

Funktionalisierte Tripod-Liganden: Synthese und Koordination von Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methan

Bernd C. Janssen, Alexander Asam, Gottfried Huttner*, Volker Sernau und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

Eingegangen am 30. September 1993

Key Words: Tripod ligand synthesis / Tripod iron trisacetonitrile complexes / Tripod cobalt acetate complexes

Functionalized Tripod Ligands: Synthesis and Coordination of 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methane

The tripod ligand $\text{HC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (**4**) is easily available from the reaction of 1,3-dichloro-2-(chloromethyl)propane (**3**) with lithium diphenylphosphide. The ligand **4** itself and two of its coordination compounds, $[(\text{HC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Co}(\text{OOCMe})]^+ [\text{BPh}_4]^-$ (**5** · BPh_4) and $[(\text{HC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3]^{2+} \cdot 2[\text{BF}_4]^-$ [**7** · $(\text{BF}_4)_2$] have been characterized by X-ray analy-

ses. Coordination of **4** leads to an opening of the $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ bond angles (114° in **7** · $(\text{BF}_4)_2$ and **5** · BPh_4 versus 111° in **4**). This change in structure is reflected by the unusual low field shift of the methine hydrogen of **7** · $(\text{BF}_4)_2$ ($\delta = 3.90$) in comparison with the corresponding signal of the free ligand **4** ($\delta = 1.53$).

Der Tripod-Ligand 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, der erstmals von Hewertson und Watson^[1] synthetisiert wurde, führt in seinen Metalltemplaten zu einer oft ungewöhnlichen Koordinationsfähigkeit auf der dem Tripod-Liganden abgewandten Seite des Metalls. Die Verwendung solcher Tripod-Metalltemplate (Tripod-M) zur Stabilisierung anorganischer Liganden ist an vielen Beispielen dokumentiert^[2]. Die kurzen C_1 -Brücken zwischen den Donorgruppen und dem sie verknüpfenden Brückenkopfatom im Liganden führen zu einer vergleichsweise starren Geometrie. Die Substituenten an den Donorgruppen des Liganden bestimmen mit ihrem sterischen Anspruch die Form des Koordinationsraumes am Templat Tripod-M^[3]. Abb. 1 belegt dies am Beispiel des Tripod-M-Templats $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}$ für den oktaedrischen Komplex $[(\text{Tripod})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3]^{2+}$ ^[4]. Größe und Form des Koordinationsraumes werden durch die Phenylgruppen bestimmt, denen durch die Komplexbildung eine starke sterische Wechselwirkung aufgezwungen wird.

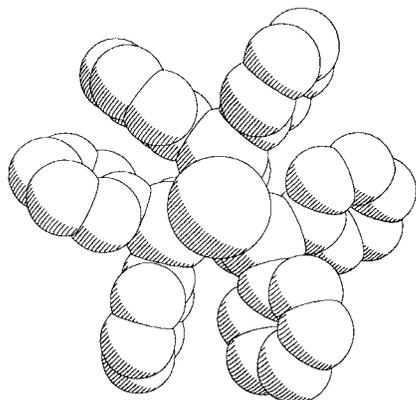
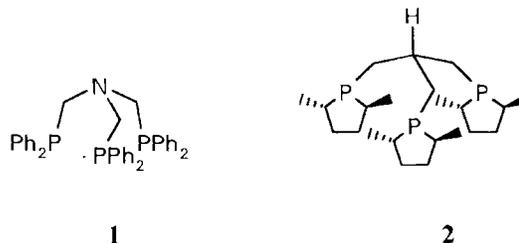


Abb. 1. Blick auf das Fragment $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}$ entlang der Achse $\text{Fe-C}_{\text{quartär}}$ in $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3)]^{2+}(\text{BF}_4)_2$

Abstände und Valenzwinkel unter den Kohlenstoffatomen des Tripod-Gerüsts selbst bleiben nach der Komplexbildung jedoch nahezu unverändert, wie ein Vergleich der Struktur von 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan^[5] und seiner Tripod-Metallkomplexe^[2,3,4] zeigt. Die Methylgruppe, die am Brückenkopf Kohlenstoff gebunden ist, verhindert durch ihren sterischen Anspruch, daß das Tripod-Gerüst dem ihm auferlegten Zwang durch Veränderung der Geometrie weicht. Die Auswirkung der Koordination auf die Geometrie der unsubstituierten Stammverbindung wurde noch nicht untersucht. Die Existenz von Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methan wird in einem Patent beansprucht^[6]. Als Verbindungen, die diesem Typ im weitesten Sinne entsprechen, sind nur **1**^[7] und **2**^[8] sowie einige ihrer Komplexe bekannt. Daten, die einen Vergleich zwischen der Struktur der Liganden **1** und **2** im freien und im koordinierten Zustand zuließen, fehlen jedoch.



Die vorliegende Arbeit berichtet über Synthese und Komplexchemie des am Brückenkopf unsubstituierten Tripod-Liganden Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methan (**4**).

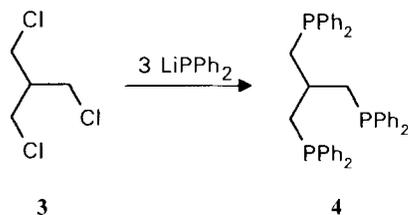
Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Charakterisierung von **4**

Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methan (**4**) wird durch Umsetzung von Lithiumdiphenylphosphid mit 1,3-Dichlor-

2-(chloromethyl)propan (**3**)^[9] in 42proz. Ausbeute erhalten (Schema 1).

Schema 1



4 kristallisiert aus Essigsäure-ethylester durch Übersichten mit Ether und Pentan in Form orthorhombischer Kristalle (Tab. 2, Abb. 2). Die C–P- (185 pm) und die C–C- (154–155 pm)-Bindungsabstände (Tab. 1) entsprechen den in anderen Tripod-Liganden gefundenen Werten^[5]. Die C–C–C-Bindungswinkel im Tripod-Gerüst betragen im Mittel 110.6° (Tab. 1). Die Lage des Methinwasserstoff-Atoms wurde strukturanalytisch gefunden und verfeinert. Die Winkel H4–C4– C_i ($i = 1-3$), die H4 mit C4 und den Methylenkohlenstoffatomen C1, C2 und C3 bildet, betragen durchschnittlich 108° (Tab. 1). Die für den Liganden **4** gefundene Konformation ist sehr verschieden von derjenigen, die der Ligand in seinen Komplexen einnehmen muß (Tab. 1): die PPh_2 -Einheiten sind in **4** jeweils so um die Achsen C4– C_i ($i = 1-3$, Abb. 2) gedreht (Torsionswinkel: Tab. 1), daß sie einander weitgehend ausweichen; die Vektoren C_i-P_i ($i = 1-3$) weisen auf die gleiche Seite wie der Vektor C4–H4 (Abb. 2). Die Ebene, die durch die drei Phosphoratome aufgespannt wird, schneidet die C4–H4-Bindung 37.5 pm oberhalb des „Brückenkopfkohlenstoffs“ C4 (Abb. 3).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man das Signal für den Methinwasserstoff (H4, Abb. 2, 3) bei $\delta = 1.53$ in dem für Methinwasserstoffatome typischen Bereich^[10]. Gleiches gilt für die Signale der anderen Protonen der Verbindung^[11]. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal liegt bei $\delta = -24.9$.

Komplexbildung

Mit $\text{Co}[\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ reagiert **4** zur Komplexverbindung **5**, die in Gegenwart von NaBPh_4 als mikrokristallines Salz $5 \cdot \text{BPh}_4$ entsteht (Schema 2).

Das Salz $5 \cdot \text{BPh}_4$ zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülpeak für das Kation **5** (m/z 728). Im Cyclovoltammogramm findet man reversible Reduktion zum Cobalt(I)-Komplex ($E_{1/2} = -0.54 \text{ V}$ ^[12]). Die Oxidation ist irreversibel (Peakpotential +0.98 V). Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Übersichten einer THF/Dichlormethan-Lösung von $5 \cdot \text{BPh}_4$ mit Diethylether und Pentan erhalten werden. $5 \cdot \text{BPh}_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Tab. 2). Das Zentralelement Cobalt(II) ist idealisiert quadratisch-pyramidal koordiniert: von den drei Phosphoratomen des facial koordinierenden Tripod-Liganden besetzen P2 und P3 sowie O1 und O2 die Positionen an der Basis, P1 ist apical gebunden (Abb. 4, Tab. 1). Koordinationsform und -ab-

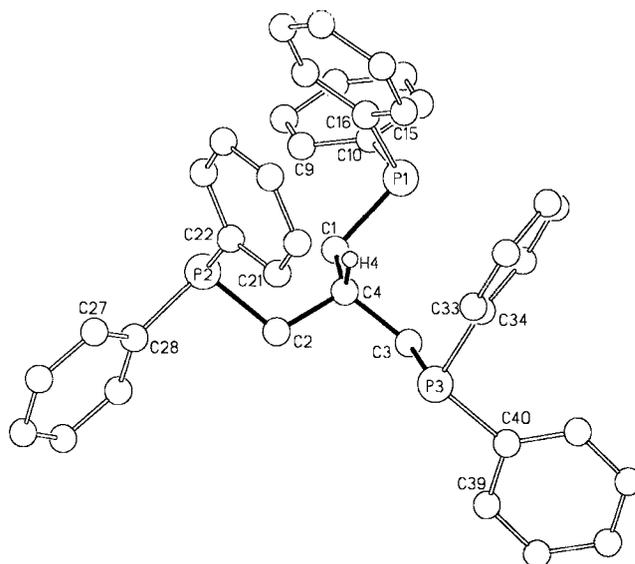


Abb. 2. Struktur von Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methan (**4**)

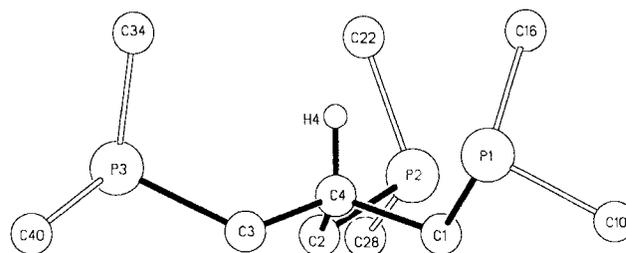


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methan (**4**) in einer Blickrichtung parallel zur Ebene P1, P2, P3. An den Phosphoratomen wurden, zur besseren Übersicht, nur die jeweils am Phosphor direkt gebundenen Atome dargestellt

stände entsprechen dem, was von anderen Tripod-Cobalt(II) Komplexen bekannt ist^[13].

Die C_i-C4-C_j -Bindungswinkel ($i \neq j$; $i, j = 1-3$) im Ligandengerüst sind von durchschnittlich 110.6° im freien Liganden **4** auf 113.2° in $5 \cdot \text{BPh}_4$ (Abb. 4, Tab. 1) aufgeweitet. Der H4–C4– C_i -Bindungswinkel beträgt durchschnittlich 105° (Abb. 4, Tab. 1). Die großen Bindungswinkel C_i-C4-C_j zeigen, daß das Brückenkopf-C-Atom im Komplex $5 \cdot \text{BPh}_4$ gegenüber dem freien Liganden eingeebnet ist.

Ähnlich große C–C–C-Bindungswinkel an Methinkohlenstoffatomen findet man nur in Tri-*tert*-butylmethan^[14], in dem die $C_{\text{Me}}-C-C_{\text{Me}}$ -Winkel durchschnittlich 116.0° und die H–C– C_{Me} -Winkel durchschnittlich 101.6° betragen, im Hydrochlorid von 1-Azabicyclo[3.3.3]undecan^[15], in dem die C–C–C- und H–C–C-Winkel am Brückenkopfkohlenstoff 113.9 bzw. 104° betragen, und in (*in,out*)-Bicyclo[6.2.2]dodeca-9,11-dien^[16], dessen C–C–C-Winkel am *out*-Brückenkopf durchschnittlich 112.9° betragen. Direkt vergleichbar mit $5 \cdot \text{BPh}_4$ ist 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trithia-1,3,5-tristannaadamantan (**6**) (C–C–C 114.1 , H–C–C 104°)^[17].

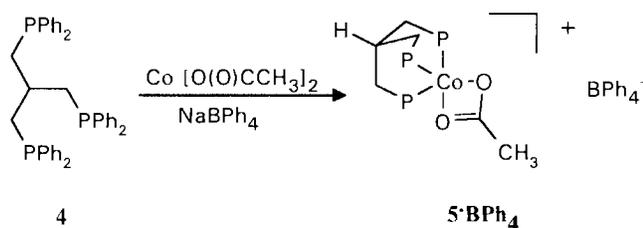
6 zeigt darüber hinaus eine durch die Planarisierung hervorgerufene C–H-Bindungsaktivierung [die C–H-Bin-

Tab. 1. Abstände und Winkel der Strukturen von **4**, **5** · BPh₄ und **7** · (BF₄)₂^[a,b,c]

Abstände in pm	4	5 ·BPh ₄	7 ·(BF ₄) ₂	Winkel in °	4	5 ·BPh ₄	7 ·(BF ₄) ₂
M-P1		229.6(1)	228.2(2)	P1-C1-C4-H4	48.5	164.0	169.4
M-P2		218.3(1)	226.3(2)	P2-C2-C4-H4	51.0	162.7	161.4
M-P3		222.7(1)	228.3(2)	P3-C3-C4-H4	44.8	157.6	162.0
P1-C1	185.0(5)	185.1(4)	184.6(4)	C1-P1-C10-C5	153.6	57.5	15.5
P2-C2	185.3(5)	183.0(4)	183.4(6)	C1-P1-C10-C9	22.5	122.6	163.8
P3-C3	185.9(5)	183.6(4)	183.1(6)	C1-P1-C16-C11	74.7	6.0	172.9
C1-C4	153.4(6)	154.3(5)	152.9(9)	C1-P1-C16-C15	104.3	173.8	11.6
C2-C4	154.8(6)	153.9(5)	153.7(9)	C2-P2-C22-C17	154.2	166.3	56.9
C3-C4	154.5(7)	152.8(5)	154.2(9)	C2-P2-C22-C21	23.2	16.0	115.6
C4-H4	101(4)		106(7)	C2-P2-C28-C23	53.1	33.8	171.1
M-X1		197.7(3)	195.2(6)	C2-P2-C28-C27	133.2	150.7	12.6
M-X2		199.9(3)	196.4(5)	C3-P3-C34-C29	34.9	16.4	22.4
M-X3			195.5(6)	C3-P3-C34-C33	144.3	166.1	160.0
Winkel in °	4	5 ·BPh ₄	7 ·(BF ₄) ₂	Winkel in °	4	5 ·BPh ₄	7 ·(BF ₄) ₂
P1-M-P2		89.6(0)	90.5(1)	C3-P3-C40-C35	110.3	154.1	170.2
P1-M-P3		94.7(0)	86.7(1)	C3-P3-C40-C39	74.2	25.4	13.7
P2-M-P3		88.6(0)	90.6(1)	M-P1-C1-C4		24.7	19.8
P1-C1-C4	113.4(4)	114.4(3)	116.2(4)	M-P2-C2-C4		30.1	25.4
P2-C2-C4	113.1(3)	112.2(3)	114.2(5)	M-P3-C3-C4		35.4	31.7
P3-C3-C4	113.1(3)	113.3(3)	115.6(5)	X1-M-P1-C1		156.1	144.2
C1-C4-C2	110.9(4)	114.1(3)	112.3(6)	X2-M-P2-C2		170.6	154.9
C1-C4-C3	109.8(4)	113.3(3)	113.8(6)	X3-M-P3-C3			158.9
C2-C4-C3	111.7(2)	112.4(3)	111.9(5)	C5-C10-P1-M		178.0	110.0
C1-C4-H4	111(2)	104	108(4)	C9-C10-P1-M		2.0	70.4
C2-C4-H4	100(2)	105	105(4)	C11-C16-P1-M		128.6	47.9
C3-C4-H4	112(2)	106	104(4)	C15-C16-P1-M		51.2	161.2
P1-M-X1		104.0(1)	89.3(1)	C17-C22-P2-M		40.5	178.4
P1-M-X2		108.1(1)	173.8(2)	C21-C22-P2-M		141.8	9.1
P1-M-X3			96.3(1)	C23-C28-P2-M		158.7	62.3
P2-M-X1		162.7(1)	91.8(2)	C27-C28-P2-M		25.9	113.8
P2-M-X2		100.1(1)	88.8(2)	C29-C34-P2-M		137.9	146.4
P2-M-X3			173.1(2)	C33-C34-P3-M		44.6	36.2
P3-M-X1		100.6(1)	175.3(2)	C35-C40-P3-M		32.8	65.8
P3-M-X2		155.5(1)	99.5(2)	C39-C40-P3-M		146.7	110.0
P3-M-X3			90.8(2)				

^[a] Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen. – ^[b] M bezeichnet das Zentralmetall Co in **5** · BPh₄ bzw. Fe in **7** · (BF₄)₂; X bezeichnet die am Metall gebundenen Heterokerne O in **5** · BPh₄ bzw. N in **7** · (BF₄)₂. – ^[c] Die Wasserstoffatome H4 wurden jeweils in **4** und in **7** · (BF₄)₂ stukturanalytisch gefunden und verfeinert, in **5** · BPh₄ wurde die Lage von H4 aus geometrischen Überlegungen abgeleitet.

Schema 2



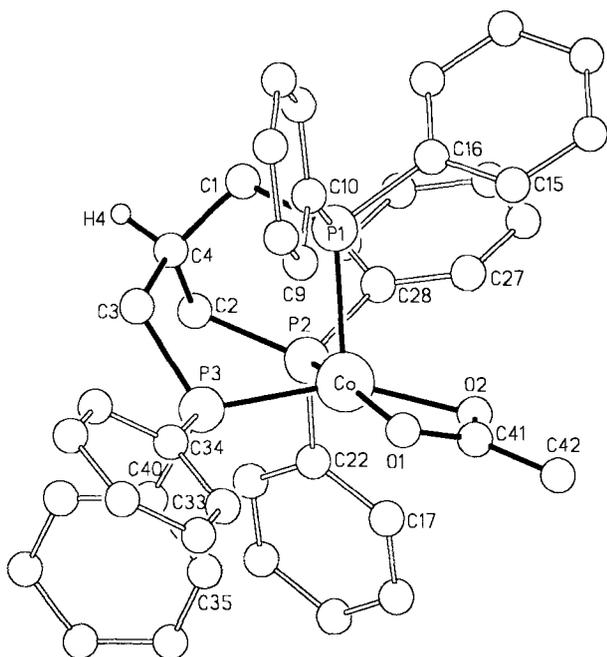
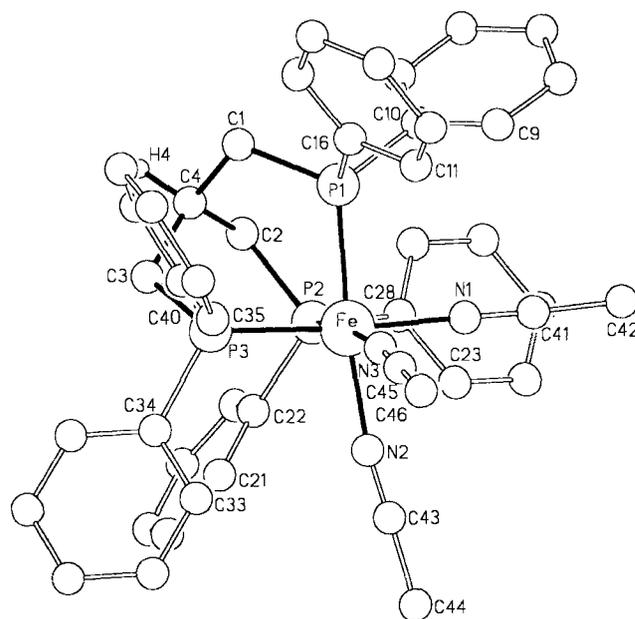
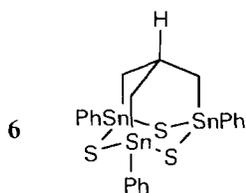
dungsenthalpie beträgt in **6** 61 kcal/mol (255 kJ/mol)^[18] und ist in der Lage, z.B. Alkylhalogenide in Gegenwart von AIBN zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu reduzieren^[19].

Die Deformationen im Kohlenstoffgerüst haben auch spektroskopische Konsequenzen: **6** zeigt im NMR-Spektrum eine ¹J_{C,H}-Kopplungskonstante von 129.1 Hz^[17]. Ob

solche Effekte auch am Komplex-gebundenen Liganden **4** zu beobachten sind, läßt sich anhand des Komplexes **5** · BPh₄ nicht klären, da dieser aufgrund seines Paramagnetismus NMR-spektroskopisch nicht untersuchbar ist. Daher wurde der diamagnetische Tripod-Eisentrisacetatnitril-Komplex **7** · (BF₄)₂ nach Schema 3 dargestellt.

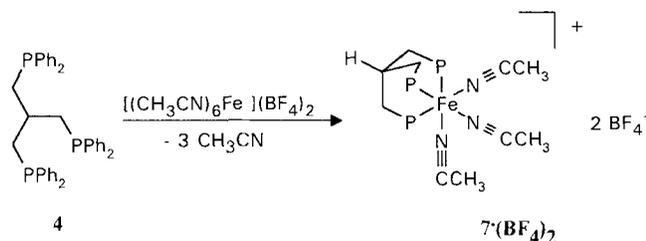
Die Koordinationsverbindung **7** · (BF₄)₂ zeigt im IR-Spektrum für die ν_{NC}-Schwingung das für lokale C₃-Symmetrie charakteristische Bandenmuster [2317 (w), 2289 cm⁻¹ (w)]. Die äquivalente Bindung der drei Phosphordonorzentren wird mit einem Singulett bei δ = +29.9 im ³¹P-NMR-Spektrum belegt. Massenspektrum, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse^[20] (Abb. 5, Tab. 1) sichern die Identität von **7** · (BF₄)₂ weiter ab.

Der Tripod-Ligand **4** besetzt facial drei Koordinationsstellen (Abb. 5) im oktaedrisch koordinierten Eisenkomplex **7** · (BF₄)₂. Fe–P- (228 pm) und Fe–N- (196 pm) Abstände

Abb. 4. Struktur des Kations $[(HC(CH_2PPh_2)_3Co(OOCCH_3)]^+$ (5)Abb. 5. Struktur des Kations $[(HC(CH_2PPh_2)_3Fe(NCCH_3)_3]^{2+}$ (7)

6

Schema 3



(Tab. 1) entsprechen den üblichen Werten^[4]. Die $C_i-C_4-C_j$ -Bindungswinkel ($i \neq j$; $i, j = 1-3$) im Ligandgerüst sind mit durchschnittlich 112.6° (Abb. 5, Tab. 1) etwas größer als die entsprechenden Werte im freien Liganden **4** (110.6° , siehe oben). Die Lage von H4 konnte strukturanalytisch bestimmt und verfeinert werden. Der $H4-C_4-C_i$ -Bindungswinkel beträgt durchschnittlich 106° (Abb. 5, Tab. 1).

Im 1H -NMR-Spektrum von $7 \cdot (BF_4)_2$ findet man für das Methinwasserstoffatom H4 (Abb. 5) ein Signal, das von $\delta = 1.53$ im freien Liganden **4** auf $\delta = 3.90$ im Komplex $7 \cdot (BF_4)_2$ verschoben ist. Die beobachtete Verschiebung ist mit mehr als 2.3 ppm überraschend groß. Sie ist wohl nicht alleine durch die relativ schwache Einebnung am Brücken-

kopfkohlenstoff C4 (Tab. 1) zu erklären. Vermutlich drückt sich in ihr die Nachbarschaft zum Eisenzentrum aus, auch wenn der $Fe-C4$ -Abstand in $7 \cdot (BF_4)_2$ mit 351 pm nicht ungewöhnlich kurz ist.

Trotz dieses großen $Fe-C$ -Abstandes sind die Überlappungsintegrale^[21] [$S_{Fe(pz)/C(pz)} = -0.18$ und $S_{Fe(pz)/C4(s)} = 0.19$; z -Achse in Richtung $Fe-C4$] deutlich von Null verschieden, so daß eine direkte „Through-Space“-Wechselwirkung zwischen dem Metall und der Methin-CH-Gruppe für die Vermittlung der chemischen Verschiebung in Betracht gezogen werden könnte.

Eine „Through-Bond“-Wechselwirkung deutet sich im Orbital HOMO-5 an, in dem die p_z -Orbitale von Fe, P, C(CH₂) und C(CH) sowie das s -Orbital von H4 Koeffizienten mit Beiträgen zwischen 0.13 und 0.30 aufweisen.

Es wird zu prüfen sein, ob der ungewöhnlichen Lage des NMR-Signals von H4 auch eine besondere Reaktivität der Methin-Gruppe entspricht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 247), der *Volkswagen-Stiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Herrn *D. Günauer* sind wir für die Aufnahme der Cyclovoltamogramme dankbar. Der *Belegschaft des mikroanalytischen Labors* danken wir für die Bestimmung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AC-200 (1H : 200 MHz, ^{13}C : 50.55 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel $CDCl_3$ ($\delta = 7.27$ für 1H , 77.0 für ^{13}C). TMS extern. ^{31}P : 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85%) extern. Die Spektren wurden jeweils 1H -entkoppelt bei 296 K aufgenommen. – IR: FTIR-Spektrometer Bruker IFS-66 (KBr-Preßling). – MS: Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectro-System 300. Ionisierung: Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV, Felddesorption (FD).

– Cyclovoltammetrie: Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research; Meßzelle und Scheibenelek- eine G3-Schutzgasfritte gut von der Lösung abzutrennen ist. Der Feststoff wird aus 175 ml Ethanol in der Siedehitze umkristallisiert.

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung^[21]

Verbindung	4	5·BPh₄	7·(BF₄)₂
Summenformel (ohne Solvat)	C ₄₀ H ₃₇ P ₃	C ₆₆ H ₆₀ BO ₂ P ₃ Co	C ₄₆ H ₄₆ B ₂ N ₃ F ₈ P ₃ Fe
Molmasse (ohne Solvat)	610.6	1047.9	963.3
Gitterkonstanten	a = 1621(1) pm b = 1992(1) pm c = 2094(1) pm	a = 1762.4(5) pm b = 1457.5(3) pm c = 2189.3(4) pm β = 104.95(2)°	a = 1305.7(5) pm b = 1918.1(8) pm c = 1800.8(7) pm β = 93.66(3)°
Zellvolumen	V = 6762 10 ⁶ pm ³	V = 5433 10 ⁶ pm ³	V = 4501 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8	Z = 4	Z = 4
Dichte berechnet	1.199 g cm ⁻³	1.281 g cm ⁻³	1.421 g cm ⁻³
Raumgruppe (Nr.)	Pbca (61)	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /n (14)
Meßtemperatur	220 K	210 K	205 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	21	21	21
Meßbereich	2° < 2θ < 45°	2° < 2θ < 44°	2° < 2θ < 44°
Meßverfahren		ω-scan	
Geschwindigkeit (°min ⁻¹)	2 < ω < 29.3° min ⁻¹	2 < ω < 29.3° min ⁻¹	2 < ω < 29.3° min ⁻¹
Zahl der gemessenen Reflexe	4934	7801	6414
unabhängigen Reflexe	3902	6738	5399
beobachteten Reflexe	2900	5794	4560
Anzahl der Parameter	292	543	476
Maximale Restelextronendichte	0.86 10 ⁻⁶ e pm ⁻³	0.55 10 ⁻⁶ e pm ⁻³	0.69 10 ⁻⁶ e pm ⁻³
Korrekturen		Lorentz- und Polarisationskorrektur	
		Exp. Absorptionskorrektur, ψ-Scan, 5 Reflexe, Δψ = 10°	
Strukturaufklärung		direkte Methoden	
Verfeinerung		Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen	
Atomformfaktoren	[23]	[23]	[23]
Übereinstimmungsfaktoren	R ₁ = 0.065 R _w = 0.054	R ₁ = 0.046 R _w = 0.041	R ₁ = 0.065 R _w = 0.059

trode: Metrohm. – Schmelzpunkte: Apparat MFB 595010 der Fa. Gallenkamp; die Werte sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]methan (4): In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefüllten 500-ml-Dreihalskolben (mit Inertgaszuleitung und Rückflußkühler) wird eine Lösung von 8.4 g (32 mmol) Triphenylphosphan in 200 ml THF mit 0.6 g (80 mmol) Lithium versetzt. Eine sofort eintretende intensive Rotfärbung zeigt die Bildung von LiPPh₂ an. Man läßt 15 h bei 20°C rühren und tropft dann eine Lösung von 1.7 g (10 mmol) 1,3-Dichlor-2-(chlor-methyl)propan (3)^[9] in 15 ml THF innerhalb von 1 h zu. Die dunkelrote Lösung wird noch 30 min gerührt und dann mit 30 ml Methanol versetzt, wobei sich die Lösung entfärbt und ein hellgelber Feststoff ausfällt. Nach weiteren 15 min wird das ausgefallene Methanolat über eine G3-Schutzgasfritte abfiltriert. Wegen der Feinkörnigkeit des Niederschlags nimmt das Filtrieren mehrere Stunden in Anspruch. Das Lösungsmittel wird vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und der ölige, gelbliche Rückstand mit 100 ml *n*-Pentan gewaschen, wobei die Konsistenz des Feststoffes fester wird. Dieser wird in 15 ml Diethylether aufgenommen und mit 100 ml Methanol gefällt. Zurück bleibt ein gelblicher Feststoff, der über

Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 2.71 g (42%) **4**, Schmp. 131°C. Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Diffusion von *n*-Pentan in eine mit Diethylether überschichtete Essigesterlösung von **4** bei 20°C nach 1–2 d. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.53 [sept, ³J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, (CH₂)₃CH], 2.50 (d, ³J_{H,H} = 1.7 Hz, 6H, CH₂P), 7.20–7.27 (m, 30H, arom.). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.1 (m, CH₂P), 36.5 [d, J = 133.2 Hz, (CH₂)₃CH], 128.4 (s, arom.), 132.2 (s, arom.), 133.2 (s, arom.), 138.5 (d, ¹J_{C,P} = 25 Hz, arom.). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = –24.9 (s). – MS (EI), *m/z* (%): 610 (30) [M⁺], 533 (100) [M⁺ – Ph], 425 (20) [M⁺ – PPh₂], 348 (20) [M⁺ – PPh₂ – Ph], 185 (30) [PPh₂⁺]. – C₄₀H₃₇P₃ (610.6): ber. C 78.67, H 6.11; gef. C 78.46, H 6.12.

HC(CH₂PPh₂)₃Co(CH₃COO)(BPh₄) (5·BPh₄): In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenk-Rohr (250 ml) werden 1.2 g (2 mmol) **4** in 40 ml Dichlormethan gelöst. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenk-Rohr (250 ml) werden 500 mg (2 mmol) Cobalt(II)-acetat · 4 H₂O (Merck 2530) in 40 ml Ethanol suspendiert. Die Suspension wird langsam zu der Lösung von **4** getropft. Dabei ändert sich die Farbe von rosa zu tiefrot. Man läßt 30 min rühren und fügt dann eine Lösung von 680 mg (2 mmol) NaBPh₄ in 20 ml Ethanol hinzu. Anschließend

wird über eine G3-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum soweit eingengt, bis erste Kristallisationskeime entstehen, und dann auf -20°C gekühlt. Innerhalb von 2 d fällt ein roter mikrokristalliner Feststoff aus. Nach mehrtägigem (bis zur Gewichtskonstanz) Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 1.1 g (55%) $5 \cdot \text{BPh}_4$, Schmp. 185°C (Zers.). Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Überschichten einer Lösung von $5 \cdot \text{BPh}_4$ in THF/ CH_2Cl_2 (1:1) mit Diethylether und *n*-Pentan bei 20°C nach 1–2 d. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ (s, C=O). – MS (FD), *m/z*: 728 [M^+ des Komplexkations 5]. – $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{BCoO}_2\text{P}_3$ (1047.9): ber. C 74.56, H 5.79, P 9.12; gef. C 75.44, H 5.73, P 8.98.

$\text{HC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{BF}_4)_2 [7 \cdot (\text{BF}_4)_2]$: In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenk-Rohr (100 ml) werden 610 mg (1.0 mmol) **4** in 30 ml Acetonitril gelöst. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenk-Rohr (100 ml) werden 475 mg (1.0 mmol) Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluorborat)^[22] in 20 ml Acetonitril gelöst. Beim Vereinigen der beiden Lösungen tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf. Man läßt 16 h rühren und filtriert anschließend über eine G3-Schutzgasfritte. Das Lösungsmittel wird vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und das verbleibende rote Pulver anschließend dreimal mit Diethylether gewaschen. Nach mehrtägigem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 866 mg (90%) $7 \cdot (\text{BF}_4)_2$. Rote Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von $7 \cdot (\text{BF}_4)_2$ bei 25°C nach 1–2 d. Für die Elementaranalyse wurden die Proben 16 h bei 20°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. $7 \cdot (\text{BF}_4)_2$ ist in *n*-Pentan, Toluol, THF oder Dichlormethan unlöslich. Unzersetzt löslich ist es in Acetonitril und Nitromethan. – IR (KBr): $\nu_{\text{CN}} = 2317 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2289 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2.21$ (s, 9H, NCCH_3), 2.68 (m, 6H, CH_2P), 3.90 [m, $^3J_{\text{P,H}} = 27.5$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, 1H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}$], 7.17–7.4 (m, 30H, arom.). – $^{13}\text{C-NMR}$ (NO_2CD_3): $\delta = 4.94$ (s, NCCH_3), 25.17 (s, CH_2P), 28.68 [s, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}$], 130.1 (s, arom.), 131.7 (s, arom.), 133.4 (s, arom.), 135.3 (s, NCCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 29.9$ ($^3J_{\text{P,H}} = 26.5$ Hz). – $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3$ (963.3): ber. C 57.36, H 4.81, P 9.65; gef. C 57.27, H 4.87, P 9.56.

[1] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.

[2] [2a] L. Sacconi, F. Mani, *Transition Metal Chemistry*, Bd. 8 (Eds.: G. A. Melson, B. N. Figgis), Marcel Decker, New York, **1982**, S. 179. – [2b] A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 929. – [2c] S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 303.

[3] H. Heidel, G. Huttner, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

[4] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

[5] C. Mealli, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, *38*, 1040.

[6] C. Sarafidis, U. S. Patent **1969**, 3.445.540; *Chem. Abstr.* **1969**, 30038b.

[7] G. Märkl, G. Yu Jin, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1105.

[8] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1467.

[9] S. Latour, J. D. Wuest, *Synthesis* **1987**, 742.

[10] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**, S. 114.

[11] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[12] $E_{1/2}$ bezeichnet das cyclovoltammetrisch bestimmte Potential für den Vorgang $5^+ + e^- \rightleftharpoons 5$. Bei den Meßbedingungen war die Peakseparation der reversiblen Vorgänge mit 100–140 mV jeweils nicht größer als die für das unter gleichen Bedingungen jeweils am Ende einer Meßreihe gemessene reversible Redoxpaar Ferrocen \rightleftharpoons Ferrocen $^+$ + e^- . Cyclovoltammogramme: 10^{-3} M Lösung in 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, Spannungsvorschub 200 mV/s, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode bei 25°C .

[13] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2513.

[14] [14a] H. B. Bürgi, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5236. – [14b] H. B. Bürgi, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5239. – [14c] L. S. Bartell, W. F. Bradford, *J. Mol. Struct.* **1977**, *37*, 113. – [14d] K. Rasmussen, *J. Mol. Struct.* **1981**, *72*, 171.

[15] [15a] J. C. Coll, D. R. Christ, M. d. C. G. Barrio, N. J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7092. – [15b] A. H.-J. Wang, R. J. Missavage, S. R. Byrn, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7100.

[16] P. G. Gassman, R. C. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 215.

[17] A. L. Beauchamp, S. Latour, M. J. Oliver, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7778.

[18] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, *Organometallics* **1985**, *4*, 1327.

[19] Y. Ducharme, S. Latour, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1499.

[20] Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet)-R3m/V-Diffraktometer, Mo-K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung mit der Kombination der Programme SHELX76 (G. M. Sheldrick, University of Cambridge, **1976**) und SHELXTL PLUS (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1988**). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57749, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[21] [21a] Extended Hückel Rechnung – Programm: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397. – [21b] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*. – [21c] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3489. – [21d] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2872. – Koeffizienten für C, H, N, P, Fe: [21e] J.-F. Halet, R. Hoffmann, J. Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1695. – [21f] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219.

[22] B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444.

[23] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, Kynoch-Press, Birmingham, **1974**.