

JOM 23671

Chirale Tripodliganden: Die Eintopfreaktion $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3 \rightarrow \text{MeC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$; Zwischenstufen, diastereoselektive Kontrolle und Komplexchemie *

Olaf Walter, Thomas Klein, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen, den 5. März 1993)

Abstract

The tripod ligand $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **1**, reacts with lithium metal to produce $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhLi})_3$, **2**, in good yields. Compound **2** crystallizes in the form of $2 \cdot 4\text{THF} \cdot \text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$. The crystal structure of this adduct shows bridging as well as terminal phosphorous-coordination of lithium. Compound **2** reacts with electrophiles RX to give $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$, **3** ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}, \text{CH}_2\text{Ph}$, **3a–3e**). The transformation $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ can be performed in a one-pot reaction. While the chiral compounds **3** may be characterized as such, their reaction with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ yields the easy-to-characterize coordination compounds $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **5**. NMR analysis of **3** and **5** shows that from the two diastereomeric forms of **3** (the enantiomeric pair *SSR*/*RRS* and the pair *SSS*/*RRR*) only the *SSR*/*RRS*-diastereomer is formed with $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**3e**, **5e**). In the other cases ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$) a statistical 3:1 mixture of the two diastereomers is formed. These findings are further corroborated by X-ray analyses of $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{Et}))_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **5c**, and $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph}))_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **5e**. The remarkable facts reported in this paper are the ease with which the chiral tripod ligands $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$, **3**, are prepared, and the evidence that their formation may well involve diastereoselective control.

Zusammenfassung

Der Tripodligand $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **1**, reagiert mit Lithium-Metall in guten Ausbeuten zu $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhLi})_3$, **2**. Die Verbindung **2** konnte als $2 \cdot 4\text{THF} \cdot \text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ kristallisiert werden. Die Kristallstruktur dieses Addukts zeigt sowohl verbrückende als auch terminale Phosphor-Koordination von Lithium. **2** reagiert mit Elektrophilen RX zu $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$, **3** ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}, \text{CH}_2\text{Ph}$, **3a–3e**). Die Umwandlung $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ kann als Eintopfreaktion durchgeführt werden. Während die chiralen Verbindungen **3** auch als solche charakterisiert werden können, führt ihre Reaktion mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ zu den leicht charakterisierbaren Koordinationsverbindungen $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **5**. Durch NMR-Analyse von **3** und **5** wird gezeigt, daß von den zwei diastereomeren Formen von **3** (das *SSR*/*RRS*-Enantiomerenpaar und das *SSS*/*RRR*-Enantiomerenpaar) für $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ nur das *SSR*/*RRS*-Diastereomer gebildet wird (**3e**, **5e**). In den anderen Fällen ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$) wird eine statistische 3:1-Mischung der beiden Diastereomeren erhalten. Diese Ergebnisse werden zusätzlich durch Einkristallstrukturanalysen von $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{Et}))_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **5c**, und $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph}))_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, **5e**, erhärtet. Die bemerkenswerten Tatsachen, über die in dieser Veröffentlichung berichtet wird, sind die Leichtigkeit, mit der die chiralen Liganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$, **3**, dargestellt werden können, und die Evidenz dafür, daß ihre Darstellung unter diastereoselektiver Kontrolle erfolgen kann.

1. Einleitung

Tripodliganden, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$, **L₃**, ermöglichen an den Tripodmetalltemplaten **L₃M** eine oft sehr un-

gewöhnliche Koordinationschemie. Für die Template **L₃Co** und für einige andere **L₃M**-Einheiten mit Metallen aus der 8. Nebengruppe haben L. Sacconi und seine Mitarbeiter dies an zahlreichen Beispielen belegt [1]. In jüngerer Zeit wurden zusätzlich einige katalytisch aktive Tripodmetallkomplexe gefunden [2], die das Interesse an dieser Klasse von Liganden zunehmen

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

* Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

lassen. Mit der Beobachtung katalytischer Aktivität solcher Komplexe stellt sich sehr bald die Aufgabe, Wege zur Synthese von chiralen Tripodliganden zu finden.

Eine Möglichkeit ist dazu die Substitution der Phosphor-Donorbausteine mit chiralen Hilfsgruppen; eine besonders elegante Lösung hierzu wurde vor kurzem von Burk *et al.* [3] entwickelt.

Eine weitere Möglichkeit, Tripodliganden chiral zu machen, bestünde darin, an Stelle der drei PR_2 -Donorgruppen drei verschiedene Donorgruppen PR_2 , PR'_2 , PR''_2 am Tripodgerüst anzubringen. Über diese präparativ aufwendige Methode wurde bisher nichts veröffentlicht.

Tripodliganden, bei denen jeweils drei verschiedene Reste an die Phosphor-Zentren gebunden sind, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PRR}')_3$, bilden eine weitere Klasse chiraler Tripodliganden. Hierzu sind kürzlich von L. Venanzi *et al.* Rhodium- und Goldcluster mit $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PMePh})_3$ beschrieben worden [4]. Die verwandte Verbindung $\text{H}_3\text{CSi}(\text{CH}_2\text{P}^t\text{BuPh})_3$ wurde vor kurzem erstmals ebenso von Venanzi *et al.* zugänglich gemacht [5].

Für die Synthese von Tripodliganden, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PRR}')_3$, sind grundsätzlich mehrere Wege denkbar; der einfachste wäre wohl die Spaltung von $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, mit Lithium und die anschließende Umsetzung des erhaltenen Phosphids, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhLi})_3$, mit Elektrophilen RX zu den Tripodliganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$.

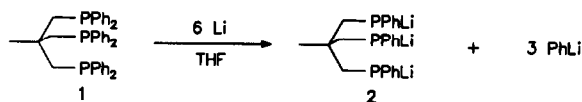
Wir zeigen hier, daß diese Methode erfolgreich und effizient ist.

Die beiden diastereomeren Formen *RRR*/*SSS* bzw. *RRS*/*SSR* (*R*, *S* bezeichnen die absolute Konfiguration an den Phosphor-Zentren) werden dabei in der Regel im statistischen Verhältnis von 1:3 erhalten. Abweichend hiervon entsteht für $\text{R} = \text{Benzyl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, bei diesem Vorgehen in Folge diastereomerer Differenzierung nahezu ausschließlich das *RRS*/*SSR*-Diastereomerenpaar.

2. Synthese der chiralen Tripodliganden 3, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$

Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **1**, ist ein leicht zugänglicher Tripodligand [6,8]. Da bekannt ist, daß P-Aryl-Bindungen nach K. Issleib in Arylphosphanen Ar_3P selektiv und mit guten Ausbeuten durch Alkalimetalle unter Bildung von Alkylarylverbindungen MAR und Alkaliphosphiden Ar_2PM gespalten werden [7], schien es denkbar, daß **1** mit Lithium zu **2**, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhLi})_3$, umgesetzt werden könnte.

Eine solche Reaktion wäre natürlich nur dann von präparativem Interesse, wenn sie selektiv und quantita-



Schema 1. Darstellung des Triphosphids **2**.

tiv verlief. Wir hatten durch Derivatisierung zeigen können, daß dies in der Tat der Fall ist [8].

2 kann außer durch Derivatisierung (s.u.) direkt charakterisiert werden: Die THF-Lösungen von **2**, die durch Li-Spaltung von **1** erhalten werden, zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei -80 ppm; das Signal von **1** bei -27 ppm ist vollständig verschwunden.

2, das in diesen Lösungen notwendig von PhLi begleitet wird, kann dadurch rein erhalten werden, daß es zunächst mit H_2O zu **3a**, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhH})_3$, umgesetzt wird (s.u.). **3a** läßt sich dann mit MeLi unter Bildung von **2** "titrieren" (CH_4 -Entwicklung). Die so erhaltenen Lösungen von **2** zeigen das für **2** charakteristische Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (s.o.), im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** findet man für die drei Li-Zentren in **2** ein vergleichsweise scharfes Signal bei $+0.89$ ppm (Halbwertsbreite 8 Hz).

3. Struktur von **2**

Sowohl ^{31}P - als auch ^7Li -NMR-spektroskopische Daten der THF-Lösungen von **2** zeigen, daß die Phosphor-Zentren ebenso wie die Lithium-Bausteine in Lösungen von **2** äquivalent sind. Es kann nicht entschieden werden, ob diese Äquivalenz auf der raschen Equilibrierung mehrerer unterschiedlicher Formen beruht oder ob sie statisch ist. Eine statische Äquivalenz ist *a priori* nicht besonders unwahrscheinlich.

Das Triphosphid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh})_3]^{3-}$ könnte durch Brückenbildung mit μ^2 -Li-Teilchen ein Gerüst vom Adamantantyp aufbauen (Abb. 1). Die Lithium-Zentren einer solchen Anordnung könnten dann — durch ein oder maximal zwei THF-Moleküle abgeschirmt — nach außen abgesättigt sein (Abb. 1). Ein Vergleich mit den Strukturen anderer Li-Phosphide

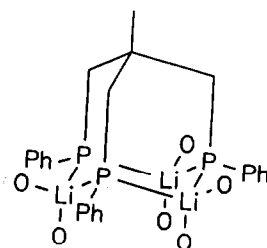


Abb. 1. Mögliche Form einer statischen Struktur von **2**, die Sauerstoffsymbole O stehen für koordinierte THF-Liganden.

läßt eine solche Struktur plausibel erscheinen [9–13]; der Vergleich zeigt auch, daß in solcher Weise μ^2 -verbrückendes Li je nach sterischer Anforderung durch die Phosphidbausteine zwei [11,12], einen [10] oder auch keinen [13] zusätzlichen Etherliganden tragen kann.

Es gelang bisher nicht, Kristalle eines solchen THF-Solvats von **2** zu erhalten. **2** ist erst nach Zusatz von Pentamethyldiethylentriamin (2,5,8-Triaza-2,5,8-trimethylnonan) zur Kristallisation zu bringen. Nach Zugabe dieses Hilfsliganden bilden sich Kristalle von $2 \cdot 4\text{THF} \cdot \text{Pentamethyldiethylentriamin}$. Die gelben Kristalle dieses Addukts sind außerordentlich empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit; die Präparation eines Kristalls für die Strukturanalyse erwies sich als demgemäß schwierig. Nach vielen Versuchen konnten von einem Kristall so viele Röntgenbeugungsdaten erhalten werden, daß die Konnektivität zweifelsfrei bestimmt werden konnte [15].

Die Strukturanalyse (Abb. 2) zeigt, daß zwei Lithium-Zentren (Li1, Li2 in Abb. 2) als Brückenelemente zwischen zwei Phosphidgruppen gebunden sind. Die Koordinationssphäre dieser Lithium-Zentren wird durch jeweils zwei THF-Liganden ergänzt, welche die Lithium-Atome nach außen abschirmen. Das dritte Lithium-Atom Li3 ist terminal an P3 gebunden. Die in Abb. 1 konzipierte Adamantanstruktur ist durch die Wechselwirkung des Diethylentriamin-Liganden mit Li3 zur Struktur von $2 \cdot 4\text{THF} \cdot \text{Pentamethyldiethylentriamin}$ aufgespalten. Alle drei Lithium-Zentren im Basenaddukt von **2** (Abb. 2) sind tetraedrisch vierfach koordiniert. Der Bindung des terminalen Lithium-Atoms, Li3, an den Triaminliganden entspricht die Bindung des terminalen Lithium-Atoms in der Struktur von $\text{MesPHLi}(\text{THF})_3$ an drei THF-Liganden [10].

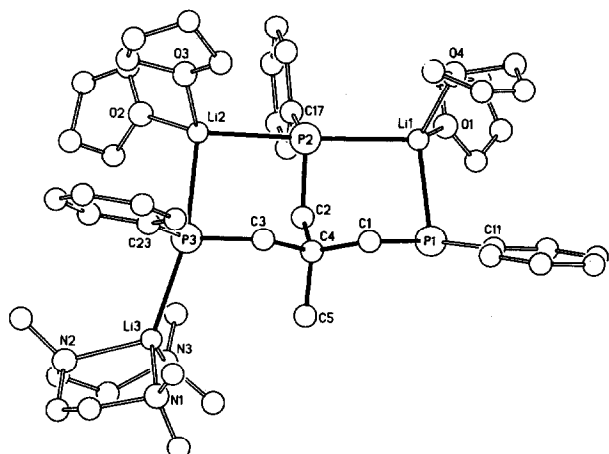


Abb. 2. Struktur von $2 \cdot 4\text{THF} \cdot \text{Pentamethyldiethylentriamin}$ im Kristall.

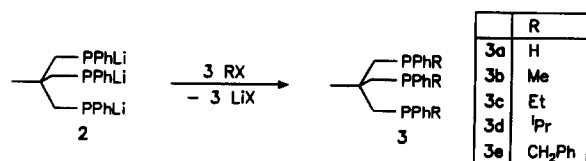
TABELLE 1. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $2 \cdot 4\text{THF} \cdot \text{Pentamethyldiethylentriamin}$ ^a

Abstände			
Li1–P1	252(4)	Li3–N1	203(3)
Li1–P2	264(4)	Li3–N2	207(3)
Li2–P2	260(4)	Li3–N3	215(3)
Li2–P3	258(3)	P1–C1	191(2)
Li3–P3	262(3)	P2–C2	187(2)
Li1–O1	186(4)	P3–C3	189(2)
Li1–O4	202(4)	P1–C11	185(2)
Li2–O2	190(4)	P2–C17	186(2)
Li2–O3	191(3)	P3–C23	182(2)
Winkel			
Li1–P2–Li2	168.1(11)	Li2–P3–C23	94.7(8)
Li1–P2–C2	90.2(10)	Li3–P3–C3	91.0(10)
Li1–P2–C17	94.4(8)	Li3–P3–C23	106.4(8)
Li2–P2–C2	94.2(9)	C3–P3–C23	99.6(6)
Li2–P2–C17	95.7(9)	Li1–P1–C1	96.8(10)
C2–P2–C17	100.8(6)	Li1–P1–C11	96.8(10)
Li2–P3–Li3	145.0(10)	C1–P1–C11	101.0(7)
Li2–P3–Li3	91.0(10)		

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

Die Li–N-Abstände (203(3)–215(3) pm, Tab. 1) sind, wie auf der Basis der kovalenten Radien von N und O erwartet, länger als die Li–O-Abstände zu den THF-Liganden, die im Basenaddukt von **2** zwischen 186(4) und 202(4) pm (Tab. 1) ermittelt werden. Die Bestimmung der Abstände ist wegen der schlechten Kristallqualität und wegen einer an der Verzerrung der Ringe erkennbaren Fehlordnung der THF-Liganden nicht sehr genau möglich (Abb. 2); die Abstände entsprechen aber denen, die für THF-Addukte in anderen Li-Phosphiden bestimmt wurden [9–13].

Die Li–P-Kontakte lassen sich zwei verschiedenen Klassen zuordnen: Solche, die zu vierfach koordinierten Phosphoratomen (P2, P3 in Abb. 2) ausgebildet werden, und einen, der zwischen dem nur dreifach koordinierten Phosphoratom, P1, und Li1 ausgebildet wird. Entsprechend der niedrigen Koordinationszahl dieses Phosphoratoms, P1, ist der entsprechende Kontakt P1–Li1 mit 252(4) pm marginal kürzer als die anderen P–Li-Abstände, die zwischen 258(3) und 264(4) pm gefunden werden (Tab. 1). Mit diesen, wenngleich nur ungenau bestimmbar, entspricht das Basenaddukt von **2** dem, was für die analogen Kontakte in anderen Li–P-Verbindungen beobachtet wurde (vierfach koordinierte Phosphor- und Lithium-Atome, Li–P-Abstände um 264 pm, $[\text{Ph}_2\text{PLi}(\text{THF})_2]_\infty$ [11], $[\text{MesPHLi}(\text{THF})_2]_\infty$ [12]). Auch der kürzere Abstand Li1–P1 zwischen vierfach koordiniertem Lithium und dreifach koordiniertem Phosphor entspricht den Erwartungen (vgl. $\text{MesPHLi}(\text{THF})_3$, Li–P-Abstand = 254 pm [9]). Die P–C-



Schema 2. Darstellung der Liganden 3.

Abstände (Tab. 1) entsprechen im Rahmen der Fehlergrenzen den üblichen Werten. Ebenso sind die C–P–C-Winkel mit etwa 100° normal [9–13]. Interessant sind die großen Li–P–Li-Winkel von 168(1)° an P2 und 145(1)° an P3 (Tab. 1). Aus den bisher untersuchten Strukturen von Li-Phosphiden [9–13] ist nicht abzuleiten, daß eine lineare Li–P–Li-Anordnung, wie sie für P2 im Basenaddukt von 2 nahezu verwirklicht ist, eine besonders günstige Anordnung wäre [9–13]. Die Strukturen zeigen aber, daß die Li–P–Li-Winkel in R₂PLi-Derivaten sehr variabel sind. In zweikernigen Verbindungen, in denen viergliedrige P₂Li₂-Ringe gebildet werden, sind Li–P–Li-Winkel bis herunter zu 72° beobachtet worden [10,13]. In polymeren R₂PLi-Verbindungen [11,12] scheinen in den spiralförmigen [Li–P]_∞-Ketten Li–P–Li-Winkel von 120–150° typisch. Der Winkel Li1–P2–Li2 im Basenaddukt von 2 (Tab. 1, Abb. 2) ist mit 168(1)° der größte Li–P–Li-Winkel in Lithium-Organyl-Phosphiden, der unseres Wissens bisher beobachtet wurde. Der Winkel Li2–P3–Li3 fügt sich mit 145° dagegen in den Bereich des bisher Bekannten ein.

4. Umsetzung von 2 mit Elektrophilen, Darstellung von 3

Aus 3a hergestelltes 2 reagiert ebenso wie seine aus 1 direkt erhaltenen Lösungen mit Elektrophilen RX zu den chiralen Tripodliganden 3.

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt, daß 2 dabei quantitativ verbraucht wird. Als phosphorhaltige Produkte entstehen ausschließlich die Verbindungen 3. Die Reinigung von 3 ist für 3e besonders einfach. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids und Abziehen der flüchtigen Bestandteile verbleibt 3e nach Waschen mit Ethanol als farbloser Feststoff.

Grundsätzlich können die Verbindungen 3 in zwei diastereomeren Formen vorliegen. In einer haben alle drei P-Bausteine die gleiche Konfiguration; dem entspricht das SSS/RRR-Enantiomerenpaar (SSS/RRR bezieht sich auf die absolute Konfiguration an den drei Phosphor-Zentren der Tripodliganden 3). In der anderen Form ist eines der drei Phosphoratome der Tripodliganden 3 anders konfiguriert als seine beiden Nachbarn; diese Form entspricht dem SSR/RRS-Enantiomerenpaar. Wenn die Bildung von 3 aus 2

gänzlich ohne diastereoselektive Steuerung, d.h. statistisch gleich verteilt, verläuft, zeigt einfaches Abzählen, daß die relative Häufigkeit, mit der die Formen SSS/RRR bzw. SSR/RRS anfallen, gleich 1:3 sein muß.

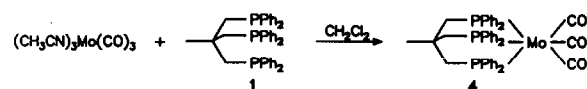
Im allgemeinen werden bei den Verbindungen 3 tatsächlich beide diastereomere Formen beobachtet (s.u.). Bei der Bildung von 3e dagegen tritt chirale induzierte Selektion derart ein, daß praktisch ausschließlich das Diastereomer RRS/SSR gebildet wird. Durch NMR-Analyse von 3e kann dies für die Reinsubstanz 3e direkt bewiesen werden. Für die Rohsubstanz 3e wird diese Aussage nach Derivatisierung zu 5e (s.u.) belegt.

Die Analyse der bei der Darstellung von 3 jeweils angetroffenen Diastereomerenverhältnisse ist an den Liganden 3 selbst nur schwer durchzuführen: Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von 3 sind wegen der geringen Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale chemisch verschiedener Phosphoratome bei den Liganden 3 wenig aussagekräftig; die P–P-Kopplungen sind durchwegs klein (um 3 Hertz, s.u.), so daß auch eine Identifizierung über die verschiedenen Kopplungsmuster als einfache Unterscheidungsmöglichkeit ausscheidet. Die Verbindungen 3 wurden daher zu den entsprechenden Mo(CO)₃-Komplexen 5 derivatisiert.

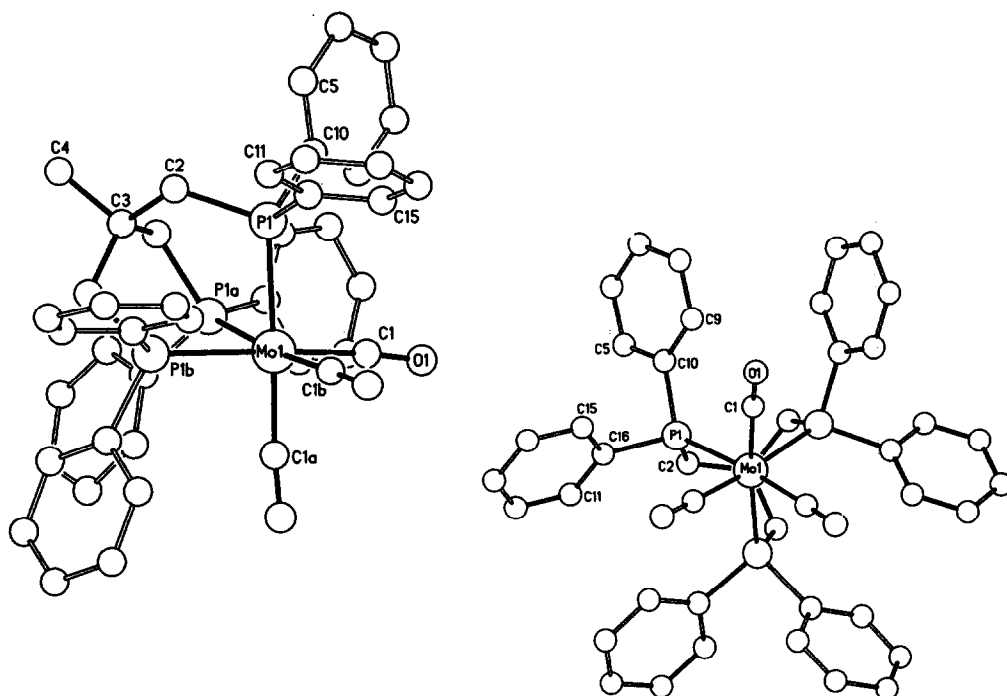
Diese Derivatisierung führt, im Sinne der Wirkung eines "Shift"-Reagens, zu einer deutlichen Separierung eines ³¹P{¹H}-NMR-Signale chemisch verschiedener Phosphor-Zentren. Die Erhöhung der P–P-Kopplung durch den über das Metall aufgebauten neuen Kopplungsweg erleichtert die Spektreninterpretation zusätzlich. Als weiteres analytisches Instrument ist zudem die ⁹⁵Mo-NMR-Spektroskopie verfügbar. Als zusätzlicher Vorteil dieser Derivatisierung erwies sich die vergleichsweise gute Kristallisierbarkeit der Molybdänkomplexe, welche einzelne Vertreter der Röntgenstrukturaufklärung zugänglich machte.

Um die Technik dieser Derivatisierung auszuarbeiten, wurde zunächst auf bekanntem Weg [14] aus 1 und Tris(acetonitril)molybdäntricarbonyl, (CH₃CN)₃Mo(CO)₃, 4 dargestellt.

4 fällt als mikrokristalliner, farbloser Festkörper an; die Einheitlichkeit der Substanz folgt zweifelsfrei aus ihren spektroskopischen Daten (Tab. 3–5): 4 zeigt eine ³¹P-Resonanz bei δ = 16.8; dem entspricht ein Quartett im ⁹⁵Mo-NMR-Spektrum bei –1695 ppm mit einer ¹J_{Mo–P}-Kopplungskonstanten von 123 Hertz (Tab. 3).



Schema 3. Darstellung der Verbindung 4.

Abb. 3. Zwei Ansichten der C_3 -symmetrischen Struktur von 4 im Kristall.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 4 (Tab. 4) beobachtet man alle erwarteten Signale für einen einheitlichen mit dem Tripodliganden 1, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, koordinierten Komplex. Im ^1H -NMR-Spektrum von 4 findet man die für den Liganden in 4 erwarteten Signale (Tab. 5). Die C_3 -Symmetrie des $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragments in 4 wird durch das für die ν_{CO} -Schwingungen beobachtete Bandenmuster (Tab. 5) bestätigt. Eindeutig ist schließlich die Strukturbestimmung durch Einkristallröntgenbeugung [15*] (Abb. 3).

4 kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ und besitzt kristallographische C_3 -Symmetrie (Abb. 3) mit der kristallographischen dreizähligen Achse durch das Molybdänatom und die $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ -Einheit des Tripodliganden 1. Der Tripodligand bildet durch die gleichsinnige Torsion seiner $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P})$ -Einheiten (Torsionswinkel = 35.6° , Tab. 2) eine schraubenförmige Anordnung (Abb. 3). Im untersuchten Kristall ist nur eine der beiden möglichen helikalen Anordnungen verwirklicht. In den einzelnen Kristallen des insgesamt racemischen Kristallisats liegt daher jeweils nur eine enantiomere Form vor. Die Koordinationsgeometrie am Molybdän ist idealisiert oktaedrisch; dabei sind die von den Kohlenstoffatomen der Carbonylgruppen am Molybdän untereinander aufgespannten Winkel ebenso wie die von den Phosphoratomen untereinander

gebildeten Winkel jeweils deutlich kleiner als 90° . Die "kleinen" $\text{P}-\text{Mo}-\text{P}$ -Winkel sind vermutlich eine Folge der sterischen Zwänge des im Komplex gebundenen Tripodliganden 1; die kleinen $\text{C}(\text{CO})-\text{Mo}-\text{C}(\text{CO})$ -Winkel können als Folge des sterischen Drucks durch den Tripodliganden verstanden werden. Die $\text{Mo}-\text{P}$ - und $\text{Mo}-\text{C}(\text{CO})$ -Abstände (Tab. 2) entsprechen dem Üblichen.

Nachdem an 4 die Technik für die Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Tripod})\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen erarbeitet war, wurden die Komplexe 5 aus den chiralen Tripodliganden 3 und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ entsprechend dargestellt.

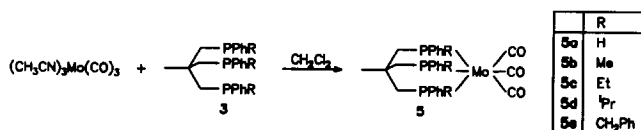
Aus 3a bildet sich bei dieser Reaktionsführung 5a, das als schwach gelbes Pulver rein erhalten werden kann. 5a besteht aus zwei Diastereomeren, die den Konfigurationen RRR/SSS bzw. RRS/SSR an den Phosphorzentren des Liganden 3a, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh})_3$,

TABELLE 2. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von 4

$\text{Mo}-\text{P1}$	251.6(1)	$\text{C1}-\text{O1}$	115.5(3)
$\text{Mo}-\text{C1}$	196.9(3)		
$\text{P1}-\text{Mo}-\text{P1a}^a$	84.0(1)	$\text{C3}-\text{C2}-\text{P1}-\text{Mo1}$	35.6
$\text{P1}-\text{Mo}-\text{C1}$	92.1(1)	$\text{C2}-\text{P1}-\text{C16}-\text{C15}$	167.5
$\text{C1}-\text{Mo}-\text{C1a}^a$	85.0(2)	$\text{C2}-\text{P1}-\text{C10}-\text{C9}$	132.7
$\text{Mo}-\text{C1}-\text{O1}$	174.4(2)		

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

^a Das Atomsymbol Xia bezeichnet ein durch eine kristallographische C_3 -Achse aus dem Atom Xi erzeugtes Atom.



Schema 4. Darstellung der chiralen Komplexe 5.

entsprechen. Die beiden Diastereomeren liegen etwa im statistischen Verhältnis von 1:3 vor. Dementsprechend beobachtet man vier Signalgruppen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5a** (Tab. 3).

Dem Diastereomer *RRR/SSS* von **5a**, in dem die Phosphorzentren jeweils gleiche Konfiguration aufweisen, entspricht ein Singulett bei -13.9 ppm. Im Diastereomer *RRS/SSR* befinden sich die drei Phosphorzentren jeweils in chemisch verschiedener Umgebung. Jedem der drei chemisch verschiedenen Phosphorzentren entspricht daher ein eigenes Signal, das wegen der Kopplung mit den beiden anderen ^{31}P -Kernen jeweils als Doppelduplett bzw. Pseudotriplett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auftritt (Tab. 3). Im Erscheinungsbild des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums sind — dem statistischen Gewicht der beiden Diastereomeren entsprechend (*RRR/SSS:RRS/SSR* = 1:3) — alle vier Signale (ein Signal für das *RRR/SSS*- und drei Signale für das *RRS/SSR*-Diastereomer) gleich intensiv. Die beiden Diastereomeren unterscheiden sich in der Lage ihrer ^{95}Mo -NMR-Resonanzen (Tab. 3). Die $^1J_{\text{Mo-P}}$ -Kopplungskonstanten sind dagegen für die beiden Diastereomeren innerhalb der Bestimmungsge-

naugigkeit gleich; insbesondere sind auch die drei $^1J_{\text{Mo-P}}$ -Kopplungskonstanten für die drei chemisch verschiedenen Phosphorzentren des *RRS/SSR*-Diastereomers innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit identisch. Für beide Diastereomere beobachtet man daher jeweils ein Quartett im ^{95}Mo -NMR-Spektrum. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren stimmen mit der Formulierung **5a** überein, wegen der Breite der Signalmuster lassen sich bei **5a** aber kaum gesicherte Zuordnungen im Einzelnen treffen (Tab. 4, 5).

Die übrigen Verbindungen **5** (**5b–5e**) wurden analog zu **5a** erhalten (Schema 4). Die erfolgreiche Komplexierung ist jeweils am einfachsten am für eine $\text{L}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppierung typischen ν_{CO} -Absorptionsmuster zu erkennen (Tab. 5). Ordnet man die Verbindungen **4** und **5** nach der Lage ihrer kurzwelligen ν_{CO} -Schwingung, so stimmt die so ermittelte Reihenfolge auffällig mit der Reihenfolge überein, die man erhält, wenn man eine Reihung nach der Lage ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen (Tab. 3) vornimmt.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte nach den für **5a** angegebenen Prinzipien und belegt für **5b–5d** jeweils das Vorliegen der Diastereomeren (*RRR/SSS* bzw. *RRS/SSR*) annähernd im statistischen Verhältnis von 1:3. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5b–5d** sind anders als das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5a** nicht mehr nach erster Ordnung zu interpretieren:

Während das Signal für das *RRR/SSS*-Isomer als Singulett jeweils einfach zuzuordnen ist, findet man für

TABELLE 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^a- und ^{95}Mo -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **4** und **5**

	<i>RRR/SSS</i> ^b		<i>RRS/SSR</i> ^b			
	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta^{95}\text{Mo}$ $^1J_{\text{Mo-P}}$ (Hz)	$\delta_1(^{31}\text{P})$ $^2J_{12}$ (Hz)	$\delta_2(^{31}\text{P})$ $^2J_{13}$ (Hz)	$\delta_3(^{31}\text{P})$ $^2J_{23}$ (Hz)	$\delta^{95}\text{Mo}$ $^1J_{\text{Mo-P}}$ (Hz)
4	16.80	-1695 (q) 123				
5a	-13.9	-1789 (q) 116	-9.4 (dd) 24	-11.5 (dd) 36	-17.2 (pt) 33	-1804 (q) 116
5b	4.26	-1763.5 (q) 123	3.42 (pt) 28	3.03 (pt) 26	2.81 (pt) ^c 25	-1744 (q) 123
5c	16.24	-1746.1 (q) 122	17.38 (dd) 34	16.74 (dd) 22	16.37 (pt) ^c 29	-1765 (q) 122
5d	23.08	-1695 (q) 123	24.58 (dd) 26	23.38 (dd) 24	23.23 (dd) ^c 27	-1709 (q) 123
5e			14.57 (pt) 21	13.77 (dd) 25	13.07 (dd) ^c 47	-1714 (q) 123

^a Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden in folgenden Lösungsmitteln aufgenommen: CDCl_3 : **4**, **5b–5e**; CD_2Cl_2 : **5a**.

^b *RRR/SSS* bzw. *RRS/SSR* bezeichnen die Diastereomeren von **5**, die den Konfigurationen (*R* bzw. *S*) an den Phosphor-Zentren entsprechen. δ_i : chemische Verschiebung der Phosphorzentren *i*. *i* = 1, 2, 3 dient der Unterscheidung der Phosphoratome in **5** und hat keinen Bezug auf die in den Strukturen (**5c**, **5e**) verwendeten Bezifferungen. *J* bezeichnet Kopplungskonstanten in Hertz. $^2J_{ik}$ bezeichnet die $\text{P}_i\text{-Mo-P}_k$ -Kopplung. Die ^{95}Mo -NMR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 gemessen.

^c Spektrum höherer Ordnung, die angegebenen Werte sind gegenüber den bei der Simulation [16] erhaltenen auf ganze Hertzwerte, entsprechend der physikalischen Auflösung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, gerundet.

das *RRS*/*SSR*-Diastereomer in Folge der nur wenig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der drei Phosphorzentren dieses Diastereomers komplexere Signalmuster, die sich durch Spektrensimulation [16] aber eindeutig im Sinne der Angaben in Tab. 3 zuordnen lassen. Abbildung 4 zeigt die Übereinstimmung zwischen gemessenem und entsprechend den Angaben in Tab. 3 simuliertem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum am Beispiel der Verbindung **5c**. In den ^{95}Mo -NMR-Spektren von **5b–5d** findet man für jedes der beiden Diastereomeren ein Quartett; die sich in ihrem Erscheinungsbild wie bei **5a** überlagern.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5b–5d** sind mit den für diese Verbindungen angegebenen Formulierungen jeweils im Einklang. Die Zuordnung einzelner Signalgruppen gelingt partiell (Tab. 4). Hilfreich ist hierbei die Zuordnung zu einzelnen Klassen von C-Atomen (C_{ipso} , $\text{C}(\text{CH}_2)$, ...) mit Hilfe der ^{13}C -DEPT-NMR-

Spektroskopie (vgl. Tab. 4). Die relative Konstanz der Lage der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der C-Atome des Tripodgerüsts $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2-)_3$ (Tab. 4) erlaubt die Zuordnung der Signale dieses Ligandteils (L in Tab. 4). Entsprechend können auch die Signale der in allen Verbindungen **5** vorhandenen phosphorständigen Phenylgruppen leicht zugeordnet werden (Tab. 4). Die Signale der Reste R, durch die sich die Verbindungen **5** unterscheiden, sind deswegen schwieriger im Einzelnen zuzuordnen, weil, wie die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen (Tab. 3), in den Substanzen **5a–5d** jeweils vier chemisch verschiedene Phosphoratome vorliegen (eines für das *RRR*/*SSS*-Diastereomer; drei für das *RRS*/*SSR*-Diastereomer), an die diese Reste gebunden sind. Die Zuordnung der damit entstehenden zahlreichen, einander zum Teil überlagernden Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist in Tab. 4 soweit als möglich erfolgt.

TABELLE 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **4** und **5**^a

	$\text{C}(\text{CH}_3)$	$\text{C}(\text{CH}_2)$, $\text{C}(\text{CH})$	C_{ipso}	C_{aryl}	
	δ	δ		$\text{C}(\text{CH})$	C_{ipso}
4 ^b	42.1 (L, q, $^3J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz)	37.3 (L, dm, $^1J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz)	38.7 (L, m)	130.0 130.8 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz)	142.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz)
5a ^b	33.4 (L, br)	39.0 (L, m)	36.5 (L, br) 219 (CO)	129.0 (br) 131.9 (br) 132.8 (br)	135.0 (br)
5b ^c	36.8 (R, m, br) 37.7 (R, d, $^1J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz) 38.8 (L, br)	22–26 (L, m, br)	39.5 (L, d, br, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz) 221.2 (CO)	128–131 (m)	138.9 (br)
5c ^b	7.8 (R) 8.2 (R) 39.6 (L, q, $^3J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz)	28.9 (R, d, $^1J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz) 29.1 (R, d, $^1J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz) 30.1 (R, d, $^1J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz) 30.5 (R, d, $^1J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz) 33.3 (L, m, br) 34.8 (L, dm, br, $^1J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz) 36.2 (L, dm, br, $^1J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz)	37.2 (L, br) 221.9 (CO)	128–131 (m)	136.8 (br)
5d ^b	16.48 (R) 16.78 (R) 17.04 (R) 18.09 (R) 19.11 (R) 40.1 (L, br)	31.53 (L, m, br, $\text{C}(\text{CH}_3)$) 32.98 (R, m, br, $\text{C}(\text{CH})$)	36.33 (L, br)	127.3–132.2 (m)	–
5e ^d	38.90 (L, q, $^3J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz)	29.94 (L, dm $^1J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz) 31.73 (L, dm, $^1J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz) 42.91 (R, pt, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz) 43.44 (R, pt, $J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz) 43.99 (R, pt, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz)	36.52 (L, q, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz) 221.8 (CO)	125–135 (m)	135–137 (m)

^a L bezeichnet C-Atome im Tripodgerüst $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2-)_3$; R bezeichnet C-Atome im Rest R an den Phosphoratomen des Tripodliganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$.

^b Gemessen in CD_2Cl_2 .

^c Gemessen in CDCl_3 .

^d Gemessen in CH_2Cl_2 .

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verbindungen **5b–5d** wurden entsprechend, soweit wie möglich, zugeordnet (Tab. 5). Die Signale der einzelnen Methylengruppen im Kohlenstoffgerüst der Tripodliganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$ sind nur global zuzuordnen. Den vier chemisch verschiedenen Phosphoratomen in den Verbindungen **5a–5d** entsprechen vier chemisch verschiedene Methylengruppen; die beiden Protonen jeder dieser Methylengruppen sind ihrerseits wegen der chiralen Umgebung magnetisch nicht äquivalent. $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen komplizieren das ohnehin schon komplexe Erscheinungsbild zusätzlich (acht verschiedene Methylenprotonen). Die Signale dieser Methylenprotonen lassen sich in keinem Fall im Einzelnen zuordnen. Sie treten, einander überlappend, im Bereich zwischen 1.0–2.4 ppm auf (Tab. 5). Im gleichen Bereich treten die Signale der zum Phosphor α -ständigen CH_3 - (**5b**), CH_2 - (**5c**) und CH -Gruppen (**5d**) auf (Tab. 5). Innerhalb dieses Verschiebungsbereiches gelingt nur die Zuordnung der vergleichsweise scharfen CH_3 -Signale der Methylgruppe des Ligandgerüsts (bei **5b–5d**, L, Tab. 5) sowie der zum Phosphor α -ständigen Methylgruppen des *RRR/SSS*-Diastereomeren von **5b** (Tab. 5). Die Signale der zum Phosphor β -ständigen Methylgruppen von **5c** und **5d** können zum Teil im Einzelnen zugeordnet werden, da sie in dem sonst freien Verschiebungsbereich unterhalb 1 ppm erscheinen (Tab. 5). Man

findet jedoch jeweils weniger voneinander verschiedene Signalgruppen, als aus der sonst beobachteten relativen Häufigkeit der Diastereomeren heraus (s.o.) zu erwarten wäre. Die Signalgruppen der Methylfunktionen müssen daher einander zum Teil überlagern; die experimentell ermittelten Integralverhältnisse (Tab. 5, **5c**, **5d**) entsprechen dieser Aussage.

Die Struktur der Verbindungen **5a–5d** wurde am Beispiel des *RRS/SSR*-Diastereomers von **5c** durch Einkristallstrukturanalyse belegt [15]. Gelbe Einkristalle die das statistisch häufigere Enantiomerenpaar *RRS/SSR* enthalten, konnten durch langsames, vorsichtiges Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Diastereomerenmischung abgetrennt werden. Im Kristall sind beide Enantiomere vorhanden (**5c** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$). In der symmetrisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle **5c**. Tab. 6 enthält eine Auswahl von Abständen und Winkeln der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. In Abb. 5 ist eines dieser Moleküle dargestellt. Abgebildet ist das *RRS*-Enantiomer. Die unabhängige Einheit im zentrosymmetrischen Kristall von **5c** wurde so gewählt, daß beide Moleküle *RRS*-Konfiguration aufweisen (Abb. 5). Abstände und Bindungswinkel sind für beide Moleküle im Kristall im Kristall von **5c** nicht sehr

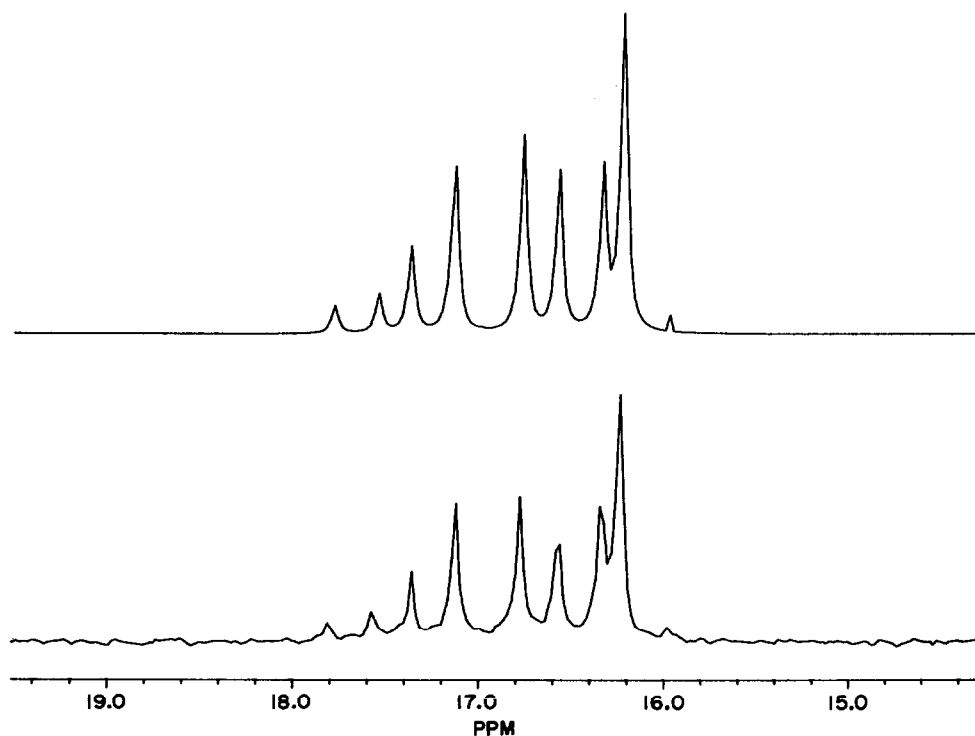


Abb. 4. Simuliertes (oben) und gemessenes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5c**.

verschieden (Tab. 6). Es ist bemerkenswert, daß trotz der unterschiedlichen Umgebung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **5c** die Konformationen sowohl in Bezug auf die Schraubung des Ligandgerüsts als auch auf die Rotationsstellung der Phenylgruppen einander sehr ähnlich sind (Tab. 6, Torsionswinkel). Während damit die Schraubung des Tripodgerüsts und die Rotationsstellung der Phenylgruppen wesentlich durch die Kräfte innerhalb des Moleküls **5c** bestimmt zu sein scheinen,

spiegelt die unterschiedliche Rotationsstellung der Ethylgruppen (Torsionswinkel, Tab. 6) die Einwirkung äußerer Kräfte im Kristallgitter von **5c** wider.

5. Synthese und Charakterisierung des diastereomerenreinen Komplexes **5e**

Der Ligand **3e**, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph}))_3$, entsteht bei der Umsetzung von **2** mit PhCH_2Br oder PhCH_2Cl ; seine Darstellung entspricht der der Ligan-

TABELLE 5. $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und CV-Daten der Verbindungen **4** und **5** (L bezeichnet C-Atome im Tripodgerüst $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2-)_3$; R bezeichnet C-Atome im Rest R an den Phosphoratomen des Tripodliganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))_3$)

	$^1\text{H-NMR}$		IR ν_{CO} ^a (cm^{-1})	CV $E_{1/2}$ ^b (V)
	H(CH), H(CH ₂), H(CH ₃) δ	H-Aryl δ		
4 ^d	1.43 (L, 3H, br, CH ₃) 2.25 (L, 6H, br, CH ₂)	7.0–7.4 (m, 30H)	1937(vs) 1844(vs)	0.56
5a ^c	0.5–2.5 (m, br)	6.8–8.0 (m, br)	1945(vs) 1853(vs)	0.67 ^c irrev.
5b ^d	1.30 (L, 3H, br, CH ₃) 1.78 (R, 3H, d, $^2J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz, CH ₃) 1.0–2.4 (L(CH ₂), R(CH ₃), 12H, m)	7.0–8.0 (m, 15H)	1934(vs) 1844(vs)	–
5c ^d	0.55 (R, 3.6H, dt, $^3J_{\text{PH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH ₃) 0.85 (R, 5.4H, dq, $^3J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH ₃) 1.34 (L, 3H, br, CH ₃) 1.1–2.3 (L(CH ₂), R(CH ₂), 12H, m)	7.0–8.0 (m, 30H)	1931(vs) 1844(vs)	0.44
5d ^d	0.43 (R, 2.2H, dd, $^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH ₃) 0.55 (R, 2.2H, dd, $^3J_{\text{PH}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH ₃) 0.76 (R, 3H, dd, $^3J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH ₃) 0.88 (R, 3H, dd, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH ₃) 1.09 (R, 3.8H, dd, $^3J_{\text{PH}} = 16.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH ₃) 1.19 (R, 3.8H, dd, $^3J_{\text{PH}} = 16.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH ₃) 1.47 (L, 3H, q, $^4J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, CH ₃) 1.4–2.6 (L(CH ₂), R(CH), 9H, m)	6.7–8.0 (m, 15H)	1925(vs) 1827(vs)	0.45
5e ^{d,f}	1.3 (L, 3H, q, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, CH ₃) 1.4–2.1 (L, 6H, m, $^2J_{\text{PH}} = 5$ Hz) 2.38 (R, 1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, C ₁ HH _a) 2.88 (R, 1H, dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, C ₁ HH _b) 3.19 (R, 1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, C ₂ HH _a) 3.31 (R, 1H, dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, C ₃ HH _a) 3.46 (R, 1H, dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 4.2$ Hz, C ₃ HH _b) 3.58 (R, 1H, dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz, C ₂ HH _b)	5.97 (R, 2H, d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz) 6.46 (R, 2H, d, $J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz) 6.65 (R, 2H, d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz) 6.8–7.8 (m, 24H)	1934(vs) 1838(vs)	0.50

^a Lokale C_{3v}-Symmetrie; kürzerwellige ν_{CO} -Bande A₁; längerwellige ν_{CO} -Bande E.

^b $E_{1/2}$ bezeichnet das cyclovoltammetrisch bestimmte Potential für den Vorgang $4 \rightleftharpoons 4^+ + e^-$ bzw. $5 \rightleftharpoons 5^+ + e^-$. Für die Verbindungen **4**, **5** wurde keine Reduktion bis -2.2 V gefunden. Bei den Meßbedingungen war die Peakseparation der reversiblen Vorgänge mit 100–140 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, Spannungsvorschub 200 mV/s, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode bei 25°C.

^c Peakpotential des Oxidationspeaks.

^d Gemessen in CDCl₃.

^e Gemessen in CD₂Cl₂.

^f Die Indices *i* = 1, 2, 3 an den C-Atomen und a, b an den H-Atomen dienen nur zur Unterscheidung der einzelnen benzyllischen CH₂-Gruppen und deren diastereotopen H-Atomen H_a bzw. H_b, sie haben keinen direkten Bezug zu der Nummerierung in Abb. 8 oder Tab. 7.

TABELLE 6. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von **5c**^a

Mo1–P1	252.1(3)/249.9(3)	P1–Mo1–P2	85.8(1)/84.1(1)
Mo1–P2	249.1(3)/250.5(3)	P1–Mo1–P3	81.0(1)/82.4(1)
Mo1–P3	250.7(3)/246.3(3)	P2–Mo1–P3	82.9(1)/84.0(1)
Mo1–C30	200.1(13)/198.6(14)	C30–Mo1–P1	94.9(3)/95.5(3)
Mo1–C31	196.4(13)/195.3(11)	C30–Mo1–P2	179.3(3)/173.2(3)
Mo1–C32	196.3(13)/196.8(12)	C30–Mo1–P3	97.2(3)/89.2(4)
C30–O1	115.5(13)/114.2(13)	C31–Mo1–P1	176.5(3)/176.8(3)
C31–O2	115.5(13)/115.6(12)	C31–Mo1–P2	92.1(3)/92.8(3)
C32–O3	114.5(12)/116.7(12)	C31–Mo1–P3	101.6(4)/96.5(3)
		C32–Mo1–P1	89.0(3)/91.3(3)
C4–C1–P1–Mo1	24.1/30.1	C32–Mo1–P2	91.9(3)/93.6(3)
C4–C2–P2–Mo1	32.3/32.2	C32–Mo1–P3	169.1(3)/173.5(3)
C4–C3–P3–Mo1	33.2/33.8	C30–Mo1–C31	87.2(4)/87.5(4)
C1–P1–C12–C13	129.6/166.9	C30–Mo1–C32	88.1(4)/93.2(5)
C2–P2–C20–C21	169.1/166.7	C31–Mo1–C32	88.2(5)/89.7(4)
C3–P3–C28–C29	174.7/40.3	Mo1–C30–O1	169.6(9)/176.4(10)
C1–P1–C11–C10	174.6/168.0	Mo1–C31–O2	171.4(11)/175.1(9)
C2–P2–C19–C18	127.6/121.2	Mo1–C32–O3	177.3(9)/178.3(10)
C3–P3–C27–C22	159.5/173.4		

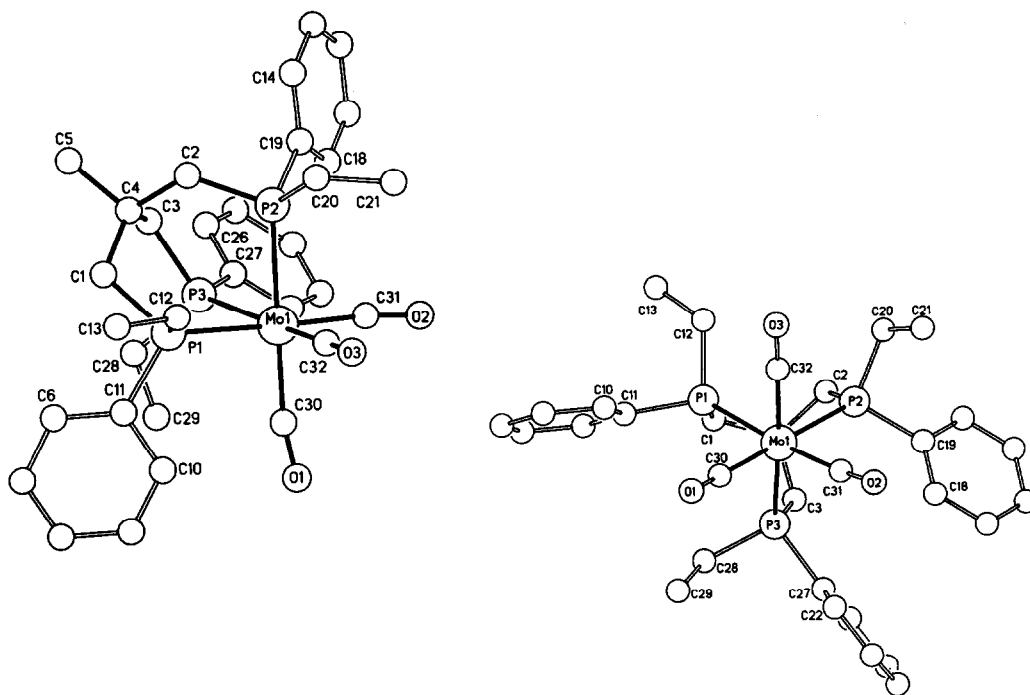
^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **5c**; einander entsprechende Werte sind, durch Schrägstrich getrennt, jeweils für beide Moleküle angegeben.

den **3a–3d**. Bei der Umsetzung von **3e** mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ zu **5e** erhält man mikrokristallines farbloses **5e**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5e** zeigt, abweichend von den Spektren der Komplexe **5a–5d**, statt der sonst beobachteten vier verschiedenen Phosphorresonanzen nur drei (Tab. 3). Mit den in Tab. 3 angege-

benen Werten für chemische Verschiebungen und $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten läßt sich das beobachtete Spektrum quantitativ simulieren (Abb. 6) [16].

Dieses Ergebnis belegt, daß in **5e** nur drei voneinander chemisch verschiedene Phosphorkerne vorliegen; die drei Phosphorkerne koppeln miteinander (Tab. 3), die Größe der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten liegt im Mit-

Abb. 5. Zwei Ansichten der Struktur von **5c** im Kristall.

tel in dem Bereich, der für die Komplexe **5a–5d** (Tab. 3) beobachtet wird. Im Einzelnen liegen die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten bei 21, 25 und 47 Hertz (Tab. 3) und damit in einem Bereich, der für $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten zwischen zueinander *cis*-ständigen Phosphanliganden in Molybdänkomplexen typisch ist [17]. Die aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5e** abzuleitende Aussage, daß **5e** nur in Form seines *RRS*/*SSR*-Diastereomers vorliegt, wird durch das ^{95}Mo -NMR-Spektrum von **5e** bestätigt: Man findet nur ein Molybdänsignal bei -1714 ppm, das durch die $^1J_{\text{Mo-P}}$ -Kopplungen zu den drei Phosphoratomen mit $^1J_{\text{Mo-P}} = 123$ Hz zum Quartett aufgespalten ist. Ein weiteres Quartett, wie es bei den Verbindungen **5a–5d** jeweils für das *RRR*/*SSS*-Diastereomer gefunden wird (Tab. 3), tritt im ^{95}Mo -NMR-Spektrum von **5e** nicht auf.

Die Diastereomerenreinheit von **5e** wird weiter auch durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt (Tab. 4). Für die drei chemisch verschiedenen Kohlenstoffatome der benzylicischen Methylengruppen in **5e** findet man drei Signale (Tab. 4) im Bereich von 42–44 ppm. Die Signale sind jeweils durch Phosphorkopplungen zum Pseudotriplett aufgespalten. Dieses Aufspaltungsmuster ist dann verständlich, wenn man annimmt, daß von den zwei jeweils nicht an die gerade betrachtete Benzylgruppe gebundenen Phosphoratomen immer nur eines eine deutliche $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung zu dem gerade

betrachteten CH_2 -Benzylkohlenstoff aufweist. Die Struktur von **5e** (s.u., Abb. 8, Tab. 7) legt nahe, daß jeweils nur derjenige Phosphor eine starke $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung zum Benzylkohlenstoff haben kann, der annähernd in der Ebene $\text{C}(\text{CH}_2)\text{-P-Mo}$ liegt (z.B. C9-P1-Mo1-P2 , Abb. 8, Torsionswinkel: 7.1° , Tab. 7). Abb. 8 zeigt, daß unter dieser Voraussetzung jeweils nur einer der beiden γ -ständigen Phosphorkerne koppeln kann (Torsionswinkel siehe Tab. 7). Für die drei chemisch verschiedenen Methylengruppen des Tripodgerüsts von **5e** findet man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale, in deren Multipllettstruktur jeweils nur die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung deutlich hervortritt (Tab. 4). Die relative Intensität der Signale zeigt, daß zwei Methylengruppen bei $\delta = 29.9$ und der dritte bei $\delta = 31.7$ ihre Resonanz zeigen. Die Methylgruppe des Tripodliganden führt zu einem ^{13}C -Signal bei 38.9 ppm, das durch $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungen zum Quartett aufgespalten ist. Entsprechend als Quartett erscheint das Signal des quartären Kohlenstoffatoms des Liganden bei 36.5 ppm. Die eindeutige Zuordnung der Signale durch ^{13}C -DEPT-NMR-Spektroskopie und die Tatsache, daß in dem Bereich, in dem diese Signale beobachtet werden, keine weiteren Signale auftreten, entspricht der Aussage, daß **5e** ausschließlich in Form des *RRS*/*SSR*-Enantiomerenpaares vorliegt.

Den drei chemisch verschiedenen Benzylgruppen entsprechen im chiralen **5e** notwendig sechs chemisch

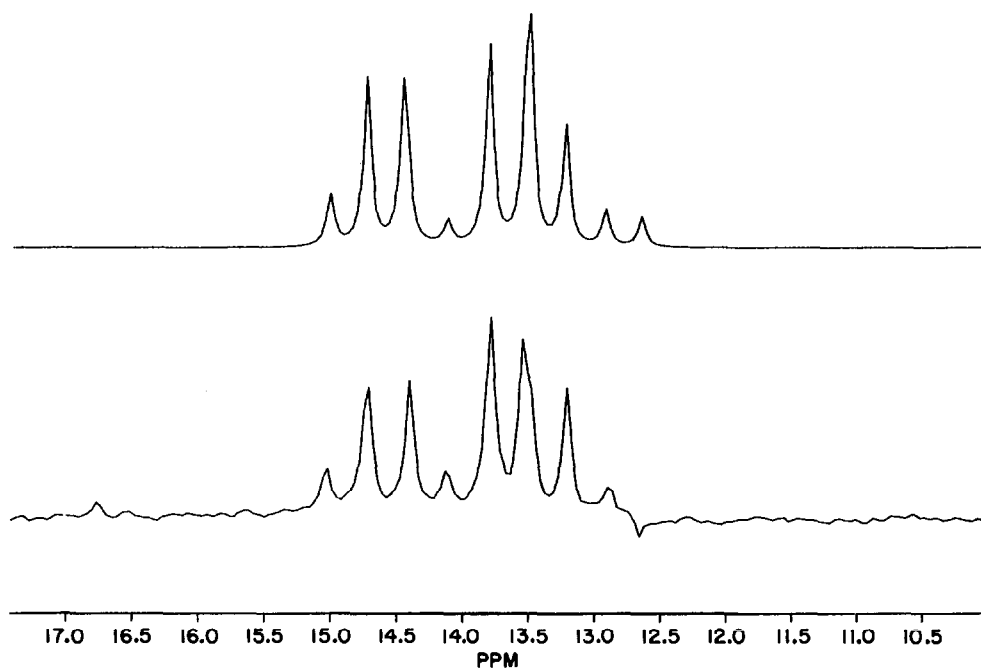


Abb. 6. Gemessenes (unten) und simuliertes (oben) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5e**.

verschiedene Benzyl- CH_2 -Protonen. Im ^1H -NMR-Spektrum von **5e** findet man dementsprechend sechs separierte Signale für diese Protonen zwischen 2.25 und 3.75 ppm (Abb. 7). Die Aufspaltung der einzelnen Signale durch *geminale* H–H-Kopplung ($^2J_{\text{HH}} = 14.0$ – 14.6 Hz, Tab. 5) ist in allen Fällen klar zu erkennen. Die zusätzliche Modulation der Signale durch $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen (≤ 4.2 Hz, Tab. 5, Abb. 7) ist bei vier der sechs Signale aufgelöst.

Die Signale, die zu den zwei chemisch verschiedenen H-Atomen einer benzyllischen Methylengruppe gehören, sind einander wegen eines deutlichen Dacheffektes schon im eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrum gut zuzuordnen (Abb. 7). Die Zuordnung (Tab. 5) wird durch zweidimensionale ^1H -NMR-Spektroskopie zweifelsfrei belegt. Die Signale des Tripodgerüsts (L in Tab. 5) sind bis auf das Signal der Methylgruppe nicht im Einzelnen zuzuordnen. Für die Methylenprotonen des Gerüsts wird zwischen 1.4 und 2.1 ppm ein Multiplett beobachtet, aus dessen Struktur mit Sicherheit nur die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von etwa 5 Hertz entnommen werden können (Abb. 7). Die Wasserstoffatome der Arylreste führen zu einem komplexen Signalmuster; an der Hochfeldseite dieses Musters werden drei gut separierte Signale beobachtet, die nach ihrer Intensität je zwei Protonen entsprechen und deren Struktur H–H-Kopplungskonstanten zwischen 4 und 7 Hertz erkennen läßt. Diese Signale sind vermutlich den Aryl-H-Atomen in *ortho*-Position der drei

chemisch verschiedenen Benzylgruppen zuzuordnen (Tab. 5).

Wie alle spektroskopischen Daten belegen, wird das *RRR/SSS*-Diastereomer von **5e** nicht gebildet; das ohnehin statistisch bevorzugte Diastereomer *RRS/SSR* entsteht ausschließlich. Dies wird auch durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt [15]. **5e** kristallisiert als Racemat in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. In Abb. 8 ist das *SSR*-Enantiomer dargestellt; Abstände und Winkel von **5e** enthält Tab. 7. Die in Abb. 8 dargestellte Projektion, bei der das Molekül längs der idealisiert dreizähligen Achse des $\text{P}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragments gesehen wird, zeigt, daß die Phosphoratome P1 und P3 identische Konfiguration aufweisen und spiegelbildlich zu P2 konfiguriert sind. In der Abfolge P1, P3, P2 kommt dem Molekül *SSR*-Konfiguration zu. Die Abstände und Winkel von **5e** entsprechen den Erwartungen (Tab. 7, vgl. Strukturen von **4** (Tab. 2) und **5c** (Tab. 6)). Die Rotationsstellungen, die die Phenylgruppen an den drei Phosphoratomen von **5e** einnehmen, entsprechen einander annähernd: Alle drei sind nicht weit aus einer zur idealisierten C3-Achse des Komplexes parallelen Stellung herausgedreht (Torsionswinkel Tab. 7). Zwei Benzylsubstituenten weisen auf die den Carbonylliganden abgewandte Seite des Komplexes; die dritte Benzylgruppe (C9 bis C15) liegt dagegen vom Ligandgerüst abgewandt auf der Tricarbonylmetallseite des Komplexes (Abb. 8). Von der Tatsache, daß die Torsions-

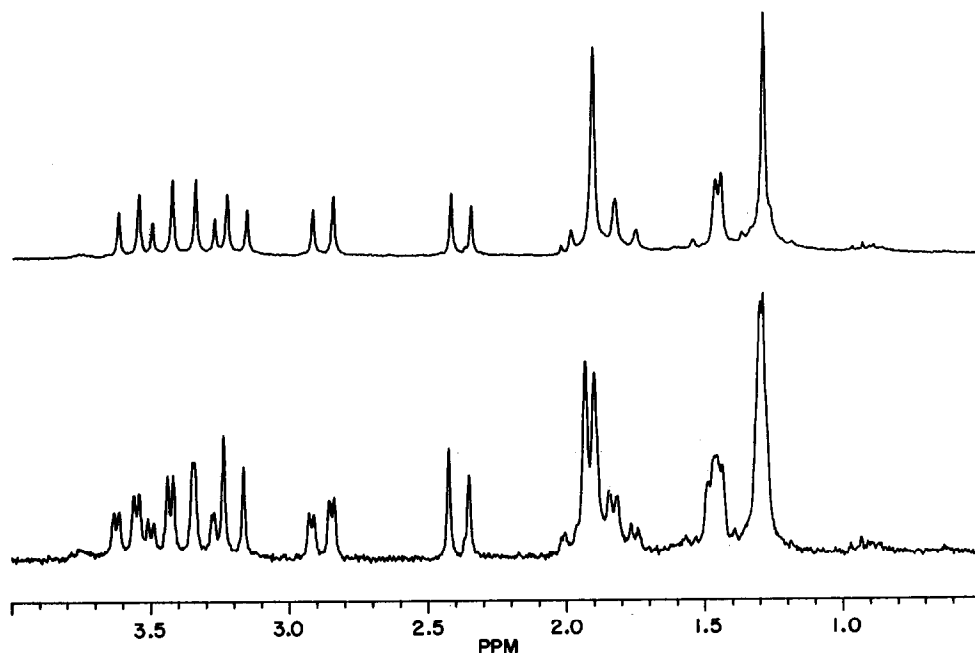


Abb. 7. Ausschnitt aus dem $^1\text{H}(^{31}\text{P})$ -NMR-Spektrum (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) von **5e**.

winkel $\text{C}(\text{CH}_2)\text{-P}_i\text{-Mo-P}_j$ jeweils nahe bei 0° bzw. 90° liegen (Tab. 7, Abb. 8), wurde bereits bei der Interpretation des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **5e** Gebrauch gemacht (s.o.).

Erstaunlich bleibt bei der Bildung von **5e** die Selektivität mit der das *RRS*/*SSR*-Enantiomerenpaar entsteht. Da es denkbar schien, daß die Diastereoselektivität durch die Reinigungsschritte bedingt sein könnte, denen der Ligand **3e** unterworfen worden war, wurde aus **2** und Benzylchlorid hergestelltes **3e** (nach Hydrolyse, Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels) ohne weitere Reinigung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ zu **5e** umgesetzt. Der aus diesem Rohliganden erhaltene Komplex **5e** wurde nach Filtration über Kieselgel direkt zur Spektroskopie gebracht. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und das ^1H -NMR-Spektrum dieses Komplexes stimmen in allen Teilen mit den Spektren von authentischen **5e** überein. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß bereits der Ligand **3e** diastereomerenrein als *SSR*/*RRS*-Enantiomerenpaar entsteht.

6. Synthese und Charakterisierung der Liganden **3**

Die Untersuchungen am Liganden **3e** zeigen, daß die selektive Reaktionsstufe bereits bei der Synthese des Liganden **3e** aus **2** und Benzylchlorid auftritt: Hierbei wird ausschließlich das *SSR*/*RRS*-Diastereomer gebildet.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden **3e** zeigt drei gleich intensive Signale für die drei chemisch verschiedenen Phosphoratome des *SSR*/*RRS*-Diastereomeren (Tab. 8, Abb. 9).

TABELLE 7. Bindungsabstände (pm) und -Winkel ($^\circ$) von **5e**^a

Mo1-P1	253.1(2)	P1-Mo1-P2	80.1(1)
Mo1-P2	249.1(2)	P1-Mo1-P3	83.4(0)
Mo1-P3	249.5(2)	P2-Mo1-P3	85.4(1)
Mo1-C1	196.9(7)	C1-Mo1-P1	98.1(2)
Mo1-C2	197.3(7)	C1-Mo1-P2	94.5(2)
Mo1-C3	198.7(6)	C1-Mo1-P3	178.5(2)
C1-O1	116.2(7)	C2-Mo1-P1	170.1(2)
C2-O2	114.5(7)	C2-Mo1-P2	90.6(2)
C3-O3	115.3(6)	C2-Mo1-P3	92.5(2)
		C3-Mo1-P1	99.6(2)
C7-C4-P1-Mo1	31.1	C3-Mo1-P2	179.3(2)
C7-C5-P2-Mo1	21.3	C3-Mo1-P3	95.2(2)
C7-C6-P3-Mo1	30.4	C1-Mo1-C2	86.0(2)
C4-P1-C9-C15	177.2	C1-Mo1-C3	84.9(2)
C5-P2-C22-C28	119.8	C2-Mo1-C3	89.7(2)
C6-P3-C47-C42	45.9	Mo1-C1-O1	175.0(5)
C4-P1-C21-C16	163.1	Mo1-C2-O2	177.5(5)
C5-P2-C34-C29	176.0	Mo1-C3-O3	174.2(5)
C6-P3-C47-C42	172.7		
C9-P1-Mo1-P2	7.1		
C9-P1-Mo1-P3	93.6		
C22-P2-Mo1-P1	25.2		
C22-P2-Mo1-P3	109.2		
C35-P3-Mo1-P1	6.6		
C35-P3-Mo1-P2	92.9		

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

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der drei Phosphoratome beträgt in **3e** weniger als 0.25 ppm (Tab. 8, Abb. 9). Die $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten liegen bei 1.1 bis 3.1 Hertz. Das Erscheinungsbild (Abb. 9) mit drei gleich intensiven Signalen, von denen zwei als Duplett von Duplett auftreten und das dritte wegen der Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten als

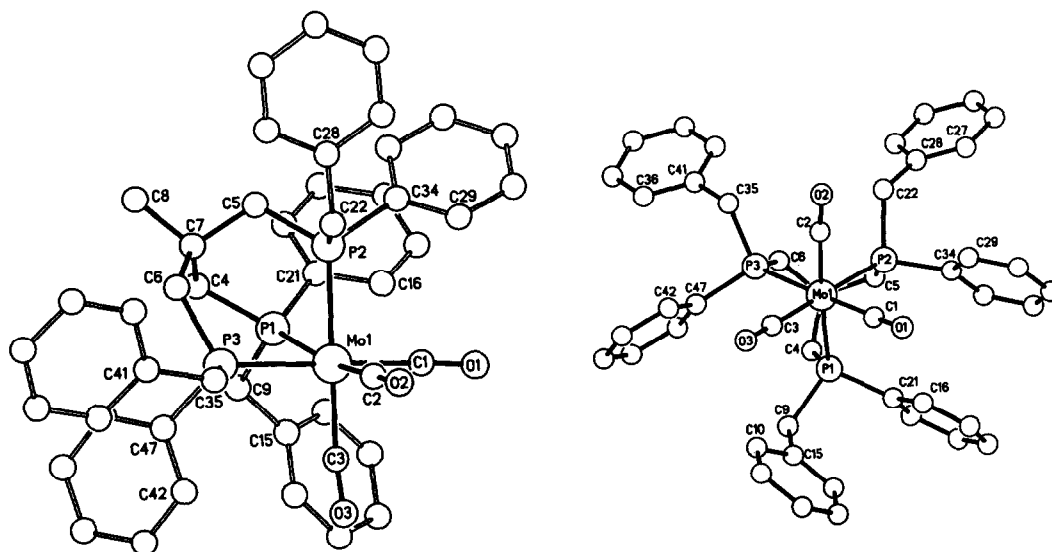


Abb. 8. Zwei Ansichten der Struktur von **5e** im Kristall.

TABELLE 8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen 3

	<i>SSS/RRR</i> ^a $\delta(^{31}\text{P})$	<i>SSR/RRS</i> ^a		
		$\delta_1(^{31}\text{P})$ $^4J_{12}$ (Hz)	$\delta_2(^{31}\text{P})$ $^4J_{13}$ (Hz)	$\delta_3(^{31}\text{P})$ $^4J_{23}$ (Hz)
3a ^b	-68.82	-68.34 (m)	-68.82 (m)	-69.24 (m)
3b ^c	-42.73	-42.59 (dd) 3.9	-42.79 (dd) 4.5	-42.81 (dd) 2.9
3c ^b	-29.60	-29.23 (dd) 2.6	-29.30 (dd) 3.8	-29.40 (pt) 3.8
3d ^b	-15.98	-15.92 – -16.25 (m)		
3e ^d		-28.64 (dd) 3.1	-28.77 (pt) 1.5	-28.87 (dd) 1.1

^a *SSS/RRR* bzw. *SSR/RRS* bezeichnen die Diastereomeren von 3, die den Konfigurationen (*R* bzw. *S*) an den Phosphor-Zentren entsprechen. δ_i : chemische Verschiebung der Phosphorzentren *i*, *i* = 1, 2, 3 dient nur der Unterscheidung der Phosphoratome in 3. *J* bezeichnet Kopplungskonstanten in Hertz. $^4J_{ik}$ bezeichnet die $^4J_{\text{P}_i-\text{P}_k}$ -Kopplung durch das Tripodgerüst.

^b Gemessen in THF.

^c Gemessen in Aceton-*d*₆.

^d Gemessen in CDCl_3 .

Pseudotriplett erscheint, belegt für sich bereits die Tatsache, daß 3e in Form nur eines Diastereomeren (*SSR/RRS*) erhalten wird. Dies wird zusätzlich durch den Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 3e mit denen der Verbindungen 3a–3d deutlich. Für 3a findet man 3 Multipletts (Tab. 8), von denen das mittlere doppelt so intensiv ist wie jedes der beiden anderen. Dieses Intensitätsmuster wird genau dann erwartet, wenn die drei chemisch gleichen Phosphoratome des im statistischen Anteil von 25% gebildeten *SSS/RRR*-Diastereomeren die gleiche chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufweisen wie eines der drei chemisch verschiedenen Phosphoratome des zu

75% vorliegenden *SSR/RRS*-Diastereomeren. Alle drei Signale zeigen im H-gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 207 Hertz. Die $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungen, die kleiner als 5 Hertz sein sollten, konnten nicht aufgelöst werden. Für 3b findet man entsprechend vier Signale, von denen drei den chemisch verschiedenen Phosphoratomen des zu 75% vorliegenden *SSR/RRS*-Diastereomeren zuzuordnen sind; diese Signale zeigen die aufgrund von $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungen erwartete Struktur (Tab. 8). Das vierte Signal erscheint dagegen als Singulett und entspricht damit den drei chemisch äquivalenten Phosphoratomen des zu 25% vorliegenden *SSS/RRR*-Diastereomeren. Auf der Basis dieser Deutung konnte das beobachtete $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum quantitativ simuliert werden [16]. Bei 3c findet man das Singulett für das "Unterschuß"-Diastereomer (*SSS/RRR*, 25%) bei -29.6 ppm; die drei Signale der "Überschuß"-Komponente (*SSR/RRS*, 75%) sind mit sehr wenig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen als stark strukturiertes Multiplett zwischen -29.1 und -29.5 ppm zu beobachten (Tab. 8). Bei 3d gelingt unter den angewandten Meßbedingungen die Auflösung des stark strukturierten Multipletts in einzelne, den Phosphoratomen der Diastereomeren zuzuordnende Signale nicht.

Wegen der insgesamt geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Phosphoratome der Verbindungen 3a–3e ist die Komplexierung dieser Liganden an $\text{Mo}(\text{CO})_3$ zu 5a–5e für die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Analyse besonders hilfreich: Die Differenzierung der chemischen Verschiebungen chemisch verschiedener Phosphoratome wird durch die Komplexbildung erheblich vergrößert (Tab. 3 und 8); die Vergrößerung der P–P-Kopplungen erleichtert die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zusätzlich. In Einklang mit den für 5 erhaltenen Ergebnissen bestätigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

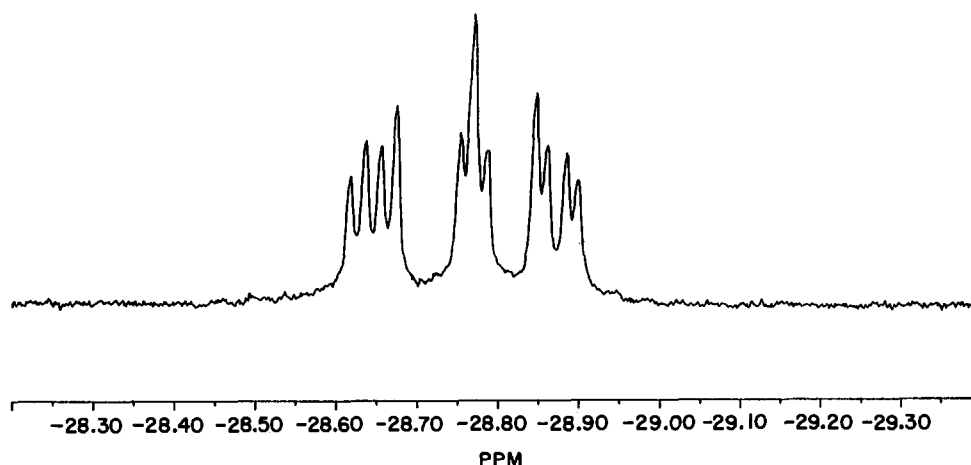
Abb. 9. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 3e.

TABELLE 9. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **3b** und **3e**^a

	$\text{C}(\text{CH}_3)$ δ	C_{ipso} δ	$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{L})$ δ	$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{R})/$ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})$ δ	C_{Aryl} δ
1 ^b	29.3 (q, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz)	38.9 (m)	43.0 (m, br)	–	128.3 132.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 20$ Hz) 139.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz)
3b ^c	34.6 (m)	–	51.5 (m)	19.1	133–140 (m)
3e ^b	28.53 (q, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz)	– ^d	41.4 (m)	37.7 (m)	125.5–139.2 (m)

^a L bezeichnet C-Atome im Tripodgerüst $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$; R bezeichnet C-Atome im Rest R an den Phosphoratomen des Tripodliganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})(\text{R})_3$.

^b Gemessen in CDCl_3 .

^c Gemessen in Aceton- d_6 .

^d Das Signal liegt wahrscheinlich unter dem Signalhaufen, den man für die drei $\text{C}(\text{CH}_2)$ -Atome der Benzylreste von **3e** erhält.

Spektren von **3**, daß nur **3e** diastereomerenrein in Form seines *SSR/RRS*-Enantiomerenpaares erhalten wird.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **3e** (Tab. 9) wurden sowohl ihrer Lage nach (Vergleich mit dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von authentischen **1**, Tab. 9) als auch durch ^{13}C -DEPT-NMR-Spektroskopie den verschiedenen Baugruppen des Tripodliganden **3e** zugeordnet. Die getroffene Zuordnung wird auch durch die Interpretation des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **3b** (Tab. 9) bestätigt, das neben **3e** als einziger Ligand **3** in Substanz charakterisiert wurde (die anderen Liganden **3** wurden jeweils unmittelbar zu den Verbindungen **5** umgesetzt). Aus dem Spektrum von **3e** kann auf die Diastereomerenverhältnisse in **3e** nicht direkt geschlossen werden, da die einzelnen Signale nicht aufgelöst werden können.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3e** zeigt neben dem Methylsignal und den Signalen der Phenylprotonen zwei Signalgruppen, welche der Lage nach den Methylenprotonen von **3e** zukommen. Die gut aufgelöste Signalgruppe zwischen 1.7 und 2.2 ppm entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit den sechs chemisch verschiedenen benzyllischen CH_2 -H-Atomen von **3e**. Den sechs ebenfalls chemisch verschiedenen H-Atomen der CH_2 -Gruppen des Tripodgerüsts wird damit das nicht aufgelöste stark strukturierte Multipllett zwischen 2.55 und 2.95 ppm zugeordnet. Für diese Zuordnung spricht neben der Lage (vgl. **1**, **3b**, Tab. 10) die kleine $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante, die sich im Multipllett erkennen läßt. Für **3b** ist die Zuordnung des den CH_2 -Gruppen des Tripodgerüsts entsprechenden Signalmusters aus den Integralverhältnissen ableitbar; gestützt wird die Zuordnung weiter dadurch, daß alle vier verschiedenen

TABELLE 10. ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **3b** und **3e**^a

	$\text{CH}_3(\text{L})$ δ	$\text{CH}_2(\text{L})$ δ	$\text{CH}_3/\text{CH}_2(\text{R})$ δ	H_{Aryl} δ
1	0.95 (3H)	2.46 (6H, d, $^2J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz)	–	7.2–7.4 (m, 30H)
3b ^c	0.99 (3H) 1.01 (3/3 H)	2.4–2.7 (8H, m)	1.16 (3H, br) 1.23 (3H, br) 1.26 (3H, br) 1.32 (3H, br)	7.0–7.8 (m, 15H + 15/5H)
3e ^b	0.87 (3H)	2.55–2.95 (6H, m, $^2J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz)	1.73 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, C_1HH_a) 1.77 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, C_2HH_a) 1.82 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, C_3HH_a) 2.06 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, C_2HH_b) 2.08 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, C_3HH_b) 2.11 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, C_1HH_b)	6.75–7.5 (m, 30H)

^a L bezeichnet Kohlenstoffatome im Tripodgerüst $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$; R bezeichnet Kohlenstoffatome im Rest R an den Phosphoratomen des Tripodliganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})(\text{R})_3$.

^b Die Indices C_i bezeichnen jeweils eines der Methylen-C-Atome eines Benzylrestes von **3e**; der Index H_k dient zur Unterscheidung der diastereotopen H-Atome an den jeweiligen C-Atomen C_i .

^c Das Signal bei $\delta = 1.01$ gehört zu dem zu 25% vorliegenden *RRR/SSS*-Diastereomer; seine Intensität ist daher nur 1/3 der Intensität des entsprechenden Signals des *SSR/RRS*-Enantiomerenpaares bei 0.99 ppm. Die Integrale sind auf 3/4 *SSR/RRS*-Diastereomer und 1/4 *SSS/RRR*-Diastereomer normiert.

phosphorständigen Methylgruppen des Diastereomerenmischungs **3b** (Tab. 10) zweifelsfrei zugeordnet werden können. Zur weiteren Absicherung wurde $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_3$ [18] synthetisiert, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ (CDCl_3): 1.02, 18H, d, $^2J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, $\text{CH}_3(\text{R})$; 1.06, 3H, s(br), $\text{CH}_3(\text{L})$; 1.65, 6H, d, $^2J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz, CH_2) Lage und Form aller Methyl- und Methylen-H-Signale eines methylsubstituierten Tripodliganden erkennen läßt. Der Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3e** mit dem seines $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Derivats **5e** (Tab. 5) zeigt, daß der Betrag der geminalen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungen der Benzyl- CH_2 -Protonen durch die Komplexierung nicht verändert wird. Auf die Lage der Signale wirkt die $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe auch hier wie ein "Shift"-Reagenz (Tab. 5 und 10).

Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3e** zwingt zu dem Schluß, daß **3e** nur in Form eines Diastereomeren, dem *SSR*/*RRS*-Enantiomerenpaar, entsteht.

Die Diastereoselektivität, mit der **3e** gebildet wird, kann mit der Struktur von **2** in Zusammenhang gebracht werden: Gleichviel auf welche Weise (einleitender Schritt z.B. SET- oder $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion) die Li-Teilchen von $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhLi})_3$, **2**, substituiert werden, die Substitution wird immer schrittweise erfolgen. Nach dem ersten Substitutionsschritt, d.h. nach der Bildung von $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPhLi})_2(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{R}))$, ist das vorliegende Dilithioderivat notwendig chiral. Unter der Voraussetzung, daß die Li-Teilchen in diesem ersten Substitutionsprodukt weiterhin verbrückend wirken, kann die Übertragung der chiralen Information von der neu gebildeten Phosphingruppe aus auf die beiden verbleibenden Phosphidzentren durch die Li-Brücken so effektiv sein, daß in der nachfolgenden Substitutionsstufe diastereoselektive Differenzierung eintritt. In der dritten Substitutionsstufe könnte auf ganz ähnliche Weise eine stark diastereoselektive Diskriminierung eintreten. Mit diesem Modell wäre die diastereoselektive Bildung von **3** aus **2** grundsätzlich zu erwarten. Daß sie nur bei der Bildung von **3e** (s.o.) beobachtet wird, muß dann eher erstaunen. Das Ausbleiben der diastereoselektiven Differenzierung bei der Bildung der anderen Liganden **3a–3d** würde innerhalb des Modells bedeuten, daß nur bei der Bildung von **3e** in den entscheidenden Reaktionsschritten die Li-Brücken erhalten bleiben. Eine diastereoselektive Differenzierung allein über das Tripodgerüst hinweg ist wenig wahrscheinlich, da in den Tripodliganden wie $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ die P-Gruppen nahezu soweit als möglich auseinanderrücken [19].

Das Modell legt nahe, daß es günstig sein könnte, **2** in möglichst nicht koordinierenden Lösungsmitteln mit Elektrophilen RX umzusetzen, um die Bildung von P–Li–P-Brücken zu begünstigen und damit die Diastereoselektivität bei der Bildung von **3** zu erhöhen.

Die Umsetzung von **2** mit chiralen Elektrophilen R^*X erscheint als weiteres lohnendes Ziel.

7. 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: Aceton- d_6 : $\delta = 2.04$, CDCl_3 : $\delta = 7.27$, CD_2Cl_2 : $\delta = 5.32$; ^{13}C : 50.33 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel jeweils rel. TMS extern: Aceton- d_6 (C_{CO}): $\delta = 206.0$, CDCl_3 : $\delta = 77.0$, CD_2Cl_2 : $\delta = 53.8$; ^{31}P : 81.01 MHz, externer Standard 85%ige H_3PO_4 , $\delta = 0$; ^{95}Mo : 13.04 MHz, externer Standard 1 molare Na_2MoO_4 in H_2O , $\delta = 0$; ^7Li : 77.27 MHz, externer Standard 1 molare LiCl in H_2O , $\delta = 0$. FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Fa. Bruker; CH_2Cl_2 -Lösungen in Küvetten mit CaF_2 -Fenster. Verwendete Abkürzungen: NMR: d (Duplett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Duplett von Duplett), pt (Pseudotriplett), m (Multiplet), br (breites Signal), Singulett sind nicht extra ausgezeichnet; IR: vs (sehr stark). Massenspektren: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300; Direkteinlaßsystem; Elektronenstoßionisation (60 bis 90 eV); die m/z -Werte beziehen sich immer auf die jeweils häufigsten natürlich vorkommenden Isotope. CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg; CHN-Analysator der Firma Heraeus.

Verwendete Chemikalien: $\text{Mo}(\text{CO})_6$ der Fa. Merck, $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ wird gemäß [14,20] quantitativ durch vierstündiges Erhitzen zum Rückfluß von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Acetonitril nach Abziehen des Lösungsmittels spektroskopisch rein als gelbes Pulver erhalten und in dieser Form in den Komplexierungsreaktionen eingesetzt.

7.1. Darstellung der Verbindung **4**

In einem Schlenkrohr mit N_2 -Überdruckventil werden 2.28 g (7.55 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ vorgelegt, 4.38 g $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, **1**, in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst, zugefügt und bei 20°C über Nacht gerührt. Dabei bildet sich ein hellbeiger Niederschlag von **4**, der in einer Umkehrfritte abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Man erhält so 4.11 g (5.11 mmol, 72.6%) **4**. Farblose Einkristalle werden bei 20°C durch Gasphasendiffusion von Petrolether 40/60 in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 während 10 Tagen erhalten.

7.2. Darstellung der Liganden **3** aus **1**

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Rohliganden **3a–3e**:

Man löst 3 g (4.8 mmol) **1** in 60 ml THF in einem Schlenkrohr. Zu dieser Lösung gibt man 0.7 g (100 mmol) in Streifen geschnittenes Lithium, das zuvor mit einem Hammer zu einer dünnen Scheibe geklopft worden ist. Anschließend wird für mindestens 20 h bei 20°C gut gerührt; nach wenigen Minuten beginnt die anfangs farblose Lösung sich hellgelb zu verfärben, die Farbe wird während des Rührens immer intensiver. Am Ende rührt eine tiefrote Lösung, die in Verdünnung gelbgrün erscheint, über nicht umgesetzten Lithiumstücken. Von diesen wird durch Filtration der Reaktionslösung durch einen Ausgießer, in dessen vorderem Teil etwas Glaswolle zum Abfangen des Lithiums steckt, in ein anderes Schlenkrohr abgetrennt. Die Reaktionslösung wird mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt, und man spritzt bei dieser Temperatur sechs Moläquivalente des Alkylhalogenids (im Falle von **3a** spritzt man jetzt direkt langsam desoxygeniertes Wasser bis zur Phasentrennung zu) während 15 Minuten langsam zu. (Zur Darstellung von **3b** spritzt man 4.15 g MeI, für **3c** 3.15 g EtBr, für **3d** 2.25 g Isopropylchlorid und für **3e** 3.65 g Benzylchlorid bzw. 4.93 g Benzylbromid zu.) Am Ende des Zuspritzens ist eine deutliche Aufhellung oder Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Anschließend läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur auftauen. Sodann spritzt man etwa 20 ml desoxygeniertes Wasser bis zur

Phasentrennung zu. Die wäßrige Phase wird mit einer Spritze abgesaugt und die organische THF-Phase anschließend über MgSO_4 getrocknet. Vom MgSO_4 wird durch Filtrieren der Lösung durch eine Umkehrfritte abgetrennt; man wäscht zweimal mit je 10 ml THF nach. Das THF wird im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Man erhält so in jedem Fall für die Liganden **3** farblose Öle, die teilweise anfangen zu kristallisieren. Die so erhaltenen Rohliganden **3** werden in dieser Form zur Komplexierung gebracht. Die Umsetzungen verlaufen nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantitativ. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Liganden sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Die massenspektroskopischen Daten der Verbindungen **3b** und **3e** enthält Tab. 11.

7.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **5** aus den Rohliganden **3**

Man überführt einen Teil des wie oben erhaltenen Rohliganden **3** in ein anderes Schlenkrohr. Dort wird der Ligand in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst; die Einwaage wird durch Differenzwägung des Gefäßes, indem sich der Rohligand **3** befindet, bestimmt. Die Einwaage sollte sich mindestens im Bereich von 1 mmol (etwa 400–800 mg) bewegen. Für die Einwaage des $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ wird angenommen, daß die eingewogenen Rohliganden **3** zu 100% sauber vorliegen. Danach wird

TABELLE 11. Massenspektroskopische Daten der Verbindungen **3b**, **3e** und **5**, die vier intensivsten Peaks und der Molpeak (M^+) mit Molekülionenmasse, Fragmentierung und relativer Häufigkeit

	1. (m/z)	2. (m/z)	3. (m/z)	4. (m/z)	Molpeak (M^+)
3b	424 $\text{M}^+ - \text{Me} + \text{H}$ (100%)	285 $\text{M}^+ - \text{PMePh}$ $- 2\text{Me}$ (19%)	123 PMePh^+ (12%)	109 HPPh^+ (10%)	438 $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{P}_3$ (1%)
3e	576 $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Ph} + \text{H}$ (100%)	393 $\text{M}^+ - 3\text{CH}_2\text{Ph}$ (26%)	91 CH_2Ph^+ (8%)	361 $\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{Ph} - \text{PPh} - \text{Me}$ (7%)	666 $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{P}_3$ (1%)
5a	109 HPPh^+ (100%)	317 $\text{M}^+ - \text{Mo}(\text{CO})_3 - \text{Ph} - 2\text{H}$ (99%)	287 $\text{M}^+ - \text{Mo}(\text{CO})_3 - \text{Ph} - \text{H} - \text{P}$ (90%)	394 $\text{M}^+ - \text{Mo}(\text{CO})_3 - 2\text{H}$ (60%)	578 $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{MoO}_3\text{P}_3$ (8%)
5b	57 C_4H_9^+ (100%)	536 $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (80%)	71 $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ (60%)	564 $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (45%)	620 $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{MoO}_3\text{P}_3$ (14%)
5c	109 HPPh^+ (100%)	451 $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Mo} - \text{Et}$ (95%)	545 $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{Ph} + \text{O}$ (90%)	149 $\text{H}_3\text{CCCH}_2\text{PPh}^+$ (80%)	662 $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{MoO}_3\text{P}_3$ (4%)
5d	648 $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (100%)	704 M^+ (61%)	577 $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7$ (60%)	676 $\text{M}^+ - \text{CO}$ (50%)	704 $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{MoO}_3\text{P}_3$ (61%)
5e	673 $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_2\text{Ph}$ (100%)	792 $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (34%)	701 $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Ph}$ (30%)	848 M^+ (22%)	848 $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{MoO}_3\text{P}_3$ (22%)

die Einwaage des $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ im 1.1 molaren Überschuß berechnet. Das $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ wird in einem Schlenkrohr abgewogen und die CH_2Cl_2 -Lösung des Rohliganden **3** hinzugefügt. Anschließend rührt man über Nacht bei 20°C. Man erhält schwarze Lösungen. Um von dem schwarzen, feinpulvrigen Niederschlag abzutrennen (vermutlich Mo-Metall, das bei der Zersetzung von überschüssigem $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ zu $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Mo-Metall entsteht), werden die Reaktionslösungen über eine Packung von 1 cm Kieselgur, das mit 2 cm Kieselgel überschichtet war, filtriert. Dazu wird die Reaktionslösung mit 1/5 ihrer Volumenmenge mit Petrolether 40/60 versetzt und über die Packung, die zuvor mit demselben Lösungsmittelgemisch getränkt wird, filtriert. Man spült mit 100–150 ml CH_2Cl_2 /Petrolether = 5/1 nach, bis deutlich sichtbar an der leicht gelben Farbe kein Komplex mehr ausgewaschen wird. Man erhält leicht gelbe Lösungen; die Lösungsmittel werden im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Zurück bleiben die leicht gelb gefärbten Komplexe **5**. Die Komplexe wurden ohne weitere Reinigung der NMR- sowie der IR-Spektroskopie zugeführt. Die analytischen Daten sind in den Tabellen 3–5 zusammengefaßt. Wenn im IR-Spektrum der Komplexe die ν_{CO} -Schwingung des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 1981 cm^{-1} zu sehen war, wurden die Verbindungen **5** zur weiteren Reinigung, um vorhandenes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ abzutrennen, mit etwa 50 ml Petrolether 40/60 aufgeschlämmt und dieser dann abdekantiert. Anschließend wurden die Verbindungen **5** im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Umsetzungen erfolgen auch hier nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantitativ.

Bemühungen, Einkristalle der Verbindungen **5** durch Lösen von **5** in CH_2Cl_2 und anschließende Gasphasendiffusion von Petrolether 40/60 in die Lösung zu erhalten, scheiterten bei den Verbindungen **5a–5d**. Einkristalle von **5c** wurden durch Gasphasendiffusion des Lösungsmittels einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung von **5c** in einen Gummistopfen bei 20°C erhalten.

7.4. Darstellung des Liganden **3e**

Man löst 6 g (9.6 mmol) **1** in 80 ml THF in einem Schlenkrohr. Zu dieser Lösung gibt man 1.5 g (214 mmol) in Streifen geschnittenes Lithium. Anschließend wird für 40 h bei 20°C gerührt; dabei verfärbt sich die anfangs farblose Reaktionslösung langsam über blaßgelb zu tiefdunkelrot. Von nicht umgesetztem Lithium wird durch Filtration der Reaktionslösung durch einen Ausgießer, in dessen vorderen Teil etwas Glaswolle zum Abfangen des Lithiums steckt, in ein anderes Schlenkrohr abgetrennt. Danach kühlt man die Reaktionslösung mit einem Eisbad auf 0°C und spritzt bei

TABELLE 12. Mikroanalytische Werte der Verbindungen **3e**, **4** und **5**

	Summenformel	Analysenwerte ^a	
3e	$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{P}_3$	C 77.18 (C 79.26)	H 6.99 (H 6.80)
4	$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{MoO}_3\text{P}_3$	C 64.62 (C 65.68)	H 4.87 (H 4.89)
5a	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{MoO}_3\text{P}_3$	C 54.52 (C 54.17)	H 5.20 (H 4.72)
5b	$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{MoO}_3\text{P}_3$	^b (C 56.32)	H 5.38
5c	$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{MoO}_3\text{P}_3$	C 57.92 (C 58.19)	H 6.59 (H 5.95)
5d	$\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{MoO}_3\text{P}_3$	^b (C 59.83)	H 6.46
5e	$\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{MoO}_3\text{P}_3$	C 65.26 (C 66.67)	H 5.45 (H 5.36)

^a In Klammern ist der berechnete Wert angegeben.

^b Nicht bestimmt.

dieser Temperatur 9.86 g Benzylbromid während 15 Minuten langsam zu. Am Ende des Zuspritzens ist eine deutliche Aufhellung der Reaktionslösung zu beobachten. Anschließend läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur auftauen. Sodann spritzt man 20 ml desoxygeniertes Wasser bis zur Phasentrennung zu. Die wäßrige Phase wird mit einer Spritze abgesaugt und die organische THF-Phase anschließend über MgSO_4 getrocknet. Vom MgSO_4 wird durch Filtrieren der Lösung durch eine Umkehrfritte abgetrennt; man wäscht mit 10 ml THF nach. Das THF wird im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Zur weiteren Reinigung versetzt man den Rückstand mit 20 ml Et_2O , schlämmt ihn auf und fällt durch Zugabe von 10 ml Petrolether 40/60 **3e** teilweise wieder aus. Das Lösungsmittelgemisch wird jetzt im Ölpumpenvakuum vollständig abgezogen und man erhält **3e** als klebrige, teilweise pulvrige Substanz. Man fügt jetzt 30 ml desoxygeniertes Ethanol zu und rührt bei 20°C über Nacht. Dabei fällt **3e** feinpulvrig als weißer Niederschlag an; **3e** wird in einer Umkehrfritte abgetrennt, mit etwas Petrolether 40/60 gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält so 4.4 g (6.6 mmol, 68%) **3e**. Die analytischen Daten von **3e** sind in den Tabellen 8–12 angegeben.

7.5. Darstellung des diastereomerenreinen Komplexes **5e**

1.87 g (2.80 mmol) $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph}))_3$, **3e**, werden, in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu 1.2 g (3.96 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ in einem 200 ml Schlenkrohr zugefügt. Anschließend rührt man 3 h bei 20°C. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung mit schwarzem Niederschlag. Diesen trennt man nach Zugabe von 20 ml Petrolether 40/60 durch Fritten über 3 cm einer Packung aus Kieselgur und Kieselgel (s.o.) ab; man

wäscht zweimal mit je 30 ml eines Gemisches von CH_2Cl_2 /Petrolether 40/60 = 5/1 nach und zieht das Lösungsmittelgemisch anschließend im Ölpumpenvakuum vollständig ab. Nach zweimaligem Waschen mit je 30 ml Petrolether 40/60 und anschließendem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man so 1.95 g (2.3 mmol, 82%) feinpulvriges, farbloses **5e**. Farblose Einkristalle von **5e** werden bei 0°C durch Gasphasendiffusion von Petrolether 40/60 in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 während 10 Tagen erhalten. Die analytischen Daten von **5e** sind in den Tabellen 3–5 sowie in den Tabellen 11 und 12 angegeben.

Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit. Für die Anfertigung von Massenspektren danken wir Frau Sabine Fiedler und Herrn Thomas Jannack. Herrn Diethelm Günauer sind wir für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen dankbar, der Belegschaft des mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg danken wir für die Durchführung der CH-Analysen.

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. Midollini 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) 161.
- (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, *Organometallics*, **9** (1990) 226.
- M.J. Burk und R.L. Harlow, *Angew. Chem.*, **84** (1990) 1070; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 1647.
- D. Imhof, H. Rügger, L.M. Venanzi und T.R. Ward, *Magn. Res. Chem.*, **29** (1991) 73.
- T.R. Ward, L.M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich und G.M.R. Tombo, *Helv. Chim. Acta*, **74** (1991) 983.
- W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- (a) K. Issleib und H.O. Fröhlich, *Z. Naturforsch.*, **14b** (1959) 349; (b) K. Issleib und A. Tzschach, *Berichte*, (1959) 1118.
- Th. Klein, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1990.
- R.A. Jones, A.L. Stuart und T.C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7459.
- R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power und G.A. Sigel, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 1941.
- R.A. Bartlett, M.M. Olmstead und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 1243.
- E. Hey und F. Weller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 782.
- P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.P. Power und S.J. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1669.
- W.S. Tsang, D.W. Meek und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1263.
- Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung mit einer 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-57089, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
2: Monoklin, $\text{C}_{48}\text{H}_{79}\text{Li}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_3$, Molmasse 875.90, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 1962.5$ (12), $b = 1491.7$ (8), $c = 1844$ (10) pm; $\beta = 101.19$ (5)°; $V = 5294$ (5) $\cdot 10^6$ pm³, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$; 6759 unabhängige Reflexe, 2553 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 364 verfeinerte Parameter, $R_1 = 15.12\%$, $R_2 = 11.54\%$.
4: Rhomboedrisch, $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{MoO}_3\text{P}_3$, Molmasse 804.65, Raumgruppe $R3$ (Nr. 146), $Z = 1$, $a = b = c = 1087.7$ (2) pm; $\alpha = \beta = \gamma = 110.60$ (0)°; $V = 1055$ (1) $\cdot 10^6$ pm³, $T = 218$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$; 2149 unabhängige Reflexe, 2134 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 133 verfeinerte Parameter, $R_1 = 2.00\%$, $R_2 = 1.96\%$.
5c: Monoklin, $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{MoO}_3\text{P}_3$, Molmasse 660.51, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 8$, $a = 1691.7$ (6), $b = 1721.7$ (5), $c = 2157.2$ (7) pm; $\beta = 91.76$ (3)°; $V = 6280$ (3) $\cdot 10^6$ pm³, $T = 211$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$; Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$; 6524 unabhängige Reflexe, 5982 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 631 verfeinerte Parameter, $R_1 = 7.65\%$, $R_2 = 7.11\%$.
5e: Monoklin, $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{MoO}_3\text{P}_3$, Molmasse 846.73, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 1125.2$ (4), $b = 1652.0$ (5), $c = 2293.2$ (6) pm; $\beta = 108.14$ (2)°; $V = 4051$ (2) $\cdot 10^6$ pm³, $T = 223$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$; Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$; 4214 unabhängige Reflexe, 3756 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 239 verfeinerte Parameter, $R_1 = 4.94\%$, $R_2 = 4.41\%$.
- Firma Bruker, *Spektralsimulationsprogramm PANIC*, 1989.
- (a) J.G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.*, **9** (1972/3) 1; (b) J.L. Bookham, X.L.R. Fontaine, J.D. Kennedy und W. McFarlane, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 1111; (c) I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1915; (d) M.V. Baker und L.D. Field, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 2010; (e) X.L.R. Fontaine, J.D. Kennedy, B.L. Shaw und J.M. Vila, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2401; (f) G.T. Andrew, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron*, **2** (1983) 783.
- G.M. Whitesides, C.P. Casey und J.K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1379.
- C. Mealli, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38** (1982) 1040.
- D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 433.