

Eine einfache Synthese von Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$: Anwendungsbreite und Komplexchemie

A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai und Ch. Emmerich

Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Juli 1993)

Abstract

The reaction of 1,1,1-tris(chlormethyl)ethane $H_3CC(CH_2Cl)_3$ with Ar_2PH in DMSO as the solvent using KOH/H_2O as the base gives good yields of tripod ligands $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$, **2**. Using Ph_2PH as the phosphine component, it is shown that the chloride substituents of $H_3CC(CH_2Cl)_3$ are exchanged in sequence by the formation of $H_3CC(CH_2Cl)_2(CH_2PPh_2)$, **1a**, and $H_3CC(CH_2Cl)(CH_2PPh_2)_2$, **1b**, respectively. The product composition is almost exclusively determined by the applied stoichiometry. The tripod ligands **2** are obtained with $Ar = phenyl$, **2a**, 3-tolyl, **2b**, 4-tolyl, **2c**, 4-*tert*-butylphenyl, **2d**, 1-naphthyl, **2f**, and $Ar_2P = dibenzophospholyl$, **2e**, as Ar_2P groups. Their capability of facial coordination in molybdenum and iron complexes is demonstrated by the characterization of compounds of the type tripod- $Mo(CO)_3$, **3**, and [tripod- $Fe(NCCH_3)_3(BF_4)_2$], **4**. Compounds **1–4** are characterized by the usual spectroscopic and analytical methods as well as by X-ray analysis on selected examples.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan $H_3CC(CH_2Cl)_3$ mit Diarylphosphanen Ar_2PH führt in DMSO als Lösungsmittel mit KOH/H_2O als Base in guten Ausbeuten zu den Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$, **2**. Am Beispiel von Ph_2PH als Phosphankomponente wird gezeigt, daß sich mit dieser Methodik selektiv sequentiell die Chlorid-Substituenten in $H_3CC(CH_2Cl)_3$ unter Bildung von $H_3CC(CH_2Cl)_2(CH_2PPh_2)$, **1a**, bzw. $H_3CC(CH_2Cl)(CH_2PPh_2)_2$, **1b**, austauschen lassen. Die Zusammensetzung der Produkte wird nahezu ausschließlich durch die angewendete Stöchiometrie bestimmt. Die Tripod-Liganden **2** werden für die Ar_2P -Gruppierungen mit $Ar = Phenyl$, **2a**, 3-Tolyl, **2b**, 4-Tolyl, **2c**, 4-*tert*-Butylphenyl, **2d**, 1-Naphthyl, **2f**, und $Ar_2P = Dibenzophospholyl$, **2e**, erhalten. Ihre Fähigkeit zur facialen Koordination in Mo- und Fe-Komplexen wird mit der Charakterisierung von Komplexen des Typs Tripod- $Mo(CO)_3$, **3**, und [Tripod- $Fe(NCCH_3)_3(BF_4)_2$], **4**, nachgewiesen. Die Verbindungen **1–4** sind außer durch spektroskopische und analytische Methoden zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen ausgewählter Beispiele charakterisiert.

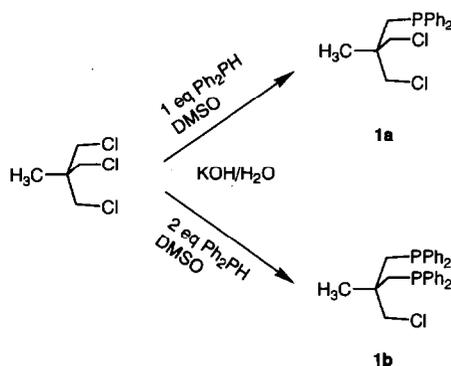
Key words: Molybdenum; Iron; Phosphorus

1. Einleitung

Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$ lassen an ihren Tripod-Metall-Templaten Tripod-M eine vielfältige und zum Teil ungewöhnliche Koordinationschemie zu [1,2]. Da die Besonderheit dieser Koordinationschemie wohl zu einem erheblichen Teil auf der Abschirmung der Tripod-Metall-Template durch die Diarylphosphan-Gruppen der Tripod-Liganden beruht, scheint es

verwunderlich, daß als Arylreste bisher offenbar nur Phenylgruppen eingesetzt worden waren. Da aus der Komplexchemie ein- oder zweizähliger Phosphan-Liganden der steuernde und bestimmende Einfluß gut bekannt ist, den die Phosphor-ständigen Reste auf die Reaktivität ihrer Metall-Ligand-Template ausüben [3], erschien es als sinnvoll, Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$ mit bisher nicht eingesetzten Arylgruppen aufzubauen. Während für die Darstellung der dazu benötigten Phosphide, Ar_2PLi , die Spaltung der Triarylphosphane durch Lithium nach Issleib *et al.* ein präparativ ergiebiger Zugang ist [4], sind die älteren

Correspondence to: Professor Dr. G. Huttner.

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (pm)^a und Winkel (°)^a von **1a**

| Abstände | Winkel | | |
|-----------------|----------|---------------|----------|
| P-C6 | 185.2(3) | C12-P-C13 | 103.7(2) |
| P-C12 | 184.9(3) | C6-P-C12 | 98.0(1) |
| P-C13 | 184.4(4) | C6-P-C13 | 100.8(1) |
| C1-C17 | 179.0(4) | C12-C16-C14 | 113.4(3) |
| C12-C16 | 178.0(6) | C11-C17-C14 | 114.4(3) |
| P-C13-C14 | 116.2(3) | P-C13-C14-C15 | -58.6 |
| C11-C17-C14-C15 | 63.6 | C13-P-C6-C1 | 2.4 |
| C12-C16-C14-C15 | -177.3 | C13-P-C12-C11 | -129.4 |

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

Methoden zur Darstellung von Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PPh_2)_3$ [5] für die Synthese größerer Substanzmengen umständlich. Die Beobachtung von Kabachnik [6], daß Arylphosphane in DMSO nach Deprotonierung mit KOH unter schonenden Bedingungen in guten Ausbeuten zum Halogen-Phosphan-Austausch ($R-Cl \rightarrow R-PAr_2$) führen, hat einen neuen und selektiven Zugang zu Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$ eröffnet, über den wir hier berichten. Die neu dargestellten Phosphor-organischen Verbindungen wurden durch die üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert. In einzelnen Fällen wurden sie zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse und Derivatisierung zu kristallinen Metallkomplexen abgesichert.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1. Selektive Substitution an 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan

Das Standardverfahren für die Synthese des Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PPh_2)_3$ besteht in der Umsetzung von 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan $H_3CC(CH_2Cl)_3$ mit Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak [5]. Versuche, bei diesem Verfahren durch Einstellen der jeweilig richtigen Stöchiometrie nur eine oder zwei Chlorfunktionen selektiv durch PAR_2 -

Gruppen zu substituieren, hatten wegen der Bildung von Phosphetanium-Ionen (z.B. $Ph_2CH_2(H_3C)-\overset{+}{C}H_2P^+Ph_2CH_2$) [6] zu Komplikationen geführt [7]. In DMSO als Reaktionsmedium ist diese unerwünschte Seitenreaktion offenbar unterdrückt: Kabachnik *et al.* erhielten aus $ClCH_2C(CH_2Cl)_3$ mit Ph_2PH/KOH den funktionalisierten Tripod-Liganden $ClCH_2C(CH_2PPh_2)_3$ selektiv und in Ausbeuten um 90%, ohne daß Komplikationen durch Quartärnisierung zu Phosphetanium-Ionen beobachtet worden wäre. Bemerkenswert ist auch die Selektivität der Reaktion, mit der die Substitution der noch vorhandenen Chlor-Funktion ausbleibt. In DMSO als Lösungsmittel reagiert diese Chlorfunktion auch mit einem Überschuß des Phosphornucleophils KPh_2 nicht weiter [8], während in Ammoniak als Reaktionsmedium jeweils vollständige Halogen-Substitution unter Bildung von $C(CH_2PPh_2)_4$ beobachtet wird [9]. Wir fanden, daß die Selektivität der von Kabachnik eingeführten Methode die stöchiometrisch gesteuerte partielle Substitution auch an $H_3CC(CH_2Cl)_3$ erlaubt.

Das Monosubstitutionsprodukt **1a** wird durch Kristallisation aus Ethanol analysenrein in 86% Ausbeute erhalten.

Die NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) entsprechen der Konstitution **1a**. Die Konformation von

TABELLE 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1a,b**^a

| Verb. | ¹ H-NMR | ³¹ P-NMR | ¹³ C-NMR |
|-----------|---|---------------------|---|
| 1a | 1.10 (s, 3H, CH_3); 2.36 (d, 2H, $^2J_{HP} = 3$ Hz, CH_2-P); 3.61 und 3.70 (dd, 4H, $^{gem}J_{HH} = 11$ Hz, diastereotope H an CH_2Cl); 7.32–7.51 (m, 10H, Aromat). | -29.4 (s) | 25.8 (d, $^3J_{CP} = 9$ Hz, CH_3); 39.6 (m, CH_2-P und quart. C); 55.2 (d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, CH_2-Cl); 128.6 (s, C_m und C_p); 133.1 (d, $^2J_{CP} = 20$ Hz, C_o); 139.3 (m, C_i). |
| 1b | 0.83 (s, 3H, CH_3); 2.28 und 2.40 (ddd, 4H, $^{gem}J_{HH} = 14$ Hz, $^2J_{HP} = 2$ Hz, diastereotope H an CH_2P); 3.63 (d, 2H, $^4J_{HP} = 5$ Hz, CH_2Cl); 7.22–7.42 (m, 10H, Aromat). | -27.5 (s) | 25.8 (t, $^3J_{CP} = 9$ Hz, CH_3); 39.6 (m, CH_2-P und quart. C); 55.2 (t, $^3J_{CP} = 12$ Hz, CH_2-Cl); 128.6 (s, C_m und C_p); 133.1 (d, $^2J_{CP} = 21$ Hz, C_o); 139.3 (m, C_i). |

^a Lösungsmittel $CDCl_3$.

TABELLE 3. Spektroskopische Daten der Tripodsysteme $H_3C(CH_2PAR_2)_3$ **2a–2f** ^a

| Nr. | Rest-PR ₂ | ¹ H-NMR | ³¹ P-NMR | ¹³ C-NMR |
|-----------|--|---|---------------------|---|
| 2a | -PPh ₂ | 0.95 (s, 3H, CH ₃); 2.48 (d, 6H, ² J _{HP} = 3 Hz, CH ₂); 7.23–7.62 (m, 30H, Aromat). | –27.3 (s) | 29.5 (q, ³ J _{CP} = 10 Hz, CH ₃); 38.9 (m, quart. C); 43.2 (pp, ¹ J _{CP} = 17 Hz, ³ J _{CP} = 9 Hz, CH ₂); 128.4 (s, C _m und C _p); 133.1 (d, ² J _{CP} = 20 Hz, C _o); 139.9 (d, ¹ J _{CP} = 12 Hz, C _i). |
| 2b | -P(3-tolyl) ₂ | 1.08 (s, 3H, CH ₃); 2.38 (s, 18H, CH ₃ am Toly); 2.58 (d, 6H, ² J _{HP} = 3 Hz, CH ₂); 7.15–7.34 (m, 24H, Aromat). | –27.9 (s) | 21.5 (s, CH ₃ am Aromat); 29.6 (q, ³ J _{CP} = 10 Hz, CH ₃); 42.9 (m, CH ₂); 128.3 (s, C _m); 130.0 (d, ³ J _{CP} = 18 Hz, C _m auf Methylseite); 133.9 (d, ² J _{CP} = 22 Hz, C _o); 137.8 (bs, C _o auf Methylseite); 139.9 (d, ¹ J _{CP} = 12 Hz, C _i). |
| 2c | -P(4-tolyl) ₂ | 1.00 (s, 3H, CH ₃); 2.38 (s, 18H, CH ₃ am Toly); 2.46 (d, 6H, ² J _{HP} = 3 Hz, CH ₂); 7.13 und 7.31 (dd, 12H, ³ J _{HH} = 8 Hz, H _m , 12H, H _o , AA'BB', Aromat). | –29.5 (s) | 21.3 (s, CH ₃ am Aromat); 29.5 (q, ³ J _{CP} = 10 Hz, CH ₃); 38.9 (q, ² J _{CP} = 13 Hz, quart. C); 43.0 (m, CH ₂ -P); 129.2 (s, C _p); 133.0 (d, ³ J _{CP} = 20 Hz, C _m); 136.7 (d, ¹ J _{CP} = 11 Hz, C _i); 138.1 (s, C _o). |
| 2d | -P(4- ^t Butylphenyl) ₂ | 0.98 (s, 3H, CH ₃); 1.31 (s, 54H, CH ₃ am ^t Butylrest); 2.45 (s, 6H, CH ₂); 7.27–7.32 (m, 24H, Aromat). | –30.5 (s) | 29.0 (m, CH ₃); 31.4 (s, CH ₃ am ^t Butyl); 34.6 (s, quart. C am ^t Butyl); 38.9 (m, quart. C am Neopentriyl); 125.3 (d, ³ J _{CP} = 7 Hz, C _m); 132.9 (d, ² J _{CP} = 20 Hz, C _o); 136.6 (d, ¹ J _{CP} = 12 Hz, C _i); 151.2 (s, C _p). |
| 2e | Dibenzophospholyl | ^b 1.81 (s, 3H, CH ₃); 2.50 (d, 6H, ² J _{HP} = 4 Hz, CH ₂); 7.25–7.32 (m, H ₂); 7.40–7.49 (m, H ₃); 7.70–7.76 (m, H ₄); 7.92–7.96 (m, H ₄). | –23.0 (s) | ^b 30.3 (q, ³ J _{CP} = 9 Hz, CH ₃); 38.1 (q, ² J _{CP} = 13 Hz, quart. C); 46.3 (m, CH ₂ -P); 121.7 (s, C ₄); 127.7 (s, C ₃); 128.7 (s, C ₂); 130.5 (d, ² J _{CP} = 21 Hz, C ₁); 143.8 (s, C _α); 144.5 (s, C _β). |
| 2f | -P(1-Naphthyl) ₂ | 1.12 (s, 3H, CH ₃); 2.57 (bs, 6H, CH ₂); 7.13–7.44 (m, 24H, Aromat); 7.68–7.79 (m, 12H, Aromat); 8.69–8.72 (m, 6H, Aromat). | –59.1 (s) | 29.0 (m, CH ₃); 41.0 (m, quart. C); 43.2 (m, CH ₂ -P); 125.6, 125.7, 126.2, 127.1, 128.7, 128.9, 130.8, 133.5 (alle s); 135.5 (d, ¹ J _{CP} = 24 Hz, C ₁); 136.8 (d, ³ J _{CP} = 16 Hz) (10 C aus Naphthyl). |

^a Lösungsmittel CDCl₃.^b Die Nummerierung im Dibenzophosphoylrest ist ausgehend vom Phosphoratom α und β im Fünfring sowie 1, 2, 3 und 4 an den Wasserstoff-tragenden Kohlenstoffen in den Sechsringen.

1a im Festkörper wurde durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt [10*] (Tabelle 2, Abb. 1).

Die geometrischen Parameter entsprechen im wesentlichen den Erwartungen; auffällig sind die großen Winkel, die an den Methylenkohlenstoffatomen von C14 und den jeweiligen Atomen Cl (113° und 114°) bzw. P (116°) aufgespannt werden (Tabelle 2). Es liegt nahe, die Sperrigkeit des Neopentylgerüsts als mögliche Ursache für die Aufweitung anzusehen (Vergleiche hierzu auch die Struktur von **2e**).

Bei einer Stöchiometrie $H_3CC(CH_2Cl)_3$ gegen Ph_2PH von 1:2 erhält man, unter ähnlichen Bedingungen wie sie zur Synthese von **1a** angewendet wurden, das Chlor-funktionalisierte Diphosphan **1b** in entsprechenden Ausbeuten. Da **1b** sehr schlecht kristallisiert, muß es durch Chromatographie gereinigt werden (Ex-

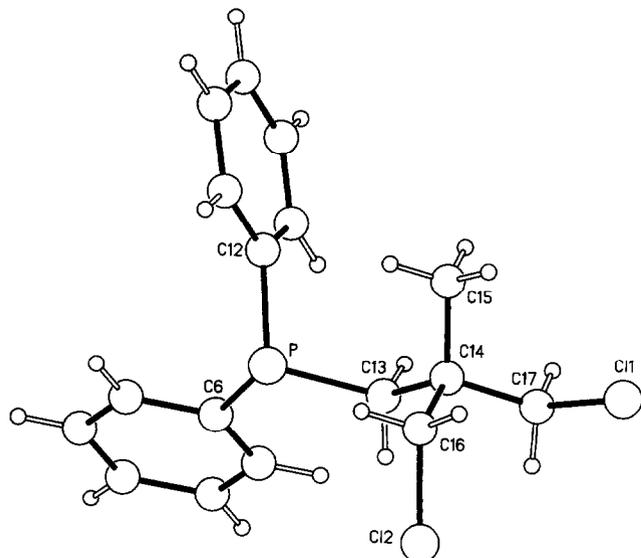
perimenteller Teil). Die analytischen (Experimenteller Teil) und spektroskopischen (Tabelle 1) Daten entsprechen in allen Teilen der angegebenen Formulierung. Während die gute Zugänglichkeit von **1a** für sich interessant ist und den Vorteil des Arbeitens in DMSO bezüglich der Selektivität zeigt, war das eigentliche Ziel der Arbeit die Entwicklung einer leistungsfähigen Methode für die Synthese von Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$. Die Reaktionsführung in DMSO führte auch hier zum Ziel.

2.2. Eine einfache und ergiebige Synthese von Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$

1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan setzt sich mit Ph_2PH in DMSO in Gegenwart von KOH als Base glatt zum Standard-Tripod-Liganden **2a** um.

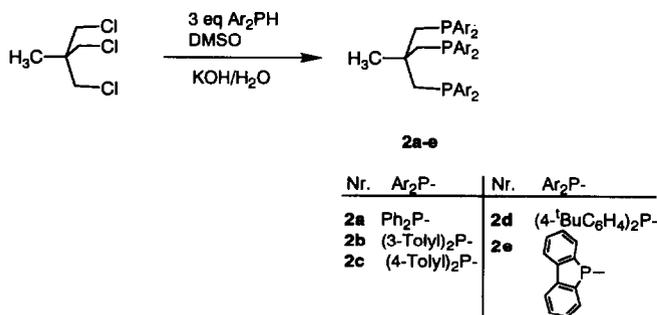
Die Umsetzung wird mit drei Äquivalenten Ph_2PH durchgeführt, das in DMSO durch KOH unter Bildung einer roten Lösung von Ph_2PK deprotoniert wird; das

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

Abb. 1. Die Geometrie von **1a** im Kristall.

Ende der Reaktion ist daher am Verschwinden der roten Farbe zu erkennen. Die vollständige Umsetzung ist innerhalb weniger Stunden erreicht (Experimenteller Teil). Der Tripod-Ligand **2a** wird durch Zusatz des achtfachen Volumens an H_2O unter Röhren als kompakte, in einem Stück zusammenhaftende, leicht klebrige, nahezu farblose Masse ausgefällt. Die kompakte Form des Produkts macht seine Abtrennung durch Abdekantieren des Reaktionsmediums und Nachwaschen mit Wasser besonders einfach. Umkristallisieren aus Ethanol ergibt **2a** als farbloses, mikrokristallines, analysenreines Pulver in einer sehr gut reproduzierbaren Ausbeute von 86%. Zum Vergleich mit den anderen Verbindungen **2** sind die spektroskopischen Daten von **2a** in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Methode zur Darstellung von **2a** läßt sich auf die Synthese von **2b–2e** übertragen (Experimenteller Teil). Die Ausbeuten an isoliertem, reinem Produkt liegen dabei in der Regel zwischen 50–70%. Eine schlechtere Ausbeute (36%) wird nur bei **2b** beobachtet,

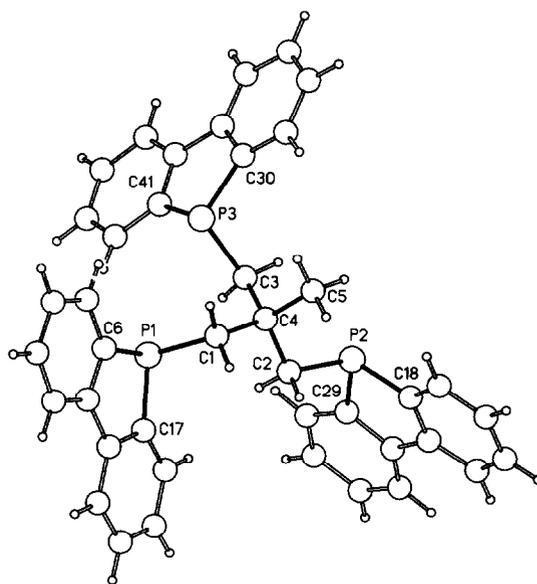
TABELLE 4. Ausgewählte Abstände (pm)^a und Winkel (°)^a von **2e**

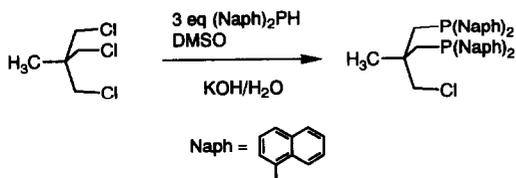
| Abstände | | Winkel | |
|----------|----------|-------------|----------|
| P1–C1 | 187.1(3) | C6–P1–C17 | 89.4(1) |
| P2–C2 | 185.7(3) | C1–P1–C6 | 96.0(1) |
| P3–C3 | 187.0(3) | C1–P1–C17 | 104.8(1) |
| P1–C6 | 182.0(3) | C18–P2–C29 | 89.8(1) |
| P1–C17 | 182.3(3) | C2–P2–C18 | 106.6(1) |
| P2–C18 | 182.3(3) | C2–P2–C29 | 104.3(1) |
| P2–C29 | 181.1(3) | C30–P3–C41 | 89.5(1) |
| P3–C30 | 182.6(3) | C3–P3–C30 | 105.6(1) |
| P3–C41 | 181.4(3) | C3–P3–C41 | 99.1(1) |
| P1–C1–C4 | 114.0(2) | P1–C1–C4–C5 | –171.2 |
| P2–C2–C4 | 114.4(2) | P2–C2–C4–C5 | –58.6 |
| P3–C3–C4 | 115.5(2) | P3–C3–C4–C5 | –116.2 |

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

tet, das unter den angegebenen Bedingungen nicht zur Kristallisation zu bringen ist und daher chromatographisch aufgearbeitet werden muß. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen (Tabelle 3 und Experimenteller Teil).

Für die Interpretation der NMR-Spektren erwies sich der Vergleich mit den Spektren der jeweiligen Phosphane Ar_3P , die von jedem der eingesetzten Triarylphosphane aufgenommen wurden [7], als nützlich. Für die Interpretation der Spektren dieser Verbindungen konnte zum Teil auf Literatur zurückgegriffen werden [11]. Bei **2e** war die vollständige Zuordnung der Spektren der "Stammverbindung" Dibenzophosphoryl-benzol [12] besonders hilfreich. Der Bau von **2e** wurde außerdem durch Einkristallstrukturanalyse ermittelt (Tabelle 4, Abb. 2) [10].

Abb. 2. Struktur von **2e** im Kristall.

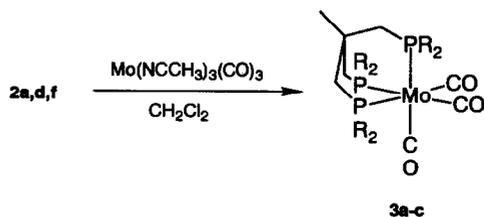
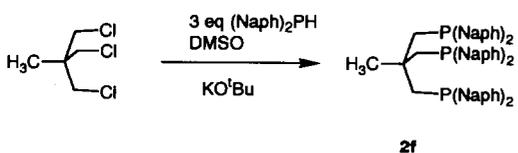


In der Festkörperstruktur von **2e** weichen die sperrigen, ebenen Phosphoryl-Gruppierungen einander aus (Abb. 2), so daß **2e** eine Konformation einnimmt, aus der heraus seine Komplexbildung als dreizähliger Chelatligand nicht unmittelbar erfolgen könnte. Dies spricht allerdings nicht gegen die Brauchbarkeit von **2e** als potentieller Komplexlignand: auch in der Festkörperstruktur von **2a** [13] sind die Ar_2P -Gruppen so orientiert, daß sie, ähnlich wie in **2e**, einander ausweichen.

Bei der Umsetzung von $(1\text{-Naphthyl})_2PH$ [14] mit $H_3CC(CH_2Cl)_3$ in DMSO mit KOH als Base wird anders als bei der Darstellung von **2a–2e** nur unvollständige Reaktion gefunden. Auch nach längerer Reaktionszeit und ebenso bei höheren Temperaturen werden nach Aufarbeiten nur Gemische erhalten, in denen neben Ar_2PH vor allem das Zweifachsubstitutionsprodukt $H_3CC(CH_2P(Naphthyl)_2)_2CH_2Cl$ enthalten ist. Die präparative Auftrennung aus diesen Gemischen gelang zwar nicht; die Zusammensetzung der Gemische konnte jedoch qualitativ an Hand der NMR-Spektren analysiert werden (^{31}P -NMR, Experimenteller Teil).

Die Synthese von **2f** gelingt erst, wenn an Stelle von Kaliumhydroxid als Base Kalium-*tert*-butylat verwendet wird.

Die vollständige Umsetzung erfordert mehrstündiges Erhitzen auf $140^\circ C$. Unter diesen drastischen Bedingungen würde bei Verwendung von einer KOH/H_2O -Mischung das Wasser soweit verdampfen, daß KOH aus der Lösung ausfiele. In der Lösung läge dann hauptsächlich rückprotoniertes Phosphan Ar_2PH vor. Mit KO^tBu als Base bleibt das Phosphid dagegen auch bei hohen Temperaturen gelöst, so daß die Reaktion mit sperrigen Phosphanen bei entsprechend hoher Temperatur bis zum Ende ablaufen kann. Diese Deutung des Versagens von KOH als Base wird durch die Beobachtung plausibel gemacht, daß die zur Darstellung von **2a–2e** verwendeten Phosphid-Lösungen sich



3a: R = Ph

3b: R = 4-^tBuPh

3c: R = Naph

bei Erhöhung der Temperatur oberhalb $110^\circ C$ reversibel entfärben.

2.3. Derivatisierung von **2** durch Komplexbildung

Zur vollständigen Charakterisierung von Phosphanen wird in der Phosphor-organischen Chemie häufig die Quartärnierung der Phosphanfunktion durch Alkylierung unter Bildung stabiler, gut zu charakterisierender Phosphoniumsalze verwendet [15]. Die komplexchemische Alternative hierzu ist die Derivatisierung von Phosphanen zu stabilen, gut zu charakterisierenden Komplexverbindungen. Für Chelatliganden mit drei Elektronenpaar-Donorfunktion bietet sich hier als besonders effiziente Methode die Umsetzung mit $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ an [16], die zu $L_3Mo(CO)_3$ führt. Mit Tripod-Liganden ($L_3 = 2$) entstehen facial koordinierte Komplexe, deren Bildung durch IR, ^{31}P - und ^{95}Mo -NMR Spektren besonders leicht nachzuweisen ist. Da solche Komplexe zudem meist sehr gut kristalli-

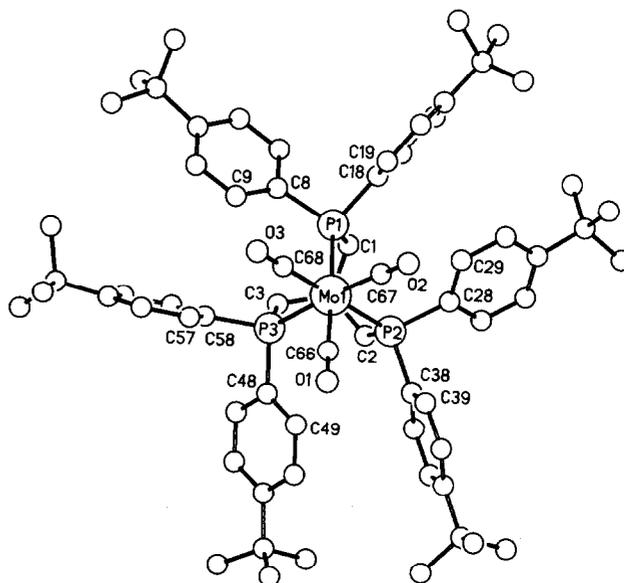


Abb. 3. Ansicht der Struktur von **3b** in der Projektion auf die Ebene P1, P2, P3 längs der idealisierten dreizähligen Achse.

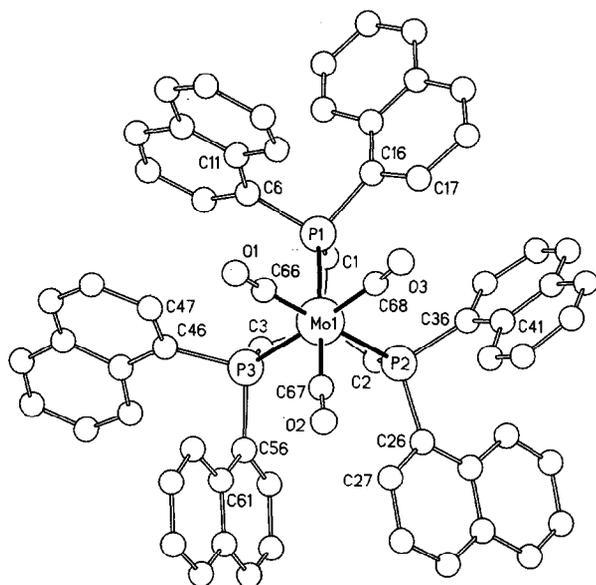


Abb. 4. Ansicht eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **3c** mit Blickrichtung längs der idealisierten dreizähligen Achse (senkrecht auf Ebene P1, P2, P3) des Komplexes.

sieren, bietet sich als weiteres Analysenverfahren die Einkristallröntgenstrukturanalyse an. So wurden von **2d** und **2f** die entsprechenden $Mo(CO)_3$ -Derivate **3b** bzw. **3c** dargestellt und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abbn. 3 und 4).

Im grundsätzlichen Aufbau entspricht sowohl **3b** als auch **3c** dem, was für **3a** früher ermittelt worden war [16]. Die Koordination ist jeweils idealisiert oktaedrisch, wobei der Tripod-Ligand die drei Positionen auf einer Oktaederfläche besetzt. Für **3b** findet man die Molybdän-Phosphor-Abstände zwischen 252.1(3) pm und 254.1(3) pm (Mittelwert 252.9 pm, Tabelle 5). Für den sperrigeren Liganden **3c** werden etwas längere Molybdän-Phosphor-Abstände beobachtet (Tabelle 6). Im Kristall von **3c** liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die in den wesentlichen Strukturcharakteristika gut übereinstimmen (Tabelle 6) und übereinstimmend längere Mo-P-Abstände (Molekül 1: 256.4(4)–258.0(5) pm, Mittelwert: 257.0 pm; Molekül 2: 253.5(5)–258.1(4) pm, Mittelwert: 256.5 pm) aufweisen als **3b**.

Die P-Mo-P Winkel sind trotz des unterschiedlichen Raumbedarfs der Substituenten an den Phosphoratomen von **3b** und **3c** nur wenig unterschiedlich (Mittelwert: **3b** 84.8°, **3c** 84.8/84.7°). Sie sind kaum verschieden von dem P-Mo-P Winkel von 84 Grad, der für **3a** gefunden wird [16]. Die von den Mo-C_{CO}-Bindungen aufgespannten Winkel sind ebenso wie die P-Mo-P Winkel jeweils kleiner als 90 Grad (Tabellen 5 und 6). Dementsprechend sind die Winkel zwischen

zueinander *cis*-ständigen Mo-P und Mo-C_{CO} Bindungen deutlich größer als 90 Grad (Tabellen 5 und 6).

Die Mo-C_{CO} Winkel weichen in allen drei kristallographisch unabhängigen Molekülen **3b,c** signifikant von 180 Grad ab. Die Abweichungen sind bei **3c** (Abb. 5), das den sperrigeren Liganden trägt, größer als bei **3b**. Die Abwinkelung erfolgt im wesentlichen in Richtung auf die idealisierte dreizählige Achse. Während bei der idealisierten C₃-symmetrischen Gerüststruktur von **3b,c** Überlappungsargumente die Linearität von M-CO Gruppen ohnehin nicht fordern [17], liegt es nahe, die für **3b,c** beobachtete Abwinkelung als Folge des sterischen Drucks durch die Tripod-Liganden zu begreifen.

Im Kristall von **3c** unterscheiden sich die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im wesentlichen durch den Drehsinn aller Gerüst- und Aryltorsionen, die beiden Konformationen sind annähernd zueinander enantiomer (Tabelle 6). Für eines der beiden Moleküle liegen die Torsionen im Gerüst zwischen 11 und 15 Grad, für das andere bei Werten von -7 bis -16 Grad. Die weiteren Details der Konformation der Komplexe **3b,c** werden im wesentlichen durch die

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungsabstände (pm)^a und Winkel (°)^a von **3b**

| Abstände | | Winkel | |
|---------------------------|----------|---------------------------|----------|
| Mo1-P1 | 254.1(3) | Mo1-C66-O1 | 175.6(4) |
| Mo1-P2 | 252.1(3) | Mo1-C67-O2 | 173.9(4) |
| Mo1-P3 | 252.6(3) | Mo1-C68-O3 | 174.7(5) |
| Mo1-C66 | 197.0(6) | P1-Mo1-P2 | 82.9(1) |
| Mo1-C67 | 198.4(5) | P1-Mo1-P3 | 83.2(1) |
| Mo1-C68 | 198.6(5) | P2-Mo1-P3 | 82.7(1) |
| C66-O1 | 114.8(7) | C66-Mo1-P1 | 177.4(1) |
| C67-O2 | 114.9(6) | C66-Mo1-P2 | 95.9(1) |
| C68-O3 | 114.5(6) | C66-Mo1-P3 | 94.4(1) |
| | | C67-Mo1-P1 | 99.3(2) |
| | | C67-Mo1-P2 | 95.0(2) |
| Winkel | | C67-Mo1-P3 | 176.4(2) |
| C1-P1-C18-C19 | -161.2 | C68-Mo1-P1 | 96.1(2) |
| C1-P1-C8-C9 | 130.1 | C68-Mo1-P2 | 178.6(2) |
| C2-P2-C38-C39 | -169.5 | C68-Mo1-P3 | 96.2(1) |
| C2-P2-C28-C29 | 126.6 | C66-Mo1-C67 | 83.0(2) |
| C3-P3-C58-C57 | -162.3 | C66-Mo1-C68 | 85.1(2) |
| C3-P3-C48-C49 | 130.2 | C67-Mo1-C68 | 86.1(2) |
| C4-C1-P1-Mo1 ^b | 33.5 | | |
| C4-C2-P1-Mo1 ^b | 35.1 | | |
| C4-C3-P3-Mo1 ^b | 35.4 | | |
| Q-P1-C8-C9 ^c | -43 | Q-P1-C18-C19 ^c | -3 |
| Q-P2-C28-C29 ^c | -47 | Q-P2-C38-C39 ^c | -12 |
| Q-P3-C48-C49 ^c | -44 | Q-P3-C58-C57 ^c | -5 |

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

^b C4 bezeichnet das "Brückenkopfkohlenstoffatom", das durch den Molybdänatomradius im Vordergrund verdeckt wird.

^c Q bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an Pi angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht.

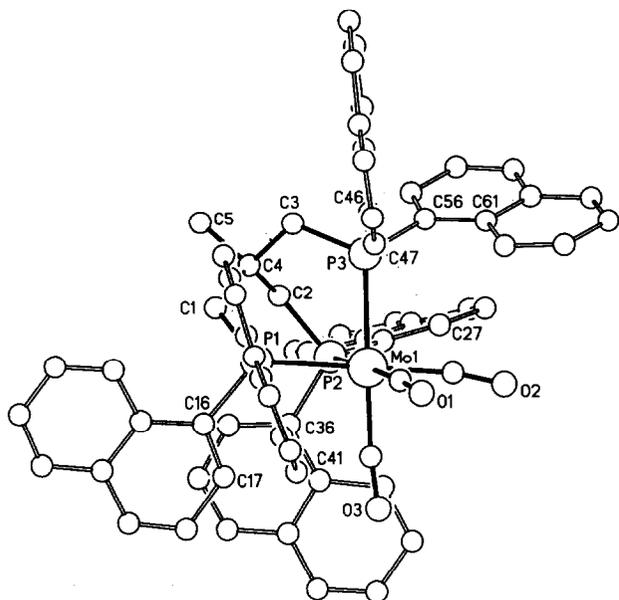


Abb. 5. Ansicht eines Moleküls **3c** in einer Seitenansicht des Koordinationsoktaeders.

Schraubung der Tripod-Metall-Einheit sowie durch die Stellung der Arylgruppen bestimmt. Die Torsionswinkel $C4-Ci-Pi-Mo$ (Abb. 3 und 4; C4 bezeichnet

das in der Projektion auf die P_3 -Ebene verdeckte Brückenkohlenstoffatom, $i = 1, 2, 3$) liegen bei **3b** zwischen 33–35 Grad (Tabelle 5). Die Rotationsstellung der Arylreste läßt sich am einsichtigsten durch Torsionswinkel quantifizieren, die zwischen der idealisiert dreizähligen Achse der Moleküle jeweils beschrieben durch einen an P_i angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden (im Bezug auf die Abb. 3 und 4) Vektor, der auf der Ebene der drei Phosphoratome senkrecht steht, und den Arylgruppen gebildet werden. Um Vereinheitlichung zu erreichen, werden zudem jeweils diejenigen *ortho*-Kohlenstoffe (in den Arylringen) für die Berechnung ausgewählt, die näher beim Betrachter liegen (Abb. 3 und 4, Tabellen 5 und 6). Die entsprechenden Torsionswinkel sind mit der Bezeichnung $Q-Ci-Cj-Ck$ in den Tabellen 5, 6 und 7 angegeben. Bei **3b** findet man eine angenäherte C_3 -Symmetrie auch bezogen auf die Rotationsstellung der Arylgruppen: es werden jeweils alternierend "große" (-43° bis -47°) und "kleine" (-3° bis -12°) Torsionswinkel gefunden (Abb. 3, Tabelle 5). Bei **3c** sind in beiden Molekülen die Naphthylreste alternierend nach oben und unten gedreht (Abb. 4). Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **3c** sind annähernd C_3 -symmetrisch gebaut (Abb. 4). Ähnlich wie bei **3b**,

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungsabstände (pm)^a und Winkel ($^\circ$)^a von **3c**

| Abstände | | | Winkel | | |
|---------------------------|------------|-----------|---------------------------|------------|-----------|
| Mo1-P1 | 256.4(4)/ | 258.0(4) | Mo1-C66-O1 | 173.1(14)/ | 169.6(13) |
| Mo1-P2 | 258.0(5)/ | 253.5(5) | Mo1-C67-O2 | 170.2(13)/ | 172.2(13) |
| Mo1-P3 | 256.6(5)/ | 258.1(4) | Mo1-C68-O3 | 170.1(14)/ | 173.8(14) |
| Mo1-C66 | 198.2(18)/ | 195.7(15) | P1-Mo1-P2 | 84.8(1)/ | 84.0(1) |
| Mo1-C67 | 195.3(16)/ | 196.7(17) | P1-Mo1-P3 | 84.7(1)/ | 85.7(1) |
| Mo1-C68 | 198.2(17)/ | 195.9(17) | P2-Mo1-P3 | 85.0(1)/ | 84.6(1) |
| C66-O1 | 116.3(21)/ | 118.1(19) | C66-Mo1-P1 | 97.9(5)/ | 98.6(4) |
| C67-O2 | 117.9(20)/ | 115.5(20) | C66-Mo1-P2 | 176.0(5)/ | 177.0(5) |
| C68-O3 | 117.5(21)/ | 116.4(20) | C66-Mo1-P3 | 98.5(5)/ | 96.1(4) |
| | | | C67-Mo1-P1 | 178.4(5)/ | 179.0(5) |
| | | | C67-Mo1-P2 | 96.7(5)/ | 95.9(5) |
| | | | C67-Mo1-P3 | 95.3(5)/ | 96.4(5) |
| | | | C68-Mo1-P1 | 94.9(5)/ | 97.2(5) |
| | | | C68-Mo1-P2 | 97.9(5)/ | 95.5(5) |
| | | | C68-Mo1-P3 | 177.3(5)/ | 178.0(4) |
| | | | C66-Mo1-C67 | 80.5(7)/ | 81.4(6) |
| | | | C66-Mo1-C68 | 78.9(7)/ | 82.7(6) |
| | | | C67-Mo1-C68 | 84.8(6)/ | 81.8(6) |
| | | | | | |
| Winkel | | | | | |
| C1-P1-C16-C17 | -164.3/ | 171.0 | Q-P1-C6-C11 ^b | 27 / | -19 |
| C1-P1-C6-C11 | -119.5/ | 120.9 | Q-P2-C36-C37 ^b | 21 / | -50 |
| C2-P2-C26-C27 | -113.5/ | 117.5 | Q-P3-C56-C57 ^b | 26 / | -48 |
| C2-P2-C36-C41 | -170.0/ | 158.3 | | | |
| C3-P3-C46-C47 | -123.2/ | 116.6 | | | |
| C3-P3-C56-C61 | -165.4/ | 167.2 | | | |
| C4-C1-P1-Mo1 | 15.0/ | -7.2 | | | |
| C4-C2-P2-Mo1 | 10.9/ | -16.0 | | | |
| C4-C3-P3-Mo1 | 14.7/ | -14.4 | | | |
| Q-P1-C16-C17 ^b | 45 / | -42 | | | |
| Q-P2-C26-C27 ^b | 51 / | -33 | | | |
| Q-P3-C46-C47 ^b | 41 / | -24 | | | |

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **3c**, einander entsprechende Werte sind, durch Schrägstrich getrennt, jeweils für beide Moleküle angegeben.

^b Q bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an P_i angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht.

TABELLE 7. Ausgewählte Abstände (pm)^a und Winkel (°)^a von 4

| Abstände | | Winkel | |
|----------------------------|----------|---------------------------|----------|
| Fe1-P1 | 227.4(2) | P1-Fe1-P2 | 91.4(1) |
| Fe1-P2 | 226.0(2) | P1-Fe1-P3 | 84.9(1) |
| Fe1-P3 | 230.1(2) | P2-Fe1-P3 | 90.0(1) |
| Fe1-N1 | 196.3(5) | | |
| Fe1-N2 | 196.8(5) | Fe-N1-C1 | 169.7(5) |
| Fe1-N3 | 194.7(5) | Fe1-N2-C3 | 175.4(5) |
| N1-C1 | 111.9(8) | Fe1-N3-C5 | 178.3(5) |
| N2-C3 | 112.8(8) | | |
| N3-C5 | 113.2(8) | N1-Fe1-P1 | 95.8(2) |
| | | N1-Fe1-P2 | 171.3(2) |
| | | N1-Fe1-P3 | 95.5(2) |
| Winkel | | | |
| C10-C7-P1-Fe1 ^b | 38.8 | N2-Fe1-P1 | 95.2(2) |
| C10-C8-P2-Fe1 ^b | 25.6 | N2-Fe1-P2 | 90.2(2) |
| C10-C9-P3-Fe1 ^b | 28.5 | N2-Fe1-P3 | 179.8(2) |
| C7-P1-C17-C12 | -166.0 | N3-Fe1-P1 | 178.5(2) |
| C8-P2-C38-C33 | 110.9 | N3-Fe1-P2 | 89.1(1) |
| C9-P3-C52-C47 | -172.4 | N3-Fe1-P3 | 93.8(2) |
| C7-P1-C24-C23 | 172.2 | N1-Fe1-N2 | 84.3(2) |
| C8-P2-C31-C26 | 154.6 | N1-Fe1-N3 | 83.8(2) |
| C9-P3-C45-C44 | -174.7 | N2-Fe1-N3 | 86.1(2) |
| Q-P1-C24-C23 ^c | -3 | Q-P2-C31-C26 ^c | -44 |
| Q-P1-C17-C12 ^c | -9 | Q-P3-C45-C44 ^c | +11 |
| Q-P2-C38-C33 ^c | -66 | Q-P3-C52-C47 ^c | -9 |

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

^b C10 bezeichnet das "Brückenkopfkohlenstoffatom", das durch den Eisenatomradius im Vordergrund verdeckt wird.

^c Q bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an P_i angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht.

wenn auch nicht ganz so ausgeprägt, wechseln "große" und "kleine" Torsionswinkel alternierend ab (Tabelle 6).

Als Alternative zu den gut kristallisierenden $Mo(CO)_3$ -Derivaten von Tripod-Liganden bieten sich die in der Regel ebenfalls gut kristallisierenden Tris(acetonitril)eisen(II)-Derivate an [18]. Solche Tripod-Eisen-Komplexe lassen sich allerdings nicht einfach aus Tripod-Ligand, Metallsalz und Koligand er-

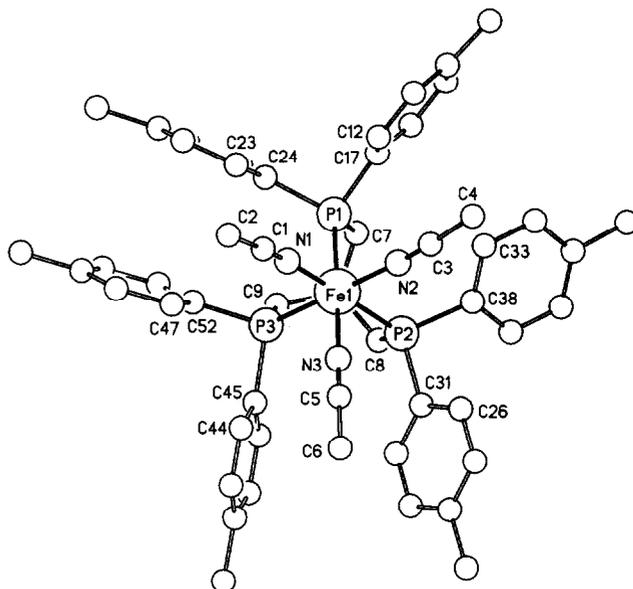
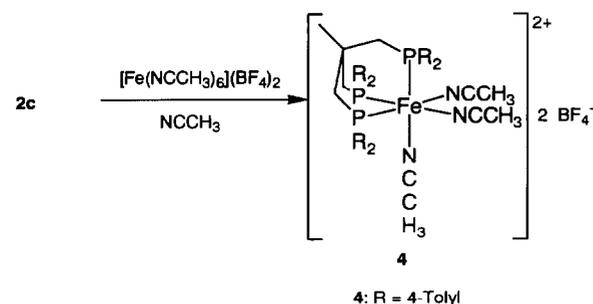


Abb. 6. Ansicht der Struktur des Kations von 4 mit Blickrichtung senkrecht auf die Ebene P1, P2, P3.

halten [19], wie das bei anderen Metallen (z.B. Co^{II} -Salzen) sehr leicht möglich ist [1].

In der Umsetzung von Tripodliganden mit $(H_3CCN)_6Fe^{II}(BF_4)_2$, das aus Eisen und $(NO)(BF_4)$ in Acetonitril leicht erhalten werden kann [20], bietet sich ein einfacher Zugang zu Tripod-Eisen-Komplexen vom Typ $[TripodFe(NCCH_3)_3]^{2+}(BF_4)_2$ [18]. Die hier angewendete Methode folgt den Untersuchungen von DuBois und Miedaux, die zeigen konnten, daß in $Fe(NCCH_3)_6^{2+}$ die Acetonitril-Liganden leicht durch Phosphandonoren ausgetauscht werden können [21]. Auf diese Weise wurde der Komplex 4 erhalten.

Die rote Verbindung 4 wurde strukturanalytisch charakterisiert (Abb. 6, Tabelle 7) [10]. Die Koordinationsgeometrie am Eisen(II)-Zentrum von 4 ist idealisiert oktaedrisch. Die P-Fe-P-Winkel liegen im Mittel näher bei 90 Grad als bei den Molybdän-Komplexen 3a-3c (s.o. und Lit. [16]). Die N-Fe-N Winkel am Apex der aus Stickstoff und Eisen aufgebauten Pyramide sind durchweg kleiner als 90 Grad (Tabelle 7); die Acetonitril-Liganden rücken in ähnlicher Weise zusammen, wie die CO-Gruppen in den Mo-Komplexen 3b,c (s.o.). Die P-Fe-N Winkel sind im Mittel größer als 90 Grad.

Die Rotationsstellung der Arylgruppen wird in Tabelle 7 für 4 ähnlich wie in Tabellen 5 und 6 für 3 quantifiziert. Die Torsionswinkel beziehen sich wie bei den Molybdän-Komplexen 3 auf die Rotation um die P-C-Achsen relativ zu einem auf der Ebene der drei Phosphor-Atome senkrecht stehenden, auf den Betrachter zuweisenden Vektor. An zwei Phosphorato-

TABELLE 8. Spektroskopische Daten von **3b,c** und **4**^a

| Verb. | ³¹ P-NMR | ⁹⁵ Mo-NMR | ¹ H-NMR | ¹³ C-NMR |
|-----------|--|---|---|--|
| 3b | 14.3 (s) | -1700 (q, ¹ J _{MoP} = 125(5) Hz) | 1.1–1.4 (m, 57H, alle CH ₃); 2.2 (bs, 6H, CH ₂); 7.0–7.5 (m, 24H, Aromat-H). | 31.3 (s, ^t BuCH ₃); 34.9 (dm, ³ J _{PC} = 8.5 Hz, CH ₃) ^b ; 35.5 (m, CH ₂); 36.4 (m, quart. C von ^t Butyl); 39.3 (bs, quart. C von Neopentyl); 125.4 (s, 2C, CH, Aryl); 131.5 (s, 2C, CH, Aryl); 135.9 (s, beide <i>ipso</i> C). |
| 3c | 21.2 (s) | -1539 (q, ¹ J _{MoP} = 130(10) Hz) | 1.62 (bs, 3H, CH ₃); 2.70 ^c (bs, 3H, ² J _{HH} = 14 Hz, CH _a H–P); 3.38 ^c (d, bs, 3H, ² J _{HH} = 14 Hz, CHH _b –P); 6.5–8.5 (m, 28H, Aromat-H). | 41.0 (bs, CH ₂ –P); 41.8 (m, quart. C); 42.8 (m, CH ₃); 126–140 (m, Aromat-C); 221 (s, CO). |
| 4 | 32.1 (s) ^d 34.6 (s) ^e | – | ^d 1.78 (bs, CH ₃ am Neopentyl); 2.30 (bs, CH ₃ am Aromat und Fe–NCCCH ₃); 2.66 (bs, CH ₂ –P); 6.99–7.20 (m, Aromat-H). | ^d 5.0 (s, Fe–NCCCH ₃); 21.3 (s, CH ₃ am Aromat); 32.1 (pt, CH ₂ –P); 36.8 (m, CH ₃ am Neopentyl); 37.2 (s, quart. C); 130.6–142.6 (Aromat-C); 134.9 (s, Fe–NCCCH ₃). |

^a Lösungsmittel CD₂Cl₂. ^b Nachweis durch DEPT. ^c Methylenprotonen bewiesen durch HH-COSY. ^d Lösungsmittel NO₂CD₃. ^e Lösungsmittel CD₃CN.

men (**4**: P1, P3) findet man jeweils kleine Torsionswinkel (Tabelle 7, Abb. 6): die Arylgruppen an diesen Phosphor-Zentren liegen nahezu parallel zur idealisierten dreizähligen Achse der Komplexe (Abweichungsbeträge zwischen **3** und 11 Grad, Tabelle 7). Die im Eisen-Komplex **4** beobachtete Konformation ist deutlich von der eher C₃-symmetrischen Konformation (s.o.) der Molybdän-Komplexe **3** verschieden. Da beide Verbindungsreihen idealisiert trigonal verzerrte Oktaederkoordination am Metall aufweisen, ist die stärkere Symmetriereduktion bei **4** vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Fe–P Abstände um etwa 30 pm kürzer sind als die Mo–P Bindungen in **3** (Tabellen 5–7) wobei die Mo–C_{CO} Abstände in **3** kaum verschieden sind von den Fe–N Abständen in **4**. Die Ligand-

gruppierungen in **4** können daher einander näher kommen als das in **3** der Fall ist. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen, daß die von **4** gefundene Konformation die damit verbundene stärkere abstoßende Wechselwirkung zwischen den Ligandbausteinen widerspiegelt.

2.4. Spektroskopische Daten der Komplexe **3** und **4**

Die diamagnetischen Verbindungen **3** und **4** konnten außer durch die Strukturanalyse auch durch NMR-Spektren charakterisiert werden (Tabelle 8). Bei den Komplexen **3** ist die ⁹⁵Mo-NMR-Spektroskopie besonders hilfreich. Die Aufspaltung des Molybdän-Signals zum Quartett zeigt, daß alle drei Phosphor-Donorgruppen der Tripod-Liganden an das Molybdän koordiniert sind. Die ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-

TABELLE 9. Cyclovoltammetrische Daten von **3b,c** und **4**^a

| Verb. | Reduktion Mo ⁰ /Mo ⁻¹ bzw. Fe ^{II} /Fe ^I | Oxidation von Mo ^I /Mo ^{II} bzw. Mo ^{II} /Mo ^{III} und Fe ^{II} /Fe ^{III} |
|-----------|--|---|
| 3b | – | zwei reversible Ox.: 1. $E_{1/2}^b = 0.50$ V, $\Delta E = 0.10$ V, 2. $E_{1/2}^b = 0.85$ V, $\Delta E = 0.11$ V, $\Delta E(\text{Ferrocen}) = 150$ mV. |
| 3c | – | reversible Ox. bei $E_{1/2}^b = +0.56$ V, $\Delta E = 120$ mV, $\Delta E(\text{Ferrocen}) = 147$ mV. |
| 4 | irreversibel, –1.2 V | reversible Ox. bei $E_{1/2}^b = +1.36$ V, $\Delta E = 128$ mV, $\Delta E(\text{Ferrocen}) = 75$ mV. |

^a Messbereich: –2.0 V bis +2.0 V gegen gesättigte Kalomel-Elektrode; für die nicht reversiblen Reduktionen wird jeweils das kathodische Peakpotential angegeben. ^b $E_{1/2}$ bezeichnet das cyclovoltammetrische bestimmte Potential für den Vorgang $3 \rightleftharpoons 3^+ + e^-$ bzw. $4 \rightleftharpoons 4^+ + e^-$. Bei den Meßbedingungen war die Peakseparation der reversiblen Vorgänge von **3b,c** mit 100–120 mV jeweils kleiner als die für das unter gleichen Bedingungen jeweils am Ende einer Meßreihe gemessene reversible Redoxpaar Ferrocen \rightleftharpoons Ferrocen⁺ + e⁻. Cyclovoltammogramme: **3a,b** 10⁻³ molare Lösung in 0.1 molarer Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂-Lösung **4**, 10⁻³ molare Lösung in 0.1 molarer Bu₄NPF₆/CH₃CN-Lösung, Spannungsvorschub 200 mV s⁻¹, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomelelektrode an Glassy Carbon Elektrode bei 25°C.

spektroskopischen Daten stimmen mit dem durch die Strukturanalyse belegten Bau von **3b,c** überein. Ähnlich bestätigten die ^{31}P -, 1H - und ^{13}C -NMR Daten von **4** dessen für den Festkörper bekannten Bau. Die Aufnahme der NMR-Spektren von **4** war zunächst durch die geringe Löslichkeit von **4** in nahezu allen Lösungsmitteln schwierig (Spektren konnten zunächst nur in Acetonitril als Lösungsmittel erhalten werden); erst in Nitromethan wurde ein geeignetes Solvens gefunden, in dem **4** vergleichsweise gut und unzersetzt löslich ist (Tabelle 8).

Die Molybdän-Komplexe **3** zeigen in Cyclovoltogramm eine reversible Oxidation bei Potentialen um 0.5 V (bezogen auf eine gesättigte Kalomel-Elektrode, Tabelle 9). Während bei **3a** [16] und **3c** nur eine Oxidationsstufe beobachtet wird, findet man für **3b** neben einer ersten Oxidation zu **3b⁺** bei 0.5 V eine zweite reversible Oxidation bei 0.85 V, die demnach der Bildung von **3b²⁺** entsprechen sollte. Es genügen offenbar relativ kleine Änderungen am Tripod-Liganden, um das Redoxverhalten der Komplexe **3** deutlich zu beeinflussen.

Die bisher in diesem Bezug untersuchten Komplexe $H_3CC(CH_2PRR')_3Mo(CO)_3$ ($PRR'/E_{1/2}(V)$: $PPh_2/0.56$ [16]; $P(Ph)(Et)/0.44$ [16]; $P(Ph)(iPr)/0.45$ [16]; $P(Ph)(Bn)/0.50$ [16], $P((4-tBu)Ph)_2$ **3b**/0.50 [16]; $P(1-Naphthyl)_2$ **3c**/0.56) zeigen nahezu identische Potentiale für eine Oxidation zu $H_3CC(CH_2PRR')_3Mo(CO)_3^{+}$. Der elektronische Einfluß der unterschiedlichen Substituenten an den Phosphor-Zentren auf dieses Redoxpotential ist relativ gering. Um so interessanter erscheint es, daß die 4-*tert*-Butylphenyl-substituierte Verbindung **3b** als einziger [16,22] der bisher elektrochemisch untersuchten Tripod-Molybdäntricarboxyl-Komplexe eine zweite reversible Oxidation bei $E_{1/2} = 0.85$ V zeigt (Tabelle 9). Die Ursache für die relative Beständigkeit des 16-Elektronenkomplexes **3b²⁺** liegt sicher in der Anwesenheit der sechs *tert*-Butyl-Substituenten in vier-Stellung der Tripodständigen Arylreste in **3b**; obwohl die *tert*-Butylgruppen damit in die Peripherie des Liganden orientiert sind, machen sie dennoch das Dikation **3b²⁺** ausreichend stabil.

Der Eisen(II)-Komplex **4** läßt sich bei 1.36 V reversibel zur entsprechenden Eisen(III)-Verbindung oxidieren (Tabelle 9). Die Reduktion der Eisen(II)-Stufe **4** ist vollständig irreversibel. Sie erfolgt unterhalb -1.2 V und führt zu Produkten, die bei etwa -0.7 V oxidiert werden.

2.5. Schlußfolgerung

Die Modifikation bekannter Synthesewege eröffnet einen einfachen, präparativ ergiebigen Zugang zu neuen Tripod-Liganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$. Bei der

Umsetzung dieser Liganden mit ausreichend labilen Metallkomplexvorstufen entstehen Tripod-Metall-Komplexe, in denen der Tripod-Ligand facial drei Positionen der jeweiligen Koordinationspolyeder besetzt.

An einer Reihe von Tripod- $Mo(CO)_3$ -Komplexen ist zu erkennen, daß die unterschiedlichen Substituenten an den Phosphor-Zentren der Tripodliganden elektronisch kaum eine Auswirkung auf die Reaktionseigenschaften der Komplexe haben (ν_{CO} -Banden, Redoxpotentiale). Den unter Umständen beträchtlichen sterischen Einfluß auf die Reaktionseigenschaften dieser Komplexe zeigt das Beispiel **3b**, bei dem die in Vierstellung substituierten Arylreste des Liganden $H_3CC(CH_2P((4-tBu)Ph)_2)_3$ (**2d**) trotz ihrer Stellung an dessen Peripherie den Komplex so abschirmen, daß das 16-Elektronen-Dikation $H_3CC(CH_2P((4-tBu)Ph)_2)_3Mo(CO)_3^{2+}$ unter cyclovoltametrischen Bedingungen reversibel erzeugt werden kann. Es wird zu prüfen sein, wie die Reaktivität Tripod-Metallgebundener Substrate durch den unterschiedlichen Raumspruch der verschiedenen Tripodliganden verändert wird.

3. Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden [23] unter Inertgasatmosphäre getrocknet und jeweils vor Gebrauch frisch abdestilliert. Als Inertgas wurde trockener und sauerstofffreier Stickstoff (H_2O -Entfernung mit Molsieb 3 Å der Fa. Merck, O_2 -Entfernung durch einen CuO-Katalysator der Fa. BASF) verwendet. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte sowohl die Reaktion als auch die Isolierung und Reinigung der Produkte unter Inertgasatmosphäre.

Blitzchromatographie erfolgte an entgastem Kieselgel (32–63 μm) der Fa. ICN Biomedicals GmbH, das bei 10^{-2} HPa 24 h entgast und mit Inertgas beladen wurde. Die Säulen wurden trocken gepackt [24] und die hierfür verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch unter Inertgasatmosphäre destilliert. Die Mitteldruckflüssigkeitschromatographie wurde an einer 46 cm Büchi-Säule 685 (\varnothing 26 mm) mit Besta Pumpe E100 durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem UV/Vis-Spektrometer S1050 von Hewlett-Packard. Lösungsmittel wurden mit Argon mindestens eine halbe Stunde entgast. Als Füllmaterial diente Kieselgel 60 (40–63 μm) der Fa. Merck. Die Füllung erfolgte trocken.

Die folgenden Chemikalien wurden gemäß Literatur hergestellt: 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan [25], Diarylphosphane [4,26], Di(1-naphthyl)phosphan [14], Dibenzophosphol [27], Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän [28], Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluorborat) [20].

NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer Bruker AC 200 (1H : 200.132 MHz, ^{13}C : 50.323 MHz, ^{31}P : 81.015 MHz, ^{95}Mo : 13.042 MHz) aufgenommen. Die Werte der chemischen Verschiebung (δ) beziehen sich bei 1H -NMR auf das verwendete Lösungsmittel $CDCl_3$ mit $\delta = 7.27$, bei ^{13}C -NMR auf $\delta = 77.0$ relativ zu externem Tetramethylsilan mit $\delta = 0$, bei ^{31}P -NMR auf 85%-ige Phosphorsäure mit $\delta = 0$ als externer Standard und bei ^{95}Mo -NMR auf Na_2MoO_4 -Lösung (pH 11) mit $\delta = 0$ als externer Standard. Die Spektren wurden jeweils 1H -entkoppelt aufgenommen. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, d = Duplett, dd = Duplett von Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, bs = breites Signal, pt = Pseudo-Triplett.

IR-Spektren wurden an einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS-66 von CH_2Cl_2 -Lösungen in CaF_2 -Küvetten oder von CsI-Presslingen aufgenommen. Bei **4** wurden die IR-Spektren von KBr-Presslingen an einem Infrarot-Spektralphotometer Perkin-Elmer 983G aufgenommen. Verwendete Abkürzungen sind: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit. Festpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat MFB-595 der Fa. Gallenkamp bestimmt und sind nicht korrigiert.

Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectro-System 300 aufgenommen. Die untersuchten Ionen wurden durch Elektronenstoßionisation erzeugt. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt.

3.1. Darstellung von $H_3CC(CH_2Cl)_2(CH_2PPh_2)_2$, **1a**

8.80 g (50 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan werden in einem 500 cm³ Dreihalskolben mit 28 g (0.20 mol) Kaliumcarbonat und 20 cm³ DMSO versetzt. Anschließend spritzt man 9.31 g (50 mmol) Diphenylphosphan zu und versetzt mit 3.4 g (60 mmol) KOH, gelöst in 2.6 cm³ Wasser, spült mit zusätzlichen 10 cm³ DMSO nach und rührt 20 Std bei 50°C. Die anfängliche Rotfärbung muß daraufhin verschwunden sein. Nach dem Abkühlen versetzt man unter Rühren mit 240 cm³ Wasser, wobei ein klebriger Feststoff ausfällt. Der Klumpen zerfließt beim Abnutschen, weshalb die Lösung am Besten abdekantiert und der Klumpen in Toluol vollständig gelöst wird. Die Toluolphase wird mit Ammoniumchlorid-Lösung annähernd neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Ölpumpenvakuum ohne Erwärmen möglichst vollständig vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen farblosen Feststoff, der sich aus Ethanol (Lösen bei 23°C, Kaltstellen bei -30°C) zu 8.7 g (53%) **1a** mit dem Fp. 52–54°C umkristallisieren läßt.

Anal. Gef.: C, 62.51; H, 5.66; Cl, 21.57; P, 9.81. $C_{17}H_{19}Cl_2P$ (325.2) ber.: C, 62.78; H, 5.89; Cl, 21.80; P, 9.52%.

MS (70 eV), m/z [Frag.]: 324 [M^+]. Spektroskopische Daten Tabelle 1.

3.2. Darstellung von $H_3CC(CH_2Cl)(CH_2PPh_2)_2$, **1b**

8.80 g (50 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan werden in einem 1000 cm³ Dreihalskolben mit 56 g (0.40 mol) Kaliumcarbonat und 40 cm³ DMSO versetzt. Anschließend spritzt man 18.6 g (100 mmol) Diphenylphosphan zu und versetzt mit 6.8 g (60 mmol) KOH, gelöst in 5.2 cm³ Wasser, spült mit zusätzlichen 20 cm³ DMSO nach und rührt erst 2 Std bei 50°C, danach 6 Std bei 60°C. Die anfängliche Rotfärbung muß daraufhin verschwunden sein. Nach dem Abkühlen versetzt man unter Rühren mit 480 cm³ Wasser, wobei ein klebriger Feststoff ausfällt. Der Klumpen zerfließt beim Abnutschen, weshalb die Lösung besser abdekantiert und der Klumpen vollständig in Toluol gelöst wird. Die Toluolphase wird mit Ammoniumchlorid-Lösung annähernd neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Ölpumpenvakuum ohne Erwärmen möglichst vollständig vom Lösungsmittel befreit. Nach mehrtägigem Trocknen im Ölpumpen verfestigt sich das Öl (Rohausbeute 20.3 g). Man erhält einen farblosen Feststoff, der beträchtliche Verunreinigungen an Monosubstitutionsprodukt enthält. Eine Aufreinigung gelingt nur mit Hilfe von Mitteldruckflüssigkeitschromatographie. Man erhält 10.5 g (51%) öliges **1b**, 2.56 g (16%) **1a** und geringe Mengen (ungefähr 1 g) **2a**. Anal. Gef.: C, 73.51; H, 6.31; Cl, n. best; P, 13.28. $C_{29}H_{29}ClP_2$ (475.0) ber.: C, 73.34; H, 6.16; Cl, 7.46; P, 13.04%.

MPLC (Eluens: Heptan/Toluol 50:50 (desoxygeniert), Druck = 0.6 MPa, Flow = 25.0 cm³ min⁻¹, UV-Detektion bei 280 nm): t_R (**1a**) = 15.7 min, t_R (**1b**) = 25.0 min, t_R (**2a**) = 54.5 min. MS (70 eV), m/z [Frag.]: 474 [$M^+ - 1$]. Spektroskopische Daten Tabelle 1.

3.3. Darstellung der Tripodliganden $H_3CC(CH_2PAR_2)_3$, **2a–2e**

Obwohl die Vorschriften zu **2a–2e** sehr ähnlich sind, sind die feinen Unterschiede für die erfolgreiche Durchführung wesentlich. Spektroskopische Daten der Verbindungen **2a–2e** finden sich in Tabelle 3.

3.3.1. $H_3CC(CH_2PPh_2)_3$, **2a**

In einen 1000 cm³ Dreihalskolben gibt man 42.0 g (0.3 mol) Kaliumcarbonat und heizt den Kolben von außen im Ölpumpenvakuum aus. Nach dem Abkühlen wird die Apparatur mit Stickstoff belüftet und unter langsamem Rühren werden 45 cm³ DMSO und 14.9 g (80 mmol, 5% Überschub) Diphenylphosphan zugege-

ben. Die Suspension färbt sich orange. Nun spritzt man 5.05 g (90.0 mmol) Kaliumhydroxid, in 4.0 cm³ Wasser gelöst, zu. Die Farbe der Suspension schlägt nach tiefrot um. Nach 15 Min. Rühren spritzt man 4.39 g (25 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan zu. Die Mischung wird eine Stunde bei 90°C gerührt. Die rote Farbe ist einem orangen Ton gewichen. Zur Reaktionsvervollständigung rührt man eine weitere Stunde bei 120–130°C.

Die Heizquelle wird von der nun farblosen Suspension entfernt und die noch heiße Mischung wird mit 480 cm³ Wasser versetzt. Es bildet sich eine trübe Wasserphase und farblose, zähe Klumpen entstehen, die sich am Rührmagneten festsetzen. Die Lösung wird auf 0–4°C gekühlt und solange gerührt, bis die Wasserphase aufklart (1–2 Std). Sodann wird die Wasserphase abdekantiert, der zurückbleibende klebrig zähe Feststoff mit 50 cm³ Wasser gespült und im Ölpumpenvakuum bei 80°C getrocknet (Rohprodukt: 19 g). Der Feststoff wird zweimal aus 94% Ethanol umkristallisiert und man erhält 13.4 g (86%) farbloses, kristallines **2a** mit dem Fp. 101–102°C.

Anal. Gef.: C, 78.57; H, 6.44; P, 14.68. C₄₁H₃₉P₃ (624.7) ber.: C, 78.83; H, 6.29; P, 14.88%.

IR $\tilde{\nu}$ (KBr): 999m, 1026s, 1093s, 1261m, 1432s, 1481s, 3054s, 3069s cm⁻¹. MS (70 eV), m/z (%) [Frag.]: 624 (32) [M⁺]; 547 (100) [M⁺-Ph]; 439 (30) [M⁺-PPh₂]; 362 (48) [M⁺-Ph-PPh₂]; 185 (47) [PPh₂⁺]; 77 (5) [C₆H₅⁺].

3.3.2. $H_3CC(CH_2P(3-Tolyl)_2)_3$, **2b**

In einem 500 cm³ Dreihalskolben werden 25.0 g (0.18 mol) Kaliumcarbonat mit 40 cm³ DMSO versetzt. Mit einer Spritze wiegt man nun 9.53 g (44.5 mmol) Di-3-tolylphosphan ein, spritzt es zu und versetzt unter Rühren mit einer konzentrierten Lösung aus 3.06 g (54.5 mmol) Kaliumhydroxid in 2.7 cm³ Wasser. Die Suspension färbt sich orange. Zur Reaktionsmischung spritzt man nun 2.59 g (14.8 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan. Eine Stunde wird auf 100°C erwärmt; dann, bis zum Verblässen der orangen Färbung, erfolgt Rühren (ungefähr 2 Std) bei 140°C.

Anschließend wird die Heizquelle entfernt und der Kolbeninhalt nach kurzem Abkühlen mit 360 cm³ Wasser versetzt. Die Wasserphase wird trübe und ein grauer, schleimiger Feststoff fällt am Kolbenboden aus. Dreißig Minuten Rühren im Eisbad vervollständigt die Fällung (Wasserphase klart auf). Die wäßrige Phase wird abdekantiert, der Kolbeninhalt einmal mit 100 cm³ 2–4°C kaltem Wasser gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der zähe, ölige Rückstand wird mit 150 cm³ Ethylacetat aufgenommen und auf 25 g Kieselgel aufgezogen. Eine blitzchromatographische Trennung (\emptyset 4.5 cm, Länge 30 cm, Eluens Ethylace-

tat/Petrolether 60–95 (18:82), $R_f = 0.30$) ergibt 3.8 g (36%) farbloses, öliges **2b**.

Anal. Gef.: C, 76.37; H, 8.76; P, n. best. C₄₇H₅₁P₃ (708.8) ber.: C, 79.64; H, 7.25; P, 13.11%.

MS (70 eV), m/z (%) [Frag.]: 709 (22) [M⁺ + H]; 618 (100) [M⁺ + H-C₇H₇]; 213 (21) [P(C₇H₇)₂⁺].

3.3.3. $H_3CC(CH_2P(4-Tolyl)_2)_3$, **2c**

In einem 500 cm³ Dreihalskolben werden 25.0 g (0.18 mol) Kaliumcarbonat mit 40 cm³ DMSO versetzt. Mit einer Spritze wiegt man nun 9.53 g (44.5 mmol) Di-4-tolylphosphan ein, spritzt es zu und versetzt unter Rühren mit einer konzentrierten Lösung aus 3.06 g (54.5 mmol) Kaliumhydroxid in 2.7 cm³ Wasser. Die Suspension färbt sich orange. Zur Reaktionsmischung spritzt man nun 2.59 g (14.8 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan. Eine Stunde wird auf 100°C erwärmt; dann, bis zum Verblässen der orangen Färbung, weitere 2 Std bei 140°C.

Anschließend wird die Heizquelle entfernt und der Kolbeninhalt nach kurzem Abkühlen mit 360 cm³ Wasser versetzt. Die Wasserphase wird trübe und ein grauer, flockiger Feststoff fällt am Kolbenboden aus. Dreißig Minuten Rühren im Eisbad vervollständigt die Fällung (Wasserphase klart auf). Die wäßrige Phase wird vorsichtig abdekantiert, der Kolbeninhalt zweimal mit 100 cm³ 2–4°C kaltem Wasser gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der zähe, ölige Rückstand wird aus 200 cm³ Ethanol aus der Siedehitze umkristallisiert. Man erhält 5.9 g (56%) farbloses **2c** mit Fp. 141–142°C.

Anal. Gef.: C, 78.81; H, 7.19; P, n. best. C₄₇H₅₁P₃ (708.8) ber.: C, 79.64; H, 7.25; P, 13.11%.

IR $\tilde{\nu}$ (CsI): 554m, 719s, 744s, 1118s, 1178s, 1437m, 2939w, 2954w cm⁻¹.

MS (70 eV), m/z (%) [Frag.]: 709 (22) [M⁺ + H]; 618 (100) [M⁺ + H-C₇H₇]; 213 (21) [P(C₇H₇)₂⁺].

3.3.4. $H_3CC(CH_2P(4-t-BuPh)_2)_3$, **2d**

In einem 1000 cm³ Dreihalskolben werden 25.0 g (0.18 mol) Kaliumcarbonat mit 100 cm³ DMSO versetzt. Mit einer Spritze wiegt man nun 17.9 g (60 mmol) zuvor durch Erwärmen verflüssigtes Bis(4-tert-Butylphenyl)phosphan ein, spritzt es zu und versetzt unter Rühren mit einer konzentrierten Lösung aus 3.70 g (66 mmol) Kaliumhydroxid in 3.3 cm³ Wasser. Die Suspension färbt sich orange. Zur Reaktionsmischung spritzt man nun 2.59 g (14.8 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan. Eine Stunde wird auf 100°C erwärmt; dann, bis zum Verblässen der orangen Färbung, weitere 3 Std bei 140°C.

Anschließend wird die Heizquelle entfernt und der Kolbeninhalt nach kurzem Abkühlen mit 800 cm³ Wasser versetzt. Die Wasserphase wird trüb und ein

grauer, flockiger Feststoff fällt am Kolbenboden aus. Dreißig Minuten Rühren im Eisbad vervollständigt die Fällung (Wasserphase klart auf). Die wäßrige Phase wird vorsichtig abdekantiert, der Kolbeninhalt zweimal mit 100 cm^3 2–4°C kaltem Wasser gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der zähe, ölige Rückstand wird aus 200 cm^3 THF/Ethanol (1:1) aus der Siedehitze umkristallisiert. Man erhält 13.8 g (72%) farbloses **2d** mit Fp. 227–228°C.

Anal. Gef.: C, 80.16; H, 9.20; P, n. best. $C_{65}H_{87}P_3$ (961.3) ber.: C, 81.21; H, 9.12; P, 9.67%.
MS (70 eV), m/z [Frag.]: 960 [$M^+ - H$].

3.3.5. $H_3CC(CH_2(PC_{12}H_8))_3$, **2e**

In einem ausgeheizten 500 cm^3 Dreihalskolben suspendiert man 25.0 g (1.8 mol) Kaliumcarbonat in 40 cm^3 DMSO. Unter Zuhilfenahme einer Spritze werden 8.19 g (45 mmol) Dibenzophosphol eingespritzt. (Spritze kurz erwärmen.) Die Lösung verfärbt sich orange. In 2.7 cm^3 Wasser werden 3.06 g (55 mmol) KOH gelöst (Ultraschall) und zur Suspension gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt nach rotbraun um. Zur Reaktionsvervollständigung rührt man 15 Min nach.

Nun werden 2.59 g (14.8 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan zugespritzt und die Mischung 1 Std bei 100°C gerührt. Anschließend erhöht man die Ölbadtemperatur auf 140°C bis sich die Farbtonung zu einem hellen Orange abgeschwächt hat. Nach dem Abkühlen der Mischung versetzt man mit 360 cm^3 Wasser und rührt 1 Std im Eisbad. Es fällt ein flockiger, farbloser Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (8.6 g). Das hellgelbe Rohprodukt wird mit 400 cm^3 Ethanol versetzt, 15 Min unter Rückfluß gekocht, wobei sich der Feststoff nicht auflöst, aber der Alkohol einen hellgelben Farbton annimmt. Erneutes Absaugen, Trocknen im Ölpumpenvakuum und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Diethylether bei 23°C ergeben 5.4 g (59%) farbloses **2e** mit Fp. 229–230°C.

Anal. Gef.: C, 79.50; H, 5.41; P, 15.27. $C_{41}H_{33}P_3$ (618.6) ber.: C, 79.60; H, 5.38; P, 15.02%.

IR $\bar{\nu}$ (CsI): 734s, 745s, 1244m, 1365s, 1437s, 3048m cm^{-1} .

MS (70 eV), m/z (%) [Frag.]: 618 (0.18) [M^+]; 435 (100) [$M^+ - \text{DBP}$]; 197 (51) [CH_2DBP^+]; 183 (59) [DBP $^+$].

3.3.6. $H_3CC(CH_2P(1\text{-Naphthyl})_2)_3$, **2f**

In einem ausgeheizten 100 cm^3 Einhalskolben werden 5.57 g (19.5 mmol) Di(1-naphthyl)phosphan in 50 cm^3 DMSO gelöst. Nach Zugabe von 2.41 g (21.5 mmol) 98% Kalium-*tert*-butylat verfärbt sich die Lösung tiefblau. Man läßt 0.5 Std nachrühren.

In die Lösung spritzt man durch ein Septum 1.14 g (6.5 mmol) 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan. Die Reaktionsmischung erwärmt sich leicht. Nach dem Abklingen der Reaktionswärme (ungefähr 15 Min.) heizt man mit einem Ölbad auf 100°C und zieht über den Seitenhahn DMSO in eine mit Eiswasser gekühlte Falle ab (Ölpumpenvakuum). Nach 4 Std wird die Badtemperatur auf 140°C erhöht und der letzte Rest DMSO abgezogen (1 Std). Die Mischung verfärbt sich dabei von tiefblau nach dunkelbraun.

Nach dem Abkühlen und Belüften mit Inertgas hydrolysiert man den Rohproduktklumpen mit 80 cm^3 Wasser (Ultraschallunterstützung) und saugt den hellbraunen Niederschlag ab. Zweimaliges Umkristallisieren aus 250 cm^3 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ergibt 2.9 g (48%) hellgelbe Kristalle von **2f** mit Fp. 236–237°C. Die Werte der CH-Analyse von **2f** blieben trotz mehrmaliger Reinigungsschritte unverändert bei den angegebenen Werten. Durch qualitative Spektroskopie läßt sich im Kristallinat Kalium nachweisen. Bei Einrechnung von einem halben Kaliumchlorid pro Formeleinheit stimmen die berechneten Werte wesentlich besser. Der Versuch, das Problem durch eine Röntgenstrukturanalyse zu klären, war nicht erfolgreich ($P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1189.0(8)\text{ pm}$, $b = 1465.4(9)\text{ pm}$, $c = 1646(1)\text{ pm}$, $\alpha = 104.11(5)^\circ$, $\beta = 94.22(6)^\circ$, $\gamma = 110.74(5)^\circ$, $V = 2593(5) \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $R_1 = 19.9\%$).

Anal. Gef.: C, 82.16; H, 5.51; P, n. best. $C_{65}H_{51}P_3$ (925.0) ber.: C, 84.40; H, 5.56; P, 10.04%.

IR $\bar{\nu}$ (CsI): 432m, 776s, 797s, 1384s, 1502s, 2914m, 2959m, 3052m cm^{-1} .

MS (70 eV), m/z (%) [Frag.]: 924 (0.16) [M^+]; 797 (100) [$M^+ - \text{Naph}$]; 639 (8) [$M^+ - \text{P(Naph)}_2$].

Beim Versuch, **2f** in Analogie zu **2e** zu synthetisieren, kam es zu keiner vollständigen Entfärbung der blauen Di(1-naphthyl)phosphid-Lösung. Nach der Standardaufarbeitung über Hydrolyse, Dekantieren und Trocknen konnte kein Dreifachsubstitutionsprodukt im ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

3.4. Darstellung der Metallkomplexe **3b,c**, und **4**

Spektroskopische Daten zu den Komplexen finden sich in Tabelle 8.

3.4.1. $H_3CC(CH_2P(4\text{-}^i\text{BuPh})_2)_3\text{Mo(CO)}_3$, **3b** und $H_3CC(CH_2P(1\text{-Naphthyl})_2)_3\text{Mo(CO)}_3$, **3c**

In einem Schlenkrohr (200 cm^3) werden 1.36 g (1.42 mmol) **2d** bzw. 500 mg (0.54 mmol) **2f**, in 100 cm^3 Methylenchlorid gelöst, zu 450 mg (1.48 mmol) bzw. 200 mg (0.66 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän [28] gegossen. Mit einem Rührmagnet läßt man bei 23°C 20 Std rühren. Die Lösung verfärbt sich tiefbraun. Nun versetzt man mit 30 cm^3 Petrolether 40/60 und filtriert über eine Fritte (\varnothing 3 cm, 1 cm Kieselgur

23°C 20 Std rühren. Die Lösung verfärbt sich tiefbraun. Nun versetzt man mit 30 cm³ Petrolether 40/60 und filtriert über eine Fritte (Ø 3 cm, 1 cm Kieselgur überschichtet mit 2 cm Kieselgel, angefeuchtet mit CH₂Cl₂/Petrolether 40–60 10:1). Man spült noch dreimal mit je 30 cm³ CH₂Cl₂/Petrolether 40–60 10:3 nach, um den Komplex vollständig zu eluieren. Das gelbe Filtrat wird bei 23°C im Ölpumpenvakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 800 mg (50%) **3b** bzw. 480 mg (78%) **3c**. Das getrocknete, kristalline **3b** enthält immer noch Lösungsmittel, welches im ¹H-NMR-Spektrum nachweisbar ist.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Gasphasendiffusion von Petrolether 40–60 in eine CH₂Cl₂-Lösung von **3b** bzw. **3c** nach drei bis vier Wochen erhalten. Die gelben Kristalle schließen Methylchlorid als Solvens ein. Strukturanalytisch findet man **3b** · 2 CH₂Cl₂ und **3c** · 1.7 CH₂Cl₂.

Anal. Gef.: C, 66.62; H, 7.30. **3b**: C₆₈H₈₇MoO₃P₃ · CH₂Cl₂ (1226.4) ber.: C, 67.51; H, 7.31%.

IR: $\tilde{\nu}_{CO}(CH_2Cl_2)$ 1934vs, 1840s, br.

MS (70 eV) m/z (%) [Frag.]: 1142 (20) M⁺; 1114 (12) [M⁺-CO]; 1086 (100) [M⁺-2CO]; 1058 (30) [M⁺-3CO].

Anal. Gef.: C, 72.96; H, 4.67. **3c**: C₆₈H₅₁MoO₃P₃ (1105.0) ber.: C, 73.91; H, 4.65%.

IR $\tilde{\nu}_{CO}(CD_2Cl_2)$: 1937vs, 1844s, br.

MS (70 eV), m/z (%) [Frag.]: 1106 (0.5) [M⁺]; 925 (12) [M⁺-Mo-3CO + H]; 798 (100) [M⁺-Mo-3CO-Naph + H].

3.4.2. $H_3CC(CH_2P(4-Tolyl)_2)_3Fe(NCCH_3)_3$, **4**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (100 cm³) werden 708 mg (1 mmol) **2c** in 30 cm³ Acetonitril gelöst. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Schutzgas gefüllten Schlenkrohr (100 cm³) werden 475 mg (1 mmol) Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) [20] in 20 cm³ Acetonitril gelöst. Beim Zugießen der Komplex-Lösung zur Tripodligand-Lösung tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf. Man läßt 16 Std rühren und filtriert anschließend über eine G3-Umkehrfritte (Ø 3 cm). Das Filtrat engt man bis auf 10 cm³ ein und füllt zu gleichen Teilen in drei Reagenzgläser (9 cm³, Ø 1 cm) um, die sich in einem Schlenkrohr unter Argon befinden. Die Reagenzglaswände werden vorher mit einem scharfkantigen Glasstab angeritzt. Man überschichtet mit dem gleichen Volumen an Diethylether und gibt noch zusätzlich 40 cm³ Diethylether in das Schlenkrohr. Innerhalb von 1–2 Tagen wachsen bei 23°C rote Kristalle (C₅₃H₆₀N₃P₃FeB₂F₈ · 1.3 NCCH₃), die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Man erhält nach mehrtägigem Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 23°C 980 mg (92%) **4** mit Fp. 225°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 59.92; H, 5.81; P, 8.54. C₅₃H₆₀N₃P₃Fe-

B₂F₈ (1061.5) ber.: C, 59.97; H, 5.70; P, 8.75%. IR $\tilde{\nu}_{CN}(KBr)$: 2290, 2316.

Dank

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

Literatur und Bemerkungen

- 1 M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 338; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 330.
- 2 (a) R. Mason und D.W. Meek, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 195; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 183; (b) A. Barth, G. Huttner, M. Fritz und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 929; (c) S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai und R. Kremer, *Angew. Chem.*, **103**(3) (1991) 325; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 303.
- 3 (a) G. Wilke, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 190; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 185; (b) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Fink, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, 1987; (c) C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 313; (d) M.J. Burk, J.E. Feaster und R.L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2** (1991) 569.
- 4 (a) K. Issleib und H.O. Fröhlich, *Z. Naturforsch.*, **14B** (1959) 349; (b) K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 1118.
- 5 W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- 6 E.N. Tsvetkov, N.A. Bondarenko, I.G. Malakhova und M.I. Kabachnik, *Synthesis*, (1986) 198.
- 7 (a) D. Berglund und D.W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 518; (b) D. Berglund und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2602.
- 8 (a) Andreas Muth, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1990; (b) Th. Klein, *Dissertation*, Heidelberg, 1990.
- 9 H. Behrens, J. Ellermanni, und E.F. Hohenberger, *Z. Naturforsch.*, **35B** (1980) 661.
- 10 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, D-76344 Eggenstein-

- 1a:** orthorhombisch, $C_{17}H_{19}Cl_2P$, Molmasse 325.2, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $Z = 4$, $a = 602.0(3)$ pm, $b = 1173.1(9)$ pm, $c = 2298(2)$ pm, $V = 1623(3) \times 10^6$ pm³, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$, Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 1876 unabhängige Reflexe, 1625 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 161 verfeinerte Parameter, $R_1 = 4.01\%$, $R_2 = 3.74\%$.
- 2e:** triklin, $C_{41}H_{33}P_3$, Molmasse 618.6, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 1076.1(5)$ pm, $b = 1150.0(6)$ pm, $c = 1424.9(6)$ pm, $\alpha = 102.18(4)^\circ$, $\beta = 93.73(4)^\circ$, $\gamma = 110.23(3)^\circ$, $V = 1613(3) \times 10^6$ pm³, $T = 214$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$, Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 4512 unabhängige Reflexe, 4041 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 400 verfeinerte Parameter, $R_1 = 4.53\%$, $R_2 = 4.11\%$.
- 3b:** triklin, $C_{70}H_{91}Cl_4MoO_3P_3$, Molmasse 1311.2, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 999.0(5)$ pm, $b = 1339.2(8)$ pm, $c = 2704(3)$ pm, $\alpha = 83.09(6)^\circ$, $\beta = 81.47(6)^\circ$, $\gamma = 76.06(4)^\circ$, $V = 3458 \times 10^6$ pm³, $T = 191$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 9041 unabhängige Reflexe, 7213 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 663 verfeinerte Parameter, $R_1 = 4.8\%$, $R_2 = 4.3\%$.
- 3c:** monoklin, $C_{68}H_{51}MoO_3P_3$, Molmasse 1106.2, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 8$, $a = 1625.6(9)$ pm, $b = 2505(2)$ pm, $c = 3194(2)$ pm, $\beta = 90.23(5)^\circ$, $V = 13006 \times 10^6$ pm³, $T = 190$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$, Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 14239 unabhängige Reflexe, 10831 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 1411 verfeinerte Parameter, $R_1 = 10.25\%$, $R_2 = 9.65\%$.
- 4:** monoklin, $C_{56}H_{60}B_2F_8FeN_4P_3$, Molmasse 1111.5, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 1356.3(9)$ pm, $b = 1871.1(7)$ pm, $c = 2271.8(9)$ pm, $\beta = 100.59(4)^\circ$, $V = 5666 \times 10^6$ pm³, $T = 190$ K, 2θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$, Scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 8373 unabhängige Reflexe, 6310 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$), 576 verfeinerte Parameter, $R_1 = 6.64\%$, $R_2 = 5.93\%$.
- 11 (a) J.C. Tebby, in: J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, S. 1–60, VCH, Weinheim, 1987; (b) W.D. Harrocks Jr., R.C. Taylor, und G.N. LaMar, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3031; (c) H.L. Retcofsky und C.E. Griffin, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1975.
- 12 J.H. Nelson, S. Affandi, G.A. Gray und E.C. Alyea, *Magn. Reson. Chem.*, 25 (1987) 774.
- 13 C. Mealli, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 38 (1982) 1040.
- 14 C.F. Hobbs und W.S. Knowles, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 4422.
- 15 A. Michaelis und A. Link, *Ann.*, 207 (1881) 193.
- 16 O. Walter, T. Klein, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 458 (1993) 63.
- 17 S.F.A. Kettle, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1661.
- 18 A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Walter, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 19 (a) C. Bianchini, M. Di Vaira und A. Meli, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1169; (b) C. Bianchini, P. Dapporto, C. Mealli und A. Meli, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 612.
- 20 B.J. Hathaway, D.G. Holah und A.E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2444.
- 21 D.L. DuBois und A. Miedaux, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4650.
- 22 O. Walter, D. Günauer und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 23 L.F. Tietze und Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-chemischen Praktikum*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1981.
- 24 W.C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2923.
- 25 M.Y. Etienne und R. Soulas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 978.
- 26 (a) G. Wittig, H.D. Weigmann und M. Schlosser, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 676; (b) L. Maier, in G.M. Kosolapoff und L. Maier (Hrsg.), *Organic Phosphorus Compounds*, Band 1, S. 1–287, Wiley, New York, 1972.
- 27 (a) Abgewandelte Vorschrift von: J. Cornforth, R.H. Cornforth und R.T. Grey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1982) 2289; (b) E.H. Bray, I. Caplier und R. Saussez, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5523.
- 28 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.