

JOM 23841

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe

CV *. Faciale und meridionale Chromcarbonylphosphin-Komplexe **

Henri Brunner und Andreas Stumpf

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 5. April 1993)

Abstract

The optically active, facial complex $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ (**1**) with the tridentate ligand $\text{PP}'\text{P}'' = (R)\text{-}(+)\text{-}1,2,4\text{-tris}(\text{diphenylphosphino})\text{butane}$ has been synthesized and characterized. The complex $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ ($\text{PP}' = (R)\text{-}(+)\text{-prophos}$, $\text{P}'' = \text{PMe}_2\text{Ph}$) forms two pairs of diastereomers, facial (**3**, **4**) and meridional (**5**, **6**), respectively, that can be separated by preparative column chromatography. Surprisingly, the CD spectra of $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ (**1**) and the facial diastereomer of $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ (**3**), which have the same configuration at the Cr atom, are dissimilar. The meridional configuration of the two isomers **5** and **6** of $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ is supported by the ^{31}P and ^1H NMR spectra of the optically inactive complex $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ ($\text{PP}' = 1\text{-}[\text{di}(4\text{-methoxyphenyl})\text{phosphino}]\text{-}2\text{-}(\text{diphenylphosphino})\text{ethane}$, $\text{P}'' = \text{PMePh}_2$), which forms the meridional isomers **9** and **10**.

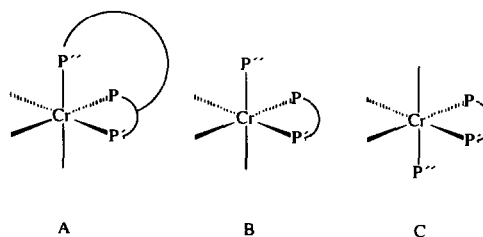
Zusammenfassung

Der optisch aktive, faciale Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ (**1**) mit dem Dreibeinliganden $\text{PP}'\text{P}'' = (R)\text{-}(+)\text{-}1,2,4\text{-Tris}(\text{diphenylphosphino})\text{butan}$ wird synthetisiert und charakterisiert. Die Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ ($\text{PP}' = (R)\text{-}(+)\text{-Prophos}$, $\text{P}'' = \text{PMe}_2\text{Ph}$) treten in Form je eines Diastereomerenpaares mit facialer bzw. meridionaler Konfiguration (**3**, **4** bzw. **5**, **6**) auf. Die Trennung der Isomeren gelingt mithilfe der präparativen Säulenchromatographie. Überraschenderweise zeigen die CD-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ (**1**) und des facialen Diastereomeren von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ (**3**), die dieselbe Konfiguration am Chromatom haben, keine Ähnlichkeit. Die meridionale Konfiguration der zwei Isomeren **5** und **6** von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ wird durch die ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektren des optisch inaktiven Komplexes $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PP}'\text{P}'')$ ($\text{PP}' = 1\text{-}[\text{Di}(4\text{-methoxyphenyl})\text{phosphino}]\text{-}2\text{-}(\text{diphenylphosphino})\text{ethan}$, $\text{P}'' = \text{PMePh}_2$) untermauert, der in Form der beiden meridionalen Isomeren **9** und **10** auftritt.

1. Einleitung

Dreizählige Liganden können facial oder meridional an ein Metallatom komplexieren. Sind bei facialer Koordination eines dreizähligen Phosphins die drei funktionellen Gruppen P, P' und P'' verschieden, dann wird das Metallatom zu einem Asymmetriezentrum. Mit optisch aktiven $\text{PP}'\text{P}''$ -Liganden ist nur eine Konfiguration am Metallatom möglich. In A (Schema 1) ist die Metallkonfiguration (R) bei einer Prioritäts-

sequenz der P-Substituenten $\text{P} > \text{P}' > \text{P}''$. Im Gegensatz dazu gibt es zwei Metallkonfigurationen (R) in B und (S) in C, wenn ein unsymmetrischer, zweizähliger PP' -Ligand und ein einzähliger Ligand P'' facial koordinieren.



Schema 1.

Correspondence to: Prof. Dr. H. Brunner.

* CIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

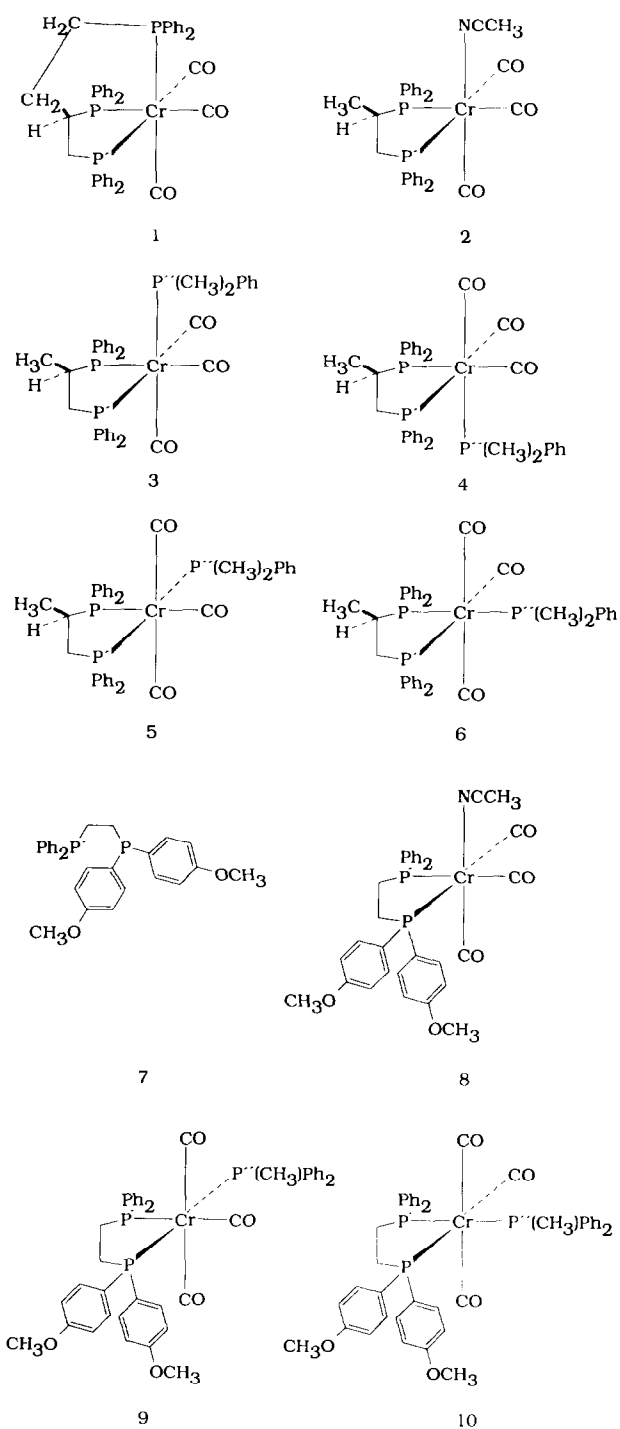
** Herrn Prof. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

(*R*)-(+)-1,2,4-Tris(diphenylphosphino)butan [2] ist ein optisch aktives Phosphin des Typs PP'P". Bei facialer Koordination induziert die (*R*)-Konfiguration am Kohlenstoffatom der Verzweigungsstelle des Liganden ausschließlich (*S*)-Konfiguration am Metallatom. Wir versuchten bereits, die Kontrolle der Metallkonfiguration mithilfe optisch aktiver Dreibeinphosphine PP'P" in der enantioselektiven Katalyse zu nutzen [3]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Chromkomplexe des Typs A, B und C im Hinblick auf ihre chiroptischen Eigenschaften. Dazu werden die Liganden (*R*)-(+)-1,2,4-Tris(diphenylphosphino)butan [2], (*R*)-(+)-Prophos [4], 1-Di(4-methoxyphenyl)phosphino-2-diphenylphosphinoethan 7 (Schema 2), Dimethylphenylphosphin [5] und Methylphenylphosphin [6] an Chrom(0) unter Bildung der Verbindungen 1–6 und 8–10 komplexiert. Von besonderem Interesse sind dabei die CD-Spektren von 1, 3 und 4, die einander ähnlich bzw. spiegelbildlich zueinander sein sollten [7].

2. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 1–10

Die Chromcarbonylphosphin-Komplexe 1–6 und 8–10 werden durch Umsetzung von Trisacetonitril(tricarbonyl)chrom mit den entsprechenden Phosphinliganden hergestellt. Zur Unterscheidung meridional und facial komplexierter Phosphinliganden dienen die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ der komplexgebundenen und freien P-Atome der Liganden [8]. Bei einer Chelatringgröße von fünf Atomen macht sich ein besonderer Effekt in den Koordinationsverschiebungen der P-Atome bemerkbar. Wenn ein drittes P-Atom in *cis*-Stellung komplexiert ist, sind die Koordinationsverschiebungen der Chelatring-P-Atome von gleicher Größe, wenn es *trans* gebunden ist, sind sie deutlich verschieden. Weitere Hinweise auf fünfgliedrige Chelatringe liefern die Kopplungskonstanten, die sich aus zwei Anteilen zusammensetzen, nämlich einer Kopplung über das Kohlenstoffgerüst und das Metallatom, die von ähnlicher Größenordnung, aber entgegengesetztem Vorzeichen sind [9]. Auf diese Weise lassen sich P-Atome in Fünf- und Sechsringen voneinander unterscheiden.

Bei der Umsetzung von Trisacetonitril(tricarbonyl)chrom mit dem enantiomerenreinen, von der Äpfelsäure abgeleiteten (*R*)-(+)-1,2,4-Tris(diphenylphosphino)butan werden eine Substitution der drei Acetonitrilgruppen und eine faciale Koordination am Chromatom erzwungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 1 erscheinen die Signale der nichtäquivalenten P-Kerne zweimal als Dubletts bei 83.54 und 78.24 ppm und einmal als ein Dublett eines Dubletts, das als Triplett auftritt. Dieses Triplett bei 32.17 ppm wird durch die



Schema 2.

Kopplung von P" mit P und P' verursacht. Die Kopplungskonstanten sind annähernd gleich groß ($J(\text{PP}') = 30.6$ und $J(\text{P}'\text{P}'') = 35.6$ Hz). Die Resonanzen bei 83.54 und 78.24 ppm treten als Dubletts auf, da die Kopplung zwischen den Kernen P und P', die in einem Fünfring liegen, klein ist [9]. Das Trisphosphin ist in 1

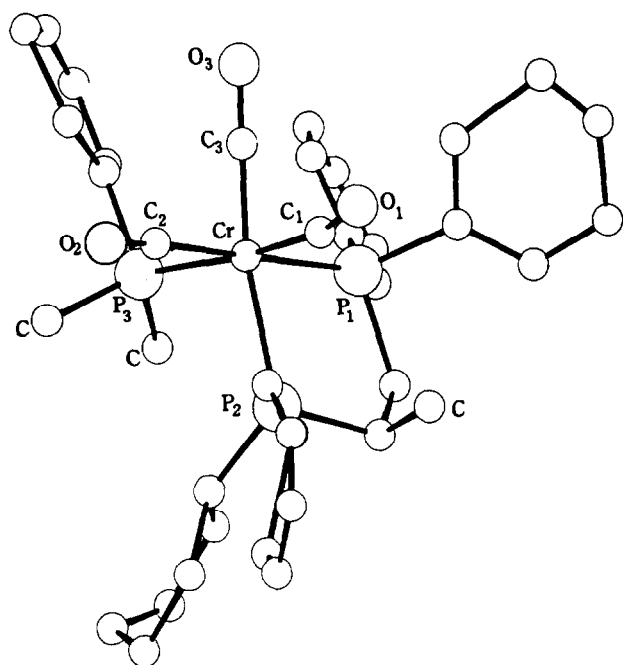


Abb. 1. ORTEP-Plot von 4 [11,12].

facial komplexiert, denn die Koordinationsverschiebungen von P und P' sind von gleicher Größenordnung. Im Falle einer meridionalen Koordination müßte eines dieser P-Atome eine wesentlich größere Koordinationsverschiebung aufweisen.

Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen an enantiomerenreinem (*R*)-(+)-Prophos und Trisacetonitril(tricarbonyl)chrom wird die Zwischenstufe 2 synthetisiert. 2 bildet zwei Diastereomere, deren P-Atome im ³¹P-NMR-Spektrum zwei AX-Spektren ergeben. Die Diastereomere, die sich nur in der Chromkonfiguration unterscheiden, liegen im Verhältnis 6.9/1 vor. In Schema 2 ist von den beiden Diastereomeren von 2 nur eines gezeichnet. Die Dubletts des Hauptdiastereomers erscheinen bei 73.00 und 90.38 ppm, die des Nebendiastereomers bei 69.72 und 83.33 ppm. Die Kopplungskonstanten zwischen P und P' sind im unkoordinierten Phosphin etwa doppelt so groß sind wie im komplexierten Zustand, in Übereinstimmung mit dem fünfgliedrigen Chelatring im Komplex [9]. Eine Unterscheidung zwischen den Kernen P und P' wird mit Hilfe des quadratisch planaren Nickel-Komplexes NiCl₂[(*R*)-(+)-Prophos] getroffen, in dem P bei höherem Feld erscheint als P' [10].

Die Acetonitrilgruppe von 2 läßt sich durch Dimethylphenylphosphin austauschen. Das Rohprodukt dieser Umsetzung wird durch Chromatographie in drei Zonen aufgetrennt. Aus der zweiten und dritten Zone werden die Verbindungen 3 und 4 isoliert.

Von Verbindung 4 wurde eine Röntgenstrukturanalyse [11] angefertigt (Abb. 1), welche die Zuordnung der Konfiguration am Chromatom von 3 (*S*) und 4 (*R*) ermöglicht. In den ³¹P-NMR-Spektren des AMX-Typs von 3 und 4 erscheinen jeweils drei Dubletts von

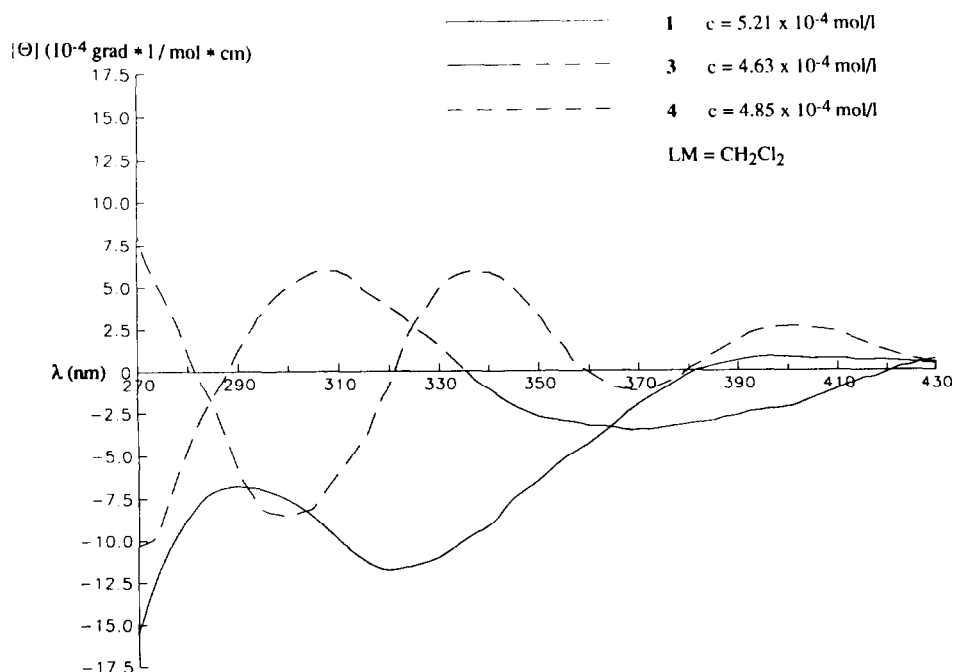


Abb. 2. CD-Spektren der Komplexe 1, 3 und 4.

Dubletts. Die Kerne P und P' besitzen in **3** Koordinationsverschiebungen von 83.60 und 84.41 ppm, in **4** von 90.85 und 87.71 ppm. Sie entsprechen also facialen Komplexen.

Die CD-Spektren von **1**, **3** und **4** sind in Abb. 2 dargestellt. Überraschenderweise ist das CD-Spektrum von **1** dem Spektrum von **3** in keiner Weise ähnlich. Gerade dies sollte man aber aufgrund derselben Metallkonfiguration erwarten. Auch ist das Spektrum von **4** nicht spiegelbildlich zu dem Spektrum von **3**, das sich von **4** nur in der Chromkonfiguration unterscheidet [13].

Dafür lassen sich mehrere Erklärungen angeben. Die Konformation des Fünfrings von **1** wird durch das Dreibeinphosphin festgelegt, in dem der Fünfring, der von Cr, P und P' und zwei C-Atomen gebildet wird, zusätzlich über eine weitere Kohlenstoffbrücke und P'' am Chrom fixiert ist. In **3** und **4** können mehrere Konformationen des Fünfrings gleichzeitig vorliegen, die durch Umklappen schnell ineinander übergehen. P'' ist in **1** mit zwei Phenylgruppen, in **3** und **4** aber nur mit einer Phenylgruppe substituiert. Das einzähnige Phosphin in **3** und **4** ist um die Cr-P-Achse drehbar, während die Drehbarkeit in **1** durch das Dreibeingerüst aufgehoben ist. Wie wichtig die Orientierung der Substituenten bezüglich des Metallatoms ist, zeigt sich in den ungewöhnlichen chiroptischen Eigenschaften von Verbindungen wie $\{(C_5H_5)Fe(CO)[(-)-Norphos]\}PF_6$ [14].

Nach der Umsetzung von **2** mit Dimethylphenylphosphin wird durch Chromatographie in der ersten Zone eine Substanz abgetrennt, deren spektroskopische Untersuchung und CH-Analyse zeigt, daß es sich um ein Gemisch der meridionalen Isomeren **5** und **6** handelt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen zwei AMX-Spektren mit je drei Signalgruppen. Die Diastereomeren, die im Verhältnis 1/1 vorliegen, können mit Hilfe der Kopplungskonstanten unterschieden werden. Eine Zuordnung zu **5** und **6** ist allerdings nicht möglich. Dem einen Diastereomer entsprechen die Resonanzen bei 106.37, 75.59 und 35.32 ppm, dem anderen die bei 87.20, 84.92 und 34.91 ppm. Auffällig sind die großen Unterschiede der Koordinationsverschiebungen von P und P' für **5** und **6**, die beweisen, daß die P-Atome meridional am Chrom koordinieren. Sie betragen für P und P' in **5** 82.90 und 107.11 ppm, in **6** 126.28 und 73.57 ppm.

Läßt man **3** und **4** in deuteriertem Benzol stehen, so zeigen sich nach 24 h die ^{31}P -NMR-Signale von **5** und **6**. Durch Isomerisierung entstehen also die meridionalen Komplexe aus den facialen Verbindungen.

Eine weitere Möglichkeit, die Struktur von **5** und **6** zu beweisen, bietet sich in der Synthese und Charakterisierung von **9** und **10**. Wenn P, P' und P'' in **9** und

10 facial am Chrom komplexieren, liegen zwei Enantiomere vor. Im ^{31}P -NMR-Spektrum dürften dann nur drei Signalgruppen auftreten. Bei meridionaler Koordination müssen aber ähnlich wie im ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** und **6** sechs unterschiedliche Signalgruppen erscheinen, da es sich um zwei Diastereomere handelt.

Zur Synthese von **9** und **10** wird Trisacetonitril(tricarbonyl)chrom mit einer äquimolaren Menge an **7** umgesetzt, das aus Diphenylvinylphosphin und Di(*p*-methoxy)phenylphosphin mit Kalium-butanolat hergestellt wird. Zunächst wird die Zwischenstufe **8** isoliert und charakterisiert. Im 1H -NMR-Spektrum von **8** erscheint ein Singulett bei 2.15 ppm, das den Protonen der Acetonitrilgruppe, entspricht. Die Methoxyprotonen treten als zwei Singuletts bei 3.75 und 3.74 ppm auf. Dies ist ein Beweis dafür, daß eine faciale Koordination am Chrom vorliegt.

Anschließend wird die Acetonitrilgruppe von **8** durch Methylphenylphosphin unter Bildung von **9** und **10** ersetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **9** und **10** ist den Spektren von **5** und **6** sehr ähnlich. Es treten Resonanzen bei 95.07, 75.05, 53.52 ppm und 98.78, 78.50 und 53.53 ppm auf, die mit Hilfe der Kopplungskonstanten den Isomeren zugewiesen werden. Eine weitergehende Zuordnung ist nicht möglich. Aufgrund der Koordinationsverschiebungen von P und P' muß von meridionaler Koordination ausgegangen werden. Die Koordinationsverschiebungen betragen 106.83 und 90.55 ppm für P und P' in **9** und 90.26 und 107.28 ppm in **10**. Im 1H -NMR-Spektrum von **9** und **10** erscheinen bei 0.85 und 1.36 ppm zwei Dubletts, die den Methylprotonen der $PMePh_2$ -Liganden in den beiden Diastereomeren entsprechen. Die Methoxyprotonen ergeben zwei Singuletts bei 3.14 und 3.19 ppm, von denen je eines einem der beiden meridionalen Diastereomeren **9** und **10** zuzuordnen ist.

3. Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen **1–10** erfolgte in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln. (*R*)-(+)-1,2,4-Tris(diphenylphosphino)butan [2], (*R*)-(+)-Prophos [4], Dimethylphenylphosphin [5] und Methylphenylphosphin [6] wurden nach bekannten Methoden dargestellt. Die 1H -NMR-Spektren (250 MHz) und die ^{31}P -NMR-Spektren (101.3 MHz) wurden an einem Bruker WM 250 Spektrometer, die Massenspektren an einem Finnigan MAT 95 (FD) und an einem Finnigan MAT 112S (EI) Spektrometer, die IR-Spektren an einem Beckman Spektrometer IR 4240, die Drehwerte an einem Perkin-Elmer-Polarimeter 241 und die CD-Spektren an einem Jasco J40A Automatic Recording Spectropolarimeter aufgenommen. Zur Niederdruck-säulenchromatographie wurden Lobar-Fertigsäulen

Größe B (310-25) Lichropep Si60 (40–60 μm , Fa. Merck) verwendet.

3.1. Tricarbonyl[(R)-1,2,4-tris(diphenylphosphino)butan]chrom (1)

4.51 g (7.4 mmol) (R)-(+)-1,2,4-Tris(diphenylphosphino)butan und 1.97 g (7.6 mmol) Trisacetonitril(tricarbonyl)chrom werden in 80 ml Acetonitril 4 h bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird bis auf 10 ml abgezogen. Man gibt 10 ml Petrolether (40–60) zu, läßt 2 h bei –20°C stehen, saugt ab, wäscht dreimal mit je 10 ml Petrolether (40–60) und trocknet.

1: Ausbeute: 4,59 g (62%). Fp. > 250°C. Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 53.33$ (c 1.31, CH_2Cl_2). IR (CH_2Cl_2): 1935 (m, CO), 1840 (w, CO), 1720 (s, CO). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; i-TMS): δ 6.90–7.54 (m, 30H, Ph); 2.00–2.61 (m, 7H, CH, CH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/6; 85%ige H_3PO_4): δ 83.54 (d, $J(\text{P}'\text{P}'')$ 30.6 Hz, P'); 78.24 (d, $J(\text{PP}'')$ 35.6 Hz, P); 32.17 (dd, P'). Analyse von 1: Gef.: C, 68.93; H, 4.79. $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{CrO}_3\text{P}_3$ (Mol.-Gew. 746.68) ber.: C, 69.17; H, 4.99%. FD-MS (Toluol): 746 [M^+].

3.2. Acetonitril(tricarbonyl)[(R)-prophos]chrom (2)

Eine Lösung von 1.56 g (6 mmol) Trisacetonitril(tricarbonyl)chrom in 70 ml Acetonitril wird unter Rühren mit 1.97 g (4.8 mmol) (R)-(+)-Prophos versetzt und 5 h bei 20°C gerührt. Man engt auf 10 ml ein und läßt bei –16°C 2 h stehen. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit je 2 ml kaltem Diethylether gewaschen. Man engt die Mutterlauge ein und läßt sie zur weiteren Kristallisation bei –16°C stehen. Das Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert.

2: Ausbeute: 2.94 g (85%). Fp. 155°C. Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -77.79$ (c 0.7, CH_2Cl_2). IR (CH_2Cl_2): 1975 (s, CO), 1880 (m, CO), 1860 (m, CO). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) Hauptisomer: δ 7.24–8.02 (m, 20H, Ph); 2.62–2.85 (m, 3H, CHCH_2); 2.06 (dd, 3H, CH_3CN); 0.73 (dd, $^3J(\text{HH})$ 7.1, $J(\text{PH})$ 12.3 Hz, CH_3); Nebenisomer: δ 7.24–8.02 (m, 20H, Ph); 2.62–2.85 (m, 3H, CHCH_2); 2.06 (dd, 3H, CH_3CN); 0.89 (dd, $^3J(\text{HH})$ 7.0, $J(\text{PH})$ 11.3 Hz, 3H, CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1/3; 85%ige H_3PO_4) Hauptisomer: δ 90.38 (d, $J(\text{PP}')$ 10.0 Hz, P'); 73.00 (d, P); Nebenisomer: δ 83.33 (d, $J(\text{PP}')$ 13.4 Hz, P'); 69.72 (d, P). Analyse von 2: Gef.: C, 65.33; H, 4.78; N 2.37. $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{CrNO}_3\text{P}_2$ (Mol.-Gew. 589.53) ber.: C, 65.20; H, 4.96; N, 2.38%. FD-MS (Toluol): 576.

3.3. Tricarbonyl(dimethylphenylphosphin)[(R)-Prophos]chrom (3, 4, 5, 6)

2.43 g (4.1 mmol) Acetonitril(tricarbonyl)[(R)-Prophos]chrom (2) werden in 80 ml Acetonitril gelöst.

Unter Rühren werden 0.79 g (4.2 mmol) Dimethylphenylphosphin zugegeben. Man läßt 20 h bei 20°C rühren. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und der ölige Rückstand wird mit 10 ml Ethanol verrührt. Es bildet sich ein hellgelber Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Ethanol gewaschen und getrocknet wird. 3, 4, 5, 6: Ausbeute: 2.05 g (74%).

20 mg des Rohprodukts werden in 10 ml Petrolether (40–60)/Ethylacetat 10/1 aufgenommen und bei –20°C an einer Lobar-Fertigsäule chromatographiert. Es werden drei Zonen getrennt. Die erste Zone enthält ein Gemisch der Isomeren 5 und 6, die zweite Zone das Isomer 3 und die dritte Zone das Isomer 4. Die Trennung wird fünfmal durchgeführt. Die Rückstände der zweiten und dritten Zone werden zur weiteren Reinigung in einer minimalen Menge Methylenchlorid aufgenommen. In die Lösungen läßt man bei 6°C Diethylether diffundieren. Nach drei Wochen haben sich Kristalle abgeschieden.

3: IR (CH_2Cl_2): 1890 (s, CO), 1845 (w, CO). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 6.83–8.09 (m, 25H, Ph); 2.11–2.38 (m, 3H, CHCH_2); 1.11 (d, $J(\text{PH})$ 5.8 Hz, 3H, PMe_2Ph); 1.06 (d, $J(\text{PH})$ 5.9 Hz, 3H, PMe_2Ph); 0.74 (dd, $^3J(\text{HH})$ 6.7, $J(\text{PH})$ 9.0 Hz, 3H, CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/6; 85%ige H_3PO_4): δ 86.43 (dd, $J(\text{P}'\text{P}'')$ 36.7, $J(\text{PP}')$ 21.5 Hz, P'), 63.69 (dd, $J(\text{PP}'')$ 29.5 Hz, P); 15.75 (dd, P'). 3: $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{CrO}_3\text{P}_3$ (Mol.-Gew. 686.63). FD-MS (Toluol): 686 [M^+].

4: Fp. 132°C. Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 33.5$ (c 0.83, CH_2Cl_2). IR (CH_2Cl_2): 1930 (s, CO), 1840 (s, CO). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 6.84–8.15 (m, 25H, Ph); 2.38–2.76 (m, 3H, CHCH_2); 0.68 (m, 9H, PMe_2Ph , CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/6; 85%ige H_3PO_4): δ 89.73 (dd, $J(\text{P}'\text{P}'')$ 27.7, $J(\text{PP}'')$ 12.7 Hz, P'); 70.67 (dd, $J(\text{PP}'')$ 28.2 Hz, P); 13.05 (dd, P'). Analyse von 4: Gef.: C, 66.25; H, 5.40. $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{CrO}_3\text{P}_3$ (Mol.-Gew. 686.63) ber.: C, 66.47; H, 5.43%. FD-MS (Toluol): 686 [M^+].

5, 6: IR (CH_2Cl_2): 1950 (w, CO), 1930 (w, CO), 1850 (s, CO). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 6.88–8.02 (m, 50H, Ph); 2.12–2.67 (m, 6H, CHCH_2); 1.61 (d, $J(\text{PH})$ 6.9 Hz, 3H, PMe_2Ph); 1.48 (d, 3H, PMe_2Ph); 1.44 (d, 3H, PMe_2Ph); 1.41 (d, 3H, PMe_2Ph); 0.80 (dd, $^3J(\text{HH})$ 6.7, $J(\text{PH})$ 9.8 Hz, 3H, CH_3); 0.53 (dd, $J(\text{PH})$ 20.0 Hz, 3H, CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/6; 85%ige H_3PO_4) Isomer A: δ 106.37 (dd, $J(\text{PP}')$ 2.0, $J(\text{PP}'')$ 20.1 Hz, P); 75.59 (dd, $J(\text{P}'\text{P}'')$ 24.1 Hz, P'); 35.32 (dd, P''); Isomer B: δ 87.20 (dd, $J(\text{PP}')$ 9.8, $J(\text{P}'\text{P}'')$ 23.8 Hz, P'), 84.92 (dd, $J(\text{PP}'')$ 21.6 Hz, P), 34.91 (dd, P''). 5, 6: $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{CrO}_3\text{P}_3$ (Mol.-Gew. 686.63). FD-MS (Toluol): 686 [M^+].

3.4. 1-[Di(4-methoxyphenyl)phosphino]-2-(diphenylphosphino)ethan (7)

0.67 g (6.7 mmol) Kalium-butanolat werden in 100 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. Man tropft eine

Lösung von 5.91 g (24 mmol) Di(*p*-methoxy)phenylphosphin [15,16] in 100 ml Tetrahydrofuran zu. In das gelbe Reaktionsgemisch wird eine Lösung von 5.09 g (24 mmol) Diphenylvinylphosphin [17,18] in 100 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Dann wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die braune Reaktionslösung wird eingengt, zur Abtrennung des Kalium-butanolats mit 20 ml Wasser versetzt und viermal mit je 50 ml eines Lösungsmittelgemischs aus Ether/Tetrahydrofuran 40/10 extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 5 g Magnesiumsulfat getrocknet. Das Salz wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das anfallende zähe Öl wird durch Rühren in Methanol in einen Feststoff überführt und noch zweimal aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert.

7: Ausbeute: 5.04 g (45%). Fp. 139°C. ¹H-NMR (C₆H₆; i-TMS): δ 6.66–7.43 (m, 18H, Ph); 3.22 (s, 6H, OMe); 2.19–2.29 (m, 4H, CH₂CH₂). ³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1/6; 85%ige H₃PO₄): δ -11.76 (d, J(PP') 32.7 Hz, P), -15.50 (d, P'). Analyse von 7: Gef.: C, 73.39, H, 5.97%. C₂₈H₂₈O₂P₂ (Mol.-Gew. 458.48) ber.: C, 73.34; H, 6.16. EI-MS: 458 [M⁺].

3.5. Acetonitril(tricarbonyl){1-[di(4-methoxyphenyl)phosphino]-2-(diphenylphosphino)ethan}chrom (8)

2.64 g (12 mmol) Chromhexacarbonyl werden in 70 ml Acetonitril 2 d unter Rückfluß erhitzt. Dann gibt man bei Raumtemperatur 3.67 g (8 mmol) 7 zu. Nach 5 h Rühren wird das Lösungsmittel bis auf 10 ml abgezogen. Man läßt 10 h bei -16°C stehen, trennt die gelbe Festsubstanz ab und wäscht dreimal mit je 5 ml eiskaltem Petrolether (40–60).

8: Ausbeute: 4.07 g (80%). Fp. 125°C. IR (CH₂Cl₂): 1930 (s, CO), 1840 (m, CO), 1815 (m, CO). ¹H-NMR (CD₃CN): δ 6.90–7.77 (m, 18H, Ph); 3.75 (s, 3H, OMe); 3.74 (s, 3H, OMe); 2.45–2.67 (m, 4H, CH₂CH₂); 2.15 (s, 3H, CH₃CN). ³¹P-NMR (CD₃CN/CH₃CN 1/3; 85%ige H₃PO₄): δ 76.55 (d, J(PP') 12.5 Hz, P); 73.11 (d, P'). Analyse von 8: Gef.: C, 62.53; H, 4.50; N, 2.32. C₃₃H₃₁CrNO₅P₂ (Mol.-Gew. 635.55) ber.: C, 62,36; H, 4,88; N, 2,20%. FD-MS (Acetonitril): 622.

3.6. Tricarbonyl{1-[di(4-methoxyphenyl)phosphino]-2-(diphenylphosphino)ethan}(methyl-diphenylphosphin)-chrom (9, 10)

4.07 g (6.4 mmol) 8 und 1.20 g (6.4 mmol) Methyl-diphenylphosphin werden in 100 ml Acetonitril 24 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels rührt man den gelben, öligen Rückstand in 20 ml Methanol. Es entsteht ein gelber Feststoff, der abfil-

triert und mit 20 ml Methanol gewaschen wird. Das Rohprodukt wird an einer Lobarsäule mit Toluol chromatographiert. Es werden zwei Zonen getrennt. Die erste Zone enthält das analysenreine Gemisch von 9 und 10.

9, 10: Ausbeute: 3.14 g (63%). Fp. 116°C. IR (CH₂Cl₂): 1930 (m, CO), 1890 (s, CO), 1840 (m, CO). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 6.42–8.03 (m, 56H, Ph); 3.19 (s, 6H, OMe); 3.14 (s, 6H, OMe); 2.16–2.46 (m, 8H, CH₂CH₂); 1.36 (d, 6H, J(PH) 4.8 Hz, PMePh₂); 0.85 (d, 6H, J(PH) 6.6 Hz, PMePh₂). ³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1/6; 85%ige H₃PO₄) Isomer A: δ 95.07 (dd, J(PP') 1.6, J(PP'') 18.8 Hz, P); 75.05 (dd, J(P'P'') 22.8 Hz, P'); 53.52 (dd, P''), Isomer B: 91.78 (dd, J(PP') 2.2, J(P'P'') 19.5 Hz, P'); 78.50 (dd, J(PP'') 22.1 Hz, P); 53.53 (dd, P''). Analyse von 9, 10: Gef.: C, 66.85; H, 5.11. C₄₄H₄₁CrO₅P₃ (Mol.-Gew. 794.72) ber.: C, 66.49; H, 5.20%. FD-MS (Toluol): 794 [M⁺].

Dank

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

Literatur

- H. Brunner, S. Forster und B. Nuber, *Organometallics*, im Druck.
- H. Brunner und H.-J. Lautenschlager, *Synthesis*, (1989) 706.
- H. Brunner, H.-J. Lautenschlager, W.A. König und R. Krebber, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 847.
- M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5491.
- J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.*, 449 (1926) 213.
- A. Michaelis und A. Link, *Liebigs Ann. Chem.*, 207 (1881) 193.
- A. Stumpf, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1993.
- S.O. Grim, W.C. Briggs, R.C. Barth, C.A. Tolman und J.R. Jesson, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1095.
- S.O. Grim, und J.P. Mitchell, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1770.
- F. Morandini, G. Consiglio und O. Piccolo, *Inorg. Chim. Acta*, 57 (1982) 15.
- H. Brunner, A. Stumpf und U. Klement, unveröffentlicht.
- ORTEP, J. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 151.
- H. Brunner und A.F.M. Mokhlesur Rahman, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 373.
- R.A. Strecker, J.L. Snead und G.P. Sollot, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2681.
- R.S. Yidoma, T.Y. Medred und M.I. Kabachnik, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1966) 1889.
- K.D. Berlin und G.B. Butler, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2537.
- H. Brunner und S. Limmer, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 55.