

*Journal of Organometallic Chemistry*, 393 (1990) 401–409  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 20903

## Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe

### XCIX \*. Optische aktive Phosphido-verbrückte Molybdän-, Rhodium- und Eisenkomplexe

Henri Brunner \* und Hermann Peter

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,  
D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. März 1990)

#### Abstract

Starting from the optically active P–H phospholanes diopholane HPDph and tarpholane HPTph, the phosphido bridged complexes 1–6 were prepared and characterized. Complexes 2 and 3 exist as two diastereomers differing only in the configuration of the Mo atom. The temperature dependence of the  $^1\text{H}$  NMR spectra of these complexes reveals an intramolecular fluxional process. The rhodium complexes 4–6 were used as enantioselective catalysts in the hydrogenation of  $\alpha$ -ethylstyrene and in the hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane.

#### Zusammenfassung

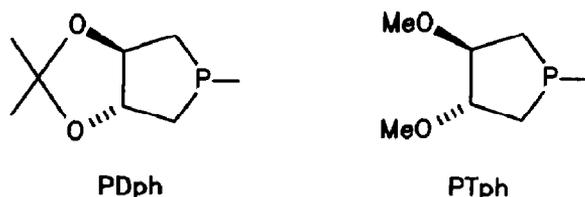
Ausgehend von den optisch aktiven P–H-Phospholanen Dipholan HPDph und Tarpholan HPTph wurden die Phosphido-verbrückten Komplexe 1–6 synthetisiert und charakterisiert. Die Komplexe 2 und 3 liegen als Diastereomere vor, die sich nur in der Konfiguration des Mo-Atoms unterscheiden. Die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Komplexe zeigt einen intramolekularen fluktuierenden Prozeß. Die Rhodiumkomplexe 4–6 wurden als enantioselective Katalysatoren in die Hydrierung von  $\alpha$ -Ethylstyrol und in die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt.

---

#### Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl neuer homo- und heterobimetallischer Phosphido-verbrückter Übergangsmetallkomplexe synthetisiert. Komplexe dieses

\* XCVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.



Schema 1

Typs sind interessant wegen der teilweise hohen Stabilität, der vielfältigen Variationsmöglichkeiten der Metallzentren und der katalytischen Aktivität. Bislang fanden bei der Synthese von Phosphido-verbrückten Komplexen nur achirale  $\mu$ - $\text{PR}_2$ -Liganden Verwendung. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Phosphido-verbrückte Metallkomplexe mit optisch aktiven Brückenliganden [2]. Wir nutzen dazu die von (*R,R*)-Weinsäure abgeleiteten Phospholane Diopholan H-PDph und Tarpholan H-PTph [3], deren Gerüste zusammen mit den verwendeten Abkürzungen in Schema 1 enthalten sind.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese, Charakterisierung und katalytische Aktivität homonuklearer Molybdän- und Rhodiumkomplexe und eines heteronuklearen Rh-Fe-Komplexes mit PDph- und PTph-Brückenliganden.

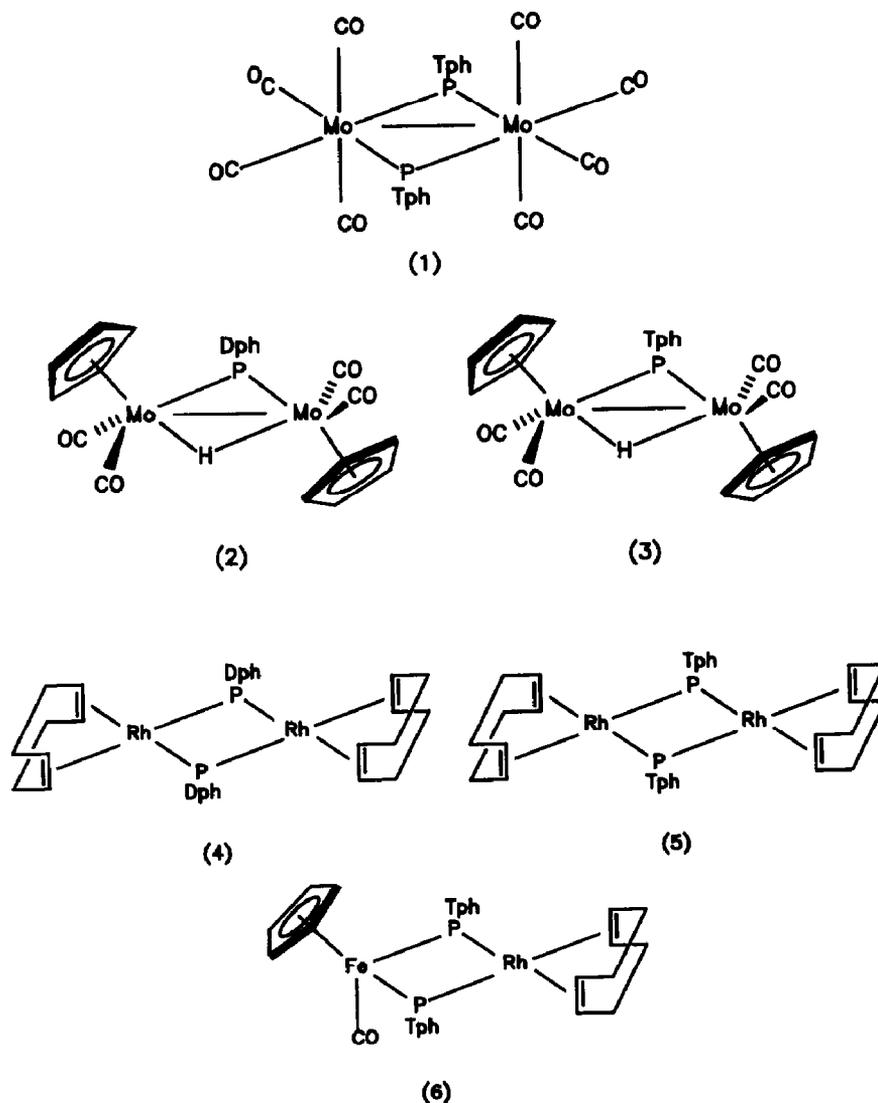
#### *Darstellung und Charakterisierung der Komplexe 1–6*

Schema 2 enthält die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Komplexe 1–6.

**Komplex 1.** Die Darstellung des dimeren Tarpholanido-verbrückten Molybdänkomplexes 1 gelingt in Anlehnung an eine von Chatt et al. ausgearbeitete Methode [4]. Die Reaktion von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit dem Diphosphin Bis(3,4-dimethoxy)diphospholan (TphP-PTph) [3] in Toluol liefert 1 bei 190 °C im Autoklaven nach 70 h in guten Ausbeuten. Der rote Komplex 1 kann durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt werden.

Komplex 1 weist im IR-Spektrum drei starke Absorptionsbanden bei 2060, 2020 und 1960  $\text{cm}^{-1}$  auf [5]. Im Felddesorptionsmassenspektrum ergibt er den Molekülpeak [2]. Aufgrund von drei zweizähligen Symmetrieachsen reduziert sich das zu beobachtende Signalsystem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für den Komplex 1 auf das einer Phospholanidohälfte. Alle vier äquivalent Methoxy-Gruppen ergeben ein Singulett bei 3.10 ppm. Die Methylen- und Methinprotonen bilden ein ABX-System, das durch Kopplung mit dem P-Atom weiter kompliziert wird. Im  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum spaltet das Methinsignal bei 4.02 ppm durch Kopplung mit nur einem der beiden vicinalen Methylenprotonen in ein Dublett auf ( $J = 3.7$  Hz). Das Multiplett bei 2.51–2.96 ppm ist den Methylenprotonen, die den AB-Teil bilden, zuzuordnen. Die geminale Kopplungskonstante des AB-Systems beträgt  $J = 15.1$  Hz [2]. Das für Komplex 1 im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei relativ tiefem Feld erscheinende  $^{31}\text{P}$ -Singulett bei 213.3 ppm ist ein Indiz für das Vorhandensein einer Mo–Mo-Bindung [6].

In Übereinstimmung mit entsprechenden Röntgenstrukturanalysen [7–9] wird 1 daher eine Struktur mit planarem Mo–P–Mo–P-Vierring und darin enthaltener Mo–Mo-Bindung sowie eine pseudo-oktaedrische Koordination an den Metallzentren zugeordnet (Schema 2).



Schema 2

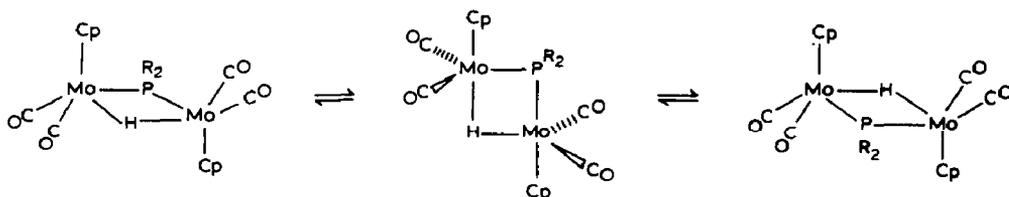
**Komplexe 2 und 3.** Die Hydrido-Phosphido-verbrückten Komplexe 2 und 3 werden aus den optisch aktiven Phosphinen H-PDph bzw. H-PTph [3] und  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in Toluol synthetisiert. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei  $110^\circ\text{C}$  sind die Umsetzungen, die IR-spektroskopisch anhand der CO-Banden leicht verfolgt werden können, nahezu vollständig. Durch Chromatographie an Kieselgel sind die orangen Komplexe 2 und 3 in analysenreiner Form zugänglich.

Für die Struktur von Komplex 2 und 3 wird eine coplanare Anordnung des Mo-P-Mo-H-Vierringsystems angenommen [10–14]. Die Mo-H-Mo-Bindung ist wie bei analogen Komplexen als 3-Zentren-2-Elektronen-Brücke zu betrachten [15]. Zusätzlich ist eine Mo-Mo-Bindung zu formulieren. Die Geometrie an beiden Mo-Atomen dürfte quadratisch-pyramidal sein (Schema 2). Von den zwei möglichen Orientierungen der Cyclopentadienyllringe, *cis* bzw. *trans* in Bezug auf den Mo-P-

Mo–H–Ring, ist bei den bisher bekannten Komplexen allerdings nur die *trans*-Anordnung realisiert [13].

Die Charakterisierung der Molybdänkomplexe 2 und 3 erfolgte auf der Basis von IR-, NMR- und Massenspektroskopie. Die im IR-Spektrum für 2 (1935, 1875  $\text{cm}^{-1}$ ) und 3 (1935, 1870  $\text{cm}^{-1}$ ) gefundenen starken Absorptionsbanden liegen im für terminal gebundene Carbonylgruppen typischen Bereich. 2 und 3 zeigen im Felddesorptionsspektrum den Molekülpeak. Bei Annahme einer *trans*-Orientierung der Cyclopentadienylringe enthalten 2 und 3 je eine  $C_2$ -Achse. Diese bedingt die magnetische Äquivalenz der entsprechenden Protonengruppen in den Phosphidohälften. Für Verbindung 3 spalten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die insgesamt 12 Protonen des Brückenliganden in drei verschiedene Gruppen auf. Das Singulett bei 3.30 ppm geht auf die 6 Methoxyprotonen zurück. Aus dem ABX-System der Methylen- ( $\delta = 2.61\text{--}1.91$  ppm) und Methinprotonen ( $\delta = 4.17\text{--}3.94$  ppm) lassen sich selbst im  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die vicinalen bzw. geminalen Kopplungskonstanten nicht entnehmen [2]. In Komplex 2 wird das Singulett bei 1.62 ppm den Methylgruppen des Ketalings, das Multiplett zwischen 4.66–4.28 ppm den Methinprotonen und das Multiplett zwischen 2.56–2.05 ppm den Methylenprotonen zugeordnet. Beide Komplexe weisen jeweils ein scharfes Signal für die 10 äquivalenten Cyclopentadienylprotonen auf (2:  $\delta = 4.70$  ppm, 3:  $\delta = 4.59$  ppm). Eine Kopplung mit dem P-Atom ist nicht zu beobachten. Die Hydridobrücke dagegen liefert in beiden Fällen durch Kopplung mit dem P-Atom ein Dublett im für metallkoordinierte H-Atome charakteristischen Bereich (2:  $\delta = -12.09$  ppm d,  $J(\text{PH}) = 36.4$  Hz; 3:  $\delta = -11.88$  ppm d,  $J(\text{PH}) = 36.3$  Hz).

Komplexe des Typs *trans*-[ $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_4$ ] liegen als Enantiomerenpaare vor. In Verbindung mit den von uns verwendeten optisch aktiven Phosphido-Liganden müssen sich daher diastereomere Komplexe ergeben. Die bei 297 K aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren enthalten allerdings keinerlei Hinweise auf das Vorliegen von Diastereomeren. Die an Komplex 3 bei variabler Temperatur durchgeführten  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen (in Toluol- $d_8$ ) zeigen jedoch bereits bei 283 K eine geringfügige Aufspaltung der Cyclopentadienyl-, Methoxy- und Hydrido-Signale. Die unter weiterer Temperaturabsenkung aufgenommenen Spektren (273, 253 und 233 K) führen reversibel zu größeren Signalaufspaltungen und zu entsprechend schärferen Signalen. Das Verhältnis der beiden diastereomeren *trans*-Verbindungen ist über die integrale Intensität der Hydridoprotonen bestimmbar und beträgt bei 233 K 1 : 1.44 (Diastereomer  $\delta = -11.80$  ppm: Diastereomer  $\delta = -12.04$  ppm). Die Koaleszenztemperatur beträgt 312 K. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren dürfte auf eine intramolekulare Umwandlung der quadratisch-pyramidalen Komplexe über einen symmetrischen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand zurückzuführen sein (Schema 3) [13,16–18].



Schema 3

Mit Hilfe der Daten der Hydridprotonen können die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter für den intramolekularen Austauschprozeß berechnet werden [2,19]. Aus der Signalhalbwertsbreite von 2.2 Hz, der temperaturabhängigen Aufspaltung der Signale (233 K  $\Delta\nu = 61.5$  Hz, 253 K  $\Delta\nu = 56.1$  Hz, 273 K  $\Delta\nu = 52.2$  Hz, 283 K  $\Delta\nu = 50.5$  Hz) und der Gleichgewichtskonstante  $K = 0.694$  ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k = 58.14$  und  $83.78 \text{ s}^{-1}$  sowie die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger = 66$  und  $65 \text{ kJ/mol}$  bei der Koaleszenztemperatur von 312 K [2].

Im  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man für Komplex 2 ein Signal bei 190.8 ppm. Komplex 3 dagegen liefert ein Signal für das thermodynamisch bevorzugte Diastereomere bei 161.5 ppm und ein weiteres Signal bei 170.9 ppm für das andere Diastereomere. Die in beiden Verbindungen auftretende Resonanzen bei tiefem Magnetfeld bestätigen das Vorhandensein einer Mo–Mo-Bindung [13].

**Komplexe 4 und 5.** Entsprechend einer von Meek et al. ausgearbeiteten Synthesestrategie [20,21] werden ausgehend von Diopholan bzw. Tarpholan durch Reaktion mit einer äquimolaren Menge an  $^n\text{BuLi}$  zunächst die reaktiven lithiierten Phospholanide dargestellt. Die anschließende Umsetzung mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  liefert die tief grünen Phosphido-verbrückten Rhodiumkomplexe 4 und 5 [2].

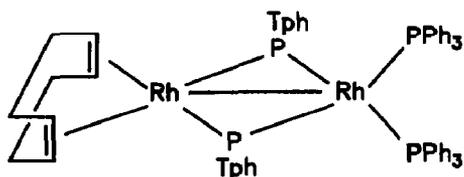
Die Komplexe 4 und 5 lassen sich zwar in exzellenten Ausbeuten synthetisieren, doch ist die analysenreine Darstellung der aufgrund ihres koordinativ ungesättigten Charakters äußerst instabilen Komplexe schwierig. Sowohl bei Chromatographieversuchen an Kieselgel als auch an Aluminiumoxid tritt sofortige Zersetzung der Verbindungen ein. Durch Extraktion der Komplexe mit unpolaren Lösungsmitteln und anschließende Filtration gelingt es, unlösliche salzartige Neben- und Zersetzungsprodukte abzutrennen.

In den Komplexen 4 und 5 sind die Rh-Atome quadratisch planar von COD- und den  $\mu\text{-PR}_2$ -Liganden koordiniert. Für den zentralen  $\text{Rh}_2\text{P}_2$ -Vierring resultiert ebenfalls eine planare Geometrie (Schema 2) [20,22,23].

Die Strukturvorschläge für die Komplexe 4 und 5 sind im Einklang mit den spektroskopischen Daten. Im  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ergibt der Diopholanido-verbrückte Komplex 4 ein Signal bei 3.8 ppm, der Tarpholanido-verbrückte Komplex 5 eine Resonanz bei  $-24.4$  ppm. In beiden Fällen sind die Signale in Triplettsstrukturen aufgespalten, die durch Kopplung der identischen P-Atome mit 2 magnetisch äquivalenten Rh-Atomen zustandekommen ( $^1J(\text{RhP}) = 95.6$  bzw.  $96.4$  Hz). Die chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind ein Indiz dafür, daß in den Komplexen 4 und 5 die Phospholanido-Brücken eine nichtbindende Rh–Rh-Distanz überspannen. Komplex 5 zeigt im Felddesorptionsmassenspektrum den Molekülpeak [2].

***PPh<sub>3</sub>-Derivat von 5.*** Komplex 5 reagiert bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten  $\text{PPh}_3$  zum binuklearen COD-Monosubstitutionsprodukt  $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-PTph})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$  (Schema 4).

In 5 dürfte das mit COD verbundene Rhodium-Atom quadratisch planar koordiniert, das mit den  $\text{PR}_3$ -Liganden verbundene Rhodium-Atom dagegen tetraedrisch koordiniert sein [22,23]. Das  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt die Phosphidoresonanz bei 222.2 ppm in Form eines Dubletts von Dubletts ( $^1J(\text{RhP}) = 154.2$  und  $92.7$  Hz) und die Phosphinresonanz als Dublett bei 56.2 ppm ( $^1J(\text{RhP}) = 251.4$  Hz). Das Aufspaltungsmuster für die Tarpholanido-Brücken kommt durch Kopplung der äquivalenten  $\mu\text{-PTph}$ -Gruppierungen mit zwei unterschiedlichen



Schema 4

Rhodium-Atomen zustande. Die starke Tieffeldverschiebung des Signals ist ein Beweis dafür, daß die  $\mu$ -PTph-Liganden eine Rh–Rh-Bindung verbrücken. Die Dublettstruktur der identischen  $\text{PPh}_3$ -Liganden wird dagegen durch Kopplung mit nur einem Rhodium-Zentrum hervorgerufen. Der Komplex  $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-PTph})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$  zeigt im Felddesorptionsmassenspektrum den Molekülpeak [2].

**Komplex 6.** Die Synthese von Komplex 6 erfolgt über die Metallierung der kationischen Komplexvorstufe  $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{HPTph})_2]\text{PF}_6$ , die aus  $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  und Tarpholan erhalten wird, in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2 Moläquivalenten  ${}^n\text{BuLi}$ . Die in situ erzeugte Zwischenstufe reagiert mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$  zum karminroten, heterobinuklearen Tarpholanido-verbrückten Fe–Rh-Komplex 6 [2]. Verbindungen dieses Typs sind nur in wenigen Fällen isolierbar [24–27]. Der äußerst luftempfindliche und gegenüber Kieselgel bzw. Aluminiumoxid instabile Komplex 6 wird mit Toluol aus dem Reaktionsgemisch extrahiert.

Auch für den Rh–Fe-Komplex 6 ist am Rhodium-Atom eine quadratisch planare Anordnung des COD-Liganden und der Phosphido-Brücken anzunehmen. Durch Koordination eines Cyclopentadienylliganden, einer Carbonylgruppe und zweier Tarpholanido-Brücken liegt am Fe-Atom eine oktaedrische Geometrie vor (Schema 2).

Im  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man für Komplex 6 ein verdoppeltes AB-Signalsystem, das durch Kopplung der inäquivalenten Brücken-P-Atome, die das AB-System bilden, und die zusätzliche Kopplung mit dem Rhodium-Atom entsteht ( $\delta = -58.1$  bzw.  $-60.2$  ppm,  ${}^1J(\text{RhP}) = 111.9$  bzw.  $110.3$  Hz,  ${}^2J(\text{PP}) = 203.6$  Hz). Auch hier liegen die chemischen Verschiebungen für die P-Atome im Bereich für Phosphido-Brücken mit nichtbindenden Metall–Metall-Distanzen. Der Tarpholanido-verbrückte Rh–Fe-Komplex 6 weist im IR-Spektrum außerdem eine starke Valenzschwingung im Bereich für terminale CO-Liganden auf ( $\nu = 1909$   $\text{cm}^{-1}$ ). Komplex 6 zeigt im Felddesorptionsmassenspektrum den Molekülpeak [2].

**Katalysen.** Die Rh- und Fe–Rh-Komplexe 4–6 mit den optisch aktiven Phospholanido-Brücken wurden als enantioselektive Katalysatoren in die Hydrierung von  $\alpha$ -Ethylstyrol und die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt [28,29]. Die koordinativ ungesättigten Komplexe 4–6 mit den leicht substituierbaren COD-Liganden erwiesen sich zwar als äußerst reaktive Katalysatoren, doch konnten mit ihnen nur geringe Enantiomerenüberschüsse erreicht werden. Bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Ethylstyrol mit gasförmigen Wasserstoff zu 2-Phenylbutan mit Komplex 5 als Katalysator wurden 2% ee sowie bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan zu 1-Phenylethanol maximal 12.1% ee erzielt [2].

## Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe 1–6 und die Durchführung der Katalysen erfolgte in Stickstoffatmosphäre. Für alle Synthesen wurden absolutierte und mit Stickstoff gesättigte Lösungsmittel verwendet. Diopholan (HPDph) [3], Tarpholan (HPTph) [3], Bis(3,4-dimethoxy)diphospholan (TphP–PTph) [3],  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  [10],  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  [30],  $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  [31] und  $\alpha$ -Ethylstyrol [32] wurden nach bekannten Methoden dargestellt. Die IR-Spektren wurden an einem Beckman IR 4240 Spektrophotometer, die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (250 MHz) und die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (101.6 MHz) an einem Bruker WM 250 Spektrometer, die Massenspektren an einem Varian MAT 311 A Spektrometer und die Drehwerte an einem Perkin-Elmer 241 Polarimeter vermessen.

### Darstellung von 1

In einem Autoklaven werden 1.63 g (6.27 mmol) Molybdänhexacarbonyl in 15 ml Toluol mit 0.91 g (3.1 mmol) Bis(3,4-dimethoxy)diphospholan (TphP–PTph) 70 h auf  $190^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach wird auf 3 ml Lösung eingengt und an einer mit Kieselgel gefüllten Säule (Länge 30 cm, Durchmesser 2.5 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Ether (10:1) wird eine rote Produktzone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Rühren mit Pentan und Trocknung im Hochvakuum liegt 1 als oranges Pulver vor.

1: Ausbeute 0.98 g (45%). Fp.  $125^\circ\text{C}$ . Optische Drehung:  $[\alpha]_D^{25} +49.2$  (*c* 1.3, Toluol). IR (Toluol): 2060, 2020,  $1960\text{ cm}^{-1}$  (CO).  $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *i*-TMS):  $\delta$  4.02 (d, *J* 3.7 Hz, 4H), 3.13 (s, 12H), 2.96–2.51 (m, 15.1, 3.7 Hz, 8H).  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  1:3, 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  231.3 (s). Analyse von 1: Gef.: C, 34.43; H, 3.68; Mol.-Gew., 702 bez.  $^{92}\text{Mo}$  (FD-MS, Toluol).  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{P}_2$  ber.: C, 33.82; H, 3.40%; Mol.-Gew., 710.24.

### Darstellung von 2 und 3

3.0 mmol Tarpholan (0.44 g) bzw. Diopholan (0.48 g) werden mit 1.48 g (3.0 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in 70 ml Toluol 2 h auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Es tritt eine Farbänderung von tiefrot nach orange ein. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine mit Kieselgel gefüllte Säule chromatographiert. Mit Toluol/THF (20:1) wird zuerst nicht umgesetztes Edukt, gefolgt von einer intensiv orangen Produktbande, eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der entsprechende orange Molybdänkomplex aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert.

2: Ausbeute 0.39 g (22%). Fp.  $166^\circ\text{C}$  (Zers.). Optische Drehung:  $[\alpha]_D^{25} -42$  (*c* 1, Toluol). IR (Toluol): 1935,  $1875\text{ cm}^{-1}$  (CO).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *i*-TMS):  $\delta$  4.66–4.28 (m, 2H), 4.59 (s, 10H), 2.56–2.05 (m, 4H), 1.62 (s, 6H),  $-12.09$  (d, *J* 36.4 Hz, 1H).  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  1:3, 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  190.8 (s). Analyse von 2: Gef.: C, 42.71; H, 3.83; Mol.-Gew., 586 bez.  $^{92}\text{Mo}$  (FD-MS, Toluol).  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{P}$  ber.: C, 42.44; H, 3.90%; Mol.-Gew., 594.27.

3: Ausbeute 1.18 g (68%). Fp.  $162\text{--}163^\circ\text{C}$ . Optische Drehung:  $[\alpha]_D^{25} +42$  (*c* 1, Toluol). IR (Toluol): 1935,  $1870\text{ cm}^{-1}$  (CO).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *i*-TMS):  $\delta$  4.70 (s, 10H), 4.17–3.94 (m, 1H), 3.30 (s, 6H), 2.61–1.91 (m, 4H),  $-11.88$  (d, *J* 36.3 Hz, 2H).  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  1:3, 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  161.5 (s), 170.9 (s).

Analyse von 3: Gef.: C, 41.94; H, 4.21; Mol.-Gew., 574 bez.  $^{92}\text{Mo}$  (FD-MS, Toluol).  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{P}$  ber.: C, 41.26; H, 3.98%; Mol.-Gew., 582.32.

#### Darstellung von 4 und 5

1.0 mmol Tarpholan (0.148 g) bzw. Diopholan (0.160 g) wird in 20 ml THF bei  $0^\circ\text{C}$  mit 0.66 ml  $^n\text{BuLi}$  (1.6 M in Hexan, 1.0 mmol) versetzt. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von 0.245 g (0.5 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 20 ml THF, wobei ein Farbumschlag nach tiefgrün eintritt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen. In Petrolether 40–60/Ether (3:1) lösen sich die Komplexe gut, die Verunreinigungen dagegen sind unlöslich. Durch anschließende Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum erhält man die Verbindungen als grüne Pulver.

4: Ausbeute 0.27 g (61%). Fp.  $105\text{--}107^\circ\text{C}$  (Zers.).  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  1:3, 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  3.8 (t,  $J$  95.6 Hz). Analyse von 4: Gef.: C, 46.72; H, 6.92.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$  ber.: C, 48.66; H, 6.53%; Mol.-Gew., 740.47.

5: Ausbeute 0.18 g (52%). Fp.  $94\text{--}96^\circ\text{C}$  (Zers.).  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  1:3, 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$   $-24.4$  (t,  $J$  96.4 Hz). Analyse von 4: Gef.: C, 45.13; H, 6.75. Mol.-Gew., 716 (FD-MS, Toluol).  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$  ber.: C, 46.90; H, 6.45%; Mol.-Gew., 716.45.

#### Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{HPTph})_2]\text{PF}_6$

Zu einer Suspension von 2.85 g (8.12 mmol)  $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  in 15 ml THF gibt man 2.4 g (16.24 mmol) Tarpholan und 1–2 ml DMSO. Das Reaktionsgemisch wird 16 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Reaktionsverlauf läßt sich anhand der Carbonylbanden im IR-Spektrum verfolgen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Rohprodukt an einer mit Kieselgel gefüllten Säule chromatographiert. Mit Toluol/THF (1:1) kann eine breite gelbe Zone eluiert werden. Die nach Abziehen des Solvens meist ölig anfallende Verbindung kann durch mehrmaliges Rühren in Petrolether 40–60/THF als Feststoff erhalten werden. Trocknung im Hochvakuum liefert das analysenreine hellgelbe Produkt. Ausbeute 3.02 g (63%). Fp.  $80^\circ\text{C}$ . Optische Drehung:  $[\alpha]_D^{25} +33$  ( $c$  1, THF). IR (THF):  $1975\text{ cm}^{-1}$  (CO).  $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ,  $i$ -TMS):  $\delta$  5.18 (t,  $J$  1.9 Hz, 5H), 5.16 (d,  $J$  373 Hz, 2H), 4.25–4.09 (m, 4H), 3.41 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.36 (s, 6H), 3.08–2.58 (m, 8H).  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (Aceton  $d_6/h_6$  1:1, 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$  19.3 (s),  $-142.4$  (m),  $\text{PF}_6^-$ . Analyse: Gef.: C, 35.67; H, 4.91; Mol.-Gew., 445 ( $M^+$  Kation, FD-MS, Toluol).  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{FeO}_5\text{P}_3$  ber.: C, 36.63; H, 5.29%; Mol.-Gew., 590.21.

#### Darstellung von 6

Eine Lösung von 0.54 g (0.9 mmol)  $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{HPTph})_2]\text{PF}_6$  in 30 ml THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 2 Moläquivalenten  $^n\text{BuLi}$  (1.6 M in Hexan, 1.14 ml, 1.82 mmol) versetzt. Die tiefrote Lösung wird 45 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, dann langsam auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt und zu 0.224 g (0.455 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 25 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, dann wird der verbliebene Rückstand zweimal mit je 50 ml Toluol extrahiert. Die erhaltene Lösung wird filtriert und das Solvens abgezogen. Zurück bleibt der äußerst luftempfindliche karminrote Komplex 6, der sich leicht unter wahrnehmbarem COD-Geruch zersetzt. Ausbeute 0.24 g (41%). IR (THF):  $1909\text{ cm}^{-1}$  (CO).  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (THF- $d_8$ ,

85%ige  $H_3PO_4$ ):  $\delta$  -58.1, -60.2, (d AB,  $J(\text{RhP})$  111.9, 110.3 Hz,  $J(\text{PP})$  203.6 Hz).  
Gef.: Mol.-Gew., 654 (FD-MS, Toluol).  $C_{26}H_{41}FeO_5P_2Rh$ ; ber.: Mol.-Gew., 654.31.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 H. Brunner und H. Nishiyama, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Peter, Dissertation, Universität Regensburg, 1989.
- 3 H. Brunner und R. Sievi, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 71.
- 4 J. Chatt und D.A. Thornton, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1005.
- 5 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, 1975.
- 6 M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3716.
- 7 R.E. Ginsburg, R.K. Rothrock, R.G. Finke, J.P. Collmann und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6550.
- 8 M.H. Linck und L.R. Nassimbeni, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 1105.
- 9 R.H.B. Mais, P.G. Owston und D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1736.
- 10 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- 11 P.T. Triechel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 145.
- 12 E.A. Ebsworth, A.P. McIntosh und M. Schrödinger, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C4.
- 13 K. Henrick, M. McPartlin, A.D. Horton und M.J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1083.
- 14 R.J. Doedens und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2576.
- 15 J.L. Petersen, L.F. Dahl und J.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6610.
- 16 C.P. Casey und R.M. Bullock, *Organometallics*, 3 (1984) 1100.
- 17 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 632.
- 18 H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 151.
- 19 A. Jaeschke, H. Münsch, G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, *J. Mol. Spektr.*, 31 (1969) 14.
- 20 D.W. Meek und P.E. Kreter, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 319.
- 21 E.W. Burkhardt, W.C. Mercer und G.L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1779.
- 22 R.A. Jones und T.C. Wright, *Organometallics*, 2 (1983) 470.
- 23 D.W. Meek, P.E. Kreter und G.G. Christoph, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C53.
- 24 A.M. Arif, D.J. Chandler und R.A. Jones, *Organometallics* 6 (1987) 506.
- 25 R.E. Marsh und V. Schomaker, *Organometallics*, 6 (1987) 1996.
- 26 J.C. Burckett-St. Laurent, R.J. Haines, C.R. Nolte und N.D. Steen, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 577.
- 27 H.A. Jenkins, S.J. Loeb und D.W. Stephan, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1998.
- 28 M. Kunz, Dissertation, Universität Regensburg, 1986.
- 29 H. Brunner und U. Obermann, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 499.
- 30 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart, 3 (1981) 1897.
- 31 A. Davison, M.L.H. Green und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3172.
- 32 G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1318.