

Fe(NCMe)₃²⁺-Komplexe von chiralen Tripodliganden mit drei verschiedenen Donorgruppen: Dynamik und Struktur[☆]

Horst Heidel, Johannes Scherer, Alexander Asam, Gottfried Huttner*, Olaf Walter und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 18. Juli 1994

Key Words: Tripodal ligands, chiral / Iron tris(acetonitrile) tripod complexes / Chiral triphosphanes / Conformational analysis / Ligand exchange

Fe(NCMe)₃²⁺ Complexes of Chiral Tripod Ligands Bearing three Different Donor Groups: Dynamics and Structure

Chiral tripod ligands [*tripod* = CH₃C(CH₂PR₂)(CH₂PR'₂)(CH₂PR''₂), **1a–d**] with three different donor groups react with Fe(NCMe)₆(BF₄)₂ to yield the complexes *tripod*Fe(NCMe)₃(BF₄)₂ (**2a–d**). These complexes show an idealized octahedral coordination based on a facial coordination of the tri-

pod ligand. The asymmetry of the chiral tripod ligands **1a–d** induces a differentiation of the remaining coordination sites at iron. The structure and the dynamic behaviour of the compounds **2a, b** is elucidated by X-ray structural analyses and 2D-NMR techniques.

Die interessante Koordinationschemie des Tripodliganden CH₃C(CH₂PR₂)₃^[1] ist in erster Linie auf das Neopentylrückgrat CH₃C(CH₂)₃ solcher Liganden zurückzuführen. Es läßt nur eine faciale Koordination des Tripodliganden zu, so daß der Ligand in seinen Komplexen eine Seite des Metallzentrums vollständig abschirmt. Weiterhin sorgt das Neopentylgerüst für eine insgesamt starre Geometrie des Chelatkäfigs am Tripod-Metall-Templat CH₃C(CH₂PR₂)₃M und bewirkt so eine starke Einschränkung der Konformationsmöglichkeiten des Templates.

Durch eine geeignete Wahl der Substituenten R, R' und R'' in den chiralen Tripodliganden *tripod* = CH₃C(CH₂PR₂)(CH₂PR'₂)(CH₂PR''₂)^[2] sollte sich die Gestalt des verbleibenden Koordinationsraumes am Metall gezielt beeinflussen lassen. Um zu prüfen, welchen Einfluß die Substituenten R, R' und R'' am Phosphor auf den verbleibenden Koordinationsraum am Metallzentrum haben, ist es notwendig ein Testsystem zu wählen, das sich sowohl durch gute Kristallisationseigenschaften für Untersuchungen im Festkörper als auch durch gute Charakterisierbarkeit mit der NMR-Spektroskopie für Untersuchungen in Lösung auszeichnet.

Diese Eigenschaften zeigen die erst kürzlich dargestellten *tripod*Fe(NCMe)₃²⁺-Komplexe^[3–6]. Mit ihrer oktaedrischen Koordinationsgeometrie am Eisen haben sie wesentlich bessere Kristallisationseigenschaften als die *tripod*-Co(NCMe)₂²⁺-Komplexe mit fünffach koordiniertem Metallzentrum^[3]. Der Diamagnetismus dieser Eisen(II)-low-spin-Komplexe macht sie zudem der Untersuchung durch die NMR-Spektroskopie zugänglich^[3–6]. Gegenüber den auch diamagnetischen *tripod*Mo(CO)₃-Komplexen^[6,7] hat der Kolligand Acetonitril die Vorteile einer Detektierbarkeit im ¹H-NMR-Spektrum sowie einer leichteren Substituierbarkeit.

Es sollten sich so anhand der Signale für die Acetonitrilliganden im NMR-Spektrum die Dynamik und die Differen-

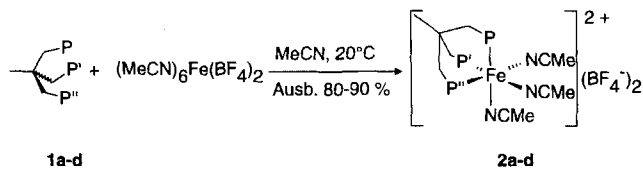
zierung der chemischen Umgebung der Acetonitrile am Eisen durch die Chiralität des Tripodliganden studieren lassen.

Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und Dynamik der Eisen(II)-Komplexe **2a–d**: [CH₃C(CH₂PR₂)(CH₂PR'₂)(CH₂PR''₂) · Fe(NCMe)₃](BF₄)₂ mit R = 2-Tolyl, R' = 4-Tolyl und R'' = Ph (**2a**) sowie PR₂ = Dibenzophospholyl (DBP), R' = Ph und R'' = *m*-Xylyl (**2b**), 4-Tolyl (**2c**) oder Ethyl (**2d**).

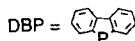
Ergebnisse und Diskussion

Als Quelle für das Fe(NCMe)₃²⁺-Fragment dient der Komplex Fe(NCMe)₆(BF₄)₂, der aus Eisen in Acetonitril mit NOBF₄ als Oxidationsmittel leicht erhalten wird^[8]. Wie für die achiralen Tripodliganden CH₃C(CH₂PR₂)₃ beschrieben^[3], reagieren auch die chiralen Vertreter CH₃C(CH₂PR₂)(CH₂PR'₂)(CH₂PR''₂) **1a–d**^[2] mit einem Äquivalent Fe(NCMe)₆(BF₄)₂ nahezu quantitativ zu den chiralen *tripod*Fe(NCMe)₃(BF₄)₂-Komplexen **2a–d** (Schema 1), die sich durch Zugabe von Diethylether aus den konzentrierten Reaktionslösungen in Acetonitril als rote Feststoffe fällen lassen.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ließen sich von den Komplexen **2a, b** durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung der Komplexe in Acetonitril unter streng anaeroben Bedingungen bei 20°C erhalten. Die Komplexe **2c, d** fielen bei diesem Vorgehen zwar rein, jedoch nur als mikrokristalline Feststoffe an. Die Strukturanalyse der kristallinen Komplexe **2a, b**^[9] (Tab. 1, 2, Abb. 1, 2) zeigt jeweils ein idealisiert oktaedrisch koordiniertes Eisen, wobei jeweils drei faciale Koordinationsstellen vom Tripodliganden und jeweils drei von drei Acetonitrilen besetzt sind. Die Winkel und Abstände um das Eisen herum entsprechen im großen und ganzen denen für die entsprechenden Eisen-

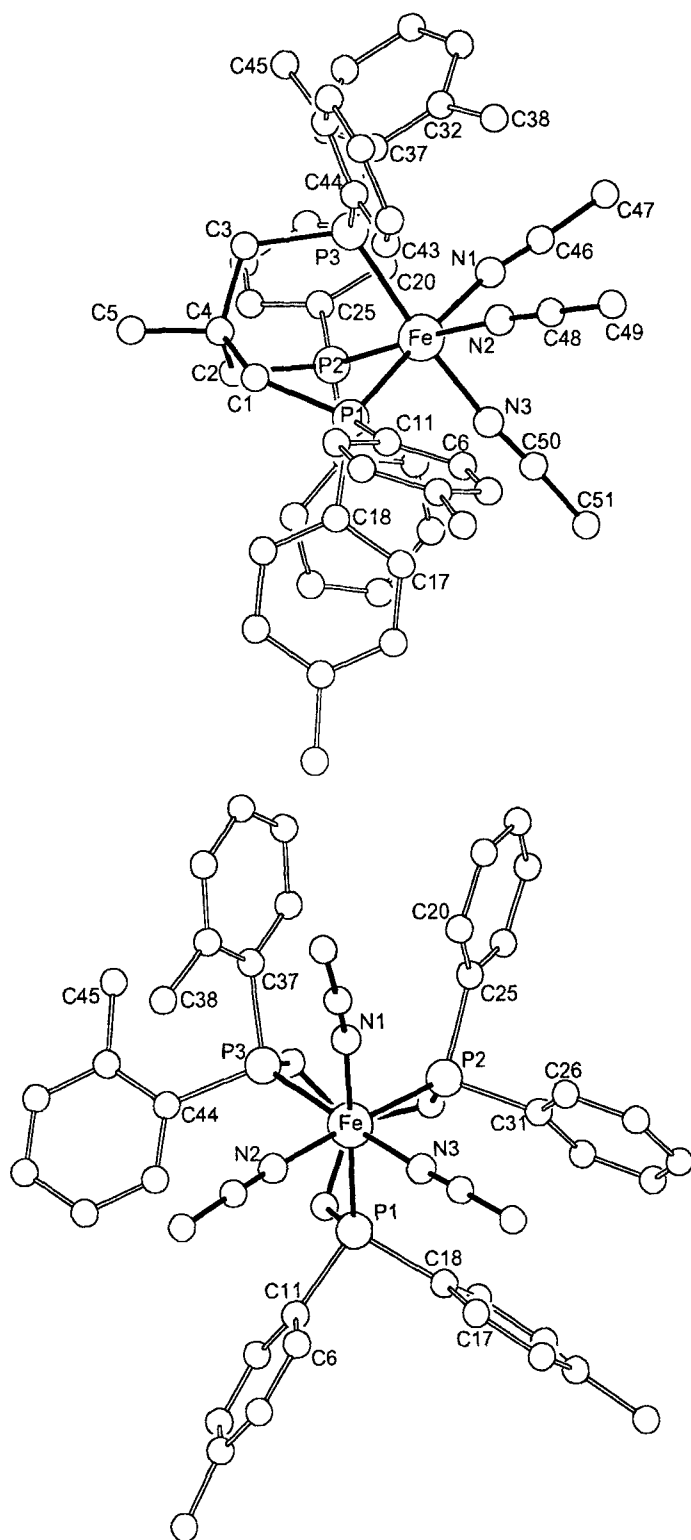
Schema 1. Allgemeine Darstellungsweise von **2a–d**

1,2	P	P'	P''
a	PPh ₂	P(2-Tol) ₂	P(4-Tol) ₂
b	PPh ₂	DBP	P(3,5-Me ₂ C ₆ H ₃) ₂
c	PPh ₂	DBP	P(4-Tol) ₂
d	PPh ₂	DBP	PEt ₂



komplexe mit den achiralen Tripodliganden^[3–6]. Auch die charakteristische Schraubung des Tripod-Chelatgerüsts um etwa 30° tritt bei **2a, b** auf^[3]. Sie wird jeweils durch den Torsionswinkel C4–C_i–P_i–Fe angegeben. Die Rotationsstellung der Arylgruppen am Phosphor relativ zu der Achse durch C4–Fe (Abb. 1, 2) in **2a, b** wird in Tab. 1 durch die Torsionswinkel Q–P_i–C_j–C_k quantifiziert. Durch diesen Torsionswinkel sollte sich der sterische Anspruch, den eine Phosphangruppe auf den verbleibenden Koordinationsraum am Eisen hat, beschreiben lassen. Diese Torsionswinkel sind bei den 4-Tolyl- und den Phenylsubstituenten in Verbindung **2a** sehr ähnlich (Tab. 1, Abb. 1). Das heißt, daß die PPh₂- und die P(4-Tol)₂-Gruppe einen vergleichsweise ähnlichen sterischen Einfluß auf den Koordinationsraum haben. Die bei der P(2-Tol)₂-Gruppe gefundenen Torsionswinkel (Q–P₃–C_i–C_j) von 37 und 66° zeigen, daß durch die Methylgruppen in 2-Stellung eine wesentlich stärkere Verdrehung der Arylgruppen gegeneinander hervorgerufen wird (Abb. 1). Dies ergibt einen deutlich anderen sterischen Einfluß der P(2-Tol)₂-Gruppe relativ zu dem der PPh₂- und P(4-Tol)₂-Gruppe. Von den Methylgruppen in 2-Stellung der P(2-Tol)₂-Gruppe zeigt eine (C38) in den Koordinationsraum des Eisens hinein, während die andere (C45) zum Chelatgerüst des Tripodliganden gedreht ist (Abb. 1). Im Vergleich zu dieser gefundenen Festkörperkonformation sind in Lösung jedoch verschiedene Rotationsisomere zu erwarten (s.u.). Der Ligand **1a** ist so nicht in der Lage, den verbleibenden Koordinationsraum am Templat *tripodFe* mit seinen drei verschiedenen Phosphangruppen einheitlich chiral zu strukturieren. Abb. 3 zeigt das Kalottenmodell des Komplexes **2a**. Die Acetonitril-Liganden sind weggelassen worden, um die Gestalt des verbleibenden Raumes in **2a** besser darzustellen.

Bei Verbindung **2b** sind die Torsionswinkel Q–P_i–C_j–C_k der PPh₂- und der P(3,5-Me₂C₆H₃)₂-Gruppe zwar auch ähnlich (Tab. 1, Abb. 2), doch die Methylgruppe in 3-Stellung ragt hier in den verbleibenden Koordinationsraum hinein und nicht nur in die Peripherie wie die 4-Tolylgruppe in **2a**. Dies führt zu einer Differenzierung im räumlichen Anspruch auf den Koordinationsraum. Die besonders starre Dibenzophospholylgruppe stellt sich mit einem Torsionswinkel von rund 90° nahezu orthogonal zu der Bezugsachse durch C4–Fe ein (Tab. 1, Abb. 2). Im Kalottenmodell

Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **2a**

für **2b** (Abb. 3) erkennt man gut, daß der Angriff über die Dibenzophospholylgruppe auf das Eisen vergleichsweise frei ist, während die Methylgruppen der P(3,5-Me₂C₆H₃)₂-Gruppe das Eisen stark abschirmen. Die PPh₂-Gruppe sollte in ihrem sterischen Anspruch auf den verbleibenden Koordinationsraum am Eisen zwischen dem der Dibenzo-

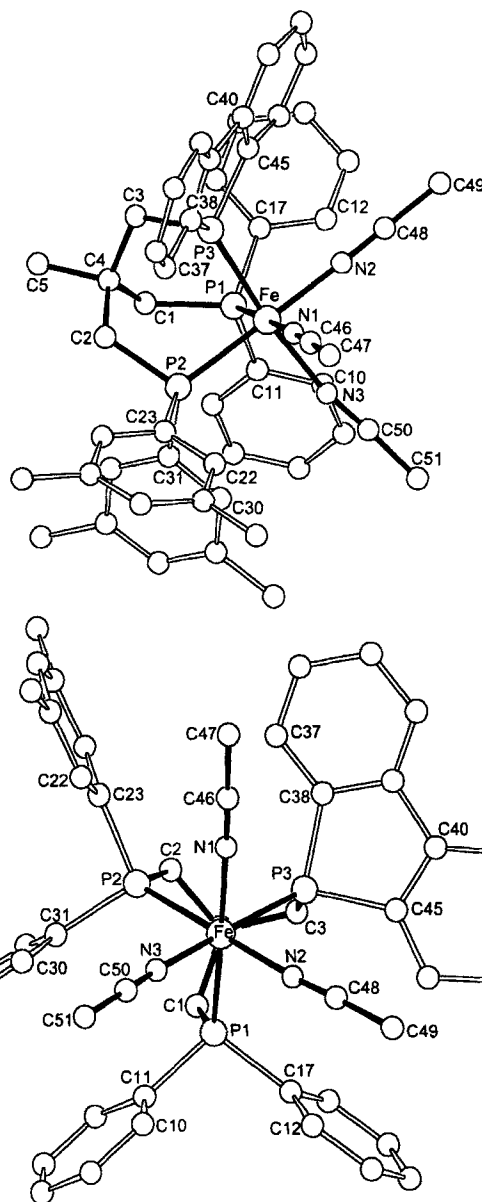
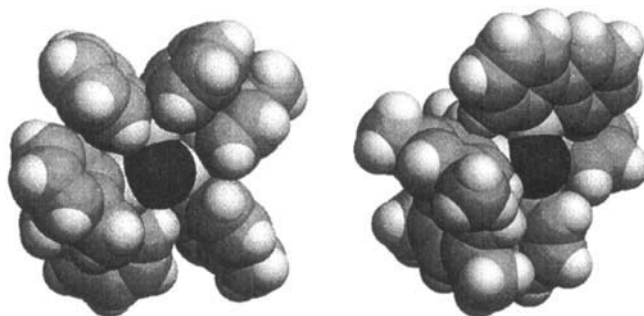
Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]^{a)}, -winkel [°]^{a)} und Torsionswinkel [°] der Verbindungen **2a** und **2b**

	2a	2b	
Fe-P1	227.7(3)	Fe-P1	226.4(2)
Fe-P2	230.0(3)	Fe-P2	228.9(3)
Fe-P3	229.2(3)	Fe-P3	222.7(3)
Fe-N1	198.2(7)	Fe-N1	195.5(7)
Fe-N2	195.8(8)	Fe-N2	193.3(6)
Fe-N3	194.9(8)	Fe-N3	195.5(6)
N1-C46	113.8(11)	N1-C46	113.0(8)
N2-C48	115.9(13)	N2-C48	113.6(10)
N3-C50	114.5(14)	N3-C66	113.4(10)
C46-C47	147.3(13)	C46-C47	144.7(12)
C48-C49	146.5(15)	C48-C49	146.6(11)
C50-C51	146.8(16)	C50-C51	144.9(13)
P1-Fe-P2	85.7(2)	P1-Fe-P2	86.0(1)
P2-Fe-P3	89.3(2)	P2-Fe-P3	91.4(1)
P3-Fe-P1	92.4(2)	P3-Fe-P1	89.5(1)
N1-Fe-N2	82.5(5)	N1-Fe-N2	87.9(2)
N2-Fe-N3	84.8(5)	N2-Fe-N3	85.2(3)
N3-Fe-N1	83.6(6)	N3-Fe-N1	85.1(3)
N-Fe-P _{trans}	174.7-177.1	N-Fe-P _{trans}	179.5-171.7
Mittelwert	175.5	Mittelwert	176.5
N-Fe-P	98.2-91.2	N-Fe-P	88.2-95.8
Mittelwert	93.5	Mittelwert	92.5
C4-C1-P1-Fe	-35.2	C4-C1-P1-Fe	26.0
C4-C2-P2-Fe	-21.3	C4-C2-P2-Fe	37.2
C4-C3-P3-Fe	-22.4	C4-C3-P3-Fe	22.6
Q-P1-C18-C17 ^{b)}	-7.0	Q-P1-C17-C12	11.4
Q-P1-C11-C6 ^{b)}	14.5	Q-P1-C11-C10	-16.5
Q-P2-C31-C26 ^{b)}	20.7	Q-P2-C31-C30	-3.4
Q-P2-C25-C20 ^{b)}	17.2	Q-P2-C23-C22	-8.4
Q-P3-C37-C32 ^{b)}	36.6	Q-P3-C45-C40	-89.2
Q-P3-C44-C43 ^{b)}	65.6	Q-P3-C38-C37	-93.5

^{a)} Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. – ^{b)} Q bezeichnet einen Hilfspunkt, den einen an P_i angesetzten auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht (Abb. 1, 2).

phosphoryl- und dem der P(3,5-Me₂C₆H₂)₂-Gruppe liegen. Der chirale Tripodligand **1b** bewirkt in seinem Komplex **2b** also eine stärkere einheitlich chirale Strukturierung des verbleibenden Koordinations-Halbraumes am Eisen als der Ligand **1a** in seinem Komplex **2a**. Bei **2b** sind durch die Symmetrie und Rigidität der Arylgruppen keine Isomere aufgrund unterschiedlicher Rotationsstellung der Arylsubstituenten zu erwarten.

Besonders aussagekräftig für das Koordinationsverhalten der Tripodliganden in Lösung sowie für das Vorliegen genau einer Komplexspezies ist das ³¹P-NMR-Spektrum. Die Komplexe **2b–d** zeigen wie die freien Liganden^[2] im ³¹P-NMR-Spektrum ein Triplett für den Dibenzophospholphosphor und zwei Dubletts von Dubletts für die beiden anderen Phosphangruppen. In den freien Liganden sind die skalaren Kopplungen (⁴J_{PP}) sehr viel kleiner als in den Komplexen (²J_{PP}), so daß sie nicht immer aufgelöst werden können. Im Falle der Komplexe **2b–d** belegt das Kopplungsmuster eindeutig das Vorliegen einer einzigen Komplexspezies mit jeweils facialer Koordinationsgeometrie. In den Komplexen **2b,c** kommt es aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Diarylphosphangruppen zu einer Überlagerung der Signale und damit zu einem Spektrum höherer Ordnung, was sich sowohl anhand der Kopplungskonstanten als auch durch Simulation

Abb. 2. Zwei Ansichten der Struktur von **2b**Abb. 3. Kalottenmodelle der Festkörperstrukturen von **2a** (links) und **2b** (rechts); die Acetonitril-Liganden sind weggelassen worden

aufklären läßt. Bei allen Komplexen sind die Kopplungskonstanten (²J_{PP}) zum Dibenzophospholphosphor mit 58-60 Hz

um etwa 9 Hz kleiner als die zwischen den beiden anderen Phosphorkernen (exp. Teil).

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung^[9]

Verbindung	2a	2b · 7/2 MeCN · 1/8 CH ₂ Cl ₂ ^{a)}
Summenformel	C ₅₁ H ₅₆ B ₂ F ₆ FeN ₃ P ₃	C _{58.13} H _{55.75} B ₂ Cl _{0.25} F ₄ FeN _{6.5} P ₃
Molmasse	1033.4	1176.6
Kristalldimension	0.20 · 0.25 · 0.40 mm	0.30 · 0.30 · 0.35 mm
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	C2/c
Gitterkonstanten	a = 1329.7(3) pm b = 1941.8(6) pm c = 1973.4(5) pm α = 90.000(0)° β = 102.69(2)° γ = 90.00(0)°	a = 2725(2) pm b = 1472(1) pm c = 3190(3) pm α = 90.00(0)° β = 104.50(7)° γ = 90.00(0)°
Zeivolumen	4978(4) · 10 ⁶ pm ³	12388.80 · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 8
Dichte(berechnet)	1.356 g/cm ³	1.262 g/cm ³
Meßgerät	Siemens(Nicolet Syntex), R3m/V-Diffraktometer	
Strahlung	MoK _α , Graphit-Monochromator	
Messtemperatur	220 K	200 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	23	25
Meßbereich	2 < 2θ < 48°	4.4 < 2θ < 46.0°
Meßverfahren	ω-Scan, Δω = 0.75°	ω-Scan, Δω = 0.82°
Scan Geschwindigkeit	2.3 < ω̇ < 29.3°min ⁻¹	2.6 < ω̇ < 29.3°min ⁻¹
Zahl der gemessenen Reflexe	8461	8767
Unabhängige Reflexe	7801	8560
Beobachtete Reflexe(I ≥ 2σ)	4505	6066
Zahl der verfeinerten Parameter	516	708
Maximale Restelextronendichte	0.95 · 10 ⁻⁶ e/pm ³	1.21 · 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur, ψ-scan, Δψ = 10°	
Strukturaufklärung	direkte Methoden	
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen	
verwendete Programme	SHELX76 ^[10] , SHELXL93 ^[12] SHELXTL-PLUS ^[11]	
Atomfaktoren	[13]	
Übereinstimmungsfaktoren	R ₁ = 8.0 % R _w = 6.8 %	R ₁ = 10.3 % R _w = 30.7 %

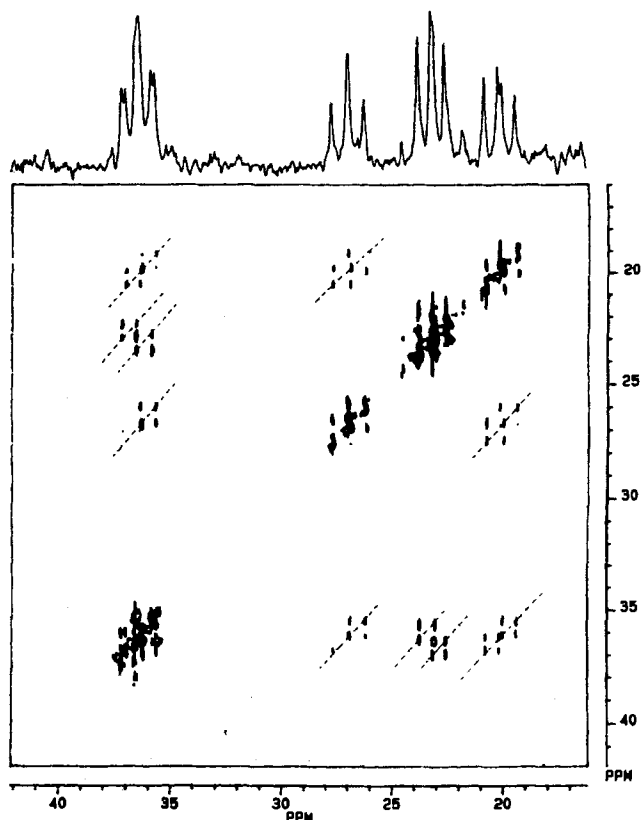
a) Die je Formeleinheit angegebenen Solvatmoleküle ergeben sich für die untersuchten Kristalle aus der Strukturanalyse.

Die Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Phosphorkernen erfolgte anhand der Vergleichsdaten der entsprechenden Tripodeisen(II)-Komplexe, die drei gleiche Phosphangruppen tragen^[3,6,14]. Bei der Verbindung **2b** erfolgte die Zuordnung durch H,P-Korrelationsexperimente (¹H, ³¹P-HMQC) (s. u.).

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2a** zeigt dagegen ein wesentlich komplizierteres Signalmuster, das auf das Vorliegen mehrerer Komplexspezies hinweist. Das Spektrum konnte mit einem ³¹P, ³¹P-COSY-45 Experiment bei 253 K aufgeklärt werden (Abb. 4)^[15]. Das Doppeldublett bei δ = 20.8 zeigt Kreuzpeaks zu den beiden Doppeldubletts bei δ = 27.7 und 37.2, die untereinander ebenfalls Kreuzpeaks aufweisen. Die Struktur der Kreuzpeaks ist typisch für ein AMX Spinsystem, in dem alle skalaren Kopplungen (²J_{PP}) das gleiche Vorzeichen haben. Die Signale gehören also zu einer Komplexspezies. Weiterhin zeigt das Signal bei δ = 37.2 auch Kreuzsignale zu dem Multipllett bei δ = 23.9 (Abb. 4). Aufgrund der Phasenstruktur der Peaks müssen die erkennbaren Signale zu zwei verschiedenen Kreuzpeaks mit Doppeldublettstruktur gehören, welche wegen der geringen Verschiebungsdifferenz einen starken Dacheffekt zeigen. Die äußeren Linien dieses Multipletts sind so stark abgeschwächt, daß sie im ³¹P, ³¹P-COSY-45-Spektrum nicht intensiver als das Grundrauschen sind (Abb. 4). Die Signale der Phosphor-

atome bei δ = 23.4, 24.4 und 37.2 gehören somit zu einer zweiten Komplexspezies und bilden ein ABX Spinsystem.

Abb. 4. ³¹P, ³¹P-COSY-45-Spektrum von **2a**. Bei den Nicht-Diagonal-Peaks zeigen die Linien (---) Peaks mit positiver Phase an; die anderen Signale haben negative Phase



Die Entstehung verschiedener Spezies der Verbindung **2a** ist auf die unsymmetrische Gestalt der 2-Tolylsubstituenten am Phosphor zurückzuführen. Durch die dreifache, faciale Koordination von **2a** am Eisenzentrum werden die Arylsubstituenten an den Phosphoratomen in eine propellerartige Konformation gezwungen, in der sich die Arylringe nicht unabhängig voneinander um die P-C-Bindung drehen können. Dies bedeutet, daß die beiden 2-Tolylgruppen insgesamt vier unterschiedliche Konformationen einnehmen können: 1) Beide Methylgruppen zum Eisen hingedreht. 2) Beide Methylgruppen vom Eisen weggedreht. 3) Eine Methylgruppe zum Eisen hin und eine vom Eisen weggedreht. 4) Umgekehrte Orientierung der Methylgruppen wie in 3). Dabei sollten die Konformationen 1) und 2) sowie 3) und 4) jeweils miteinander im Gleichgewicht stehen, da sie durch gleichsinnige Drehung aller Arylgruppen des Tripodliganden ineinander übergeführt werden können. Die beiden im ³¹P, ³¹P-COSY-45 identifizierten Spezies sollten die beiden unterschiedlichen Rotationsisomere: 1) ↔ 2) und 3) ↔ 4) von **2a** sein. Allerdings konnten die Signale nicht eindeutig dem jeweiligen theoretisch erwarteten Isomer zugeordnet werden, da die hierfür notwendigen ¹H, ³¹P- und ¹H, ¹H-Korrelationsexperimente aufgrund der sehr breiten Protonensignale keine genaue Analyse erlaubten.

Die Di-2-tolylphosphangruppe ist also im Vergleich zur PPh₂-Gruppe durch einen deutlichen Unterschied im sterischen Einfluß gekennzeichnet. Aber durch das Vorhandensein mehrerer stabiler Rotamere in Lösung ist der sterische Einfluß der P(2-Tol)₂-Gruppe auf den Koordinationsraum am Eisen nicht eindeutig kontrollierbar. Dies ist jedoch für die gezielte Gestaltgebung eines *tripod*-Metall-Templates unabdingbar, um selektive Reaktionen am Templat zu ermöglichen. Diese Problematik tritt bei den Verbindungen **2b–d** mit den C₂-symmetrischen Substituenten 3,5-Dimethylphenyl, 4-Tolyl und Phenyl nicht auf. Bei der Dibenzophospholgruppe ist durch die C–C-Bindung zwischen den *ortho*-C-Atomen der Phenylringe eine Rotation um die PC-Bindung unmöglich. Die Ethylgruppe ist sterisch so klein, daß sich die beiden Ethylsubstituenten sowohl frei als auch unabhängig voneinander drehen können. Im ¹³C-NMR-Spektrum kommt es besonders im Bereich der Signale für die Arylgruppen und für die Methylengruppen des Neopentylgerüsts zu starken Überlagerungen. Die Kohlenstoffe der Methylgruppen am Neopentylgerüst, an den Arylringen und an den Acetonitril-Liganden lassen sich jedoch sicher durch ein ¹³C-DEPT-Experiment^[16] sowie über die Kopplung zum Phosphor zuordnen. Diese kann teilweise bis ³J_{PC} aufgelöst werden.

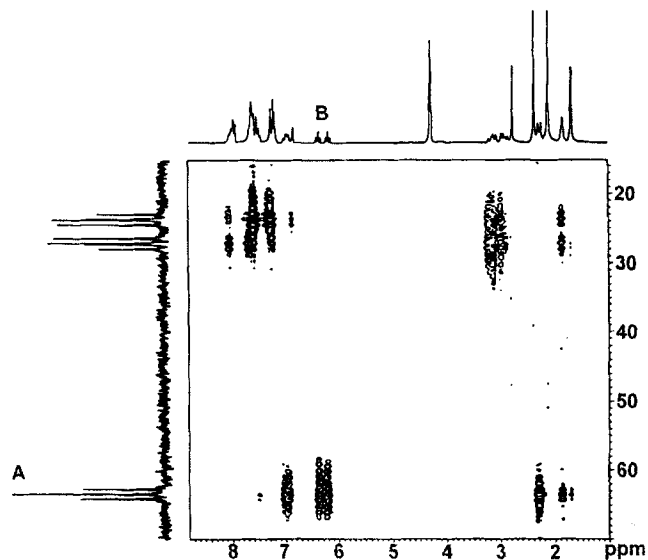
Um jedoch trotz der Überlagerungen zu genaueren Informationen über die chemische Verschiebung und die Kopplungen zu gelangen, sind von **2b** C,H-Korrelationsexperimente (¹H,¹³C-HMQC) durchgeführt worden (Tab. 4). Dies erlaubt eine Zuordnung aller Kohlenstoffsignale und Kopplungen.

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für die Komplexe **2a,d** in CD₃NO₂ sehr breite Signale, so daß hier die ¹H-NMR-Spektren in CD₃CN aufgenommen wurden, was wesentlich schärfere Signale ergab. Es war so aber nicht möglich, Informationen über die Acetonitril-Liganden zu erhalten. Die Komplexe **2b,c** zeigen in CD₃NO₂ zwar scharfe Peaks, jedoch überlagern sich die Signalgruppen besonders im Aromatenbereich. Für Komplex **2b** sind deshalb H,P- und H,H-Korrelationsexperimente (¹H,³¹P-HMQC, ¹H,¹H-DQF-COSY, ¹H,¹H-TOCSY, exp. Teil)^[16] durchgeführt worden. Ausgehend von dem Verschiebungsargument, daß das Triplett bei δ = 63.4 im ³¹P-NMR-Spektrum dem Dibenzophospholphosphor zugeordnet wird, gelingt es, alle Phosphor- und Wasserstoffkerne miteinander zu korrelieren und damit zuzuordnen (Tab. 3). Als besonders geeignet für die Aufklärung von NMR-Spektren solcher Verbindungen erweist sich das ¹H,³¹P-HMQC Experiment^[17] (Abb. 5), da sich mit ihm Protonen mit Phosphorkernen korrelieren lassen, die durch bis zu fünf Bindungen voneinander getrennt sind. Durch diese Methode ist eine genaue Zuordnung der Protonensignale zu Protonen verschiedener Spinsysteme auch ohne zeitaufwendige H,C-Fernkorrelationsexperimente (¹H,¹³C-HMBC) möglich^[18].

Durch die starre Koordinationsgeometrie der Tripodliganden in den Komplexen **2a–d** sind die möglichen Konformationen des Ligandgerüsts stark eingeschränkt. Dadurch kommen sich durch viele kovalente Bindungen getrennte Protonen räumlich sehr nahe, so daß starke NOE-Effekte zu

erwarten sind. Am Komplex **2b** sind deshalb NOESY-Messungen (exp. Teil)^[19] durchgeführt worden. Es ist so möglich, diastereotop Protonen in ihrer räumlichen Lage festzulegen, die sich durch skalare Korrelationsexperimente nicht absolut zuordnen lassen.

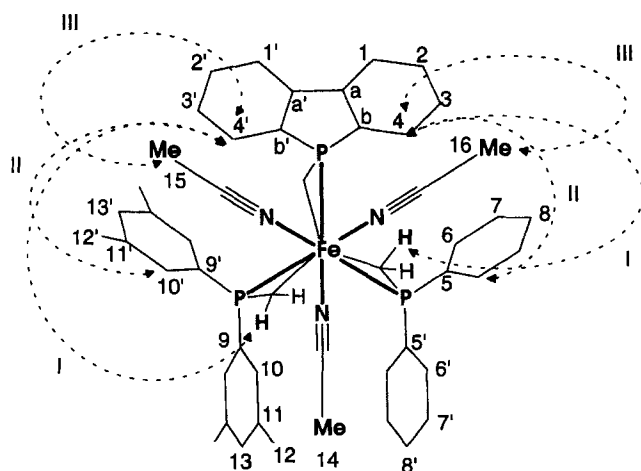
Abb. 5. ¹H,³¹P-HMQC-Spektrum von **2b**. A = Dibenzophospholphosphor; B = H_{4,4'}



So zeigen bei **2b** die Signale der Protonen in 4,4'-Stellung des Dibenzophospholylrestes (Abb. 5, 6) bei δ = 6.23 und 6.44 nur negative NOESY-Kreuzpeaks (positiver NOE-Effekt) zu den Signalen der Methylenprotonen bei δ = 2.95 und nicht zu den Signalen bei δ = 3.20. Die Protonen an C4 und C4' wechselwirken also nur mit jeweils einem der diastereotopen Protonen der Methylenhenkel an den Diarylphosphangruppen (Abb. 6, NOE-Effekt I). Von den Signalen der beiden diastereotopen Protonen in 4- und 4'-Stellung des Dibenzophospholylrestes zeigt nur das bei δ = 6.23 NOESY-Kreuzpeaks zu den an C6 gebundenen Protonen in dem Phenylring der PPh₂-Gruppe, der dem Dibenzophospholylrest zugewandt ist. Das Signal bei δ = 6.44 zeigt wiederum NOESY-Kreuzpeaks zu den an C10' gebundenen Protonen in dem Arylring der P(3,5-Me₂C₆H₃)₂-Gruppe, der dem Dibenzophospholylrest zugewandt ist. Somit gehört das Signal bei δ = 6.23 zu dem Proton in 4-Stellung und das Signal bei δ = 6.44 zu dem Proton in 4'-Stellung (Abb. 6, NOE-Effekt II). Ebenso zeigt das Protonensignal bei δ = 6.23 (H4) einen Kreuzpeak mit dem Signal der Methylgruppe des Acetonitrils bei δ = 1.73 und das Signal bei δ = 6.44 (H4') einen Kreuzpeak mit dem Signal bei δ = 1.71. Die Protonen an C16 stehen demnach in enger Nachbarschaft zu dem Proton an C4, die Protonen an C15 in enger Nachbarschaft zu dem Proton an C4' (Abb. 6, NOE-Effekt III). Dadurch sind die drei geometrisch verschiedenen Positionen der drei Acetonitril-Liganden im Komplex **2b** auch NMR-spektroskopisch eindeutig festgelegt.

In Anlehnung an diese Daten läßt sich auch das ¹H-NMR-Spektrum von **2c** interpretieren, das dem ¹H-NMR-Spektrum von **2b** sehr ähnlich ist. In beiden Komplexen **2b,c** er-

Abb. 6. Ausgewählte NOE-Korrelationen in dem Komplex **2b**; I, II, III = NOE



scheinen die Signale der Methylgruppen von zwei Acetonitril-Liganden bei vergleichsweise hohem Feld von $\delta = 1.73$ bzw. 1.71 , während das entsprechende Signal des dritten Acetonitrils bei $\delta = 2.75$ bzw. 2.80 auftritt (Abb. 5, 7). Dies läßt sich dadurch erklären, daß diese zwei Methylgruppen stark in den abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der Dibenzophospholgruppe eintauchen. Der gleiche Effekt wird auch bei den Protonen in 4,4'-Stellung des Dibenzophosphols beobachtet (Abb. 6). Diese ragen in die abschirmenden Anisotropiekegel der benachbarten Arylringe hinein und führen zu zwei Pseudotripletts bei $\delta = 6.32/6.44$ und $6.22/6.23$ (Abb. 5, 7).

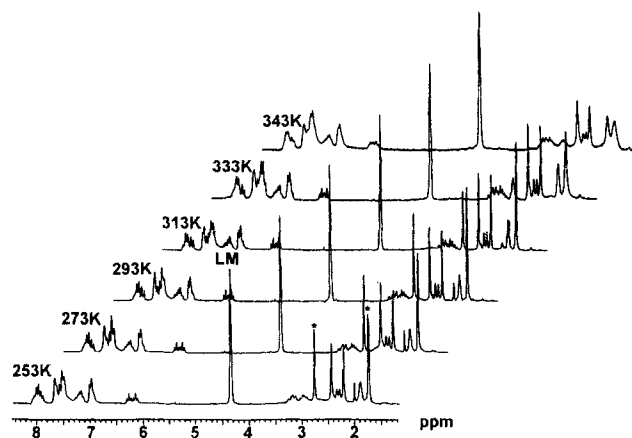
Für die Methylsubstituenten an den Arylringen findet man für **2c** zwei Singulets bei $\delta = 2.45$ und 2.21 (Abb. 7), was aufgrund der C_2 -Symmetrie der 4-Tolylgruppe eindeutig durch die konstitutionelle Diastereotopie der beiden Methylgruppen erklärt werden kann.

Bei **2b** findet man für die vier Methylgruppen der beiden 3,5-Dimethylphenylgruppen zwei Singulets bei $\delta = 2.42$ und 2.15 . Dies entspräche einer Differenzierung der vier Methylgruppen in zwei Gruppen von jeweils zwei isochronen Methylgruppen. Eine solche Differenzierung könnte sich auf zwei Arten erklären lassen: Fall 1) Die Rotation der 3,5-Dimethylphenylgruppen um die PC-Bindung ist in der NMR-Zeitskala eingefroren. Das führt zu einer Differenzierung der Methylsubstituenten in vier zueinander diastereotope Methylgruppen. Wenn man auch argumentieren könnte, daß in diesem Falle vier verschiedene Signale zu erwarten wären, ist eine zufällige Isochronie nicht auszuschließen. Es könnten nämlich je zwei Methylgruppen, die zu zwei verschiedenen 3,5-Dimethylphenylgruppen gehören, zufällig isochron zueinander sein. Fall 2) Die Rotation der 3,5-Dimethylphenylgruppen um die P-C-Bindung ist in der NMR-Zeitskala schnell. Das führt aufgrund der konstitutionellen Diastereotopie der beiden 3,5-Dimethylphenylgruppen zu einer Differenzierung der vier Methylsubstituenten der 3,5-Dimethylphenylgruppen in zwei Gruppen von je zwei isochronen Methylgruppen, die zu einer 3,5-Dimethylphenylgruppe gehören. Die Unterscheidung dieser beiden Fälle gelingt durch ein

TOCSY-Experiment^[20]. Man findet im TOCSY-Spektrum keine Kreuzpeaks zwischen den beiden Singulets, also müssen die beiden Singulets aus zwei getrennten Spinsystemen und damit verschiedenen 3,5-Dimethylphenylgruppen stammen. Es handelt sich hier um den bei **2c** gefundenen Fall einer konstitutionellen Diastereotopie der Methylgruppen der beiden 3,5-Dimethylphenylgruppen (Fall 2). Die Rotation um die P-C-Bindung der 3,5-Dimethylphenylgruppe scheint also nicht so stark gehindert zu sein, daß es in der NMR-Zeitskala zu einer Differenzierung aufgrund eingeschränkter Rotation kommt. Um die Dynamik der Acetonitrilliganden in den Tripodmetall-Komplexen zu studieren, sind von den Verbindungen **2b,c** $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Temperaturen von -20 bis 80°C aufgenommen worden.

Bei Temperaturen über 40°C tritt eine Verbreiterung der Signale für die Acetonitrilprotonen auf, die ab 70°C fast völlig zu einem sehr breiten Signal bei etwa $\delta = 1.7$ verschmelzen (Abb. 7). Parallel dazu tritt ein Absinken des Locklevels und eine Verkürzung der Relaxationszeiten ein, was auch alle anderen Signale sehr breit erscheinen läßt. Dies läßt sich entweder durch einen d^6 low-spin \rightarrow d^6 high-spin Übergang oder durch Austauschprozesse der Liganden erklären.

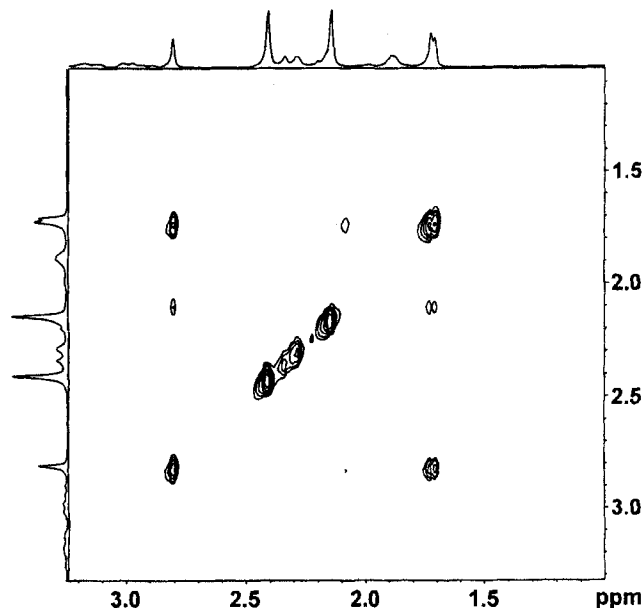
Abb. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2c** bei 253, 273, 293, 313, 333 und 343 K; LM = Lösungsmittel CD_2NO_2 , * = Signale der MeCN Liganden



Um noch genauere Informationen über das Vorliegen eines Austauschprozesses zu bekommen, sind von Verbindung **2b** NOESY-Spektren^[19] bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen worden. Gegenüber den eindimensionalen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen läßt sich im NOESY-Spektrum auch feststellen, welche Gruppen von **2b** miteinander im Austausch stehen. In den NOESY-Spektren von **2b** bei -20 und 10°C sind neben den oben genannten negativen Kreuzpeaks (positiver NOE-Effekt) keine weiteren Korrelationen zu erkennen. Im NOESY-Spektrum bei 35°C treten zusätzlich noch positive Kreuzpeaks auf. Kreuzpeaks dieser Art entstehen entweder zwischen Signalen, die einen negativen NOE-Effekt zeigen, oder aber zwischen Gruppen, die miteinander im chemischen Austausch stehen. Da der erste Fall aufgrund der vielen Kreuzpeaks des positiven NOE-Effekts im Spektrum auszuschließen ist, kann es sich hier nur

um Austauschphänomene handeln (NOESY-EXSY-Spektrum)^[21].

Abb. 8. Ausschnitt aus dem NOESY-EXSY-Spektrum von **2b** bei 308 K und $t_m = 0.8$ s; Bereich der Acetonitril-Liganden

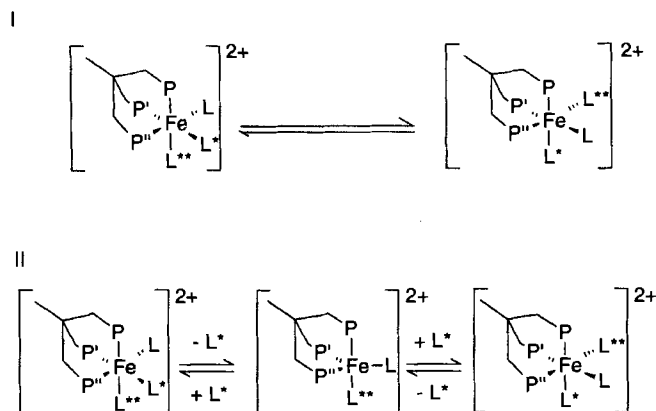


Alle Methylgruppen der Acetonitril-Liganden zeigen sowohl untereinander als auch zum Signal des freien Acetonitrils bei $\delta = 2$ positive Kreuzpeaks, was einen chemischen Austausch der Acetonitrile belegt (Abb. 8). Es gibt offenbar zwei miteinander konkurrierende Austauschphänomene. Zum einen findet wahrscheinlich eine Rotation der beiden Dreibeine [*tripod*Fe und Fe(NCMe)₃] gegeneinander statt (Schema 2, I). Diesem innermolekularen Austauschprozeß ist ein Austausch zwischen freiem und koordiniertem Acetonitril überlagert (Schema 2, II). Die größeren Intensitäten der Kreuzpeaks im NOESY-EXSY-Spektrum zwischen den gebundenen Acetonitril-Liganden im Vergleich zu den Intensitäten der Kreuzpeaks zwischen gebundenen und freien Acetonitrilen deutet darauf hin, daß bei 308 K der intramolekulare Austausch durch Rotation der Dreibeine gegeneinander rascher ist als der Austausch zwischen freiem und gebundenem Acetonitril. Auf der Basis der vorliegenden Daten konnte allerdings keine genaue Quantifizierung der Kinetik der Austauschprozesse vorgenommen werden.

Die chiralen Tripodliganden zeigen in ihren Eisen(II)-Komplexen **2a–d** die gewünschten Eigenschaften einer stabilen facialen Koordination und eine Dynamik der Koliganden (Acetonitril). Die drei unterschiedlich großen Phosphangruppen PR₂, PR'₂ und PR''₂ bewirken hier eine deutliche Differenzierung der Acetonitril-Bindungsplätze. Für die gezielte Modellierung eines definierten chiralen Halbraumes haben sich folgende Phosphangruppen als besonders günstig erwiesen: die Dibenzophosphol-, die Diphenylphosphan-, die Diethylphosphan- und die Bis(3,5-dimethylphenyl)phosphangruppe. Diese Phosphane sind in ihrem sterischen Anspruch auf den verbleibenden Koordinationsraum möglichst unterschiedlich. Sie zeigen wegen der C₂-Symmetrie der Substituenten am Phosphor keine Isomerie aufgrund einge-

schränkter Drehung um die P–C-Bindung wie die 2-Tolylgruppe. Dies läßt eine gute chirale Induktion bei Reaktionen an solchen Komplexen mit enantiomerenreinen Tripodliganden erhoffen^[22].

Schema 2. Austauschmechanismen der Acetonitril-Liganden in **2b**; I: Dreibein-Rotation, II: Dissoziation. L = NCMe, P = DBP, P' = PPh₂, P'' = P(4-Tol)₂, P(3,5-Me₂C₆H₃)₂



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und der Stiftung Volkswagenwerk für die Förderung dieser Arbeit. Ein Teil der Arbeit wurde im Rahmen des Graduierten-Kollegs „Selektivität in der organischen und metallorganischen Synthese und Katalyse“ sowie durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Experimenteller Teil

Allgemeines und Geräte siehe Lit.^[2,3,5]. – Die Tripodliganden **1a–d**^[2], Diethylphosphan^[23,24], CH₃C(CH₂PPh₂)(CH₂DBP)-(CH₂Cl)^[2] und Fe(NCCH₃)₃(BF₄)₂^[8] sind bekannt. DBP bezeichnet die Dibenzophospholylgruppe. Abkürzungen: sh = Signalhaufen, pt = Pseudotriplett.

Aufnahmeparameter der 2D-Spektren^[16,25]

1. 200-MHz-DQF-COSY-Spektrum (283 K): Pulssequenz D₁ – 90° – t₁ – 90° – D₃ – 90° – t₂. Relaxationsdelay 2 s, 90°-Puls 6.1 µs, Spektralbreite 1501.75 Hz in F₂ und F₁, 4 K Datenpunkte in t₂, 256 Experimente in t₁, Quadraturdetektion in beiden Dimensionen, Zero-Filling auf 512 reelle Datenpunkte in F₁, Fensterfunktion cos²($\pi t/t_{\max}$) in beiden Dimensionen.

2. 200-MHz-TOCSY-Spektrum (303 K): Pulssequenz D₁ – 90° – t₁ – MLEV – t₂. Relaxationsdelay 2 s, 90°-Puls 25.0 µs, Mischzeit 200 ms, Spektralbreite 1501.75 Hz in F₂ und F₁, 2 K Datenpunkte in t₂, 256 Experimente in t₁, Quadraturdetektion in beiden Dimensionen, Zero-Filling auf 4 K Datenpunkte in F₂ und auf 512 reelle Datenpunkte in F₁, Fensterfunktion cos²($\pi t/t_{\max}$) in beiden Dimensionen.

3. 200-MHz-NOESY- und NOESY-EXSY-Spektren (253, 283, 308 K): Pulssequenz D₁ – 90° – τ_{misch} – 90° – t₁ – 90° – t₂. Relaxationsdelay 1 s, 90°-Puls 6.2 µs, Mischzeiten 0.4, 0.6, 0.8, 1.2 s, Spektralbreite 1501.75 Hz in F₂ und F₁, 4 K Datenpunkte in t₂, 512 Experimente in t₁, Quadraturdetektion in beiden Dimensionen, Zero-Filling auf 1 K reelle Datenpunkte in F₁, Fensterfunktion cos²($\pi t/t_{\max}$) in beiden Dimensionen.

4. 200/50-MHz-¹H, ¹³C-HMQC-Spektrum, Signale im Aromatenbereich (308 K): Pulssequenz D₁ – BIRD – D₄ – 90°(¹H) – D₂ – 90°(¹³C) – t_{1/2} – 180°(¹H) – t_{1/2} – 90°(¹³C) – D₂ – t₂(¹H). GARP-

Entkopplung in t_2 , Relaxationsdelay 1 s, Recoverydelay 0.4 s, Evolutionsdelay 3.45 ms, 90°-Puls 11.4 μ s für ^1H , 9.0 μ s für ^{13}C und 60 ms für GARP-Zyklus, Spektralbreite 1002.00 Hz in F_2 und 906.78 Hz in F_1 , 2 K Datenpunkte in t_2 , 128 Experimente in t_1 , Quadraturdetektion in beiden Dimensionen, Zero-Filling auf 256 reelle Datenpunkte in F_1 , Fensterfunktion $\cos^2(\pi t/t_{\max})$ in beiden Dimensionen. Um die Auflösung zu erhöhen und die Aufnahmezeit zu verringern, wurden die Spektralbreiten in beiden Dimensionen derart eingengt, daß die nicht interessierenden Signale (aliphatische Protonen und ^{13}C -Kerne) gespiegelt wurden und in einem freien Teil des Spektrums fielen.

5. *200/50-MHz- ^1H , ^{13}C -HMQC-Spektrum, Signale im Aliphatenbereich (308 K)*: Pulssequenz $D_1 - \text{BIRD} - D_4 - 90^\circ(^1\text{H}) - D_2 - 90^\circ(^{13}\text{C}) - t_1/2 - 180^\circ(^1\text{H}) - t_1/2 - 90^\circ(^{13}\text{C}) - D_2 - t_2(^1\text{H})$. GARP-Entkopplung in t_2 , Relaxationsdelay 1 s, Recoverydelay 0.4 s, Evolutionsdelay 3.45 ms, 90°-Puls 11.4 μ s für ^1H , 9.0 μ s für ^{13}C und 60 ms für GARP Zyklus, Spektralbreite 1101.32 Hz in F_2 und 1500.60 Hz in F_1 , 2 K Datenpunkte in t_2 , 256 Experimente in t_1 , Quadraturdetektion in beiden Dimensionen, Zero-Filling auf 512 reelle Datenpunkte in F_1 , Fensterfunktion $\cos^2(\pi t/t_{\max})$ in beiden Dimensionen. Um die Auflösung zu erhöhen und die Aufnahmezeit zu verringern, wurden die Spektralbreiten in beiden Dimensionen derart eingengt, daß die nicht interessierenden Signale (aromatische Protonen und ^{13}C -Kerne) gespiegelt wurden und in einen freien Teil des Spektrums fielen.

6. *200/80-MHz- ^1H , ^{31}P -HMQC-Spektrum (308 K)*: Pulssequenz $D_1 - 90^\circ(^1\text{H}) - D_3 - 90^\circ(^1\text{H})/90^\circ(^{31}\text{P}) - D_3 - 90^\circ(^1\text{H})/90^\circ(^{31}\text{P}) - t_1/2 - 180^\circ(^1\text{H}) - t_1/2 - 90^\circ(^{31}\text{P}) - t_2(^1\text{H})$. Relaxationsdelay 1 s, Evolutionsdelay 35.7 ms, 90°-Puls 11.4 μ s für ^1H , 13.5 μ s für ^{31}P , Spektralbreite 1562.50 Hz in F_2 und 4464.29 Hz in F_1 , 2 K Datenpunkte in t_2 , 256 Experimente in t_1 , Quadraturdetektion in F_2 , Zero-Filling auf 512 reelle Datenpunkte in F_1 , Fensterfunktion $\cos^2(\pi t/t_{\max})$ in beiden Dimensionen, magnitude calculation.

7. *80-MHz- ^{31}P , ^{31}P -COSY-45 Spektrum (253 K)*: Pulssequenz $D_1 - 90^\circ - t_1 - 45^\circ - t_2$. Relaxationsdelay 0.9 s, 90°-Puls 15.0 μ s, Spektralbreite 2100.84 Hz in F_2 und F_1 , 2 K Datenpunkte in t_2 , 128 Experimente in t_1 , Quadraturdetektion in beiden Dimensionen, Zero-Filling auf 256 reelle Datenpunkte in F_1 , Fensterfunktion $\cos^2(\pi t/t_{\max})$ in beiden Dimensionen.

(\pm)-*1-[(Dibenzophosphol-5-yl)methyl]-1-[(diethylphosphanyl)methyl]-1-[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan (1d)*: In einem ausgeheizten und mit Inertgas gefüllten 250-ml-Kolben mit Inertgasanschluß, Gasüberdruck-Rückschlagventil und Septum werden bei -10°C 1.00 g (11.0 mmol) Diethylphosphan in 100 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden über das Septum in 10 min mit einer Einmalspritze 5.0 ml einer *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (2.20 M) getropft. Es bildet sich eine zitronengelbe Lösung, die 1 h bei dieser Temp. nachgerührt wird. Danach wird über das Septum mit einer Einmalspritze eine Lösung von 1.50 g (3.2 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{DBP})(\text{CH}_2\text{Cl})$ in 15 ml THF in 10 min zuge tropft, wobei sich die Lösung rotbraun verfärbt. Nach 16stdg. Rühren bei 20°C wird 1 ml Wasser zugegeben, wonach sich die Reaktionslösung gelb verfärbt. Das Lösungsmittel wird bei 0.1 mbar und 50°C verdampft, und der Rückstand wird in 50 ml Toluol suspendiert und das Unlösliche mit einer Umkehrfritte (G_3) abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und bei $100^\circ\text{C}/0.1$ mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält 1.18 g (70%) **1d** als farblose Paste. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ u. 1.06 [2t, $^3J_{\text{PH}} = 3.4$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.37 (s, 3H, C_qCH_3), 1.54 – 1.40 [sh, 4H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.92 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, 2H, CH_2PEt_2), 2.35 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.2$ Hz, 2H, CH_2DBP), 2.84 [pt, $^2J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, 2H, CH_2PPh_2], 7.33 – 7.69 (m, 14H, Ph, C_2H , C_3H), 7.83 (dd, $^3J_{\text{HH}} =$

7.5 , $^2J_{\text{PH}} = 13.6$ Hz, 2H, C_4H), 7.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, C_1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.4$ [d, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.6 [d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 29.3 (q, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C_qCH_3), 37.8 (q, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C_qCH_3), 41.2 u. 41.0 [dt, $^1J_{\text{PC}} = 17$, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Et})_2$], 42.4 u. 42.2 (dt, $^1J_{\text{PC}} = 17$, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH_2DBP), 45.7 u. 45.4 [dt, $^1J_{\text{PC}} = 23$, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$], 121.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C_1), 127.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, C_3), 127.9 (s), 128.3 (s), 128.4 (s), 128.6 (s) (C_m , C_p , C_2), 130.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21$ Hz, C_4), 132.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C_o), 133.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C_o), 139.9 u. 139.8 (2 d, $^1J_{\text{PC}} = 5$ Hz, C_i), 143.2 (bs, C_a), 144.6 (pt, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C_b). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -23.55$ (s, DBP), -26.64 [s, PPh_2], -34.89 [s, PEt_2]. – MS (EI), m/z (%): 526 (0.3) [M^+], 497 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 183 (38) [DBP^+]. – $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{P}_3$ (526.6): ber. C 75.29, H 7.03; gef. C 74.02, H 6.83.

(\pm)-*[CH₃C(CH₂PR₂)(CH₂PR'₂)(CH₂PR''₂)] · Fe(NCMe)₃-(BF₄)₂ (2a–d)*: In einem ausgeheizten Schlenkrohr wird eine Lösung von 1 mmol des Tripodliganden **1a–d** in 60 ml Acetonitril mit 1 Equiv. $\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ versetzt. Es bildet sich eine rote Lösung, die man 3 h bei 20°C rühren läßt. Danach wird die Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und mit etwa 50 ml wasserfreiem Diethylether überschichtet. Man erhält nach 2–4 d die Komplexe **2a–d** in Ausbeuten von 80–90% als rote mikrokristalline Feststoffe. Für eine Röntgenstruktur geeignete rote Einkristalle von **2a** und **2b** erhält man unter streng anaeroben Bedingungen durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **2a** bzw. **2b** in Acetonitril nach 2–4 d bei Raumtemp.

2a mit $R = \text{Ph}$, $R' = 2\text{-Tol}$, $R'' = 4\text{-Tol}$: Schmp. 225°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu_{\text{CN}} = 2330$ (w); 2310 (w); 2297 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.58$ (s, 6H, C_oCH_3), 1.75 (s, 3H, C_qCH_3), 2.23 (s, 6H, C_pCH_3), 2.39 (bs, 6H, CH_2P), 6.50 – 7.65 (m, 26H, arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 5.5$ (s), 4.9 (s, NCCH_3), 21.1 (s), 21.3 (s), 22.4 (s), (C_oCH_3 , C_pCH_3), 27.6 (bs, CH_2P), 31.0 (bs, CH_2P), 35.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21$ Hz, CH_2P), 37.1 (bs, C_qCH_3), 37.5 (s, C_qCH_3), 127.0 – 143.0 (aromat. C, CH_3CN). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): Spezies 1: $\delta = 20.8$ (dd, $^2J_{\text{PP}} = 55.9$, $^2J_{\text{PP}} = 59.0$ Hz), 27.7 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 59.0$, $^2J_{\text{PP}} = 63.0$ Hz), 37.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 55.9$, $^2J_{\text{PP}} = 63.0$ Hz); Spezies 2: 23.4 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 64.1$, $^2J_{\text{PP}} = 46.8$ Hz), 24.4 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 64.1$, $^2J_{\text{PP}} = 49.6$ Hz), 37.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 46.8$, $^2J_{\text{PP}} = 49.6$ Hz). – $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3$ (1033.4): ber. C 59.28, H 5.46, P 8.99; gef. C 59.47, H 5.54, P 9.05.

2b mit $R = \text{Ph}$, $R' = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{PR}''_2 = \text{DBP}$: Schmp. 210 – 212°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu_{\text{CN}} = 2319$ cm^{-1} (w); 2290 (w). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 23.15$ u. 24.12 [dd, $^2J_{\text{PP}} = 67.7$, $^2J_{\text{PP}} = 57.6$ Hz, $\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$], 26.65 u. 27.58 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 67.7$, $^2J_{\text{PP}} = 58.0$ Hz, PPh_2), 63.40 (t, $^2J_{\text{PP}} = 58.0$ Hz, DBP). – CV, rev. Oxid.: $E_{1/2} = +1.45$ V, $\Delta E = 0.115$ V. – $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3$ (1031.4): ber. C 59.39, H 5.78; gef. C 57.96, H 5.60.

2c mit $\text{PR}_2 = \text{DBP}$, $R' = \text{Ph}$, $R'' = 4\text{-Tol}$: Schmp. 226°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu_{\text{CN}} = 2317$ cm^{-1} (w); 2289 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 1.73$ (s, 6H, NCCH_3), 1.89 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, 3H, C_qCH_3), 2.21 (s, 3H, C_pCH_3), 2.32 (d, $^2J = 10.9$ Hz, CH_2DBP), 2.45 (s, 2H, C_pCH_3), 2.75 (s, 3H, NCCH_3), 3.23 – 2.88 [sh, 4H, CH_2PPh_2 , $\text{CH}_2\text{P}(4\text{-Tol})_2$], 6.32 u. 6.22 (2 t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, C_1H), 6.92 – 7.01 (m, 4H, arom.), 7.14 – 7.27 (m, 5H, arom.), 7.51 – 7.65 (m, 10H, arom.), 7.80 – 8.01 (m, 4H, arom.). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.0$ u. 5.8 (2 s, NCCH_3), 23.0 u. 22.8 (2 s, C_pCH_3), 32.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26$ Hz), 37.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21$ Hz) (CH_2P), 38.1 (q, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C_qCH_3), 39.2 (s, C_qCH_3), 125.3 (bs, C_1), 131.1 – 134.8 (sh, C_o , C_m , C_p , C_2 , C_3 , C_4), 136.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C_i), 137.0 (s, C_pCH_3), 137.9 (bs, NCCH_3), 138.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C_i), 143.9 (s, C_a), 144.8 (s, C_b). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 26.88$ u. 27.71 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 67.5$, $^2J_{\text{PP}} = 58.5$ Hz, PPh_2), 29.40 u. 30.16 [dd, $^2J_{\text{PP}} = 67.5$, $^2J_{\text{PP}} = 58.5$ Hz, $\text{P}(4\text{-Tol})_2$],

Tab. 3. Chemische Verschiebungen und Kopplungen im ¹H-NMR-Spektrum von **2b**, geordnet nach Spinsystemen; Kopplungskonstanten (*J*) in Hz; die Numerierung der Protonen entspricht der Bezeichnung der Atome in Abb. 4; CH₂P* = CH₂P(3,5Me₂C₆H₃)₂

Zuordnung	δ	² J _{PH}	² J _{HH}	⁴ J _{HH}
CH ₂ DBP	2.33, 2.37	-	10	<1
CH ₂ P*	3.20, 2.95	11.7, 7.5	16	<1
CH ₂ PPh ₂	3.20, 2.95	11.7, 7.5	16	<1
		<i>J</i> (P,H)	<i>J</i> (H,H1)	<i>J</i> (H,H2)
H1	7.98	-		
H2	7.55	<1	7.7	
H3	7.01	3.2	<2	6.9
H4	6.44	6.5	-	<2
		<i>J</i> (P,H)	<i>J</i> (H,H1')	<i>J</i> (H,H2')
H1'	7.98	-		
H2'	7.55	<1	7.7	
H3'	6.97	3.2	<2	6.9
H4'	6.23	6.5	-	<2
		<i>J</i> (P,H)	⁴ <i>J</i> (H,H)	⁴ <i>J</i> (H,H12)
H10	7.28	10.5	<2	<2
H13	6.89	-	<2	<2
H10'	7.61	11.0	<2	<2
H13'	7.31	-	<2	<2
		<i>J</i> (P,H)	³ <i>J</i> (H,H6)	
H6	8.03	10		
H7	7.68	4	9.3	
H8	7.68	-		
		<i>J</i> (P,H)	³ <i>J</i> (H,H6')	
H6	7.68	10		
H7	7.28	4	9.3	
H8	7.28	-		
		<i>J</i> (P,H)	⁴ <i>J</i> (H12,H10)	⁴ <i>J</i> (H12',H10')
			⁴ <i>J</i> (H12,H13)	⁴ <i>J</i> (H12',H13')
C _q CH ₃	1.88	3.1		
H12	2.15	-	<2	
H12'	2.42	-		<2
H14	2.80			
H15	1.71			
H16	1.73			

Tab. 4. Chemische Verschiebungen und Kopplungen im ¹³C-NMR-Spektrum von **2b**, geordnet nach Spinsystemen. Kopplungskonstanten (*J*) in Hz. Die Numerierung der Kohlenstoffatome entspricht der Bezeichnung der Atome in Abb. 4; CH₂P* = CH₂P(3,5Me₂C₆H₃)₂

Zuordnung	δ	<i>J</i> (P,C)	Zuordnung	δ	<i>J</i> (P,C)
C15	4.0	-	C10	129.6	18.0
				129.7	18.0
C16	4.2	-	C13	133.0	-
C14	5.4	-	C11	139.8	-
C12'	21.3	-	C10'	130.5	11.9
				130.7	12.8
C12	21.6	-	C13'	133.5	<2
CH ₂ P*, CH ₂ PPh ₂	31.0, 31.5	-	C11'	140.0	-
CH ₂ DBP	35.4	19.1	C6	132.2	-
C _q CH ₃	36.7	12	C7	132.2	-
C _q CH ₃	37.5	-	C8	131.4	-
C1, C1'	123.4, 123.5	-	C6'	133.0	8
C2, C2'	132.2, 132.4	-	C7'	133.0	-
C3, C3'	129.3	8.9	C8'	133.0	-
C4, C4'	132.1	-	C5, C5'		
			C9, C9'	137.4-134.0	
			CN		
Cb, Cb'	141.2, 141.0	-			
Ca, Ca'	143.4, 143.3	-			

63.37 (t, ²J_{PP} = 58.5 Hz, DBP). - CV: rev. Oxid.: E_{1/2} = +1.455 V, ΔE = 0.115 V, irrev. Red.: -1.05 V. - C₄₉H₅₀B₂F₈FeN₃P₃ (1003.0): ber. C 58.62, H 4.99, P 9.28; gef. C 58.33, H 5.07, P 8.87.

2d mit PR₂ = DBP, R' = Ph, R'' = Et: IR (KBr): ν_{CN} = 2316 cm⁻¹ (w); 2286 (w). - ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.00-1.33 [sh, 6H, P(CH₂CH₃)₂], 1.70 (d, ⁴J_{PH} = 2.8 Hz, 3H, C_qCH₃), 1.85-2.41 (m, 10H), 2.66-2.96 (m, 0.5H), 3.02-3.52 (m, 0.5H) [CH₂P, P(CH₂CH₃)₂], 5.60 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, arom.), 6.84 (sh, 1H, arom.), 7.51-7.80 (m, 10H, arom.), 7.90-8.15 (m, 6H). - ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 3.2 (s, NCCH₃), 4.0 (s, NCCH₃), 4.7 (s, NCCH₃), 7.2 u. 7.5 [2 d, ²J_{PC} = 7 Hz, P(CH₂CH₃)₂], 18.3 u. 19.9 [2 d, ¹J_{PC} = 24 Hz, P(CH₂CH₃)₂], 29.5 [d, ¹J_{PC} = 28 Hz, CH₂P(Et)₂], 32.3 u. 32.6 (dd, ³J_{PC} = 5, ¹J_{PC} = 23 Hz, CH₂DBP), 33.4 [d, ¹J_{PC} = 21 Hz, CH₂PPh₂], 36.2 (q, ²J_{PC} = 10 Hz, C_qCH₃), 37.6 (bs, C_qCH₃), 123.4 u. 123.8 (2 d, ²J_{PC} = 6 Hz, C_i), 128.0 u. 129.8 (2 d, ³J_{PC} = 10 Hz, C_j), 130.3 u. 130.8 (2 d, ²J_{PC} = 9 Hz, C_k), 131.7 (s), 132.7 (s), 132.0 (s), 132.5-133.5 (sh), 134.5 (s), 135.7 (s), 136.1 (s), 136.7 (s) (C_o, C_m, C_p, C₂, CH₃CN), 138.5 u. 137.9 (2 s, C_i), 142.5 (d, ¹J_{PC} = 8 Hz, C_a), 143.0 (d, ²J_{PC} = 10 Hz, C_b). - ³¹P-NMR (CD₃CN): δ = 33.0 u. 33.9 [dd, ²J_{PP} = 60.0, ²J_{PP} = 69.0 Hz, P(Ph)₂], 43.30 u. 42.50 [dd, ²J_{PP} = 60.0, ²J_{PP} = 69.0 Hz, P(Et)₂], 68.39 (t, ²J_{PP} = 60.0 Hz, DBP). - CV: rev. Ox.: E_{1/2} = +1.390 V, ΔE = 0.180 V; irrev. Red.: -1.23 V. - C₃₉H₄₆B₂F₈FeN₃P₃ (878.8): ber. C 53.25, H 5.23; gef. C 49.48, H 5.10.

* Herrn Prof. Dr. Herrmann Schildknecht gewidmet.

- M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338-351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330.
- H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1681.
- A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1707.
- A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 304.
- B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 501.
- A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 149.
- O. Walter, T. Klein, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 63.
- B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401075 und -401076, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Cambridge, **1976**.
- G. M. Sheldrick, *SHELXTLPLUS, Program for Crystal Structure Determination*, University of Göttingen, **1988**.
- G. M. Sheldrick, *SHELXL93, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1993**.
- International Tables for X-ray Crystallography*, Bd.4, Kynoch-Press, Birmingham, **1974**.
- A. Asam, G. Huttner, unveröffentlicht.
- A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1981**, *44*, 565.
- J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- D. Imhof, H. Rügger, L. M. Venanzi, T. R. Ward, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 73.
- A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, *66*, 565.
- J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4546.
- A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **1985**, *65*, 355.
- H. Bleich, J. Wilde, *J. Magn. Reson.* **1984**, *64*, 149.
- H. Heidel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- K. Issleib, A. Tschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 704.
- C. F. Hobbs, W. S. Knowles, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5523.
- H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1980**, *100*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 504.

[293/94]