

Synthese funktionalisierter *tripod*-Liganden: Aufbau, Veresterung und Koordinationsfähigkeit von $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ *

Th. Seitz, A. Muth, G. Huttner, Th. Klein, O. Walter, M. Fritz, L. Zsolnai

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

(Eingegangen den 23. Juli 1993)

Abstract

Starting from pentaerythritol, $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, the synthesis of the hydroxy functionalized *tripod*-ligand $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **4**, is achieved in a few steps. Esterification of the hydroxy group of **4** opens a route to the convergent construction of functionalized *tripod*-ligands $\text{R}'\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$. For ligand **4** and for its benzoyl derivative $\text{PhCOOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **6**, the capability of forming facially coordinated *tripod*-complexes is verified by the formation of molybdenum and cobalt complexes. The results are documented by the usual analytical techniques as well as by X-ray analyses.

Zusammenfassung

Ausgehend von Pentaerythrit, $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, gelingt in wenigen Stufen die Synthese des hydroxyfunktionalisierten *tripod*-Liganden $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **4**. Die Veresterung der Hydroxygruppe von **4** eröffnet einen Zugang zum konvergenten Aufbau funktionalisierter *tripod*-Liganden $\text{R}'\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$. Für den Liganden **4** und dessen Benzoylderivat $\text{PhCOOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **6**, wird die Fähigkeit zur Bildung facial koordinierter *tripod*-Komplexe durch die Synthese von Molybdän- und Cobaltkomplexen nachgewiesen. Die Ergebnisse sind durch die üblichen analytischen Techniken und durch Röntgenstrukturanalysen belegt.

Key words: Phosphorus; Molybdenum; Cobalt

1. Einleitung

Tripod-Liganden $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ führen in ihren *tripod*-Metalltemplaten *tripod*-M zu einer oft ungewöhnlichen Koordinationsfähigkeit. Die Verwendung solcher *tripod*-Metalltemplate zur Stabilisierung anorganischer Liganden ist an vielen Beispielen dokumentiert [1]. Über die Umwandlung organischer Bausteine in der Koordinationssphäre von *tripod*-Metalltemplaten ist in neuerer Zeit verschiedentlich berichtet worden [2]. Die Entwicklung von Synthesemethoden für den Aufbau von beliebig funktionalisierten *tripod*-Liganden $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$ (X, Y, Z: verschiedene Donorgruppen PR_2 , SR ...) erscheint vor diesem Hintergrund als ein lohnendes Ziel.

Wir berichten hier über eine Methodik die, von Pentaerythrit $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ausgehend, einen Weg zu diesem Ziel weist und beschreiben die Synthese von $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (**4**) und seinem Benzoylester (**6**), sowie die Komplexbildung dieser Liganden in Molybdän(0)- bzw. Cobalt(II)-Komplexen.

Für den Aufbau "terminal" (R' in $\text{R}'\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$) möglichst beliebig funktionalisierter *tripod*-Liganden ist eine konvergente Synthesestrategie wünschenswert, bei der *tripod*-Ligand und Rest R' am Ende der Synthese zusammengeführt werden. Es ist daher wichtig, *tripod*-Liganden $\text{XCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ zugänglich zu machen, deren Gruppe X auch im Beisein der PR_2 -Gruppen auf die gewünschte Art und Weise umgewandelt werden kann. Die naheliegende Ausgangsbasis für den Aufbau von *tripod*-Liganden vom Typ $\text{XCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ ist das im Pentaerythrit bereits funktionalisiert vorgegebene Kohlenstoffgerüst $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. Da sich Pentaerythrit sehr ein-

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

* Prof. Dr. W. Sundermeyer, Heidelberg, zum 65. Geburtstag gewidmet.

TABELLE 1. Abstände (pm)^a und Winkel (°)^a von **5** [8*]

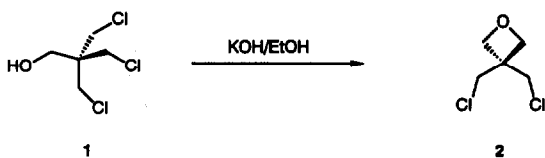
P(1)–C(6)	181.2(2)	C(6)–P(1)–C(12)	105.0(1)
P(1)–C(2)	180.9(2)	C(6)–P(1)–C(13)	104.4(1)
P(1)–C(13)	181.6(2)	C(12)–P(1)–C(13)	108.9(1)
P(1)–O(1)	148.9(2)	P(1)–C(13)–C(14)	115.9(1)
O(2)–C(15)	143.5(2)	C(13)–C(14)–C(13a)	111.7(1)
C(14)–C(15)	154.9(3)	O(2)–C(15)–C(14)	91.8(2)
C(13)–C(14)	152.6(3)	O(1)–P(1)–C(6)	112.5(1)
		O(1)–P(1)–C(12)	111.5(1)
P(1)–C(13)–C(14)–C(15)	–154.7	O(1)–P(1)–C(13)	113.8(1)
C(13)–P(1)–C(6)–C(1)	–97.3	C(15)–O(2)–C(15a)	92.5(1)
C(6)–P(1)–C(13)–C(14)	–158.3	C(15)–C(14)–C(15a)	84.0(1)
C(13)–P(1)–C(12)–C(7)	26.1	C(13)–C(14)–C(15)	113.7(1)

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die jeweils letzte angegebene Dezimalstelle.

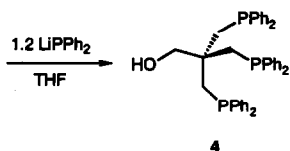
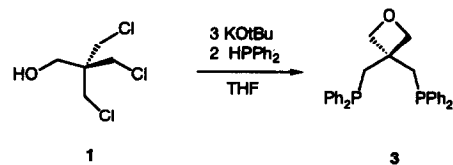
fach zum Trichlorid HOCH₂C(CH₂Cl)₃ (**1**) umsetzen läßt [3], erscheint die OH-Gruppe als geeignete Ankergruppierung, die nach Substitution der Chloridfunktionen durch PR₂-Reste die Anknüpfung eines beliebigen Restes R ermöglichen sollte.

2. Ligand-Synthesen

Unter den basischen Bedingungen, wie sie bei der Einführung von Phosphidgruppen in **1** notwendig vorliegen, cyclisiert **1** unter Bildung des funktionalisierten Oxetans **2**.



Während **2** in Substanz erhalten und charakterisiert werden kann [4], ist es auf dem Weg von **1** zum tripod-Liganden **4** nicht notwendig, **2** zu isolieren:

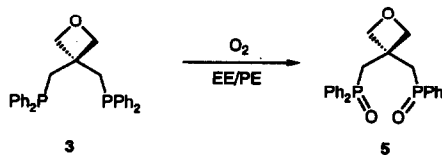


Verbindung **1** reagiert in Gegenwart von 3 Äquivalenten KOtBu mit 2 Äquivalenten Diphenylphosphin unmittelbar zum Diphosphinodioxetan **3**.

Die Spaltung von Oxetanringen mit Schwefelnucleophilen war, unabhängig von uns, bereits von S.T. Liu

bei der Umwandlung von 3-Methoxymethyl-3-methyloxetan in H₃CC(CH₂SPh)(CH₂OMe)(CH₂OH) für die Synthese von tripod-Liganden eingesetzt worden [5].

Bei den Versuchen, die Oxetangruppe von **3** unter Freisetzung der OH-Gruppe in die PPh₂-Gruppe von **4** umzuwandeln, hatten wir zunächst elektrophile Bedingungen [6] gewählt. Die Anwesenheit von Phosphinierungen schränkt dabei allerdings die Möglichkeit zur Verwendung elektrophiler Aktivierungsreagenzien ein [7]. Für die Aktivierung von **3** hat sich Trimethylsilyl-triflat bewährt, das zur Umsetzung von **3** mit Me₃SiPPh₂ führt, so daß nach Aufarbeitung **4** erhalten wird [7]. Da die Bedingungen für diese "saure" Oxetanspaltung sehr drastisch sind (Temperaturen über 200°C, kein Lösungsmittel) [7], wurde in der Umsetzung von **3** mit 1,2 Äquivalenten LiPPh₂ eine "mildere" Alternative entwickelt. **4** kann so als farblose, mikrokristalline Verbindung in Ausbeuten um 70% (bezogen auf **3**) erhalten werden. Es wird außer durch ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren auch durch eine korrekte Elementaranalyse charakterisiert. Für **3** erfolgte die Charakterisierung zusätzlich über das Derivat **5**.



5 konnte vollständig, einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse [8*], charakterisiert werden. **5** kristallisiert mit kristallographisch zweizähliger Symmetrie (Abb. 1, Tabelle 1). Die Atome O2 und C14 liegen auf dieser zweizähligen Achse. Der Oxetanring ist eben, die Ph₂PO-Gruppen sind um die Methylen-P-Bindung so gedreht, daß die P–O-Vektoren in annähernd ent-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

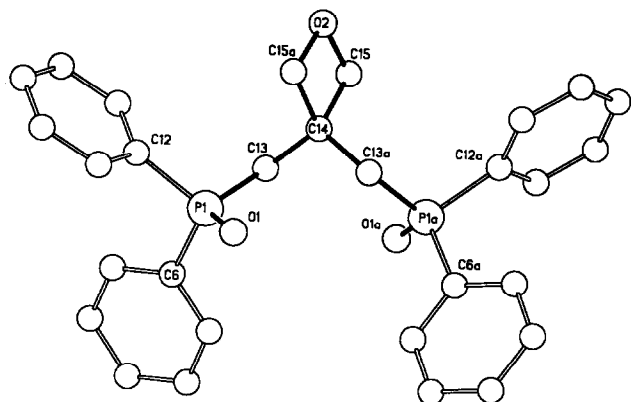


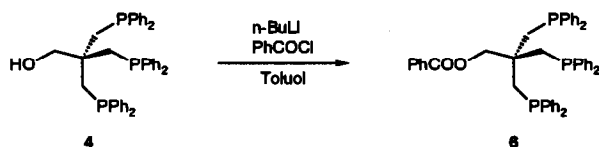
Abb. 1. Eine Ansicht von 5 im Kristall [8*].

gegengesetzte Richtung weisen. Abstände und Winkel entsprechen den üblichen Werten [9].

Neben den drei für die Komplexbildung notwendigen Phosphin-Donorgruppen besitzt 4 eine CH_2OH -Gruppe, welche für die Verankerung nicht koordinierender Reste geeignet sein sollte. Erste Versuche, die Hydroxyfunktion von 4 nach Williamson zu verethern [10] waren nicht erfolgreich: Die dazu notwendigen Elektrophile R-Hal (Hal = Br, I) greifen jeweils die Phosphingruppen an. Der Schutz der Phosphingruppen durch Oxidation zu Phosphinoxidgruppierungen war deswegen kein erfolgreicher Umweg, weil die Reduktion der *tripod*-Phosphinoxide unter den Bedingungen, unter denen die Verbindungen R_3PO glatt desoxygeniert werden (HSiCl_3 , NEt_3 in Toluol), nicht einheitlich gelingt [11*]: Die sperrige Substitution im Neopentylgerüst der *tripod*-Liganden erschwert offenbar die selektive Reduktion der Phosphinoxide.

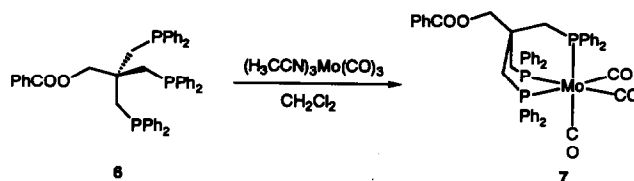
Die Überführung der OH-Gruppe in 4 in eine Abgangsgruppe ist deswegen keine Alternative, weil mit den zur Aktivierung benötigten Reagenzien (z. B. Tosylchlorid) unter den für deren Einführung notwendigen Bedingungen unerwünschte Reaktionen an den Phosphingruppierungen eintreten [7].

Als gangbare Alternative erwies sich schließlich die Veresterung der OH-Gruppe mit Acylhalogeniden. Verbindung 4 reagiert nach Deprotonierung mit einem Äquivalent $n\text{-BuLi}$ mit Benzoylchlorid zum Ester 6.



6 wird durch Umkristallisieren aus n -Heptan/Chloroform als farbloses, mikrokristallines Pulver erhalten. Spektroskopische und analytische Daten bele-

gen die Zusammensetzung von 6 ebenso wie seine Überführung in das Tricarbonyl-Molybdänderivat 7.

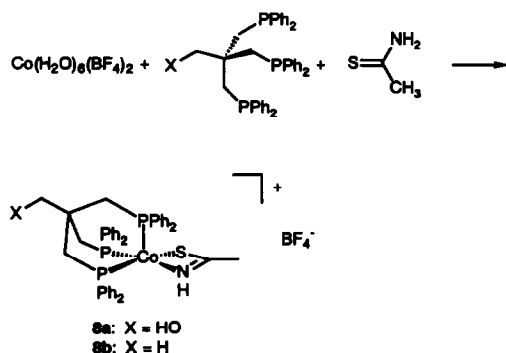


3. Komplexbildung

Der Ligand 6 reagiert mit $(\text{H}_3\text{CCN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ [12] unter Bildung des schwach gelben, kristallinen Komplexes 7. Die Koordinationsverbindung 7 zeigt im IR-Spektrum das für lokale C_3 -Symmetrie der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe charakteristische Bandenmuster (A_1 , 1940 cm^{-1} (vs); E , 1845 cm^{-1} (s)). Das ^{95}Mo -NMR-Spektrum zeigt mit einem Quartett (-1684 ppm , 125 Hz), daß der *tripod*-Ligand facial koordiniert ist. Die äquivalente Bindung der drei Phosphordonorzentren in 7 wird mit einem Singulett bei $+13.8\text{ ppm}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt. Im Cyclovoltammogramm findet man für 7 bei $E_{1/2} = +0,60\text{ V}$ ($\Delta E = 100\text{ mV}$) [13*] einen reversiblen Oxidationsvorgang; 7 entspricht in seinem elektrochemischen Verhalten damit dem anderer *tripod*- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexe [14,15]. Massenspektrum, Elementaranalyse und schließlich eine Röntgenstrukturanalyse [8*] (Abb. 2, Tabelle 2) sichern die Identität von 7 weiter ab. Der *tripod*-Ligand besetzt facial drei Koordinationsstellen in 7. Mo-P - (252 pm) und Mo-C_{CO} - (198 pm) Abstände (Tabelle 2) entsprechen den üblichen Werten [14,15]. Die Mo-P -Abstände in der $\text{Mo}(0)$ -Verbindung 7 (Tabelle 2) sind signifikant kürzer als die Mo-P -Bindungen im *tripod*- $\text{Mo}(\text{III})$ -Komplex $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{MoCl}_3$ (258 pm) [16]. Wie dort aber sind die P-Mo-P -Winkel (*ca.* 84° in 7 (Tabelle 2) bzw. 83° in $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{MoCl}_3$ [16]) deutlich kleiner als 90° . Da die Winkel zwischen den Bindungen der anderen Liganden (C-Mo-C in 7 $85-89^\circ$ (Tabelle 2) bzw. Cl-Mo-Cl in $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{MoCl}_3$ $88-91^\circ$ [16]) bei 90° oder darunter liegen, sind die Winkel P-Mo-C (7: $91-97^\circ$ (Tabelle 2) bzw. P-Mo-Cl ($\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{MoCl}_3$: $91-96^\circ$ [16]) jeweils deutlich größer als 90° . Die *tripod*-Liganden kommen offenbar nicht nahe genug an das Molybdän heran, um P-Mo-P -Winkel von 90° zuzulassen. Die Torsionswinkel C-C-P-Mo in dem durch die Koordination des *tripod*-Liganden aufgebauten Käfig liegen in 7 zwischen 36 und 38° (Tabelle 2). Der Struktur von *tripod*- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen anderer *tripod*-Liganden [15] $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhR})_3$ ($\text{R} = \text{Phenyl, Ethyl, Benzyl}$) entspricht die Geometrie von 7 in allen vergleichbaren Details.

Als kristallines Übergangsmetallderivat von **4** konnte **8a** auf konventionellem Weg [17] dargestellt werden.

Thioacetamid reagiert mit $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$ und dem tripod-Liganden **4** in Ethanol/THF zu einer dunkelgrünen Lösung, aus der der grüne Komplex **8a** kristallisiert werden kann. Bei sonst gleichartiger Reaktionsführung wird mit dem tripod-Liganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{-PPh}_2)_3$ der ebenfalls grüne Komplex **8b** erhalten. Beide Komplexe kristallisieren als Tetrafluoroboratsalze.



Die Salze **8a** · BF_4 und **8b** · BF_4 lassen im FD-Massenspektrum jeweils den Molpeak für das Komplexkation erkennen (Experimenteller Teil). Der Magnetismus [18*] wurde für **8a** zu μ_{eff} (298 K) = 1.92 B.M. bestimmt, entsprechend einem ungepaarten Elektron für low-spin Cobalt(II)- d^7 .

Die NH-Funktion wurde jeweils durch eine ν_{NH} -IR-Bande nachgewiesen (**8a**: 3315 cm^{-1} , **8b**: 3287 cm^{-1} (Phase: KBr-Preßling)). Für die OH-Gruppe in **8a** beobachtet man die ν_{OH} -IR-Bande bei 3494 cm^{-1} .

Beide Komplexsalze **8** · BF_4 zeigen im Cyclovoltammogramm [13*] reversible Oxidation zum Cobalt(III)-Komplex ($E_{1/2}$ [Volt]: **8a**: 0.60; **8b**: 0.68). Die Reduktion ist in beiden Fällen irreversibel mit kathodischen Peaks um -1 Volt für beide Verbindungen.

Kristalle, die groß genug für eine Röntgenstrukturanalyse waren, konnten von beiden Salzen **8** · BF_4 erhalten werden. Für das BF_4 -Salz von **8a** war die röntgenographische Strukturbestimmung durch Fehlordnungsphänomene erschwert, so daß zwar die Konstitution bestätigt werden konnte, zuverlässige geometrische Parameter im einzelnen jedoch nicht ableitbar waren. Die Struktur von **8** wurde daher am Beispiel von **8b** röntgenographisch [8*] gesichert (Abb. 3, Tabelle 3). Das Zentralelement Cobalt(II) ist in **8b** idealisiert quadratisch pyramidal koordiniert: von den drei Phosphoratomen des facial koordinierten tripod-Liganden besetzen P1 und P3 die Positionen einer Basis; P2 ist apical gebunden. Koordinationsform und Cobalt-P-Abstände entsprechen dem, was von anderen tripod-Cobalt(II)-Komplexen bekannt ist [1(f), 17,19].

TABELLE 2. Abstände (pm)^a und Winkel(°)^a von **7**^b [8*]

Mo-P(1)	252.1(2)	P(1)-Mo-P(2)	84.8(1)
Mo-P(2)	252.5(2)	P(1)-Mo-C(3)	83.9(1)
Mo-P(3)	253.2(2)	P(1)-Mo-C(1)	176.3(2)
Mo-C(1)	198.4(5)	P(1)-Mo-C(2)	94.6(2)
Mo-C(2)	197.7(5)	P(1)-Mo-C(3)	91.4(2)
Mo-C(3)	198.0(5)	P(2)-Mo-P(3)	83.8(0)
C(51)-C(50)-P(3)-Mo	36.9	P(2)-Mo-C(1)	91.9(2)
C(51)-C(49)-P(2)-Mo	36.5	P(2)-Mo-C(2)	177.8(2)
C(51)-C(48)-P(1)-Mo	38.0	P(2)-Mo-C(3)	97.1(2)
Q-P(1)-C(17)-C(12) ^b	-48.6	P(3)-Mo-C(1)	97.3(2)
Q-P(1)-C(11)-C(10) ^b	-31.8	P(3)-Mo-C(2)	94.1(1)
Q-P(2)-C(29)-C(28) ^b	-49.4	P(3)-Mo-C(3)	175.1(2)
Q-P(2)-C(23)-C(18) ^b	-26.8	C(1)-Mo-C(2)	88.8(2)
Q-P(3)-C(35)-C(30) ^b	-35.6	C(1)-Mo-C(3)	87.5(3)
Q-P(3)-C(41)-C(40) ^b	-11.7	C(2)-Mo-C(3)	85.0(2)

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die jeweils letzte angegebene Dezimalstelle.

^b Q bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an P_i angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet (Bezug: Abb. 2(b)), der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht.

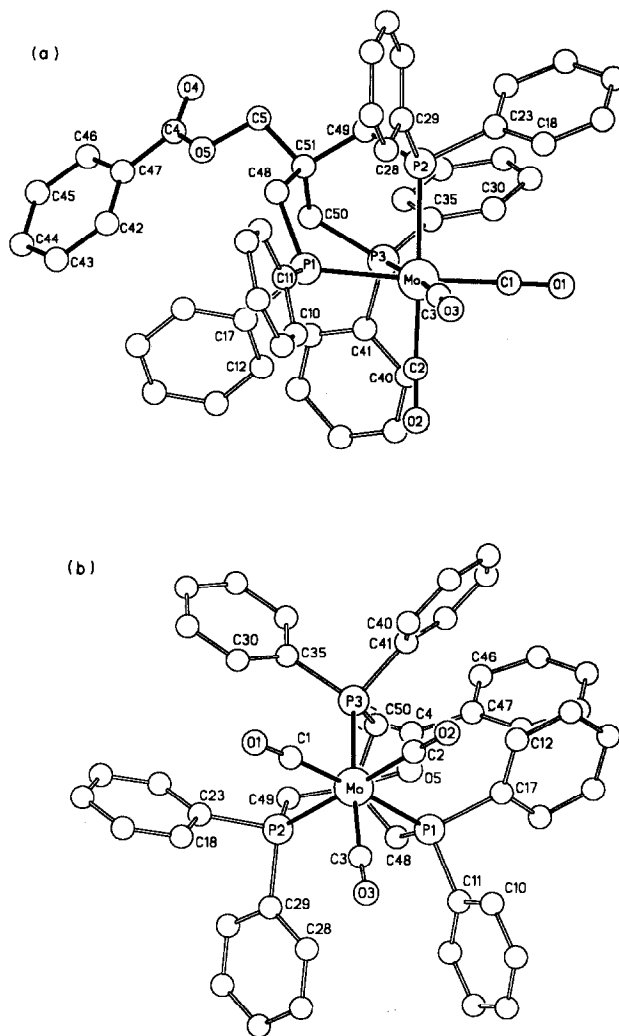
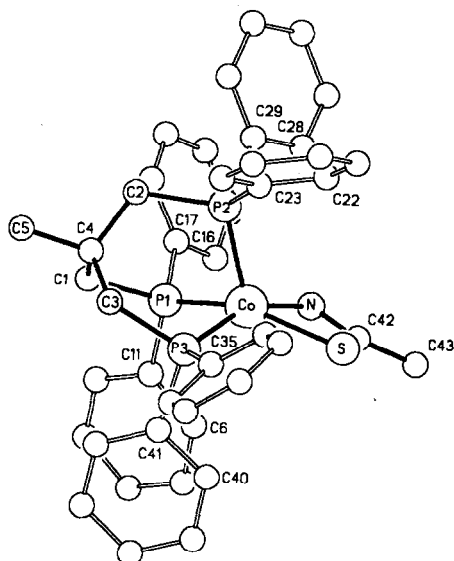


Abb. 2. Zwei Ansichten von **7** im Kristall [8*].

Abb. 3. Die Struktur des Kations **8b** im Salz **8b**·BF₄ [8*].

Der Abstand Co–P2 ist mit 227 pm deutlich größer als die Abstände vom Cobalt zu den basalen Phosphoratomen Co–P1 bzw. Co–P3 (219 pm bzw. 220 pm (Tabelle 3)). Das Cobaltatom sitzt oberhalb (Abb. 3) der idealisierten, von den Atomen P1, P3, S und N aufgespannten Basisfläche der quadratischen Pyramide. Die Winkel N–Co–P3 (156° (Tabelle 3)) und S–Co–P1 (154° (Tabelle 3)) entsprechen dieser Koordinationsform. Der Thioacetamido-Ligand H₃CC(S)–

TABELLE 3. Abstände (pm)^a und Winkel (°)^a von **8b**^b [8*]

Co–P(1)	219.6(1)	P(1)–Co–P(2)	90.8(0)
Co–P(2)	226.9(2)	P(1)–Co–P(3)	91.2(0)
Co–P(3)	218.8(1)	P(1)–Co–S	153.8(1)
Co–S	229.9(2)	P(1)–Co–N	92.5(1)
Co–N	195.2(4)	P(2)–Co–P(3)	92.0(0)
C(42)–N	128.1(6)	P(2)–Co–S	113.9(1)
C(42)–S	173.4(4)	P(2)–Co–N	111.7(1)
C(42)–C(43)	149.1(6)	P(3)–Co–S	96.3(0)
		P(3)–Co–N	155.9(1)
		S–Co–N	70.9(1)
C(4)–C(1)–P(1)–Co	15.1	Q–P(1)–C(11)–C(6) ^c	35.1
C(4)–C(2)–P(2)–Co	11.7	Q–P(1)–C(17)–C(16) ^c	30.8
C(4)–C(3)–P(3)–Co	16.1	Q–P(2)–C(29)–C(28) ^c	24.9
		Q–P(2)–C(23)–C(22) ^c	20.8
		Q–P(3)–C(35)–C(34) ^c	58.1
		Q–P(3)–C(41)–C(40) ^c	19.3

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die jeweils letzte angegebene Dezimalstelle.

^b Der Winkel zwischen den idealisierten Ebenen P(1)–N–S–P(3) und Co–N–C(42)–S beträgt 33.6°.

^c Q bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an P_i angesetzten, vom tripod-Liganden wegweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht.

NH[–] spannt als Chelatligand mit dem Cobalt einen ebenen, viergliedrigen Ring auf. Die Bindungsabstände im Liganden (Tabelle 3) zeigen, daß die C–N-Bindung einen wesentlich höheren Mehrfachbindungsanteil aufweist als die C–S-Bindung des koordinierten Thioacetamidats.

4. Schlußfolgerung

(i) *Tripod*-Liganden HOCH₂C(CH₂PPh₂)₃, die neben den drei Phosphingruppen eine Hydroxymethylgruppe am quartären Kohlenstoffatom gebunden enthalten, können auf einfache Weise ausgehend von Pentarythrit HOCH₂(CH₂OH)₃ aufgebaut werden.

(ii) Die OH-Gruppe solcher Liganden ist der Veresterung zugänglich und läßt somit die konvergente Synthese von *tripod*-Liganden RCOOCH₂C(CH₂PPh₂)₃ zu, in denen die nicht koordinierenden Gruppen R beliebig ausgetauscht werden können.

(iii) *Tripod*-Liganden XCH₂C(CH₂PPh₂)₃ (X = HO–, PhCOO–) bilden Komplexe, in denen die drei Phosphinfunktionen facial koordiniert werden; ihr Koordinationsverhalten gegenüber Molybdän(0) oder Cobalt(II) entspricht dem des *tripod*-Liganden H₃C–C(CH₂PPh₂)₃.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker AC 200; T = 298 K, ¹H: 200.13 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel, jeweils relativ zu TMS extern: D₆-Aceton: δ = 2.04, CDCl₃: δ = 7.27, CD₂Cl₂: δ = 5.32. ¹³C: 50.33 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel, jeweils relativ zu TMS extern: D₆-Aceton (C_{CO}): δ = 206.0, CDCl₃: δ = 77.0, CD₂Cl₂: δ = 53.8. ³¹P: 81.01 MHz, externer Standard 85%ige H₃PO₄, δ = 0. ⁹⁵Mo: 13.04 MHz, externer Standard 1 molare Lösung von Na₂MoO₄ in H₂O (pH 11). FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Fa. Bruker; wenn nicht anders angegeben CH₂Cl₂-Lösungen in Küvetten mit CaF₂-Fenster. UV/VIS-Spektrophotometer Lambda 9 der Fa. Perkin Elmer, CH₂Cl₂-Lösungen in Küvetten vom Typ Hellma 110 suprasil (0.2 cm Schichtdicke).

HPLC-Trennung mit Knauer HPLC pump 64, Knauer ACT variable wavelength detector, Säule: LiChrosorb Si 60 (250 × 32 mm²), 5 μm.

Verwendete Abkürzungen: NMR: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), dd (Duplett von Duplett), m (Multipllett), bs (breites Signal); IR: s (stark), vs (sehr stark).

Massenspektren: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300; Direkteinlaßsystem; Elektronenstoßionisa-

tion (EI): 60 bis 90 eV; Felddesorption (FD): Ionenquellentemperatur 120°C.

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

5.1. 3,3-Bis(diphenylphosphinomethyl)oxetan (3)

Zu einer Lösung von 11.17 g (60 mmol) Diphenylphosphin [20] in 300 ml THF werden unter Rühren bei 0°C 11.34 g (99 mmol) 99%iges Kaliumtertiärbutylat gegeben. Nach 20 min Rühren tropft man zu der roten Kaliumdiphenylphosphidlösung bei 0°C eine Lösung von 5.05 g 2,2,2-Tris(chlormethyl)ethanol (30 mmol) (1) [3] in 100 ml THF zu. Nach 30 min Rühren bei 23°C und 30 min Erhitzen unter Rückfluß wird die nun blaßgelbe Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der so erhaltene Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus Essigester/Petrolether (60–90) bei –20°C umkristallisiert. Man erhält 12.3 g (90%) **3** als weißen Feststoff (Fp. 75–76°C).

¹H-NMR: $\delta = 2.76$ (d, ²J(HP) = 2 Hz, 4 H, CH₂P), 4.20 (bs, 4 H, CH₂ im Oxetan), 7.29–7.49 (m, 20 H, Ph-H); ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 37.9$ (dd, ¹J(CP) = 18 Hz, ³J(CP) = 13 Hz, CH₂P), 42.6 (t, ²J(CP) = 15 Hz, quart. C), 82.3 (t, ³J(CP) = 10 Hz, CH₂ im Oxetan), 128.7–138.6 (m, Ph-C). ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -26.3$ (s); MS(EI): *m/z* (%) [Frag.]: 455 (5) [M⁺ + H], 454 (17) [M⁺], 377 (54) [M⁺ – C₆H₅], 91 (100) [C₇H₇⁺]; Gef.: C, 76.13; H, 6.56. C₂₉H₂₈OP₂ (454.5) ber.: C, 76.64; H, 6.21%.

5.2. 2,2,2-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethanol (4)

7.15 g (38.4 mmol) Diphenylphosphin [20] in 100 ml THF werden bei 0°C unter Zuspritzen von 16.2 ml (38.4 mmol) 2.4 molarer *n*-Butyllithiumlösung in Hexan deprotoniert. Nach 1 h Rühren bei 23°C werden zu der tiefroten Lithiumdiphenylphosphidlösung 14.33 g (31.5 mmol) **3** in 100 ml THF innerhalb von 2 min zuge-
tropft. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wird die nun gelbe Reaktionsmischung im Vakuum eingeeengt und der zähe Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Nach Hydrolyse durch Zugabe von 100 ml Wasser und 10 min Rühren gibt man nacheinander 0.5 g NaHCO₃ und 1 ml konz. Salzsäure zu, rührt weitere 10 min und trennt die Phasen. Man extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Toluol und wäscht die vereinigten Toluolphasen mit gesättigter NaCl-Lösung bis zur pH-Neutralität. Nach Trocknung über Na₂SO₄ und Abddestillieren des Toluols im Wasserstrahlvakuum wird der zähe Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Umkristallisieren aus 200 ml siedendem Methanol ergibt 14.7 g (73%) farbloses **4** mit Fp. 105°C.

¹H-NMR: $\delta = 2.49$ (d, ²J(HP) = 3 Hz, 6 H, CH₂P), 3.43 (s, 2 H, CH₂OH), 7.25–7.38 (m, 30 H, Ph-H).

¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 38.1$ (m, CH₂P), 43.6 (m, quart. C), 69.9 (m, CH₂OH), 128.5–139.4 (m, Ph-C). ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -28.7$ (s); MS (FD): *m/z* (%) [Frag.]: 640 (100%) [M⁺]; Gef.: C, 76.63; H, 6.39; P, 14.39. C₁₄H₃₉OP₃ (640.7) ber.: C, 76.86; H, 6.14; P, 14.50%.

5.3. 3,3-Bis(diphenylphosphorylmethyl)oxetan (5)

In einem 500 ml Einhalskolben mit Seitenhahn werden 0.91 g (2 mmol) **3** in 40 ml Essigester und 160 ml Petrolether (60–95) gelöst. Den Kolbenhals versieht man mit einer in die Lösung ragenden Glaspipette, die von einem durchbohrten Gummistopfen gehalten wird. Über den Seitenhahn wird mit einer Wasserstrahlpumpe ein schwacher Unterdruck erzeugt, und Luft durch die Lösung gezogen (ca. eine Luftblase pro Sekunde). Nach 20 h wird die Lösung soweit eingeeengt, bis sie sich trübt. Nach fünf Tagen bei 0°C erhält man 0.87 g (89%) **5** in Form von farblosen Plättchen mit dem Fp. 144–146°C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus demselben Lösungsmittelgemisch erhalten werden.

¹H-NMR: $\delta = 3.25$ (d, ²J(HP) = 11 Hz, 4 H, CH₂ am PO), 4.47 (s, 4 H, CH₂ im Oxetan), 7.33–7.75 (20 H, Ph-H). ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 35.3$ (d, ¹J(CP) = 69 Hz, CH₂ am PO), 37.2 (m, quart. C), 82.6 (m, CH₂ im Oxetan), 128.7–134.0 (m, Ph-C). ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = +26.7$ (s); MS(EI): *m/z* (%) [Frag.]: 486 (0.9) [M⁺], 454 (38) [M⁺ – CH₂O], 377 (100) [M⁺ – Ph – CH₂O]; Gef.: C, 71.68; H, 5.95; P, 12.89. C₂₉H₂₈O₃P₂ (486.5) ber.: C, 71.60; H, 5.80; P, 12.73%.

5.4. Benzoesäure-2,2,2-tris(diphenylphosphinomethyl)ethylester (6)

2.13 g (3.33 mmol) **4** werden in 100 ml Toluol gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 2 ml (3.33 mmol) 1.7 molarer *n*-Butyllithiumlösung in Hexan deprotoniert. Nach 15 min Rühren werden bei 0°C 0.5 g Benzoylchlorid, gelöst in 5 ml Toluol, über eine Spritze innerhalb von 2 min zuge-
tropft. Man erhitzt 4 h unter Rückfluß und filtriert nach Abkühlen auf 23°C vom entstandenen Lithiumchlorid ab. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand zweimal aus je 100 ml siedendem Heptan/Chloroform umkristallisiert. Man erhält 1.61 g (65%) farbloses **6** mit Fp. 116–117°C.

¹H-NMR: $\delta = 2.66$ (d, ²J(HP) = 2 Hz, 6 H, CH₂P), 4.0 (s, 2 H, CH₂OOCPh), 7.20–7.60 (m, 35 H, Ph-H). ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 38.1$ (bs, CH₂P), 42.0 (bs, quart. C), 70.3 (s, CH₂COOPh), 127.0–138.4 (m, Ph-C), 200.8 (s, COOPh). ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -29.8$ (s); Gef.: C, 77.13; H, 5.80. C₄₈H₄₃O₂P₃ (744.8) ber.: C, 77.41; H 5.82%.

Die Elementaranalyse bezieht sich auf durch präparative HPLC gereinigte Substanz (Si-60 Säule; Eluens:

Heptan/THF im Verhältnis 40 : 60; Flow: 20 ml min⁻¹, Druck: 37 bar; UV-Detektion: 300 nm).

5.5. Benzoessäure-2,2,2-tris(diphenylphosphinomethyl)ethylester-molybdän(0)-tricarboxyl (7)

In einem Schlenkrohr (200 ml) werden 0.250 g (0.336 mmol) **6** und 0.150 g (0.495 mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ [12] in 50 ml Methylenchlorid bei 23°C 3 h gerührt. Man erhält eine gelbliche Lösung mit schwarzem Niederschlag. Diesen trennt man durch Filtrieren über Kieselgel ab und engt die klare Lösung im Ölpumpenvakuum vollständig ein. Man erhält 0.290 g (93%) Komplex **7**. Fahlgelbe Einkristalle werden bei 0°C durch Gasphasendiffusion von Petrolether (40–60) in eine Lösung von **7** in Methylenchlorid, überschichtet mit wenig Diethylether, erhalten (Fp. (Zers.) ≥ 250°C).

¹H-NMR: δ = 2.43 (s, 6 H, CH₂P), 4.25 (s, 2 H, CH₂COOPh), 7.07–7.92 (m, 35 H, Ph-H). ¹³C{¹H}-NMR: δ = 31.1 (s, CH₂P), 40.7 (s, CH₂COOPh), 125.2–138.7 (m, Ph-C), 166.3 (s, COOPh), 220.5 (s, CO). ³¹P{¹H}-NMR: δ = +13.8 (s); ⁹⁵Mo-NMR: δ = -1684.6 (q, ¹J(MoP) = 125 Hz); MS(EI): *m/z* (%) [Frag.]: 926 (8) [M⁺], 898 (14) [M⁺ - CO], 870 (34) [M⁺ - 2CO], 842 (76) [M⁺ - 3CO], 105 (100) [PhCO⁺]; IR ν_{CO} (cm⁻¹): 1940 (vs), 1845 (s). CV: reversible Oxidation bei +0.60 V (Δ*E* = 100 mV) [13*]. **7** kristallisiert mit einem Molekül CH₂Cl₂, welches sowohl ¹H-NMR-spektroskopisch als auch in der Röntgenstrukturanalyse zu finden ist. Gef.: C, 62.21; H, 4.90. C₅₂H₄₃Cl₂MoO₅P₃ (1007.7) ber.: C, 61.86; H, 4.49%.

5.6. 2,2,2-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethanol-thioacetamidato-cobalt(II)-tetrafluorborat (8a · BF₄)

Zu einer Lösung aus 0.340 g Co(H₂O)₆(BF₄)₂ (1 mmol) in 15 ml Ethanol und 0.640 g (1 mmol) **4** gibt man bei 23°C 0.075 g (1 mmol) Thioacetamid. Die Reaktion wird durch einen sofortigen Farbumschlag von orangerot nach dunkelgrün angezeigt. Bereits nach wenigen Minuten Rühren scheidet sich ein grüner Niederschlag ab. Nach 24 h Stehen bei 23°C wird die Mutterlauge abfiltriert, der grüne Niederschlag mehrmals mit wenig Ethanol und Pentan gewaschen und in Methylenchlorid wieder aufgenommen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man eine grüne Substanz, die nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) 0.482 g (56%) **8a** · BF₄ in Form von dunkelgrünen Kristallen (Fp. (Zers.) ≥ 210°C) ergibt.

MS(FD): *m/z* [Frag.]: 773 [M⁺]; IR (KBr-Preßling): 3315 cm⁻¹ (ν_{NH}), 3493 cm⁻¹ (ν_{OH}); Magnetismus: *T* = 298 K, μ_{eff} = 1.92 B.M. [18*]; CV: Oxidation: 0.60 V, Δ*E* = 110 mV (rev.); Reduktion: -0.99 V (irrev.) [13*]; Gef.: C, 58.32; H, 5.30; N, 1.77.

C₄₃H₄₃BCoF₄NOP₃S (860.5) ber.: C, 60.01; H, 5.04; N, 1.63%.

5.7. 2,2,2-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan-thioacetamidato-cobalt(II)-tetrafluorborat (8b · BF₄)

Die Darstellung erfolgt analog der von **8a** · BF₄.

Der Ansatz 0.340 g (1 mmol) Co(H₂O)₆(BF₄)₂ in 15 ml Ethanol, 0.624 g (1 mmol) H₃CC(CH₂PPh₂)₃ in 15 ml THF, 0.075 g (1 mmol) Thioacetamid, liefert nach Umkristallisieren des grünen Rohproduktes aus Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) 0.448 g (52%) **8b** · BF₄ in Form von dunkelgrünen Kristallen (Fp. (Zers.) ≥ 234°C).

MS(FD): *m/z* [Frag.]: 757 [M⁺], 625 [Tripod⁺ + H]; IR (KBr-Preßling): 3287 cm⁻¹ (ν_{NH}); Magnetismus: *T* = 293 K, μ_{eff} = 1.94 B.M.; CV: Oxidation: 0.68 V, Δ*E* = 125 mV (rev.); Reduktion: -1.00 V (irrev.) [13*]; UV: λ = 990 nm (ε = 290), λ = 720 nm (ε = 450); Gef.: C, 60.50; H, 5.34; N, 1.75; P, 10.77. C₄₃H₄₂BCoF₄NP₃S (844.5) ber.: C, 61.15; H, 5.13; N, 1.66; P, 11.00%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Ein Teil der Arbeit wurde durch die VW-Stiftung im Rahmen des Schwerpunktes "Metallorganische Reaktionen für die organische Synthese" und durch das Graduiertenkolleg "Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse" in Heidelberg gefördert. Herrn Diethelm Günauer sind wir für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Analysen dankbar. Der Belegschaft des Mikroanalytischen Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg danken wir für die Durchführung von Elementaranalysen. Herrn Thomas Jannack, Frau Beate Termin und Frau Sabine Fiedler sind wir für die Aufnahme von Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Literatur und Bemerkungen

- (a) M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 338; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 330; (b) M. Di Vaira, S. Middolini und L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1757; (c) M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 359; (d) M. Di Vaira, P. Innocenti, S. Moneti, M. Peruzzini und P. Stoppioni, *Inorg. Chim. Acta*, 83 (1984) 16; (e) A. Barth, G. Huttner, M. Fritz und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 929; (f) S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, Th. Klein, L. Zsolnai und R. Kremer, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 325; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 303.
- (a) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza und F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.*, 120 (1992) 193; (b) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani und J.A. Ramirez, *Organometal-*

- lics, 9 (1990) 226; (c) M.J. Burk und R.L. Harlow, *Angew. Chem.*, 84 (1990) 1070; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1647.
- 3 M.Y. Etienne und R. Soulas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 978.
- 4 A.C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, (1955) 3648.
- 5 (a) S.T. Liu, C.L. Tsao, M.C. Cheng und S.M. Peng, *Polyhedron*, 9 (1990) 2579; (b) H.E. Wang, M.C. Cheng, G.H. Lee, S.M. Peng und S.T. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 171.
- 6 C. Couret, J. Satgé und J. Escudié, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 1 (1971) 163.
- 7 (a) Th. Klein, *Dissertation*, Heidelberg, 1990; (b) A. Muth, *Diplomarbeit*, Heidelberg, 1990.
- 8 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-57454, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5: Monoklin, C₂₉H₂₈O₃P₂, Molmasse 486.5, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), Z = 4, a = 2575.3(5) pm, b = 897.7(2) pm, c = 1058.2(2) pm, β = 92.74(2)°, V = 2443 · 10⁶ pm³, T = 210 K, 2θ-Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 48°, Scan-Geschwindigkeit (° min⁻¹) 2.3 ≤ ω ≤ 29.3, 1865 unabhängige Reflexe, 1721 beobachtete Reflexe (I ≥ 2σ), 133 verfeinerte Parameter, R₁ = 4.1%, R₂ = 3.9%.
- 7 · CH₂Cl₂: Monoklin, C₅₂H₄₃O₅P₃Cl₂Mo, Molmasse 1007.7, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), Z = 4, a = 1142.4(4) pm, b = 2161.0(6) pm, c = 1928.0(5) pm, β = 95.18(3)°, V = 4739 · 10⁶ pm³, T = 223 K, 2θ-Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 50°, Scan-Geschwindigkeit (° min⁻¹) 2.2 ≤ ω ≤ 29.3, 8349 unabhängige Reflexe, 5774 beobachtete Reflexe (I ≥ 2σ), 477 verfeinerte Parameter, R₁ = 5.3%, R₂ = 4.5%.
- 8b · BF₄: Monoklin, C₄₃H₄₃BNF₄P₃SCo, Molmasse 844.6, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), Z = 4, a = 1309.5(5) pm, b = 1528.6(5) pm, c = 2005.6(5) pm, β = 96.71(3)°, V = 3987 · 10⁶ pm³, T = 195 K, 2θ-Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 50°, Scan-Geschwindigkeit (min⁻¹) 2.4 ≤ ω ≤ 29.3, 6668 unabhängige Reflexe, 5454 beobachtete Reflexe (I ≥ 2σ), 411 verfeinerte Parameter, R₁ = 5.1%, R₂ = 4.7%.
- 9 S. Patai und F.R. Hartley, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Wiley, Vol. 2 1992, p. 8.
- 10 H. Meerwein, in Houben Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 6/3, Georg Thieme, Stuttgart, 1965, p. 24.
- 11 Mündliche Mitteilung Th. Klein und A. Muth.
- 12 (a) W.S. Tsang, D.W. Meek und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1263; (b) D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 13 E_{1/2} bezeichnet das cyclovoltammetrisch bestimmte Potential für den Vorgang $7 \rightleftharpoons 7^+ + e^-$ bzw. $8a/b \rightleftharpoons 8a/b^+ + e^-$. Bei den Meßbedingungen war die Peakseparation (ΔE) der reversiblen Vorgänge mit 100–125 mV jeweils kleiner als die für das unter gleichen Bedingungen jeweils am Ende einer Meßreihe gemessene reversible Redoxpaar Ferrocen \rightleftharpoons Ferrocen⁺ + e⁻. Cyclovoltammogramme: 10⁻³ molare Lösung in 0.1 molarer Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂-Lösung in einer Metrohm-Zelle, Spannungsvorschub 200 mV s⁻¹, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode bei 25°C, Potentiostat: EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Modell 273.
- 14 A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai und Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 15 O. Walter, Th. Klein, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 458 (1993) 63.
- 16 O. Walter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 636.
- 17 C. Mealli, S. Middelini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 14 (10) (1975) 2513.
- 18 Magnetische Messungen wurden nach der Faraday-Methode mit einem Bruker BC-8 Magneten und elektrischer Kompensationswaage durchgeführt. Die gemessene Suszeptibilität wurde unter Einrechnung des diamagnetischen Anteils korrigiert. (a) A. Weiss und H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973; (b) R.S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W.B. Saunders, Philadelphia, London, 1977, p. 413.
- 19 G. Wilkinson, R.D. Gilard und J.A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, 1987.
- 20 (a) R.E. Ireland und D.M. Walba, *Org. Synth.*, 56 (1977) 47; (b) K. Issleib und H.O. Fröhlich, *Z. Naturforsch.*, 14B (1959) 349; (c) K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1118.