

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  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{EMe}_2$  ( $\text{E} = \text{As, Sb, Bi}$ ) (**1a–1c**) with the norbornadiene metal complex  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_4$  yields the first examples of trinuclear complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{EMe}_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  (**2a–2c**), bearing two chiral metal atoms separated by a  $\text{E}-\text{Mo}-\text{E}$ -linkage. **2a–2c** are generated as a mixture of two diastereomers (*RS/SR, RR/SS*), which gives rise to a resonance doubling in their  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra. This phenomenon is not observed for the achiral, in part sterically more crowded derivatives  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbMe}_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  (**4**) and  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}-\text{EMe}_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  ( $\text{E} = \text{As, Sb}$  (**6a, 6b**)), which excludes the existence of conformers resulting from restricted rotation about the  $\text{Fe}-\text{E}$  or  $\text{Mo}-\text{E}$  bond in the case of **2a–2c**.

---

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

---

\*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.



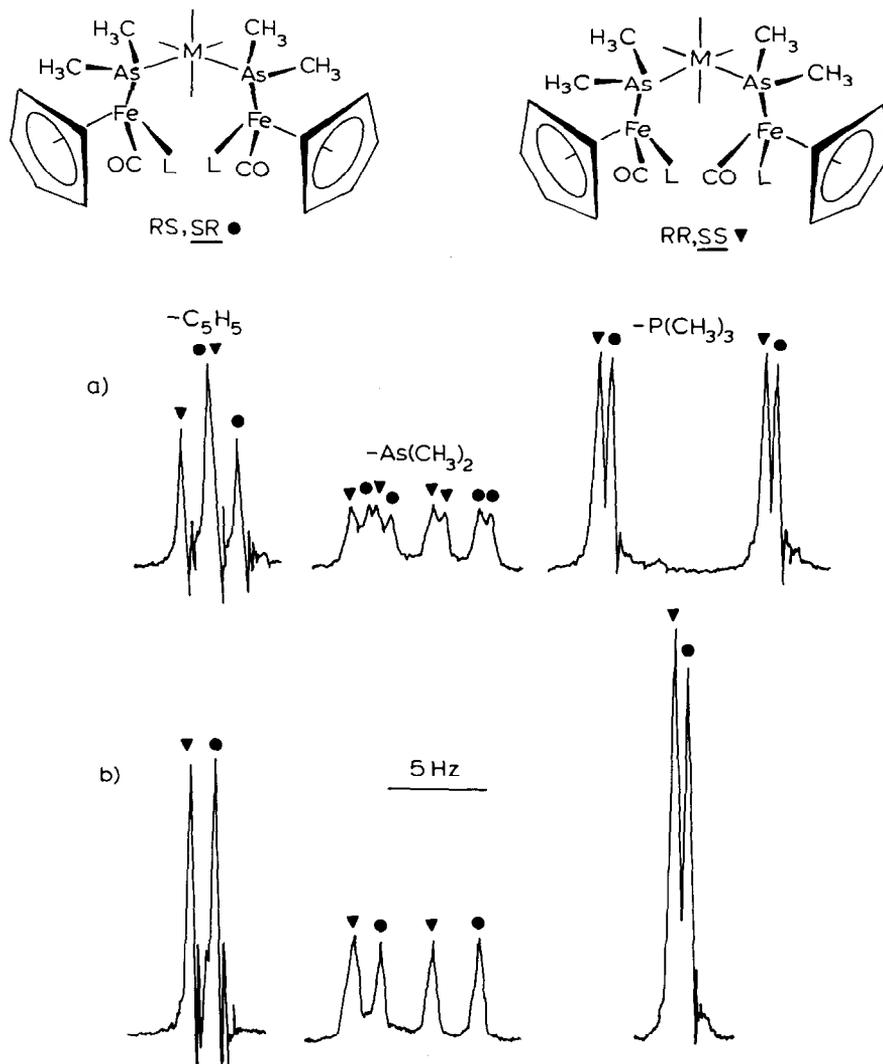
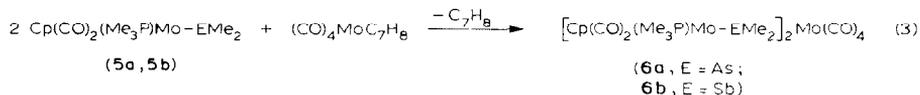
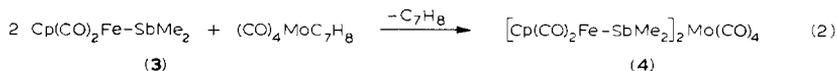


Fig. 1. (a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{cis}[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeAsMe}_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 100 MHz. (b)  $^{31}\text{P}$ -entkoppelt. Unterschriebenes Stereoisomer skizziert. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Stereoisomeren ist willkürlich.

moment des Bismutatoms bedingte Signalbreite auffällt.  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  der Diastereomeren beträgt 0.31–0.48 ppm und zeigt den umgekehrten Gang. Die bis  $70^\circ\text{C}$  in Toluol aufgenommenen  $^1\text{H}$ -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.



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<sub>3</sub>P)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<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·Mo(CO)<sub>4</sub> und Organometallbase werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 20 ml Benzol umgesetzt.

TABELLE 1

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

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

<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.).

TABELLE 2

## DREIKERNKOMPLEXE 2a-2c, 4, 6a, 6b: ANSÄTZE, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN

| Organometallbase<br>M-EMe <sub>2</sub><br>(mg, mmol) | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Mo(CO) <sub>4</sub><br>(mg, mmol) | Reakt.-<br>dauer<br>(min) | Dreikernkomplex<br>Ausb. | Nr. | mg | % | Farbe<br>Schmp.<br>(°C)       | Summenformel<br>(Mol.-Masse)<br>Ber. (Gef.) <sup>d</sup>  | Analyse (Gef. (ber.))<br>(%) |                |   |
|--|---|---------------------------|--------------------------|-----|----|---|-------------------------------|---|------------------------------|----------------|---|
|  |   |                           |                          |     |    |   |                               |   | C                            | H              | H |
| 396, 1,20  | 180, 0,60   | 15                        | 2a                       | 474 | 91 |   | rostbraun<br>110-112(Zers.)   | C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> As <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> F <sub>2</sub><br>867,60 (870)               | 35,36<br>(36,01)             | 4,75<br>(4,61) |   |
| 400, 1,06  | 160, 0,53   | 30                        | 2b                       | 499 | 98 |   | orange-gelb<br>121-123(Zers.) | C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> Fe <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub><br>961,26 (662) <sup>b</sup>  | 31,53<br>(32,48)             | 4,14<br>(4,16) |   |
| 557, 1,20  | 180, 0,60   | 5                         | 2c                       | 409 | 60 |   | rotbraun<br>101-103           | C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> Bi <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> F <sub>2</sub><br>1195,88 (674) <sup>c</sup> | 28,28<br>(27,49)             | 3,98<br>(3,52) |   |
| 395, 1,20  | 180, 0,60   | 30                        | 4                        | 452 | 87 |   | hellbraun<br>65-67            | C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> Fe <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub><br>865,25 (866)                              | 30,88<br>(30,53)             | 2,79<br>(2,54) |   |
| 396, 1,00  | 150, 0,50   | 5                         | 6a                       | 487 | 97 |   | gelb<br>172-174               | C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> As <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub><br>1004,01 (610) <sup>d</sup>   | 33,81<br>(33,49)             | 4,17<br>(3,98) |   |
| 691, 1,56  | 234, 0,78   | 30                        | 6b                       | 728 | 85 |   | ocker-gelb<br>201-203         | C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub><br>1097,46 (688) <sup>e</sup>   | 30,70<br>(30,64)             | 3,81<br>(3,64) |   |

<sup>a</sup> MS bez. auf <sup>56</sup>Fe, <sup>95</sup>Mo, <sup>121</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>2</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. Krahanzel, *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. Greissingen und W. Malisch, unveröffentlichte Ergebnisse.