h bei Raumtemp. zu einer Lösung von 1.84 g (20 mmol) **1** in 20 ml THF. Es wurde 1 h auf 50–60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf

Raumtemp. ließ man 20 mmol LDA zu 1.84 g (20 mmol) **1** in 10 ml THF bei 50–60 °C innerhalb 20 min zutropfen. Nach 1 h Rühren bei 50–60 °C und Abkühlen auf Raumtemp. tropfte man eine frisch dargestellte Suspension von 20 mmol FeCl₂¹⁰ in THF innerhalb 0.5 h zu. Nach 20 h wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Als Rohprodukt erhielt man ein rotbraunes Öl, das durch SC (18 × 3.5 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether 1 : 10) aufgearbeitet wurde. Man erhielt 0.66 g (10%) **13c** als orangefarbene Kristalle mit Schmp. 128.5–129.5 °C (Lit.¹¹) 128–130 °C). In der Literatur sind keine ¹H-NMR- und MS-Daten veröffentlicht: ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.89–2.52 (m; 9H, 2CH₂CH₂, CH–), 4.03–4.27 (m; 8H, Cp), 7.26–7.31 (m; 2H, Py, β-H), 8.57–8.63 (m; 2H, Py, α-H). – MS: *m/z* = 332 (73%), 331 (100, M⁺), 329 (38), 305 (47), 252 (40).

2.4. Umsetzung mit 2-(Lithiomethyl)chinolin; 2-[3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)propyl]chinolin (**10d**): Zu 2.86 g (20 mmol) 2-Methylchinolin in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. innerhalb 1 h 20 mmol BuLi-Lösung getropft, wobei sich die gelbe Lösung tiefrot färbte. Nach 1 h tropfte man bei Raumtemp. 1.84 g (20 mmol) **1** in THF zu. Nach 17 h wurde mit 30 ml Wasser hydrolysiert und analog 2.2.1. aufgearbeitet. Als Rohprodukt erhielt man ein rotbraunes Öl, das durch SC (52 × 2 cm, SiO₂, Benzin/Ether 1 : 1) getrennt wurde: 1. Fraktion: 0.63 g (9.6%) **11d** als gelbes Öl, laut DC verunreinigt mit wenig **10d**, identifiziert durch ¹H-NMR-Spektrum. 2. Fraktion: 2.46 g (52%) **10d** als gelbes Öl, laut DC verunreinigt mit wenig **11d** und 2-Methylchinolin, identifiziert durch ¹H-NMR- und MS-Daten. 3. Fraktion: 0.76 g (27%) 2-Methylchinolin, identifiziert durch DC. Da keine reinen Substanzen vorlagen, wurden keine Elementaranalysen durchgeführt.

2-{3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)-1-[2-(1,3/1,4-cyclopentadien-1-yl)ethyl]propyl}chinolin (**11d**): ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.71–2.35 (m; 8H, CH₂CH₂Cp), 2.86–3.08 (–; 5H, =CHCH₂, Py-CH), 5.96–6.22 (m; 6H, =CH), 7.19–8.13 (m; 6H, Aromaten-H).

10d: ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.83–2.10 (m; 2H, PyCH₂CH₂CH₂Cp), 2.29–2.46 (m; 2H, CH₂Cp), 2.73–2.96 (m; 4H, =CHCH₂, PyCH₂), 5.90–6.31 (m; 3H, =CH), 7.06 bis 7.97 (m; 6H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 235 (55%, M⁺), 156 (100).

2.5. Umsetzung mit *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium¹⁸)

2.5.1. 3-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)-1-phenyl-*N*-(phenylmethyl)propanamin (**10e**): Zu 50 mmol LDA in 50 ml THF wurden bei –50 °C 9.76 g (50 mmol) *N*-Benzylidenbenzylamin¹⁹ gegeben. Nach 1 h Rühren und anschließender Zugabe von 4.61 g (50 mmol) **1** wurde auf Raumtemp. erwärmt und weitergerührt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung von halbstündig entnommenen und hydrolysierten Proben zeigte nach 4 h keine Ausgangsverbindung mehr an. Die unverändert rote Lösung wurde mit Wasser hydrolysiert, wobei die Farbe in Gelb überging. Die Aufarbeitung erfolgte analog 2.2.1. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 10^{–2} Torr erhielt man 11.84 g (87%) **10e** als gelbes Öl. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.0–2.6 (m; 4H, CH₂CH₂), 2.8–3.0 (m; 2H, CH₂ in Cyclopentadienyl), 4.33 (t, *J*_{H,H} = 7 Hz; 1H, CHCH₂), 5.9–6.6 (m; 3H, C=CH), 7.0–8.0 (m; 10H, Aromaten-H), 8.26 (s; 1H, N=CH). – MS: *m/z* = 287 (12%, M⁺), 286 (11), 195 (76), 194 (60), 91 (100). Bei dem Versuch, **10e** durch Destillation im Feinvak. analysenrein zu erhalten, verharzte die Verbindung.

2.5.2. 1,1'-Bis[3-phenyl-3-(phenylmethylenamino)propyl]ferrocen (**12**): Zu einer nach 2.5.1. bereiteten Lösung des Anions von **10e** wurde eine frisch bereitete Suspension von 6.34 g (50 mmol) Eisen(II)-chlorid¹⁶ gegeben, worauf sich die Lösung braunschwarz färbte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit 250 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 200 ml Benzol ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der vereinigten Benzolphasen wurde der Rückstand mit 250 ml siedendem Benzin ausgezogen. Aus der dunkelgelben, heiß filtrierten Lösung schied sich **12** beim Abkühlen als hellrotes Öl ab, das nicht destillierbar war (Verharzung) und deshalb 10 h bei 10^{–2} Torr getrocknet wurde: Ausb. 12.71 g (80%) Öl, das nicht zur Kristallisation ge-

bracht werden konnte. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 2.20 (mc; 8H, CH_2CH_2), 3.90 (s; 8H, Cyclopentadienyl-H), 4.25 (mc; 2H, CH), 6.9–8.0 (m; 20H, Aromaten-H), 8.25 (s; 2H, N=CH). – MS: m/z = 629 (18%), 628 (36, M^+), 196 (67), 195 (63), 194 (100).

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{FeN}_2$ (628.7) Ber. C 80.25 H 6.41 N 4.45 Gef. C 80.29 H 6.67 N 4.50

3. Umsetzung mit Organoelementlithium-Verbindungen

3.1. Triphenylgermyllithium als Reagenz

3.1.1. *1-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)-2-(triphenylgermyl)ethan (18a)*: Aus 1.78 g (3.0 mmol) Triphenyl(tributylstannyl)german²⁰ wurde durch Umsetzung mit 3.0 mmol BuLi bei -50°C in 30 ml THF \approx 3 mmol Triphenylgermyllithium hergestellt. Die erhaltene Lösung wurde bei 0°C mit 0.28 g (3.0 mmol) **1** unter Entfärbung versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und anschließendem 3stdg. Rühren wurde die gelbe Lösung mit 0.5 ml Wasser hydrolysiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (30×3 cm, SiO_2 , $\text{CCl}_4/\text{Benzin}$ 2:1). 1. Fraktion: 0.97 g (93%) farbloses Tetrabutylstannan mit $n_D^{20} = 1.4723$ (Lit.²¹) $n_D^{20} = 1.4727$). 2. Fraktion: 0.95 g (80%) farbloses, öliges **18a**, das sich bei Raumtemp. innerhalb von wenigen min unter Kristallabscheidung zersetzte. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): δ = 1.45–3.00 (m; 4H, CH_2), 5.88–6.55 (m; 3H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.08–7.72 (m; 15H, Aromaten-H).

3.1.2. *1,1'-Bis[2-(triphenylgermyl)ethyl]ferrocen (19a)*: Eine analog 3.1.1. dargestellte Lösung von \approx 4 mmol Triphenylgermyllithium in 40 ml THF wurde bei 0°C mit 0.37 g (4.0 mmol) **1** versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und anschließendem 1stdg. Rühren wurde zu der gelben Lösung eine kräftig gerührte Suspension von 0.27 g (2.10 mmol) Eisen(II)-chlorid^{16b} in 10 ml THF getropft. Die entstandene braune Lösung wurde 2 h unter Rückfluß gekocht, anschließend mit 1 ml Wasser hydrolysiert und durch Natriumsulfat filtriert. Filter und Reaktionsgefäß wurden mit CCl_4 gespült. Die vereinigten braunroten Filtrate wurden eingengt und der Rückstand einer SC (10×3 cm, SiO_2 , CCl_4) unterworfen. 1. Fraktion: 1.26 g (91%) farbloses Tetrabutylstannan mit $n_D^{20} = 1.4729$ (Lit.²¹) $n_D^{20} = 1.4727$). 2. Fraktion: 1.29 g (76%) gelbes **19a** mit Schmp. 163°C (aus Benzin). – IR (KBr): 3070, 3045, 3010, 2995, 2940, 2915, 2855, 1477, 1436, 1422, 1315, 1302, 1222, 1086, 1019, 994, 913, 823, 734, 698, 683, 671 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): δ = 1.61–1.89 (m; 4H, GeCH_2), 2.36–2.66 (m; 4H, GeCH_2CH_2), 3.92 (s; 8H, Cyclopentadienyl-H), 7.13–7.60 (m; 30H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.99 (s; GeCH_2), 24.55 (s; GeCH_2CH_2), 67.90, 68.03 (s; Cyclopentadienyl-C-2/5,3/4), 91.68 (s; Cyclopentadienyl-C-1), 128.21 (s; Aromaten-C-3/5), 128.92 (s; Aromaten-C-4), 134.90 (s; Aromaten-C-2/6), 136.98 (s; Aromaten-C-1). – MS: m/z = 848 (100%, M^+), 453 (20), 305 (35).

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{FeGe}_2$ (848.0) Ber. C 70.82 H 5.47 Gef. C 70.94 H 5.48

3.2. Triphenylplumbyllithium als Reagenz

3.2.1. *1-(1,3/1,4-Cyclopentadien-1-yl)-2-(triphenylplumbyl)ethan (18b)*: Zu 4.74 g (10 mmol) Chlortriphenylplumban in 30 ml THF wurden 0.35 g (50 mmol) in Benzin gewaschener und in Scheibchen geschnittener Lithiumdraht gegeben. Nach 4 h Rühren bei $30\text{--}40^\circ\text{C}$ wurde überschüssiges Lithium durch Glaswolle abfiltriert und die schwarzgrüne Lösung von Triphenylplumbyllithium bei Raumtemp. mit 0.92 g (10 mmol) **1** versetzt. Nach 15 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, SiO_2 , Benzin/Ether 1:1) in 20 ml Ethanol aufgenommen, die festen Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknen des Rückstandes bei 0.1 bar erhielt man 2.82 g (53%) **18b** als farblose, zähe Masse mit $n_D^{30} = 1.6565$. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3):

$\delta = 2.20 - 2.57$ (m; 2H, PbCH₂), 2.75 - 3.27 (m; 4H, PbC-CH₂, CH₂(Cp)), 5.87 - 6.47 (m; 3H, =CH), 6.80 - 8.23 (m; 15H, Aromaten-H). - MS: $m/z = 455$ (5%, M - Ph), 439 (94), 285 (94), 208 (100).

C₂₅H₂₄Pb (531.7) Ber. C 56.48 H 4.55 Gef. C 56.52 H 4.53

3.2.2. *1,1'-Bis[2-(triphenylplumbyl)ethyl]ferrocen (19b)*: Bei einem Ansatz gleicher Größe wurde analog 3.1.1. statt der Hydrolyse die Reaktionsmischung zu einer Suspension von 0.76 g (6.0 mmol) Eisen(II)-chlorid¹⁶⁾ gegossen und weitere 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der dunkelgrüne Rückstand säulenchromatographiert (15 × 3 cm, SiO₂, Petrolether/Ether 1:2) und das Lösungsmittel von der gelben Fraktion abdestilliert. Man nahm das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform auf und fällte durch Verdünnen mit Petrolether 1.80 g (32%) **19b** mit konstantem Schmp. 162 °C (aus Benzin) als gelbe, kristalline Substanz aus. - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.27$ (t, ³J = 7.5, ²J_{Pb} = 59.4 Hz; 4H, PbCH₂), 2.92 (t, ³J = 7.5, ³J_{Pb} = 127.1 Hz; 4H, PbC-CH₂), 3.83 (s; 8H, Cp), 7.10 - 7.59 (m; 30H, Aromaten-H). - MS: $m/z = 756$ (23%, M - PbPh₂), 439 (100), 285 (59), 208 (50).

C₃₀H₄₆FePb₂ (1117.2) Ber. C 53.76 H 4.15 Gef. C 53.97 H 4.19

3.3. *Lithiumthiophenolat als Reagenz*: 4.41 g (40 mmol) Thiophenol in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. mit 40 mmol BuLi-Lösung und nach 10 min mit 3.68 g (40 mmol) **1** in 70 ml THF versetzt. Dann wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, mit 30 ml Wasser hydrolysiert und analog 3.2.1. aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt enthielt laut DC im wesentlichen unumgesetztes **1** und kein neues Produkt. Durch Kugelrohrdestillation bei Normaldruck (Sdp. 111 - 113 °C) wurden 2.87 g (78%) unumgesetztes **1** zurückgewonnen.

- 1) XIV. Mitteil.: *Th. Kauffmann, K. Berghus* und *A. Rensing*, Chem. Ber. **118**, 4507 (1985), vorstehend.
- 2) *K. Alder, H. J. Ache* und *F. H. Flock*, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).
- 3) *J. A. Gladysz, J. G. Fulcher, R. C. Ugolick, A. J. Lee Hanlan* und *A. B. Bocarsly*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3388 (1979).
- 4) Vgl. z. B. *P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser* und *E. Henkes*, Chem. Ber. **113**, 1033 (1980); *P. Eilbracht* und *W. Totzauer*, ebenda **115**, 1669 (1982).
- 5) ^{5a)} *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). - ^{5b)} *K. Berghus, A. Hamsen, A. Rensing, A. Woltermann* und *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **93**, 116 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 117 (1981). - ^{5c)} *Th. Kauffmann, J. Olbrich* und *A. Vahrenhorst*, Chem. Ber. **115**, 467 (1982). - ^{5d)} *Th. Kauffmann, E. Antfang* und *J. Olbrich*, Tetrahedron Lett. **25**, 1963 (1984). - ^{5e)} *Th. Kauffmann* und *J. Olbrich*, Tetrahedron Lett. **25**, 1967 (1984). - ^{5f)} *Th. Kauffmann, J. Ennen* und *K. Berghus*, Tetrahedron Lett. **25**, 1971 (1984). - ^{5g)} *Th. Kauffmann, K. Berghus, A. Rensing* und *J. Ennen*, Chem. Ber. **118**, 3737 (1985).
- 6) *E. L. De Young*, J. Org. Chem. **26**, 1312 (1961).
- 7) *T. Leigh*, J. Chem. Soc. **1964**, 3294.
- 8) *M. D. Rausch* und *A. Siegel*, J. Organomet. Chem. **11**, 317 (1968).
- 9) *R. G. Pearson*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).
- 10) Das der Lithiumverbindung **14a** zugrundeliegende Azomethin wurde nach *K. N. Campbell, A. H. Lammers* und *B. K. Campbell* (J. Am. Chem. Soc. **66**, 82 (1944)) hergestellt und mit Lithiumdiisopropylamid lithiiert.
- 11) *Th. Kauffmann, H. Berg, E. Köppelmann* und *D. Kuhlmann*, Chem. Ber. **110**, 2659 (1977).
- 12) *Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer* und *A. Woltermann*, Chem. Ber. **110**, 3034 (1977).
- 13) *U. Schöllkopf* und *F. Gerhardt*, Angew. Chem. **80**, 842 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 805 (1968).
- 14) *Th. Kauffmann* und *R. Joußen*, Chem. Ber. **110**, 3930 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 15) *Th. Kauffmann, H. Fischer* und *A. Woltermann*, Chem. Ber. **115**, 645 (1982).

- 16) *G. Wilkinson*, *Org. Synthesis* **36**, 31 (1956).
- 17) Die Abweichungen bei den C-Werten sind wohl darauf zurückzuführen, daß die empfindliche Substanz sich vor der Elementaranalyse etwas zersetzt hatte.
- 18) *Th. Kauffmann*, *K. Habersaat* und *E. Köppelmann*, *Chem. Ber.* **110**, 638 (1977).
- 19) Darstellung nach *C. R. Hauser* und *D. Lednicer*, *J. Org. Chem.* **24**, 46 (1959).
- 20) *R. Sommer*, *W. P. Neumann* und *B. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **692**, 1 (1966).
- 21) *H. C. Kaufman*, *Handbook of Organometallic Compounds*, 1. Aufl., S. 709, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton 1961.

[29/85]