Funktionalisierte *tripod*-Liganden mit Neopentan-Grundgerüst: Umsetzung von $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ mit Elektrophilen

Functionalized *tripod*-Ligands with Neopentane Framework:

Reaction of $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ with Electrophiles

Thomas Seitz, Alexander Asam, Gottfried Huttner*, Olaf Walter, Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Prof. Dr. D. Hellwinkel zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 1287–1306 (1995); eingegangen am 20. Januar 1995

Functionalized Neopentane Compound, Esterification, Phosphane-Boranes, Iron Complexes, Molybdenum Complexes

Several ways to functionalize hydroxy-*tripod*-ligands ($\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$) by activation with electrophiles are presented. The use of carboxylic halides and anhydrides is shown to be generally successful for esterification reactions in a one-pot synthesis starting from the oxetanes $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$. Facial coordination of the related esters towards iron(II) and molybdenum(0) can be achieved depending on the nature of the phosphane donor groups.

If methyl iodide or trimethylsilylchloride are used as electrophiles in order to functionalize the hydroxy group in $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$, it is necessary to protect the phosphane groups by formation of the tris-borane adduct.

All new compounds have been fully characterized by the usual analytical techniques as well as by X-ray analyses on selected examples.

Einleitung

tripod-Liganden $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ in facial an ein Metallzentrum koordinierter Form ergeben Metall-Template *tripod*-M, die in zweifacher Hinsicht von chemischem Interesse sind: in der Koordinationssphäre dieser Metall-Template werden sowohl in freiem Zustand labile anorganische Liganden stabilisiert [1] als auch organische Bausteine katalytisch umgewandelt [2]. Über die in diesem Zusammenhang lohnenswerte Entwicklung von Synthesemethoden für *tripod*-Liganden mit Neopentan-Grundgerüst und drei unterschiedlichen Phosphan-Donorgruppen

$\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PR}^a_2)(\text{CH}_2\text{PR}^b_2)(\text{CH}_2\text{PR}^c_2)$ haben wir bereits ausführlich berichtet [3]. Darüber hinaus war es uns gelungen, analog gebaute chirale „Hydroxy-*tripod*-Liganden“,

$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}^a_2)(\text{CH}_2\text{PR}^b_2)(\text{CH}_2\text{PR}^c_2)$, darzustellen [4], welche analog zu ihrer achiralen Stammverbindung $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (**3a**) [5] (Schema 1) an der Hydroxygruppe weiter funktionalisierbar sein sollten. Hatte sich diese konver-

gente Synthesestrategie bisher beschränkt auf die Veresterung mit Benzoylchlorid [5], so stellen wir hier die Einsetzbarkeit der Elektrophile auf eine breitere Basis. Ausgehend von Pentaerythrit, $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, konnten wir zeigen, daß sowohl (–)-Camphansäureester als auch Phthal-säurehalbester achiraler Hydroxy-*tripod*-Liganden vom Typ $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ bequem und in guten Ausbeuten zugänglich sind. Zusätzlich wurde das Koordinationsverhalten dieser Ligand-Ester gegenüber Eisen(II) und Molybdän(0) untersucht. Anders als beim Einsatz von Carbonsäurechloriden und -anhydriden ist mit Elektrophilen wie Methyljodid und Trimethylsilylchlorid das Vorhandensein freier PR_2 -Gruppen störend, so daß bei der Darstellung des Methyl-xanthogenats **12** und des Trimethylsilyl-Ethers **13** vom dreifach

Schema 1. Darstellung von „Hydroxy-*tripod*“ (**3a**) [5].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Huttner.

Boran-geschützten Alkohol

$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3)_3$ (**11**) [6] ausgegangen werden muß.

Ergebnisse

Im Hinblick auf die Ausarbeitung einer eventuell möglichen Enantiomerentrennung über diastereomere Ester [7] wurde zunächst der Hydroxy-*tripod*-Ligand **3a** (Schema 1) [5] unter „klassischen“ Bedingungen mit (–)-Camphansäurechlorid [8] und Pyridin als Hilfsbase [9] zum enantiomerenreinen Ester **4a** umgesetzt (Schema 2), der nach Chromatographie in 71% Ausbeute erhalten wird.

Schema 2. Veresterung des Alkohols **3a** mit (–)-Camphansäurechlorid/Pyridin.

Der Ligandester **4a** zeichnet sich durch faciales Koordinationsverhalten gegenüber Eisen(II) und Molybdän(0) aus. Die literaturbekannten Umsetzungen von **4a** mit $[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ [10] (**5a**) und $\text{Mo}(\text{NCCH}_3)_3(\text{CO})_3$ [11] (**6a**) ergeben die ent-

sprechenden Komplexe, in denen die drei PPh_2 -Gruppen jeweils facial an das Metallzentrum koordiniert sind (Schema 3). Dies wird in beiden Fällen durch ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum (**5a**: ^{31}P -NMR (CD_3NO_2): $\delta = +31,7$, **6a**: ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +16,3$) und für **6a** zusätzlich durch ein Quartett im ^{95}Mo -NMR-Spektrum (^{95}Mo -NMR: $\delta = -1689$, $^1J_{\text{Mo-P}} = 130$ Hz) belegt.

Darüber hinaus konnten vom Eisenkomplex **5a** Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse [19] geeignet waren. In der unabhängigen Einheit der Elementarzelle finden sich zwei Moleküle von **5a**, deren Koordinationsgeometrie um das zentrale Eisenatom als idealisiert oktaedrisch betrachtet werden kann (Abb. 1a). Die Verdrillung des *tripod*-Liganden, die durch die Torsionswinkel $\text{C}10-\text{C}i-\text{P}j-\text{Fe}$ ($i = 7, 8, 9; j = 1, 2, 3$) gekennzeichnet wird (Tab. I), ist in den beiden unabhängigen Molekülen gegensinnig, wobei die Beträge der Torsionswinkel aber durchaus vergleichbar sind (Tab. I). Dies führt aufgrund des homochiralen Camphansäureresters zu zwei Diastereomeren im Kristall. Der Säurerest ist offenbar nicht in der Lage, durch Wechselwirkungen mit dem *tripod*-Grundgerüst diesem eine der beiden möglichen Helizitäten aufzuzwingen. Darüber hinaus nimmt der Camphansäurerest in den beiden Molekülen eine unterschiedliche Konformation relativ zum *tripod*-Metallfragment ein (Abb. 1b).

Eine alternative Möglichkeit der Darstellung funktionalisierter *tripod*-Liganden hatten wir vor kurzem über eine Malonestersynthese gefunden [12]. Das so dargestellte Trichlorid (Schema 4) [12] mit Phenylneopentan-Grundgerüst läßt sich nicht nur mit Diphenylphosphid vollständig nucleophil substituieren [12], sondern auch mit Kaliumdibenzophospholid (KDBP) in DMSO ist der entsprechende *tripod*-Ligand (**7**) zugänglich (Schema 4).

Das in einer Ausbeute von 47% dargestellte, einkristalline **7** (^{31}P -NMR: s, $\delta = -26,0$) kann röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. In der Kristallstruktur von **7** (Abb. 2, Tab. II) weichen

Schema 3. Darstellung der *tripod*-Metallkomplexe.

Schema 4. Darstellung des *tripod*-Liganden **7**.

Abb. 1b. Vergleichende Ansicht der Strukturen der beiden unabhängigen Moleküle von **5a** im Kristall.

und 2 Äquiv. Dibenzophosphol kristallines Bis(dibenzophospholymethyl)-oxetan (**2b**) in 69% Ausbeute.

Die angestrebte Spaltung mit LiDBP in THF liefert nach Hydrolyse jedoch einen vollkommen unlöslichen und damit weder zweifelsfrei identifizierbaren (NMR) noch derivatisierbaren Feststoff.

Überraschenderweise ist das nach der Oxetan-spaltung zunächst entstehende Lithiumalkoholat von $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{DBP})_3$ in Toluol löslich, was eine direkte Umsetzung mit dem Säurechlorid nahelegt. So gelingt die Darstellung von **4b** in

einer Eintopfsynthese, ausgehend vom Oxetan **2b**, in 54% Ausbeute nach Chromatographie und zweimaligem Umkristallisieren (Schema 5). Abb. 4 zeigt die Struktur von **4b** im Kristall. Wie in allen Kristallstrukturen freier tris(DBP)-*tripod*-Liganden (**7**, [11]), haben die drei Dibenzophospholgruppen einen größtmöglichen Abstand voneinander (Abb. 4), anstatt – wie in η^3 -*tripod*-Komplexen – „syn“ zueinander zu stehen. Wie die Torsionswinkel um die Bindungen zwischen dem quartären C4 und den die Dibenzophospholreste tragenden Methylengruppen (Tab. IV) verdeutli-

Fe1–P1	229,8 (0,6)/229,6 (0,6)	P1–Fe1–P2	91,2 (0,2)/91,5 (0,2)
Fe1–P2	226,4 (0,7)/227,8 (0,6)	P2–Fe1–P3	88,5 (0,2)/88,1 (0,2)
Fe1–P3	229,8 (0,6)/227,2 (0,6)	P3–Fe1–P1	85,3 (0,2)/85,5 (0,2)
Fe1–N1	197,5 (2,1)/190,5 (2,1)	N1–Fe1–N2	84,8 (0,7)/86,9 (0,8)
Fe1–N2	191,5 (1,8)/198,0 (1,8)	N2–Fe1–N3	81,9 (0,7)/83,9 (0,8)
Fe1–N3	192,7 (2,0)/195,0 (2,0)	N3–Fe1–N1	83,2 (0,6)/87,3 (0,8)
N1–C1	114,8 (2,7)/114,1 (3,4)	P1–Fe1–N1	92,6 (0,5)/91,7 (0,6)
N2–C3	116,7 (2,5)/112,1 (2,5)	P2–Fe1–N1	173,0 (0,5)/174,6 (0,6)
N3–C5	113,7 (2,6)/122,2 (3,1)	P3–Fe1–N1	97,4 (0,5)/96,5 (0,6)
O1–C47	142,7 (2,5)/139,6 (2,3)	P1–Fe1–N2	177,1 (0,6)/178,2 (0,6)
O1–C48	133,4 (2,2)/130,5 (2,5)	P2–Fe1–N2	91,1 (0,5)/90,0 (0,6)
O2–C48	118,6 (2,5)/121,5 (2,5)	P3–Fe1–N2	93,8 (0,5)/93,5 (0,6)
		P1–Fe1–N3	99,1 (0,5)/97,2 (0,6)
		P2–Fe1–N3	90,6 (0,6)/88,0 (0,6)
		P3–Fe1–N3	175,6 (0,5)/175,3 (0,5)
C10–C7–P1–Fe1	–40,5/41,2	Fe1–N1–C1	173,6 (1,8)/173,0 (2,2)
C10–C8–P2–Fe1	–24,9/29,8	Fe1–N2–C3	174,0 (1,9)/174,0 (2,1)
C10–C9–P3–Fe1	–24,7/29,7	Fe1–N3–C5	174,8 (1,9)/173,2 (1,9)
C10–C47–O1–C48	179,9/168,4	O1–C47–C10	104,2 (1,6)/108,1 (1,6)

Tab. I. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in **5a**.

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die beiden letzten angegebenen Stellen; ^b nach dem Schrägstrich sind die entsprechenden Werte für das zweite Molekül in der unabhängigen Einheit angegeben.

Abb. 2. Eine Ansicht der Struktur von **7** im Kristall.

chen, steht P3 „anti“ zu P1 und P2. Das quartäre Kohlenstoffatom (C4) besitzt verzerrt tetraedrische Geometrie (Tab. IV); die Aufweitung der Phosphor-ständigen Methylengruppen gegenüber dem Tetraederwinkel beträgt jeweils fast exakt 6° (Tab. IV). Damit entspricht die Struktur von **4b** in allen wesentlichen Merkmalen den beiden bereits

bekannten Kristallstrukturen freier tris(DBP)-Liganden (**7**, [11]). Der enantiomerenreine (–)-Camphanoylrest beeinflusst diese Charakteristika letztendlich nicht, was zusätzlich dadurch bewiesen wird, daß die Struktur dieser enantiomerenreinen Verbindung ($[\alpha]_D^{20} = +8,6$ ($c = 1$, Di-oxan)) nur zentrosymmetrisch gelöst werden kann

Tab. II. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in **7**.

C40–C37	153,5(7)	C41–C47	151,8(7)
C40–C38	154,9(5)	C37–P1	185,4(5)
C40–C39	153,6(9)	C38–P2	186,5(6)
C40–C41	154,9(9)	C39–P3	186,3(4)
C37–C40–C41	107,2(4)	C37–C40–P1	116,6(3)
C38–C40–C41	109,2(4)	C38–C40–P2	114,6(4)
C30–C40–C1	111,9(4)	C39–C40–P3	115,7(3)
C40–C41–C47	118,3(4)		
P1–C37–C40–C41	72,8	P3–C39–C40–C41	+61,4
P2–C38–C40–C41	–174,3	C42–C47–C41–C40	+164,3

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

Schema 5. Synthese des (–)-Camphanylesters von Tris(DBP)-hydroxy-tripod (**4b**).

Tab. III. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in **8**.

Mo1–P1	250,7(3)	P1–Mo1–P2	84,3(1)
Mo1–P2	251,1(3)	P1–Mo1–P3	85,0(1)
Mo1–P3	251,8(3)	P2–Mo1–P3	84,3(1)
Mo1–C48	196(1)	C48–Mo1–P1	95,7(3)
Mo1–C49	194(1)	C48–Mo1–P2	94,5(3)
Mo1–C50	197(1)	C48–Mo1–P3	178,5(3)
C48–O1	117(1)	C49–Mo1–P1	92,8(4)
C49–O2	118(1)	C49–Mo1–P2	177,0(4)
C50–O3	117(1)	C49–Mo1–P3	96,3(3)
		C50–Mo1–P1	177,4(3)
		C50–Mo1–P2	96,5(4)
		C50–Mo1–P3	92,6(3)
C4–C1–P1–Mo1	30,1	C48–Mo1–C49	85,1(5)
C4–C2–P2–Mo1	30,8	C48–Mo1–C50	86,7(5)
C4–C3–P3–Mo1	29,0	C49–Mo1–C50	86,4(5)
C1–P1–C6	104,9(5)	Mo1–C48–O1	175(1)
C1–P1–C17	98,3(5)	Mo1–C49–O2	176(1)
C6–P1–C17	89,7(6)	Mo1–C50–O3	175(1)
C3–P3–C30	107,3(5)	C2–P2–C29	105,6(5)
C3–P3–C41	102,0(5)	C2–P2–C18	97,2(5)
C30–P3–C41	89,8(6)	C18–P2–C29	89,8(6)

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

(Raumgruppe $P\bar{1}$), während eine Lösung in der Raumgruppe $P1$ nicht möglich ist. Dadurch entsteht im (–)-Camphansäurerest eine symmetrieerzeugte 50:50-Fehlordnung, die den strukturbestimmenden, zentrosymmetrischen *tripod*-Teil der Struktur allerdings nicht erfaßt.

Ein Unterschied zwischen **4a** und **4b** besteht in ihrem Koordinationsverhalten gegenüber Eisen(II) und Molybdän(0). Während die drei PPh_2 -Gruppen in **4a** an beide Metallzentren problemlos facial koordinieren (**5a** und **6a**), sind die drei DBP-Reste offensichtlich zu sperrig für eine solche Koordinationsform an das relativ zu Molybdän(0) (d^6 , low spin, Atomradius 136 pm [15]) kleinere Eisen(II) (d^6 , low spin, Ionenradius 61 pm [16]). Versuche zur Umsetzung von **4b** mit $[Fe(NCCH_3)_6](BF_4)_2$ [10] ergeben einen nicht kristallisierbaren, roten Feststoff, der im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale von $\delta = +22$ bis $+55$ zeigt, was die Bildung von uneinheitlichen Koordinationspolymeren nahelegt. Wenn auch die Reaktion von **4b** mit $Mo(NCCH_3)_3(CO)_3$ [11] hauptsächlich wenig einheitliche Koordinationsverbindungen liefert (^{31}P -NMR: $\delta = +20$ bis $+25$), so können doch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle vom geplanten Komplex **6b** erhalten werden. Wie Abb. 5 zeigt, liegen zwei entgegengesetzt helical chirale Diastereomere ((P)- und (M)-**6b**) in der Elementarzelle im Verhältnis 1:1 vor. Die sich in

beiden Diastereomeren entsprechenden Bindungsabstände und -winkel sind innerhalb der dreifachen Standardabweichung (3σ) identisch (Tab. V.1 und Tab. V.2); darüber hinaus entsprechen sie den üblichen Werten [11]. Durch die P–Mo–P-Winkel von durchschnittlich 85° (Tab. V.1 und Tab. V.2) wird deutlich, daß der *tripod*-Ligand in beiden helicalen Formen nicht nahe genug an das Molybdänzentrum herankommt, um P–Mo–P-Winkel von 90° zuzulassen. Die Torsionswinkel C–C–P–Mo in dem sich durch die Koordination ergebenden Käfig liegen in (P)-**6b** zwischen $+26^\circ$ und $+32^\circ$ (Tab. V.1). In (M)-**6b**, dem „lokalen Spiegelbild“ von (P)-**6b**, weisen diese Torsionswinkel entgegengesetzte Vorzeichen auf und liegen zwischen -27° und -32° (Tab. V.2). Der enantiomerenreine (–)-Camphansäurerest im *tripod*-Rückgrat beeinflusst die zueinander spiegelbildlichen Geometrien um die Metallzentren Mo1 und Mo2 (Abb. 5) somit kaum.

Zur Trennung chiraler-racemischer Alkohole sind auch deren Phthalsäurehalbester interessant, denn ihre Überführung in Ammoniumsalze mit Hilfe von chiralen Aminen (z. B. (–)-Brucin oder (–)-Phenylethylamin) führt zu Diastereomeren, die sich in vielen Fällen durch Kristallisation trennen lassen [9]. So wurde hier zunächst der Phthalsäurehalbester von **3a** als achirale Modellschubstanz (**9**) dargestellt. Analog zur Darstellung von **4b** ist auch hier die Isolierung des reinen Alkohols nicht nötig. Ausgehend von Bis(diphenylphosphanylmethyl)-oxetan (**2a**) kann das durch nucleophile Spaltung mit 1.5 Äquiv. $LiPPh_2$ zunächst entstehende Lithiumalkoholat in situ mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt werden (Schema 6). Saure Hydrolyse liefert 52% **9** nach Chromatographie an Kieselgel. Dabei ist es unerlässlich, dem Laufmittel 1–2 Volumenprozent Eisessig zuzusetzen, um die Wechselwirkung der Carboxylfunktion des Halbesters mit der stationären Phase so abzuschwächen, daß ein Eluieren überhaupt möglich ist.

Die Carbonsäurefunktion im Phthalsäurehalbester **9** beeinflusst dessen faciales Koordinationsverhalten über die drei PPh_2 -Gruppen erwartungsgemäß nicht. So führt die Umsetzung von **9** mit $Mo(NCCH_3)_3(CO)_3$ [11] zum Komplex **10a** (^{31}P -NMR: s, $\delta = +13,9$; ^{95}Mo -NMR: q, $\delta = -1678$, $^1J_{Mo-P} = 128$ Hz) (Schema 3). Die Kristallstruktur (Abb. 6) zeigt die unkoordinierte Carboxylgruppe im *tripod*-Rückgrat. Die P–Mo–P-Winkel betra-

Abb. 3. Eine Ansicht der Struktur des Bildes und des Spiegelbildes von **8** im Kristall (oben: (P)-, unten: (M)-Enantiomer).

Abb. 4. Eine Ansicht der Struktur von **4b** im Kristall.

gen *ca.* 83° (Tab. VI). Da die Winkel zwischen den Bindungen der Carbonylliganden C–Mo–C ebenfalls unter 90° liegen (Tab. VI), sind die Winkel P–Mo–C mit durchschnittlich 95° (Tab. VI) jeweils deutlich größer als 90°. Um P–Mo–P-Winkel von 90° zuzulassen, gelangt der *tripod*-Ligand offenbar nicht nahe genug an das Metallzentrum heran. Die Torsionswinkel C–C–P–Mo in dem durch die Koordination aufgebauten Käfig liegen in **10a** zwischen 31° und 38° (Tab. VI), was die gleichsinnige und gleichmäßige Verdrillung der Methylengruppen

belegt (Abb. 6). Die Geometrie von **10a** entspricht der Struktur des Mo(CO)₃-Komplexes mit dem Benzoyl-ester von Hydroxy-*tripod* [5] in allen vergleichbaren Details.

Analoges Koordinationsverhalten zeigt **9** gegenüber Eisen(II). Gemäß Schema 3 setzt sich **9** mit [Fe(NCCH₃)₆](BF₄)₂ [10] zum oktaedrischen Komplex **10b** um. Die Kristallstruktur von **10b** (Abb. 7) zeigt die zu **10a** analoge oktaedrische Koordinationsgeometrie. Wie für den (–)-Camphorsäureester-Eisenkomplex **5a** kann auch für

C1–P1	186,5(0,8)	O1–C5	145,2(0,8)	O3–C43	149,1(1,0)
C2–P2	184,6(0,8)	O1–C42	131,8(1,0)	O3–C46	145,7(1,1)
C3–P3	181,1(0,7)	O2–C42	118,5(1,5)	O4–C46	112,5(1,2)
C5–C4–C1	111,0(0,6)	C1–C4–C2	110,6(0,5)		
C5–C4–C2	105,8(0,7)	C1–C4–C3	108,2(0,7)		
C5–C4–C3	109,3(0,6)	C2–C4–C3	111,9(0,5)		
P1–C1–C4	115,4(0,6)	O1–C5–C4	109,2(0,4)		
P2–C2–C4	115,6(0,6)				
P3–C3–C4	115,4(0,4)				
P1–C1–C4–C5	+60,6	P3–C3–C4–C5	–170,3		
P2–C2–C4–C5	+66,6	C42–O1–C5–C4	+164,3		

Tab. IV. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in **4b**.

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die beiden letzten angegebenen Stellen.

Abb. 5. Eine Ansicht der Struktur von (P)-**6b** (links) und (M)-**6b** (rechts) im Kristall.

10b kein signifikanter Einfluß der Funktionalisierung des *tripod*-Liganden auf die geometrischen Parameter am Eisen festgestellt werden (Tab. VII). Ähnlich wie in **5a** ($179,9^\circ$, Tab. I) beträgt der Torsionswinkel C4–C5–O1–C6 in **10b** $177,0^\circ$ (Tab. VII). Die Atome liegen somit fast in einer Ebene (Abb. 7). Dies gewährleistet, daß der Phthalsäurerest eine Konformation einnimmt, bei der er einen maximalen Abstand vom *tripod*-Grundgerüst aufweist, und daher die sterischen Wechselwirkungen minimiert werden.

Um die Erfahrungen bei der Veresterung von **3a** auf Elektrophile auszuweiten, die keine Carbonsäurederivate darstellen, wurde versucht, die-

sen Hydroxy-*tripod*-Liganden unter den Bedingungen der Williamson'schen Ethersynthese [17] mit Alkylhalogeniden umzusetzen. Mit Methyljodid und Ethylbromid erhält man jedoch stets quartäre Phosphoniumsalze (^{31}P -NMR: $\delta = +20$). Diese unerwünschte Nebenreaktion läßt sich durch vollständige Phosphan-Boran-Adduktbildung vermeiden [3b, 6]. Der entsprechende Tris(boran)-alkohol **11**, welcher sich schon beim Einsatz von Mesylchlorid als unempfindlich bezüglich Oxidation und Bildung quartärer Phosphoniumsalze erwiesen hatte [6], ist auch gegenüber Alkylhalogeniden stabil. Jedoch führt die Umsetzung des Lithiumalkoholats von **11** mit MeI oder EtBr

Schema 6. Darstellung des Phthalsäurehalbesters **9**. Schema 7. Reaktion des Tris(borans) **9** mit verschiedenen Elektrophilen.

Abb. 6. Zwei Ansichten der Struktur von **10a** im Kristall.

in Toluol zu keiner Reaktion. Versuche, die entsprechenden Alkylether mit NaH in THF bei 50 °C zu erhalten liefern – aufgrund des koordinierend und damit bei dieser Temperatur ent-

schützend wirkenden Lösungsmittels – wiederum quartäre Phosphoniumsalze.

Erfolgreich verläuft hingegen die Bildung des Methylxanthogenats **12** in Anlehnung an D. H. R.

Mo1–P1	251,4(0,5)	Mo1–C2	199,6(2,2)	O5–C9	120,7(2,3)
Mo1–P2	251,7(0,5)	Mo1–C3	200,8(2,2)	O6–C10	149,2(2,3)
Mo1–P3	249,9(0,5)	O4–C8	142,4(2,2)	O6–C14	142,6(2,9)
Mo1–C1	197,6(2,7)	O4–C9	135,3(2,3)	O7–C14	119,0(2,7)
P1–Mo1–P2	84,8(0,2)	C2–Mo1–C3	88,0(0,8)		
P1–Mo1–P3	86,0(0,2)	P1–Mo1–C2	94,3(0,6)		
P2–Mo1–P3	85,3(0,2)	P2–Mo1–C1	95,3(0,6)		
C1–Mo1–C2	88,4(0,8)	P3–Mo1–C3	91,8(0,6)		
C1–Mo1–C3	87,7(0,8)				
C7–C4–P1–Mo1	+31,9				
C7–C5–P2–Mo1	+26,0				
C7–C6–P3–Mo1	+25,6				

Tab. V.1. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in (P)-**6b**.

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die beiden letzten angegebenen Stellen.

Mo2–P4	251,8(0,5)	Mo2–C56	196,6(2,2)	O10–C63	123,1(2,1)
Mo2–P5	251,8(0,5)	Mo2–C57	194,1(1,7)	O11–C64	148,1(2,1)
Mo2–P6	251,8(0,6)	O9–C62	143,4(2,1)	O11–C70	132,2(2,8)
Mo2–C55	196,7(2,0)	O9–C63	134,1(2,1)	O12–C70	125,9(2,6)
P4–Mo2–P5	84,2(0,2)	C56–Mo2–C57	89,3(0,8)		
P4–Mo2–P6	85,8(0,2)	P4–Mo2–C56	93,5(0,5)		
P5–Mo2–P6	85,6(0,2)	P5–Mo2–C57	94,0(0,6)		
C55–Mo2–C56	88,2(0,8)	P6–Mo2–C55	94,9(0,5)		
C55–Mo2–C57	86,1(0,7)				
C61–C58–P4–Mo2	–26,8				
C61–C59–P5–Mo2	–31,8				
C61–C60–P6–Mo2	–27,6				

Tab. V.2. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in (M)-**6b**.

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die beiden letzten angegebenen Stellen.

Mo–P1	251,5(0,2)	Mo–C2	193,6(1,0)	O5–C47	119,0(1,1)
Mo–P2	252,7(0,2)	Mo–C3	196,8(0,6)	O6–C54	131,2(1,0)
Mo–P3	253,1(0,2)	O4–C46	144,7(0,8)	O7–C54	121,3(1,0)
Mo–C1	198,6(0,8)	O4–C47	143,2(0,9)		
P1–Mo–P2	82,3(0,1)	C2–Mo–C3	86,1(0,3)		
P1–Mo–P3	82,4(0,1)	P1–Mo–C2	94,8(0,2)		
P2–Mo–P3	84,3(0,1)	P2–Mo–C2	95,3(0,2)		
C1–Mo–C2	87,9(0,3)	P3–Mo–C3	94,8(0,2)		
C1–Mo–C3	85,3(0,3)				
C45–C42–P1–Mo	+35,1				
C45–C43–P2–Mo	+37,8				
C45–C44–P3–Mo	+31,4				

Tab. VI. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in **10a**.

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die beiden letzten angegebenen Stellen.

Barton *et al.* [18] (Schema 7): Deprotonierung des Alkohols **11** mit *n*-BuLi, Zusatz von CS₂ und Imidazol als Hilfsbase liefert nach Quenchen mit MeI bei 23 °C **12** in 36% Ausbeute nach Chromatographie.

Als für eine Etherbildung mit dem sterisch anspruchsvollen Neopentylalkohol **11** geeignetes Elektrophil erweist sich letztendlich das darüber hinaus noch oxophile Trimethylchlorsilan. Gemäß

Schema 7 erhält man so den Trimethylsilylether **13** in 41% Ausbeute nach Umkristallisieren. Auch dabei ist es unbedingt nötig, Boran-geschütztes **3a** einzusetzen, um Silylierungsreaktionen am Phosphor (³¹P-NMR: δ = +28 bis +29) zu vermeiden.

Durch die Synthese der Ester **4a**, **4b**, **9** und **12** sowie des Trimethylsilylethers **13** konnten wir zeigen, daß die Funktionalisierung der OH-Funktion im Rückgrat der *tripod*-Liganden vom Typ

Abb. 7. Zwei Ansichten der Struktur des Kations von **10b** im Kristall.

Tab. VII. Ausgewählte Abstände [pm]^a und -winkel [°]^a in **10b**.

Fe1–P1	226,7 (2)	P1–Fe1–P2	91,0 (1)
Fe1–P2	227,0 (2)	P2–Fe1–P3	91,1 (1)
Fe1–P3	228,1 (2)	P3–Fe1–P1	85,6 (1)
Fe1–N1	196,2 (6)	N1–Fe1–N2	84,8 (2)
Fe1–N2	195,4 (4)	N2–Fe1–N3	85,0 (2)
Fe1–N3	195,4 (5)	N3–Fe1–N1	85,3 (2)
N1–C50	113,1 (10)	P1–Fe1–N1	96,8 (1)
N2–C52	114,3 (7)	P2–Fe1–N1	90,1 (1)
N3–C54	112,8 (7)	P3–Fe1–N1	177,3 (1)
O1–C5	145,0 (6)	P1–Fe1–N2	93,2 (1)
O1–C6	134,6 (6)	P2–Fe1–N2	174,3 (2)
O2–C6	119,4 (6)	P3–Fe1–N2	93,9 (2)
		P1–Fe1–N3	177,1 (2)
		P2–Fe1–N3	92,0 (1)
		P3–Fe1–N3	92,2 (2)
C4–C1–P1–Fe1	+37,2	Fe1–N1–C50	174,7 (4)
C4–C2–P2–Fe1	+36,5	Fe1–N2–C52	169,1 (4)
C4–C3–P3–Fe1	+21,9	Fe1–N3–C54	175,4 (6)
C4–C5–O1–C6	+177,0	O1–C5–C4	107,5 (4)

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

HOCH₂C(CH₂PR₂)₃ durch Carbonsäurederivate möglich ist, und daß beim Einsatz von Alkyl- und Silylhalogeniden BH₃ als Schutzgruppe für Phosphan-Donoren unumgänglich ist.

Diese konvergente Synthesestrategie sollte sich analog auf die ihrerseits leicht zugänglichen chiralen Hydroxy-*tripod*-Liganden HOCH₂C(CH₂PR^a)₂(CH₂PR^b)₂(CH₂R^c) [4] übertragen lassen.

Die freien Ligandester **4a** und **4b** bilden Komplexe, in denen die drei Phosphan-Donorgruppen facial an Molybdän(0) und Eisen(II) (**4a**, drei PPh₂-Gruppen) bzw. nur facial an Molybdän(0) (**4b**, drei DBP-Gruppen) koordinieren. Dieses Koordinationsverhalten entspricht dem der unfunktionalisierten Stammverbindungen H₃CC(CH₂PPh₂)₃ [11] und PhCH₂C(CH₂DBP)₃ (**7**) bzw. H₃CC(CH₂DBP)₃ [11].

Tab VIII. Meßparameter der Röntgenstrukturen.

Verbindung	4b	5a	6b	7
Summenformel	C ₅₁ H ₄₅ O ₄ P ₃	C ₅₇ H ₆₀ B ₂ F ₈ FeN ₃ O ₄ P ₃	C ₅₄ H ₅₄ MoO ₇ P ₃ · 0,3 CH ₂ Cl ₂ ·2,25 THF	C ₄₇ H ₃₇ P ₃
Molmasse (ber.)	814,837	1173,500	2328,870	694,74
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ – Nr. 2	P2 ₁ – Nr. 4	P2 ₁ – Nr. 4	P $\bar{1}$ – Nr. 2
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1126,6(3)	1274,1(4)	1547,0(1)	1273,5(6)
	<i>b</i> 1230,0(4)	3816,8(9)	2342,6(7)	1342,6(5)
	<i>c</i> 1744,9(6)	1285,3(3)	1769,0(1)	1385,6(5)
	α 95,26(3)	90,00(0)	90,00(0)	114,33(3)
	β 101,71(2)	78,95(2)	70,56(4)	107,13(3)
	γ 114,86(2)	90,00(0)	90,00(0)	96,06(3)
Zellvolumen V	2193,1 × 10 ⁶ pm ³	6134,0 × 10 ⁶ pm ³	6044,7 × 10 ⁶ pm ³	2051,0 × 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 4	Z = 4	Z = 2
Dichte (ber.)	1,234 g/cm ³	1,271 g/cm ³	1,280 g/cm ³	1,125 g/cm ³
Meßgerät		Siemens (Nicolet Syntex)	R 3 m/V Diffraktometer	
Strahlung		Mo–K α , Graphit-Monochromator		
Meßtemperatur	180 K	200 K	200 K	210 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	21	25	25	21
Meßbereich	2,0 ≤ 2θ ≤ 45,0°	2,0 ≤ 2θ ≤ 46,0°	2,4 ≤ 2θ ≤ 46,1°	2,0 ≤ 2θ ≤ 48,1°
scan-Geschwindigkeit	23,0 ≤ ω ≤ 29,3°/min	2,9 ≤ ω ≤ 29,3°/min	6,0 ≤ ω ≤ 29,3°/min	2,1 ≤ ω ≤ 29,3°/min
gemessene Reflexe	5839	10598	8043	6442
davon unabhängige	5501	9235	7682	6137
davon beobachtete (I ≥ 2σ)	4686	7962	5779	4921
verfeinerte Parameter	516	777	990	429
maximale Restelektronendichte	0,88 × 10 ⁻⁶ e/pm ³	1,10 × 10 ⁻⁶ e/pm ³	0,91 × 10 ⁻⁶ e/pm ³	0,82 × 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen		Lorentz- und Polarisationskorrektur, Exp. Absorptionskorrektur, Ψ-Scan, 5 Reflexe, ΔΨ = 10°		
Strukturaufklärung		direkte Methoden		
Verfeinerung		Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen		
Atomformfaktoren			[19c]	
verwendete Rechenprogramme	SHELX 76 [19a]	SHELX 76 [19a]	SHELXL 93 [19b]	SHELX 76 [19a]
Übereinstimmungsfaktoren	R ₁ = 9,3% R ₂ = 8,5%	R ₁ = 11,4% R ₂ = 10,5%	R ₁ = 7,8% R _w = 22,9%	R ₁ = 7,3% R ₂ = 6,8%

Tab. VIII. (Fortsetzung).

Verbindung	8	10a	10b
Summenformel	C ₅₀ H ₃₅ MoO ₃ P ₃ · 1,7 CH ₂ Cl ₂	C ₅₂ H ₄₃ MoO ₇ P ₃ · Et ₂ O · CH ₂ Cl ₂	C ₅₅ H ₅₂ B ₂ F ₈ FeN ₃ O ₄ P ₃
Molmasse (ber.)	975,407	1127,827	1141,400
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n – Nr. 14	P2 ₁ /c – Nr. 14	P1̄ – Nr. 2
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1392,5(4)	2076,8(6)	1507,0(5)
	<i>b</i> 1802,0(5)	1550,4(5)	1598,9(6)
	<i>c</i> 1901,7(5)	1780,2(5)	1711,7(6)
	<i>α</i> 90,00(0)	90,00(0)	62,77(3)
	<i>β</i> 93,14(2)	112,64(2)	78,59(3)
	<i>γ</i> 90,00(0)	90,00(0)	71,10(3)
Zellvolumen V	4764,4 × 10 ⁶ pm ³	5290,3 × 10 ⁶ pm ³	3400,0 × 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 2
Dichte (ber.)	1,360 g/cm ³	1,416 g/cm ³	1,300 g/cm ³
Meßgerät	Siemens (Nicolet Syntex) R 3 m/V Diffraktometer		
Strahlung	Mo – K _α , Graphit-Monochromator		
Meßtemperatur	210 K	190 K	180 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	23	20	25
Meßbereich	2,0 ≤ 2θ ≤ 42,0°	2,0 ≤ 2θ ≤ 44,0°	2,0 ≤ 2θ ≤ 48,0°
scan-Geschwindigkeit	2,5 ≤ ω ≤ 29,3°/min	2,1 ≤ ω ≤ 29,3°/min	2,3 ≤ ω ≤ 29,3°/min
gemessene Reflexe	5605	7014	11304
davon unabhängige	4851	6489	10837
davon beobachtete (I ≥ 2σ)	4096	4785	9536
verfeinerte Parameter	533	558	647
maximale Restelextronendichte	0,87 × 10 ⁻⁶ e/pm ³	0,94 × 10 ⁻⁶ e/pm ³	0,80 × 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur, Exp. Absorptionskorrektur, Ψ -Scan, 5 Reflexe, $\Delta\Psi = 10^\circ$		
Strukturaufklärung	direkte Methoden		
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen		
Atomformfaktoren	[19c]		
verwendete Rechenprogramme	SHELX 76 [19a]	SHELX 76 [19a]	SHELX 76 [19a]
Übereinstimmungsfaktoren	R ₁ = 7,1% R ₂ = 6,8%	R ₁ = 5,5% R ₂ = 5,0%	R ₁ = 8,0% R ₂ = 8,0%

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas in frisch absolutierten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Bestimmung des Gehaltes von *n*-Butyllithium erfolgte durch Titration nach M. F. Lipton [20]. Blitzchromatographische Reinigungen erfolgten an entgastem Kieselgel der Fa. ICN Biomedicals (Korngröße: 32–63 μm), die Säulen wurden trocken gepackt [21]. – NMR: Bruker AC-200 (¹H: 200 MHz, ¹³C: 50,55 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CDCl₃ (δ = 7,27 für ¹H, 77,0 für ¹³C). TMS extern. ³¹P: 81 MHz, Standard H₃PO₄ (85-proz.) extern. ⁹⁵Mo: 13,04 MHz, Lösungsmittel CD₂Cl₂ (δ = 5,32), Standard 1 molare Lösung von Na₂MoO₄ in H₂O (pH 11) extern. Die Spektren wurden jeweils ¹H-entkoppelt bei 296 K aufgenommen. ¹¹B-NMR: Jeol FX90Q (28,69 MHz). Externer Standard durch BF₃-Etherat in CDCl₃. Sofern nicht anders angegeben erfolgten alle Messungen in CDCl₃-Lösungen. – IR: Bruker IFS-66, Messungen in CH₂Cl₂-Lösungen auf einem CaF₂-Fenster. – MS: Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectro-System 300. Ionisierung: Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV, Felddesorption

(FD). – Cyclovoltammetrische Messungen: E_{1/2} bezeichnet das cyclovoltammetrisch bestimmte Potential für den Vorgang $x \rightleftharpoons x^+ + e^-$. Bei den Meßbedingungen war die Peakseparation (ΔE) der reversiblen Vorgänge mit 100–125 mV jeweils kleiner als die für das, unter gleichen Bedingungen jeweils am Ende einer Meßreihe gemessene, reversible Redoxpaar Ferrocen $\rightleftharpoons$ Ferrocen⁺ + e⁻. Meßbedingungen: 10⁻³ molare Lösungen in 0,1 molarer Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂-Lösung in einer Metrohm-Zelle, Spannungsvorschub 200 mV/s, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomелеlektrode an Glassy Carbon Elektrode bei 25 °C, Potentiostat: EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Modell 273. – Optische Rotationen: Polarimeter DIP-370 der Fa. Jasco in einer 1 dm-Mikroküvette auf der Natrium-D-Linie (λ = 589 nm) bei 20 °C. Die Konzentration (c) bezieht sich auf g Substanz einwaage in 100 ml des angegebenen Lösungsmittels. – Schmelzpunkte: Apparat MFB 595010 der Fa. Gallenkamp; die Werte sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

Darstellung von 3,3-Bis(5-dibenzophosphorylmethyl)oxetan (2b)

6,33 g 5-H-Dibenzophosphol [22] (34,36 mmol) in 75 ml THF versetzt man bei 0 °C mit 5,90 g (51,54 mmol) KOtBu. Nach 30 min Rühren bei 23 °C werden 3,29 g (17,18 mmol) Pentaerythrityl-trichlorid (**1**) [14] in 50 ml THF innerhalb von 5 min zugetropft. Man erhitzt 2 h unter Rückfluß, filtriert die gelbe Reaktionsmischung über 7 cm Kieselgel (D3-Fritte, 4 cm Durchmesser, naß gefüllt) und spült mit *ca.* 300 ml THF nach. Vollständiges Einengen im Ölpumpenvakuum ergibt einen weißen Feststoff, der in 35 ml Methylenchlorid gelöst, mit 80 ml Petrolether(40/60) versetzt und bei –20 °C kristallisiert wird (drei Tage). Man erhält 5,35 g (69%) **2b** in Form von farblosen Nadeln mit Schmp. 154 °C.

¹H-NMR: 7,35–7,99 (16 H, arom. H); 4,62 (s, 4 H, Oxetan-CH₂); 2,59 (d, 4 H, CH₂P, ²J_{HP} = 1,3 Hz). – ¹³C-NMR: 121,6–143,8 (aromat. C); 82,6 (t, Oxetan-CH₂, ³J_{CP} = 8,6 Hz); 43,3 (t, C_q, ²J_{CP} = 8,0 Hz); 40,5 (dd, CH₂DBP, ¹J_{CP} = 14,6 Hz, ³J_{CP} = 11,4 Hz). – ³¹P-NMR: –25,2 (s). – MS (EI) *m/z* (%) [Frag.]: 450 (6%) [M⁺]; 420 (44%) [M⁺–CH₂O]; 267 (26%) [M⁺–DBP]; 237 (100%), [M⁺–CH₂O–DBP]; 183 (68%) [DBP⁺].

C₂₉H₂₄O₂P₂ (450,5)

Ber. C 77,33 H 5,35%,

Gef. C 76,74 H 5,45%.

Darstellung von (–)-Camphansäure-2,2-bis(5-diphenylphosphanylmethyl)-3-(5-diphenylphosphanyl)-1-propylester (4a)

Zu einer Lösung von 2,00 g (3,12 mmol) **3a** [5] in 30 ml Toluol werden bei 23 °C 0,832 g (3,84 mmol) (–)-Camphansäurechlorid auf einmal zugegeben. Bei 0 °C tropft man über eine Spritze innerhalb von 2 min 0,68 ml (8,35 mmol) Pyridin zu und rührt 1 h bei dieser Temperatur. Anschließend läßt man 16 h bei 23 °C rühren.

Zur Hydrolyse gibt man 10 ml H₂O und weitere 0,2 ml Pyridin zu und rührt 1 h bei 23 °C nach. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase extrahiert man zweimal mit je *ca.* 30 ml Toluol. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 ml konz. HCl versetzt und mit NaCl-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Nach Blitzchromatographie an Kieselgel (4,5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe; Eluens: Petrolether(40/60)/Toluol/Essigester im Verhältnis 60:25:15; R_F(**4a**): 0,41) erhält man 1,82 g (71%) **4a** in Form eines

glasartigen pulverisierbaren Feststoffes mit Schmp. 75–76 °C.

Optische Rotation: [α]_D²⁰ = –0,3 (c = 1,0, Di-oxan). – ¹H-NMR: 7,23–7,37 (30 H, arom. H); 4,17, 4,30 (2d, 2 H, OCH₂, Ha, Hb, ²J_{HH} = 11,1 Hz); 2,47 (d, 6 H, CH₂PPh₂, ²J_{HP} = 1,9 Hz); 1,50–2,28 (4 m, 4 H, H-2', H-2'', H-3', H-3''); 1,06 (s, 3 H, CH₃-6'); 0,73, 0,87 (2 s, je 3 H, CH₃-7', CH₃-8'). – ¹³C-NMR: 178,2 (s, C-10'); 166,9 (s, C-9'); 128,6–139,1 (aromat. C); 91,2 (s, C-1'); 71,6 (q, OCH₂, ³J_{CP} = 10,3 Hz); 54,8 (s, C-4'); 54,1 (s, C-5'); 42,1 (q, C_q, ²J_{CP} = 12,4 Hz); 37,7 (br. d, CH₂PPh₂, ¹J_{CP} = 8,4 Hz); 30,6 (s, C-2'); 28,9 (s, C-3'); 16,7 (s, C-7', C-8'); 9,8 (s, C-6'). – ³¹P-NMR: –30,2 (s). – MS (EI) *m/z* (%) [Frag.]: 821 (9%) [M⁺]; 743 (100%) [M⁺–Ph]; 635 (13%) [M⁺–Camphanoyl]; 185 (15%) [HPPH₂⁺–H]; 183 (23%) [DBP⁺].

C₅₁H₅₁O₄P₃ (820,9)

Ber. C 74,62 H 6,26 P 11,32%,

Gef. C 74,49 H 6,39 P 11,00%.

Darstellung von (–)-Camphansäure-2,2-bis(5-dibenzophosphorylmethyl)-3-(5-dibenzo-phosphoryl)-1-propylester (4b)

2,19 g (11,89 mmol) 5-H-Dibenzophosphol [22] in 80 ml THF werden bei 0 °C durch Zuspritzen von 5,66 ml (11,89 mmol) 2,1 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan deprotoniert. Nach 30 min Rühren bei 23 °C tropft man zur Phospholidlösung 4,10 g (9,10 mmol) **2b** in 50 ml THF innerhalb von 1 min zu. Die tiefrote Reaktionsmischung wird nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß im Ölpumpenvakuum vollständig eingengt und der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen. Bei 23 °C gibt man 2,95 g (13,65 mmol) (–)-Camphansäurechlorid auf einmal zu (leichte Wärmetönung!) und rührt 16 h bei dieser Temperatur. Zur Hydrolyse versetzt man die braune Reaktionsmischung mit 80 ml entgastem Wasser und 2 ml Pyridin und rührt 10 min nach. Die rotbraune Toluolphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit je *ca.* 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wäscht man mit NaCl-Lösung bis zur pH-Neutralität. Nach Blitzchromatographie an Kieselgel (4,5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe; Eluens: Petrolether(40/60)/Toluol/Essigester im Verhältnis 60:25:15; R_F(**4b**): 0,32) wird zweimal aus Methylenchlorid/Pentan bei –20 °C umkristallisiert. Dies ergibt 4,0 g (54%) **4b** in Form von farblosen Kristallen mit Schmp. 221–222 °C.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man durch Übersichten einer Lösung von **4b** in Methylenchlorid mit Pentan nach drei Tagen bei 23 °C.

Optische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +8.6$ ($c = 1$, Di-oxan). – $^1\text{H-NMR}$: 7,22–7,97 (24 H, arom. H); 4,86 (s, 2 H, OCH_2); 2,61 (s, 6 H, CH_2DBP); 1,54–2,32 (4 m, 4 H, H-2' , H-2'' , H-3' , H-3''); 1,06 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-6'}$); 0,79, 0,88 (2 s, je 3 H, $\text{CH}_3\text{-7'}$, $\text{CH}_3\text{-8'}$). – $^{13}\text{C-NMR}$: 178,0 (s, C-10'); 167,6 (s, C-9'); 112,5–143,6 (aromat. C); 91,1 (s, C-1'); 72,2 (d, OCH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 8,1$ Hz); 54,2 (s, C-5'); 41,0 (m, Cq, CH_2DBP); 30,7 (s, C-2'); 28,9 (s, C-3'); 16,7 (s, C-7' , C-8'); 9,7 (s, C-6'). – $^{31}\text{P-NMR}$: –27,4 (s). – MS (EI) m/z (%) [Frag.]: 815 (0,2%) $[\text{M}^+]$; 631 (100%) $[\text{M}^+ - \text{Camphanoyl}]$; 197 (26%) $[\text{Camphansäure}^+ - \text{H}]$; 183 (45%) $[\text{DBP}^+]$.

$\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{P}_3$ (814,8)

Ber. C 75,18 H 5,57 P 11,40%,

Gef. C 75,22 H 5,59 P 10,97%.

Darstellung der Eisenkomplexe 5a und 10b [10]
(Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in CD_3NO_2)

[(-)-Camphansäure-2,2-bis(diphenylphosphanylmethyl)-3-(diphenylphosphanyl)-1-propyl-ester-tris(acetonitril)-eisen(II)]-bis(tetrafluoroborat) (5a)

Der Ansatz [10] 0,792 g (0,96 mmol) **4a** und 0,459 g (0,96 mmol) $[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ [24] liefert 0,845 g (75%) **5a** als rotes Pulver mit Schmp. 211–212 °C (Zersetzung). Rote Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung von **5a** bei 23 °C nach vier bis fünf Tagen.

$^1\text{H-NMR}$: 7,30–7,45 (m, 30 H, arom. H); 4,54, 4,58 (2 d, 2 H, OCH_2 , H_a , H_b , $^2J_{\text{HH}} = 11$ Hz); 2,84 (br. s, 6 H, CH_2PPh_2); 2,35 (s, 9 H, CH_3CN); 1,61–2,46 (4 m, 4 H, H-2' , H-2'' , H-3' , H-3''); 1,12 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-6'}$); 1,00, 1,04 (2 s, je 3 H, $\text{CH}_3\text{-7'}$, $\text{CH}_3\text{-8'}$). – $^{13}\text{C-NMR}$: 181,7 (s, C-10'); 170,3 (s, C-9'); 135,5 (s, CH_3CN); 130,1–134,9 (aromat. C); 92,9 (s, C-1'); 76,2 (m, CH_2O); 57,9 (s, C-4'); 55,7 (s, C-5'); 41,2 (s, Cq); 31,9 (s, C-2'); 29,7 (s, C-3'); 27,9 (m, CH_2PPh_2); 17,1 (s, C-7' , C-8'); 9,9 (s, C-6'); 5,0 (s, CH_3CN). – $^{31}\text{P-NMR}$: +31,7 (s). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2317$ cm^{-1} (w), 2287 cm^{-1} (w), 1773 cm^{-1} (s), 1739 cm^{-1} (s). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1056$ cm^{-1} (s), 1778 cm^{-1} (s), 1744 cm^{-1} (s). – CV: rev. Ox.: $E_{1/2} = 1,50$ V, $\Delta E = 92$ mV, irrev. Red.: $E_p = -1,15$ V. – MS (FD) m/z (%) [Frag.]: 623 (100%) $[\text{tripod-H}]$.

$\text{C}_{57}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{O}_4\text{P}_3$ (1173,5)

Ber. C 58,34 H 5,15%,

Gef. C 57,30 H 4,94%

[Phthalsäure-(2,2-bis(diphenylphosphanylmethyl)-3-(diphenylphosphanyl)-1-propyl-monoester-tris(acetonitril)-eisen(II)]-bis(tetrafluoroborat) (10b)

Der Ansatz [10] 0,805 g (1,02 mmol) **9** und 0,485 g (1,02 mmol) $[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ [24] liefert 0,908 g (78%) **10b** als rotes Pulver mit Schmp. 198–200 °C (Zersetzung). Rote Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung von **10b** bei 4 °C nach drei bis vier Tagen.

$^1\text{H-NMR}$: 7,24–7,80 (m, 34 H, arom. H); 4,68 (br. s, 2 H, CH_2O); 2,87 (br. s, 6 H, CH_2PPh_2); 2,35 (s, 9 H, CH_3CN). – $^{13}\text{C-NMR}$: 172,5 (COOH); 169,8 (COOC); 135,5 (s, CH_3CN); 130,2–134,4 (aromat. C); 92,9 (s, C-1'); 76,3 (q, $^3J_{\text{CP}} = 11,2$ Hz, CH_2O); 40,9 (s, Cq); 27,8 (m, CH_2PPh_2); 4,9 (s, CH_3CN). – $^{31}\text{P-NMR}$: +31,5 (s). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2316$ cm^{-1} (w); 2290 cm^{-1} (w); 1720 cm^{-1} (s). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1052$ cm^{-1} (s). – CV: rev. Ox.: $E_{1/2} = 1,50$ V, $\Delta E = 80$ mV, irrev. Red.: $E_p = -1,15$ V.

$\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{O}_4\text{P}_3$ (1141,4)

Ber. C 57,88 H 4,59%,

Gef. C 57,49 H 5,16%.

Darstellung der Molybdänkomplexe 6a, 6b, 8 und 10a [11]

((-)-Camphansäure-2,2-bis(5-diphenylphosphanylmethyl)-3-(5-diphenylphosphanyl)-1-propylester)-tricarboxyl-molybdän (6a)

Der Ansatz [11] 0,72 g (0,88 mmol) **4a** und 0,30 g (0,99 mmol) $\text{Mo}(\text{NCCH}_3)_3(\text{CO})_3$ [25] liefert 0,61 g (69%) **6a** als farbloses, feinkristallines Pulver mit Schmp. >300 °C (Zersetzung). (Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in CD_2Cl_2 .)

$^1\text{H-NMR}$: 7,00–7,50 (m, 30 H, arom. H); 4,24 (d, OCH_2 , H-a , $^2J_{\text{HH}} = 11$ Hz); 4,09 (d, OCH_2 , H-b , $^2J_{\text{HH}} = 11$ Hz); 2,35 (br. s, 6 H, CH_2PPh_2); 1,60–2,05 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-2'}$, -3'); 1,12 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-6'}$); 0,98 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-7'}$); 0,92 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-8'}$). – $^{13}\text{C-NMR}$: 232,0 (br. s, CO); 128,0–139,0 (aromat. C); 76,0 (m, OCH_2); 30,8 (br. s, CH_2PPh_2); 28,7 (s, $\text{CH}_2\text{-2'}$, -3'); 16,5 (s, $\text{CH}_3\text{-8'}$); 16,3 (s, $\text{CH}_3\text{-7'}$); 9,4 (s, $\text{CH}_3\text{-6'}$). – $^{31}\text{P-NMR}$: +16,3 (s). – $^{95}\text{Mo-NMR}$: –1689 (q, $^1J_{\text{MoP}} = 130$ Hz). – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1940$ cm^{-1} (vs), 1845 cm^{-1} (s) ($\text{Mo}(\text{CO})_3$). – CV: rev. Ox.: $E_{1/2} = 0,60$ V, $\Delta E = 120$ mV. – MS (EI) m/z (%) [Frag.]: 1002 (12%) $[\text{M}^+]$; 946 (42%) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$; 918 (100%) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$; 744 (38%) $[\text{M}^+ - \text{Mo}(\text{CO})_3 - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}]$.

$C_{54}H_{51}MoO_7P_3 \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ (1043,3)

Ber. C 62,74 H 5,02%,

Gef. C 59,50 H 5,36%.

((-)-*Camphansäure-2,2-bis(5-dibenzophospholylmethyl)-3-(5-dibenzophospholyl)-1-propylester*)-*tricarboxyl-molybdän* (**6b**)

Der Ansatz [11] 0,480 g (0,59 mmol) **4b** und 0,149 g (0,49 mmol) $Mo(NCCH_3)_3(CO)_3$ [25] in 50 ml Methylenchlorid liefert nach Einengen der Reaktionslösung auf 25 ml und Zugabe von 20 ml Pentan nach 1 h Rühren bei 23 °C einen braunen Niederschlag, von dem über eine Fritte abfiltriert wird. Das gelbe Filtrat wird im Ölpumpenvakuum vollständig eingeeengt, und aus dem so erhaltenen gelben Feststoff, der größtenteils aus Koordinationspolymeren besteht, werden durch Lösen in Methylenchlorid, Übersichten mit THF und Gasphasendiffusion von Diethylether in die Lösung nach zehn bis 15 Tagen bei 4 °C wenige, schwach gelbe Einkristalle von **6b** erhalten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Die analytischen Daten beziehen sich auf das Rohprodukt vor der Kristallisation.

^{31}P -NMR: 18,0–22,2 (m); 20,9 (s). – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1944\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1861 cm^{-1} (s) ($Mo(CO)_3$); 1740 cm^{-1} ($COOR$). – MS (FD) m/z (%) [Frag.]: 967 (4%) [$M^+ - CO$]; 844 (42%) [$M^+ - Camphanoyl - CO$]; 828 (100%) [$M^+ - Camphanoyl$].

$C_{52}H_{45}MoO_7P_3$ (968,8)

Ber. C 65,20 H 4,56%,

Gef. C 65,30 H 4,93%.

(*1-Phenyl-2,2-bis(dibenzophospholylmethyl)-3-dibenzophospholyl-propan*)-*tricarboxyl-molybdän* (**8**)

Der Ansatz [11] 0,26 g (0,37 mmol) **7** und 0,12 g (0,39 mmol) $Mo(NCCH_3)_3(CO)_3$ [25] liefert 0,25 g (77%) **8** als farbloses, feinkristallines Pulver mit Schmp. >300 °C (Zersetzung). Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Stehenlassen einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung des Komplexes über Nacht bei 20 °C erhalten.

1H -NMR: 6,70–8,20 (m, 29H, aromat. H); 2,46 (d, 6H, CH_2DBP , $^2J_{PH} = 2,4\text{ Hz}$); 2,39 (br. s, 2H, $PhCH_2$). – ^{13}C -NMR: Konnte wegen zu geringer Löslichkeit nicht erhalten werden. – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): +22,1 (s). – ^{95}Mo -NMR: –1677 (q, $^1J_{MoP} = 141\text{ Hz}$). – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1943\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1859 cm^{-1} (s) ($Mo(CO)_3$). – CV: rev. Ox.: $E_{1/2} = 0,64\text{ V}$, $\Delta E = 110\text{ mV}$. – MS (EI) m/z (%)

[Frag.]: 792 (2%) [$M^+ - 3CO$]; 363 (100%) [$M^+ - 3CO - 2HDBP - H$]; 201 (44%) [$DBP - Oxid^+$]; 183 (94%) [DBP^+]; 91 (48%) [$C_7H_7^+$].

$C_{50}H_{37}MoO_3P_3 \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ (919,2)

Ber. C 63,82 H 3,99%,

Gef. C 63,52 H 4,34%.

(*Phthalsäure-(2,2-bis(diphenylphosphanylmethyl)-3-(diphenylphosphanyl-propyl)-monoester*)-*tricarboxyl-molybdän* (**10a**))

Der Ansatz [11] 0,540 g (0,69 mmol) **9** und 0,249 g (0,82 mmol) $Mo(NCCH_3)_3(CO)_3$ [25] liefert 0,620 g (93%) **10a** als farbloses, feinkristallines Pulver mit Schmp. >300 °C (Zersetzung). – Vor dem Filtrieren über Kieselgel müssen der Lösung ca. 2 Volumenprozent Eisessig zugefügt werden! – Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine mit Diethylether überschichtete Methylenchlorid-Lösung von **10a** bei 4 °C nach acht bis zehn Tagen.

1H -NMR: 7,04–7,93 (m, 34 H, aromat. H); 4,21 (br. s, 2H, CH_2O); 2,35 (br. s, 6H, CH_2PPh_2). – ^{13}C -NMR: 220,5 (s, Carbonyl-C); 171,6 ($COOH$); 167,9 (s, $COOC$); 128,2–138,8 (aromat. C); 40,6 (br. s, C_q , CH_2O); 30,7 (br. s, CH_2PPh_2). – ^{31}P -NMR: +13,9 (s). – ^{95}Mo -NMR: –1678 (q, $^1J_{MoP} = 128\text{ Hz}$). – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1939\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1845 cm^{-1} (s) ($Mo(CO)_3$); 1734 cm^{-1} ($COOH$, $COOR$); 3054 cm^{-1} , 2987 cm^{-1} ($COOH$). – CV: rev. Ox.: $E_{1/2} = 0,59\text{ V}$, $\Delta E = 104\text{ mV}$. – MS (FD) m/z (%) [Frag.]: 970 (100%) [M^+]; 822 (60%) [$M^+ - Phthaloyl$].

$C_{52}H_{43}MoO_7P_3$ (968,8)

Ber. C 64,68 H 4,47%,

Gef. C 63,71 H 5,04%.

Darstellung von 1-Phenyl-2,2-bis(dibenzophospholylmethyl)-3-dibenzophospholyl-propan (**7**)

Eine Lösung von 2,94 g (15,96 mmol) Dibenzo-phosphol [22] in 30 ml DMSO wird bei 23 °C mit 1,79 g (15,96 mmol) $KOtBu$ versetzt. Nach 5 min Rühren spritzt man 1,00 g (4,00 mmol) **1** gelöst in 5 ml DMSO zu und erhitzt 3 h auf 125 °C. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser rührt man 16 h bei 23 °C, dekantiert und reinigt das pastöse Rohprodukt blitzchromatographisch an Kieselgel (4,5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe; Eluens: reines Methylenchlorid; R_F (**7**): 0,74). Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Pentan bei –20 °C ergibt 1,28 g (46%) **7** in

Form von farblosen, röntgenstrukturanalytisch vermeßbaren Kristallen mit Schmp. 224 °C.

$^1\text{H-NMR}$: 7,22–7,99 (29 H, arom. H); 3,56 (s, 2 H, CH_2Ph); 2,63 (d, 6 H, CH_2DBP , $^2J_{\text{HP}} = 2,0$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$: 112,3–143,6 (aromat. C); 47,66 (d, CH_2Ph , $^3J_{\text{CP}} = 5,0$ Hz); 43,52 (dt, CH_2DBP , $^1J_{\text{CP}} = 23,3$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 11,0$ Hz); 41,53 (q, C_{eq} , $^2J_{\text{CP}} = 11,4$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: –26,0 (s). – MS (EI) m/z (%) [Frag.]: 695 (0,2%) [M^+]; 603 (14%) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Ph}$]; 511 (100%) [$\text{M}^+ - \text{DBP}$]; 237 (38%) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Ph} - \text{DBP}$]; 197 (50%) [CH_2DBP^+]; 183 (82%) [DBP^+].

$\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{P}_3$ (694,7)

Ber. C 81,26 H 5,37 P 13,37%,

Gef. C 81,17 H 5,47 P 13,48%.

Darstellung von Phthalsäure-(2,2-bis(diphenylphosphanylmethyl)-3-(diphenylphosphanylpropyl)-monoester (9))

2,01 ml (11,56 mmol) Diphenylphosphan [23] in 50 ml THF werden bei 0 °C durch Zuspritzen von 5,25 ml (11,56 mmol) 2,2 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan deprotoniert. Man läßt 30 min bei 23 °C nachrühren und tropft eine Lösung von 4,04 g (8,89 mmol) **2a** [5] in 50 ml THF innerhalb von 1 min zu. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß engt man die Mischung im Ölpumpenvakuum vollständig ein und nimmt in 80 ml Toluol auf. Bei 23 °C gibt man 2,63 g (17,78 mmol) Phthalsäureanhydrid auf einmal zu und rührt 16 h bei dieser Temperatur. Nach Versetzen mit 50 ml H_2O , 1 ml konz. HCl und 1 ml Pyridin wird die Reaktionsmischung durch 10 min Rühren hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je ca. 40 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit entgaster NaCl-Lösung bis zur pH-Neutralität gewaschen. Nach Blitzchromatographie an Kieselgel (4,5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe; Eluens: Petrolether(40/60)/Toluol/Essigester im Verhältnis 60:22:18 und zusätzlich 1,5 Volumenprozent Eisessig; R_F (**9**): 0,32) und Umkristallisieren aus Diethylether/Pentan bei –20 °C erhält man 5,65 g (52%) **4b** in Form eines feinkristallinen, farblosen Feststoffes mit Schmp. 95–97 °C.

$^1\text{H-NMR}$: 7,22–7,89 (m, 34 H, arom. H); 4,21 (br. s, 2 H, $\text{CH}_2\text{OPhtal.}$); 2,65 (br. s, 6 H, CH_2PPh_2). – $^{13}\text{C-NMR}$: 170,3 (s, COOH); 128,5–139,2 (aromat. C); 72,1 (m, $\text{CH}_2\text{OPhtal.}$, $^3J_{\text{CP}} = 9,1$ Hz); 42,0 (q, C_{eq} , $^2J_{\text{CP}} = 14,3$ Hz); 38,3 (m, CH_2PPh_2 , $^1J_{\text{CP}} = 8,5$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: –29,5 (s). – MS (EI) m/z (%) [Frag.]: 789 (100%) [M^+]; 772 (80%) [$\text{M}^+ - \text{OH}$].

$\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{P}_3$ (814,8)

Ber. C 74,61 H 5,49 P 11,78%,

Gef. C 74,61 H 5,60 P 11,71%.

Darstellung von Xanthogensäure-O-(2,2-bis(diphenylphosphanylmethyl)-3-(diphenylphosphanyl)-1-propyl)-S-methylester-tris(boran) (12)

1,93 g (2,83 mmol) **11**, gelöst in 60 ml THF/Toluol im Verhältnis 1:1, werden bei 23 °C durch Zuspritzen von 2,52 ml (4,53 mmol) 1,8 M *n*-BuLi-Lösung (innerhalb von 10 sec) deprotoniert. Man läßt 30 min nachrühren und gibt zur gelben Reaktionslösung ca. 0,006 g Imidazol zu. Nach 10 min bei 23 °C werden bei dieser Temperatur 0,86 ml (14,15 mmol) Kohlenstoffdisulfid zugespritzt, woraufhin die Reaktionsmischung sich von gelb nach rot verfärbt. Nach 4 h Rühren spritzt man 0,88 ml (14,15 mmol) Methyljodid zu und läßt 16 h bei 23 °C rühren. Die nun gelbe und trübe Reaktionsmischung wird durch Zugabe von 2 ml Eisessig und 50 ml Wasser 10 min lang hydrolysiert. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Nach Blitzchromatographie an Kieselgel (4,5 cm Säulendurchmesser, 25 cm Kieselgelhöhe; Eluens: Petrolether(40/60)/Toluol/Essigester im Verhältnis 60:35:5; R_F (**12**): 0,33) erhält man 0,78 g (36%) **12** in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 179–180 °C.

$^1\text{H-NMR}$: 7,36–7,68 (m, 30 H, arom. H); 4,12 (s, 2 H, CH_2OCS); 3,06 (d, 6 H, $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$, $^2J_{\text{HP}} = 12,4$ Hz); 2,39 (s, 3 H, H_3CS); 0,50–2,00 (br. s, 9 H, BH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: 213,3 (s, MeSSCOR); 128,9–132,4 (aromat. C); 77,1 (s, CH_2OCSSMe); 43,6 (s, C_{eq}); 33,6 (d, $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$, $^1J_{\text{CP}} = 29,4$ Hz); 19,2 (s, $\text{H}_3\text{CC}_{\text{eq}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$: +7,9 (br. s). – $^{11}\text{B-NMR}$: –34,8 (br. s). – MS (FD) m/z (%) [Frag.]: 772 (20%) [M^+]; 758 (100%) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3$]; 745 (28%) [$\text{M}^+ + \text{H} - 2\text{BH}_3$]; 663 (39%) [$\text{M}^+ - 2\text{H} - \text{OCSSMe}$]; 650 (70%) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{BH}_3 - \text{OCSSMe}$].

$\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{B}_3\text{OP}_3\text{S}_2$ (772,4)

Ber. C 66,87 H 6,53 P 12,03 S 8,30%,

Gef. C 67,10 H 6,82 P 11,65 S 7,98%.

Darstellung von 2,2-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-3-(diphenylphosphanyl)-propyl-trimethylsilylether-tris(boran) (13)

0,50 g (0,73 mmol) **11**, gelöst in 30 ml Toluol/THF im Verhältnis 5:1, werden durch Zuspritzen von 0,39 ml (0,73 mmol) 1,9 M *n*-BuLi-Lösung bei 23 °C deprotoniert. Die tiefgelbe Reaktionsmi-

schung läßt man 30 min bei 23 °C nachrühren und spritzt bei dieser Temperatur innerhalb von 5 sec 0,10 ml (0,80 mmol) Trimethylchlorsilan zu. Dabei entfärbt sich die Lösung, und während 2,5 h Röhren fällt gebildetes LiCl aus. Nach Hydrolyse durch 10 min Röhren mit 20 ml H₂O wird die wäßrige Phase noch zweimal mit je 10 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20 ml NaCl-Lösung gewaschen und im Ölpumpenvakuum vollständig eingeeengt. Der feste Rückstand wird in 5 ml Methylenchlorid gelöst, mit 30 ml Pentan versetzt und bei 0 °C kristallisiert, was 0,23 g (41%) **13** in Form von farblosen Kristallen mit Schmp. 166 °C ergibt.

¹H-NMR: 7,37–7,65 (30 H, arom. H); 3,12 (s, 2 H, CH₂OSiMe₃); 2,96 (d, 6 H, CH₂PPh₂BH₃, ²J_{HP} = 12,7 Hz); –0,19 (s, 9 H, (H₃C)₃Si). – ¹³C-NMR: 128,6–132,3 (aromat. C); 66,7 (s, CH₂OSiMe₃); 43,4 (s, C_q); 32,1 (d, CH₂PPh₂BH₃, ¹J_{CP} = 31,6 Hz); –0,8 (s, (H₃C)₃Si). – ³¹P-NMR: +7,8 (br. s.). – ¹¹B-NMR: –37,7 (br. s.). – MS (FD)

m/z (%) [Frag.]: 754 (26%) [M⁺]; 724 (100%) [M⁺–2 BH₃–2 H].

C₄₄H₅₆B₃OP₃Si (754,4)

Ber. C 70,06 H 7,48 P 12,32%,

Gef. C 69,82 H 7,77 P 11,95%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Graduiertenkolleg „Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“ für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. M. Steiner sind wir für die Aufnahme von ¹¹B-NMR-Spektren dankbar. Herrn Th. Jannack danken wir für die Aufnahme der Massenspektren. Für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen danken wir Herrn D. Günauer. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg sind wir für die Bestimmung der Elementaranalysen dankbar.

- [1] a) M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94**, 338 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 330 (1982);
b) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **120**, 193 (1992).
- [2] a) C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **27**, 4429 (1988);
b) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **9**, 226 (1990);
c) J. Ott, G. M. Ramos Tombo, B. Schmid, L. M. Venanzi, G. Wang, T. R. Ward, *Tetrahedron Lett.* **30**, 6151 (1989).
- [3] a) H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1707 (1993);
b) Th. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* **127**, 1837 (1994).
- [4] Th. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1045 (1995).
- [5] Th. Seitz, A. Muth, G. Huttner, Th. Klein, O. Walter, M. Fritz, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **469**, 155 (1994).
- [6] Th. Seitz, G. Huttner, M. Büchner, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1813 (1994).
- [7] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988).
- [8] a) O. Aschan, *Chem. Zentralblatt* **II**, 967 (1895);
b) O. Aschan, *Chem. Ber.* **27**, 2212 (1894).
- [9] *Organikum*, 17. Aufl., VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988).
- [10] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1707 (1993).
- [11] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **468**, 149 (1994).
- [12] B. Janssen, V. Sernau, G. Huttner, A. Asam, O. Walter, M. Büchner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **128**, 63 (1995).

- [13] C. Mealli, *Acta. Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **38**, 1040 (1982).
- [14] M. Y. Etienne, R. Soulas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 978.
- [15] A. F. Holleman, E. G. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., S. 824, W. de Gruyter Verlag, Berlin (1988).
- [16] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, S. 30, Teubner Verlag, Stuttgart (1991).
- [17] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., S. 342, Wiley, New York (1985).
- [18] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1547 (1975).
- [19] a) SHELX 76, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Determination, University of Cambridge (1976);
b) SHELX 93, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Determination, Universität Göttingen (1993);
c) International Tables of X-Ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham (1974);
d) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58821 angefordert werden.
- [20] M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. C. Sadler, *J. Organomet. Chem.* **186**, 155 (1980).
- [21] W. C. Still, M. Kahn, A. M. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- [22] H. Braye, I. Caplie, R. Saussez, *Tetrahedron* **27**, 5523 (1971).
- [23] R. E. Ireland, D. M. Walba, *Org. Synth.* **56**, 47 (1977).
- [24] B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 244.
- [25] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1**, 433 (1962).