## **Preliminary communication**

# ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

# XXXVI\*. DIASTEREOMERE DREIKERNKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEN DIMETHYLARSINO-, DIMETHYLSTIBINO- ODER DIMETHYLBISMUTINO-EINHEITEN

DIETER GREISSINGER, WOLFGANG MALISCH\* und HANS-ACHIM KAUL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 13. Mai 1983)

#### Summary

Interaction of the chiral organometallic Lewis bases  $Cp(CO)(Me_3P)Fe-EMe_2$ (E = As, Sb, Bi) (1a-1c) with the norbornadiene metal complex (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)Mo(CO)<sub>4</sub> yields the first examples of trinuclear complexes [Cp(CO)(Me<sub>3</sub>P)Fe-EMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub> (2a-2c), bearing two chiral metal atoms separated by a E-Mo-E-linkage. 2a-2c are generated as a mixture of two diastereomers (*RS/SR*, *RR/SS*), which gives rise to a resonance doubling in their <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectra. This phenomenon is not observed for the achiral, in part sterically more crowded derivatives [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe-SbMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub> (4) and [Cp(CO)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>P)Mo-EMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub> (E = As, Sb (6a, 6b)), which excludes the existence of conformers resulting from restricted rotation about the Fe-E or Mo-E bond in the case of 2a-2c.

In einer vorangegangenen Mitteilung haben wir über die Synthese der neuartigen VB-Elementdonoren  $Cp(CO)(Me_3P)Fe-EMe_2$  (E = As, Sb, Bi) berichtet, die einen chiralen Eisen-substituenten besitzen [2]. Ihre hohe Lewisbasizität ermöglicht den komplikationslosen Aufbau von chiralen oder diastereomeren Kationkomplexen, z.B. [Cp(CO)(Me\_3P)Fe(SbMe\_3)]I, [Cp(CO)(Me\_3P)Fe-SbMe\_2-Fe(CO)\_2Cp]Cl und {[Cp(CO)(Me\_3P)Fe]\_SbMe\_2}Cl durch Umset-

<sup>\*</sup>XXXV. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse wurden auf dem Fall Meeting of the American Chemical Society 1982 (Kansas City) vorgetragen. Abstracts of Papers, Inorg. 180, und sind der Zulassungsarbeit von D. Greissinger, Universität Würzburg 1980 und der Dissertation von H.-A. Kaul, Universität Würzburg 1982 entnommen.

zung des Stibans  $Cp(CO)(Me_3P)Fe-SbMe_2$  mit Methyliodid oder dem Eisenhalogenid  $Cp(CO)(L)FeCl (L = CO, Me_3P)$ . Darüberhinaus konnte über eine Redoxreaktion mit Ph(Me)PCl aus dem Ferrio-arsan das diastereomere Bis-(eisen)arsoniumsalz { $[Cp(CO)(Me_3P)Fe]_2AsMe_2$ }Cl gewonnen werden, aus dem Ferrio-stiban die chirale pentavalente Antimonverbindung Cp(CO)-( $Me_3P$ )FeSbMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [3]. Wie diese Beispiele belegen, lassen sich mit derartigen metallorganischen Lewisbasen eine ganze Reihe von Reaktionen unter spezifischer Beanspruchung des trivalenten VB-Elements durchführen, ohne dass dabei die Chiralität des Eisenatoms aufgehoben wird.

Wir haben jetzt dieses Verhalten des Ferrio-arsans, -stibans bzw. -bismutans  $Cp(CO)(Me_3P)Fe-EMe_2$  (1a-1c) zum Aufbau von Dreikernkomplexen mit zwei asymmetrischen Metallzentren ausgenutzt. Dabei wurde vom Norbornadien-molybdäntetracarbonyl ausgegangen, dessen Fähigkeit zur *cis*-Koordination übergangsmetall-substituierter Arsane und Stibane bereits durch mehrere Beispiele belegt ist [4-6].

Die Substitution des Bisolefins gemäss Gl. 1 erfolgt bei Raumtemperatur in Benzol innerhalb weniger Minuten. Die in hohen Ausbeuten anfallenden Dreikernkomplexe 2a–2c werden zunächst als Ole erhalten, die bei Behandlung mit Pentan kristallisieren.



2a-2c sind in Substanz kurzzeitig an der Luft beständig. Die *cis*-Stellung der Organometallbasen 1a-1c am oktaedrisch konfigurierten Molybdänatom wird eindeutig durch das Auftreten des für eine  $Mo(CO)_4$ -Gruppierung mit  $C_{2v}$ -Symmetrie typischen Musters von vier  $\nu(CO)$ -Banden  $(A_1^{(2)}, A_1^{(1)}, B_2, B_1)$  belegt [7]. Auch längeres Erhitzen in siedendem Benzol führt zu keiner Umwandlung in das *trans*-Isomer.

**2a**—**2c**, die zwei identische, durch eine E—Mo—E-Brücke getrennte, chirale Eisenatome aufweisen, werden als Gemisch der optisch inaktiven *meso*-Form (*RS*) und des dazu diastereomeren Enantiomerenpaars (*SS/RR*) erhalten. Dieser Sachverhalt dokumentiert sich in der Verdopplung aller (**2a**) bzw. der meisten (**2b**, **2c**) <sup>1</sup>H-NMR-Signale und der <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen (**2a**—**2c**). Fig. 1a zeigt das bei 60 MHz aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2a**, das für die mit dem Ligandphosphor koppelnden diastereotopen Methylgruppen am Arsen die im Falle des Vorliegens von zwei Diastereomeren theoretisch zu erwartende Zahl von 8 Resonanzen enthält. Im <sup>31</sup>P-entkoppelten Spektrum (Fig. 1b) reduziert sich ihre Zahl um die Hälfte. Das durch Integration der Cyclopentadienylsignale ermittelte Diastereomerenverhältnis beträgt ohne Ausnahme etwa 1/1 (*RS:RR/SS*).

Die Shiftdifferenz der magnetisch inäquivalenten Methylgruppen nimmt in der Reihe As > Sb > Bi ab, wobei im letzten Fall die durch das Quadrupol-



Fig. 1. (a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *cis*-[Cp(CO)(Me<sub>3</sub>P)FeAsMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 100 MHz. (b) <sup>31</sup>P-entkoppelt. Unterschrichenes Stereoisomer skizziert. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Stereoisomeren ist willkürlich.

moment des Bismutatoms bedingte Signalbreite auffällt.  $\Delta\delta$ (<sup>31</sup>P) der Diastereomeren beträgt 0.31–0.48 ppm und zeigt den umgekehrten Gang. Die bis 70°C in Toluol aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2a ergeben keine Hinweise auf eine Äquilibrierung der diastereotopen Methylgruppen am VB-Elementatom, d.h. die chiralen Metallzentren sind konfigurationsstabil [8], was den Versuch einer Trennung der Diastereomeren aussichtsreich erscheinen lässt. Konformere, die aus einer gehinderten Rotation um die Fe-E- bzw. Mo-E-Bindung resultieren, können als Ursache der hohen Zahl von Resonanzsignalen anhand der Dreikernkomplexe 4, 6a, 6b ausgeschlossen werden, die mit Hilfe der achiralen Organometallbasen 3 und 5a, 5b nach Gl. 2 und 3 zugänglich sind.

$$2 Cp(CO)_{2}Fe-SbMe_{2} + (CO)_{4}MoC_{7}H_{8} \xrightarrow{-C_{7}H_{8}} [Cp(CO)_{2}Fe-SbMe_{2}]_{2}Mo(CO)_{4} (2)$$
(3)
(4)
$$2 Cp(CO)_{2}(Me_{3}F)Mo-EMe_{2} + (CO)_{4}MoC_{7}H_{8} \xrightarrow{-C_{7}H_{8}} [Cp(CO)_{2}(Me_{3}F)Mo-EMe_{2}]_{2}Mo(CO)_{4} (3)$$
(5a,5b)
(6a, E = As;  
6b, E = Sb)

In keinem Fall ist eine Verdopplung der NMR-Signale zu beobachten, obwohl die Komplexe **6a**, **6b** aufgrund ihres sterisch wesentlich anspruchsvolleren Charakters stärker zu einer Rotationsisomerie neigen sollten als **2a-2c**. Mit den in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen sind nun eine Reihe diastereomerer Organometallkomplexe, in denen zwei chirale  $Cp(CO)(Me_3P)Fe$ -Gruppierungen durch ein [1,2] oder drei Atome getrennt sind, bekannt. Wir untersuchen z. Zt. die präparative Auftrennung der Diastereomeren [9].

### Experimenteller Teil

Die in Tab. 2 angegebenen Mengen an  $C_7H_8 \cdot Mo(CO)_4$  und Organometallbase werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 20 ml Benzol umgesetzt.

### TABELLE 1

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR <sup><i>a</i></sup>			<sup>31</sup> P-NMR <sup>b</sup> ,	IR <sup>c</sup> , $\nu$ (CO)	
	$\delta(H_{5}C_{5})$ $^{3}J(HCMP)$	δ(H₃C) ⁴J(HCEMP)	$\delta$ (H <sub>3</sub> CP) <sup>2</sup> J(HCP)	8(**P)	Mo(CO)4	M(CO) <sub>n</sub> Cp
	(d, 5H)	(d, 3H)	(d, 9H)			
2a	4.53	1.72 1.67	1.27	28.86	1991(m) 1881(vs)	1919(vs)
	4.50	1.70 1.63	1.25	28.55	1869(sh) 1828(s)	
	1.6	0.6	9.2			
	(d, 5H)	(d, 6H)	(d, 9H)			
2Ъ	4.43	1.50	1.18	28.92	1988(m) 1880(vs)	1907(vs)
	4.40	1.48	1.17	28.51	1872(sh) 1841(s)	
	1.6	0.6	9.2			
	(d, 5H)	(d, 6H)	(d, 9H)			
2c	4.42	2.17	1.23	26.41	1995(m) 1895(vs)	1913(vs)
	4.40	2.15	1.22	25.93	1880(sh) 1842(s)	
	1.6	0.6	9.2			
	(s, 10H)	(s, 12H)				
4	4.47	1.53			1989(vs) 1895(vs)	2000(s)
					1883(sh) 1858(s)	1946(s)
	(d, 10H)	(d, 12H)	(d, 18H)			
6a	5.27	1.62	1.57	21.69	1998(m) 1928(s)	1940(sh)
	1.6	0.6	9.2		1873(sh) 1844(s)	1889(vs)
	(d, 10H)	(d, 12H)	(d, 18H)			
6Ъ	4.96	1.31	1.62	22.79	1990(m) 1910(s)	1942(sh)
	1.6	0.6	9.2		1880(sh) 1840(vs)	1887(vs)

<sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- <sup>1</sup>H-NMR UND IR-DATEN DER DREIKERNKOMPLEXE 2a-2c, 4, 6a, 6b

<sup>a</sup> In C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2a-2c, 4) bzw. CD<sub>3</sub>CN (6a, 6b) rel. TMS ext. <sup>b</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (2a-2c) bzw. CD<sub>3</sub>CN (6a, 6b) rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. <sup>c</sup> In C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2a-2c, 4) bzw. CH<sub>3</sub>CN (6a, 6b); 0.100 mm-NaCl-Küvetten (komp.).

				ĺ						
Organo- metalibase	С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub> М0(СО) <sub>4</sub> (mg, mmol)	Reakt. dauer	Dreike Ausb.	mkoп	iplex	Farbe Schmp.	Summentormel (MolMasse)	Analyse ( (%))	(Gef. (ber.)	
M-EMe2 (mg, mmol)		(mm)	Nr.	a Buu	88	5	Ber. (Gel.) -	U	H	
la						rostbraun	C <sub>36</sub> H40As,Fe <sub>3</sub> MoO,P,	35.36	4.75	
396, 1.20	180, 0.60	15	2a	474	91	110-112(Zers.)	867.60 (870)	(36.01)	(4.61)	
16						orangegelb	C <sub>36</sub> H <sub>m</sub> Fe,MoO,P,Sb,	31.53	4.14	
400, 1,06	160, 0.53	30	2b	499	98	121-123(Zers.)	961.26 (662) <sup>b</sup>	(32.48)	(4.16)	
10						rotbreun	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> Bi <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	28.28	3,98	
557, 1.20	180, 0.60	2	2c	409	60	101-103	1135.88 (674) c	(27.49)	(3.52)	
6						hellbraun	C <sub>13</sub> H <sub>32</sub> Fe <sub>3</sub> MoO <sub>8</sub> Sb <sub>1</sub>	30.88	2.79	
395, 1.20	180, 0.60	30	4	452	87	65-67	865.26 (866)	(30.53)	(2.54)	
5a						gelb	C <sub>28</sub> H <sub>60</sub> As <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	33.81	4.17	
396, 1.00	150, 0.50	ß	6a	487	97	172174	$1004.01 (610)^{d}$	(33.49)	(3.98)	
56						ockergelb	C <sub>28</sub> H40Mo3O8P3Sb2	30.70	3.81	
691, 1.56	234, 0.78	30	6b	728	85	201-203	1097.46 (688) <sup>e</sup>	(30.64)	(3.64)	
0 155 1	6 36 E. 954 . 124 cr	q			+					+

DREIKERNKOMPLEXE 2==-2= 4-6= 6h: ANSÄTZE. AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN

**TABELLE 2** 

" MS bez, auf <sup>36</sup>Fe, <sup>93</sup>Mo, <sup>124</sup>Sb. <sup>b</sup> [M - Cp(CO)Fe - SbMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. <sup>c</sup> [M - Cp(CO)(PMe<sub>3</sub>)Fe - BiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. <sup>d</sup> [M - Cp(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)Mo - AsMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. <sup>e</sup> [M - Cp(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)Mo - SbMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Nach Substitution des Bisolefinliganden (NMR- und IR-spektroskopische Reaktionskontrolle) wird im Fall von **2a-2c**, **4** Unlösliches abfiltriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Die öligen Rückstände werden 12 h mit 20 ml Pentan gerührt und die kristallisierten Dreikernkomplexe nach Abfiltrieren im Vakuum getrocknet. **6a**, **6b** fallen direkt kristallin an. Sie werden vom Solvens abgetrennt, in 5 ml THF gelöst und nach Fällen mit 10 ml Pentan im Vakuum getrocknet.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt den Herren Dr. W. Buchner und C.P. Kneis für die Vermessung der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren, sowie Frau U. Neumann für die Durchführung der analytischen Bestimmungen. Der Fa. Höchst, Werk Knapsack und BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalienspenden.

## Literatur

- 1 XXXV. Mitteilung. M. Luksza, S. Himmel und W. Malisch, Angew. Chem, i. Dr.
- 2 H.-A. Kaul, D. Greissingen, M. Luksza und W. Malisch, J. Organomet. Chem., 228 (1982) C29.
- 3 W. Malisch, H.-A. Kaul und E. Gross, Angew. Chem., 94 (1982) 554; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 549.
- 4 W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem., 99 (1975) 421.
- 5 W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem., 76 (1974) C7.
- 6 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 106 (1973) 2550.
- 7 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4432.
- 8 H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 515.
- 9 D. Greissinger und W. Malisch, unveröffentlichte Ergebnisse.