

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen

LXVIII *. Zur Komplexierung phosphorsubstituierter Butadiensysteme

R. Appel *, B. Niemann, W. Schuhn und N. Siabalis

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Dezember 1987)

Abstract

Treatment of the 1,3-diphospha(1,3)butadiene (I) with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ or $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ affords η^1 - or η^4 -coordination to a $\text{M}(\text{CO})_3$ fragment. Complex formation by the reaction of 1,4-diphospha(1,3)butadiene (IV) with $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_4$ or $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) yields the doubly η^1 -coordinated compounds, which readily undergo *E/Z*-isomerization compared to IV. Bonding of a $\text{Mo}(\text{CO})_4$ fragment to the 1,2,4-triphospha(1,3)butadiene (VIII) was attained by two different reactions.

Zusammenfassung

Umsetzungen des 1,3-Diphospha(1,3)butadiens (I) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ führen zu η^1 - bzw. η^4 -koordinierten $\text{M}(\text{CO})_3$ -Derivaten. Die Komplexierung des 1,4-Diphospha(1,3)butadiens (IV) mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_4$ und $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ergibt zweifach η^1 -koordinierte Verbindungen, bei denen die *E/Z*-Isomerisierung im Vergleich zum Edukt erleichtert ist. Die Bindung eines $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragments an das 1,2,4-Triphospha(1,3)butadien (VIII) gelang auf zwei unabhängigen Wegen.

Die Einbindung von Phosphoratomen in das Skelett konjugierter Olefine wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. In unserem Arbeitskreis gelang insbesondere die Darstellung phosphorsubstituierter Propen- [1], Butadien- [2], Penta- dien- [3] und Hexadiensysteme [4], die ein ganz ähnliches Reaktionsverhalten zeigen wie die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

* Für LXVII. Mitteilung siehe Lit. 10.

Tabelle 1

Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von I–III ^a

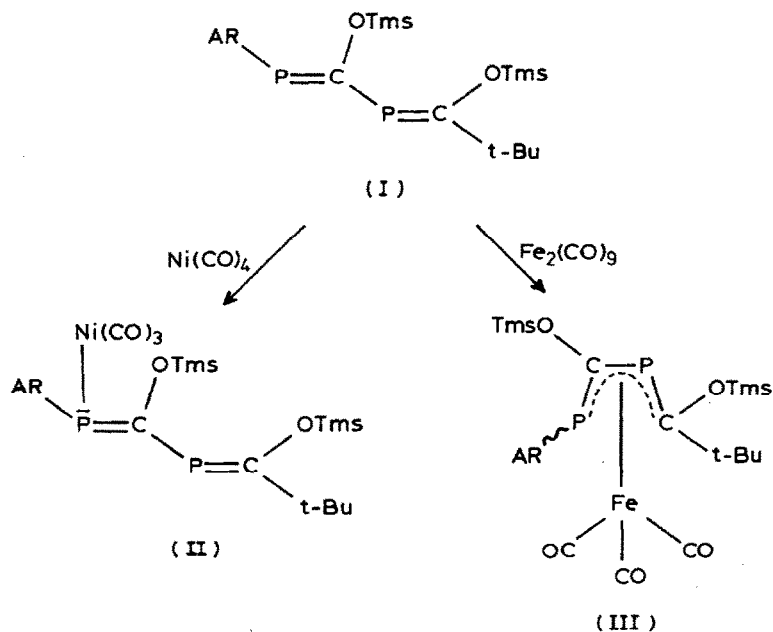
Verbindung	AR–P=C	–P=C	<i>J</i> (PCP)
I	199.3	143.1	114
II	179.8	138.3	190
III	–14.5	–62.5	31

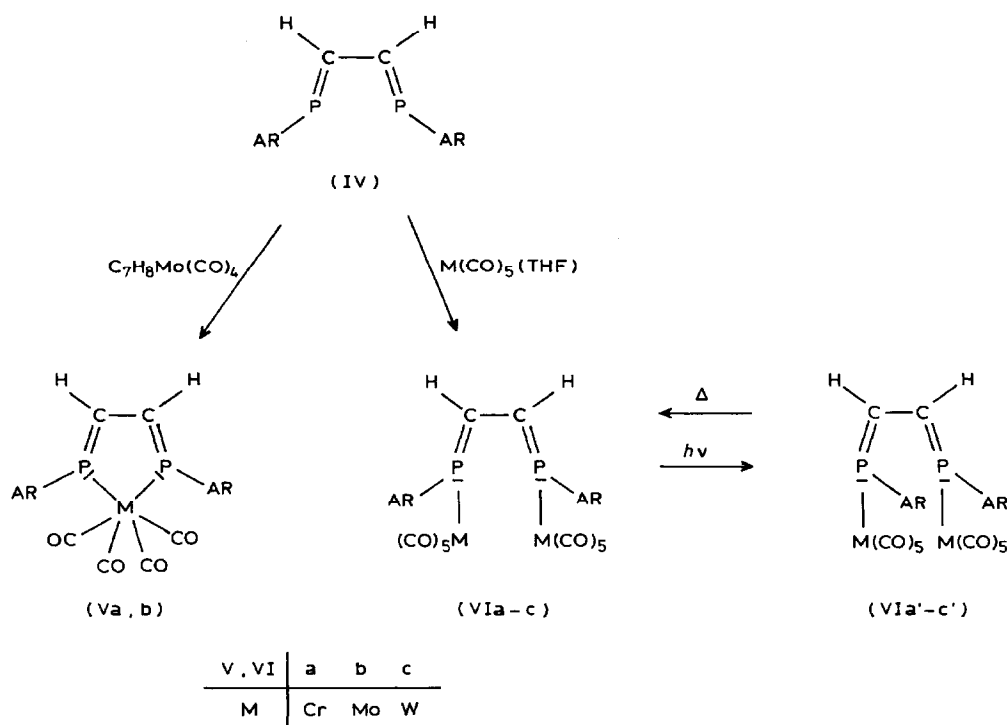
^a Gemessen in C_6D_6 ; Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz.

Bei Phosphabutadienen haben wir, neben Versuchen zum Cycloadditionsverhalten [5], unsere Untersuchungen auf die Komplexchemie dieser Systeme ausgedehnt. Da hier ausser den π -Systemen der beiden Doppelbindungen die Phosphorelektronenpaare als potentielle Donorzentren für die Koordination an Übergangsmetalle zur Verfügung stehen, sollten zunächst Reaktionen mit Metallcarbonylen Aufschluss über die Reaktivität der unterschiedlichen Butadienotypen ergeben.

Das 1,3-Diphospha(1,3)butadien I reagiert bereits bei 0°C in Ether mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zum gelben Tricarbonylnickelkomplex II (Schema 1). Die Bindung des Metallfragments an den arylsubstituierten Methylene phosphor bewirkt eine charakteristische Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals, wie es bei Phosphaalkenen ebenfalls beobachtet wird (Tab. 1). Die angegebene Struktur wird weiterhin durch das Schwingungsspektrum mit drei Carbonylbanden, das Massenspektrum mit Molpeak (m/z 708) sowie die korrekte Elementaranalyse bestätigt.

Das erste η^4 -gebundene 1,3-Diphospha(1,3)butadiensystem lieferte die Umsetzung von I mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Hexan bei Raumtemperatur. Die Isolierung der überraschend instabilen Tricarbonyleisenverbindung III gelang nur in geringen Ausbeuten (13%). Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Signale beider Phosphoratome

Schema 1. AR = 2,4,6-Tri(*t*-butyl)phenyl; Tms = Trimethylsilyl.



Schema 2

von III die für side-on Koordination typische Hochfeldverschiebung um ca. 200 ppm (Tab. 1), die Kopplungskonstante $J(\text{PCP})$ beträgt 31 Hz. Vergleichbare Verschiebungswerte im Hochfeldbereich wurden von Mathey et al. für η^4 -koordinierte 1-Phosphabutadiene angegeben (–47.8 und –85.8 ppm) [6].

Der Ersatz der Norbornadien-Liganden in $\text{C}_7\text{H}_8\text{M(CO)}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) durch das 1,4-Diphospha(1,3)butadien (IV) führt zu den isomerenreinen Komplexen Va, b (Schema 2), bei denen beide Phosphorelektronenpaare η^1 an das Metallfragment gebunden sind. Dies wird sowohl durch die im PC-Doppelbindungsbereich auftretenden Singulets im ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 2), wie auch die Signale für die Methylen-C-Atome im Olefinbereich bestätigt. Beide Verbindungen sind sowohl spektroskopisch vollständig untersucht, als auch elementaranalytisch abgesichert.

Tabelle 2

Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von IV–VI ^a

<i>E/E</i> -Isomere			<i>E/Z</i> -Isomere				
	M	–P=		M	A(<i>E</i>)	B(<i>Z</i>)	<i>J</i> (AB)
IV	–	269.1(s)	IV'	–	243.1(d)	284.5(d)	188
Va	Cr	274.9(s)					
Vb	Mo	255.3(s)					
VIa	Cr	240.1(s)	VIa'	Cr	235.5(d)	279.7(d)	266
VIb	Mo	221.1(s)	VIb'	Mo	221.9(d)	253.8(d)	273
VIc	W	190.6(s)	VIc'	W	188.7(d)	223.4	278

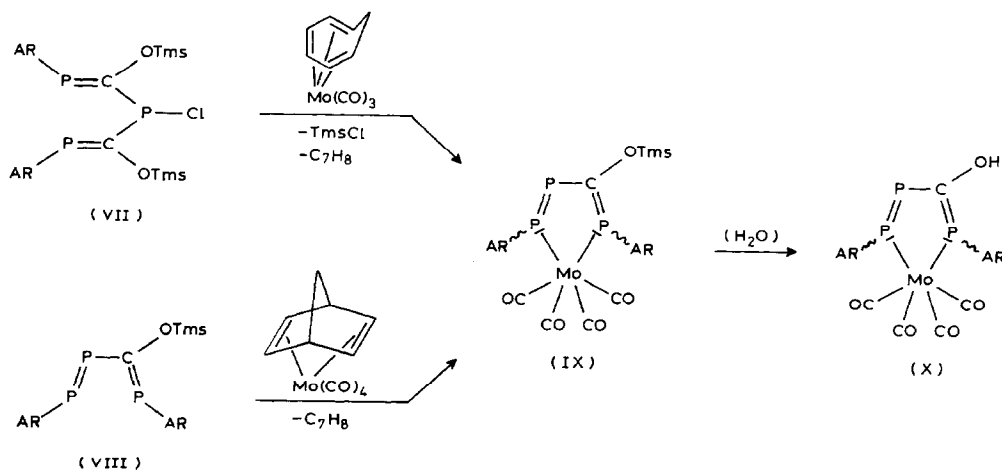
^a Gemessen in C_6D_6 ; Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

Umsetzungen des Butadiens IV mit $M(CO)_5$ -THF-Addukten ($M = Cr, Mo, W$) führte zur η^1 -Komplexierung beider Phosphorelektronenpaare mit je einer $M(CO)_5$ -Einheit (Schema 2). Die Phosphor-NMR-Daten belegen die höhere Abschirmung der Phosphoratome durch die beiden Metallfragmente im Vergleich zu den Chelatkomplexen Va, b (Tabelle 2). Die Konfiguration des Edukts wird bei der Reaktion unter Lichtausschluss nicht beeinflusst.

Die reversible Isomerisierung des Komplexe VIa–c gelingt durch kurzzeitiges Bestrahlen (VIa–c) bzw. Erhitzen (VIa'–c') in Toluol. In Übereinstimmung mit der von Yoshifuji et al. beschriebenen Isomerisierung eines komplexierten Diphosphens [7] erfordert die Umwandlung $VIa-c \rightleftharpoons VIa'-c'$ wesentlich kürzere Reaktionszeiten bzw. niedrigere Temperaturen als die Konfigurationsänderung am freien 1,4-Diphospha(1,3)butadien IV ($\rightleftharpoons IV'$).

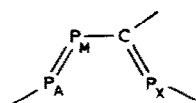
Während beiden Phosphoratomen in den symmetrischen Verbindungen VIa–c (E/E) ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum entspricht, erfährt ein Phosphoratom nach der Isomerisierung (E/Z) eine deutliche Tieffeldverschiebung (AB-System). Vergleichbare Verschiebungsdifferenzen wurden bereits früher bei der photochemischen Isomerisierung von Phosphaalkenen beobachtet [8] und bildeten die Grundlage für die Zuordnung der NMR-Daten (Tabelle 2). Demnach entspricht der "Z"-konfigurierten PC-Doppelbindung der B-Teil im ^{31}P -NMR-Spektrum von VIa'–c'. Die 1H -NMR-Spektren der E/Z -Isomere zeigen für die olefinischen Wasserstoffatome typische ABXY-Systeme, deren Kopplungskonstanten durch Phosphorentkopplung und Simulation ermittelt wurden.

Wie wir bereits früher berichtet haben, kann das *P*-chlor-substituierte 1,3,5-Triphosphapentadien VII als Edukt zur Synthese des Triphosphabutadiens VIII genutzt werden [9]. Bei Umsetzungen mit Cycloheptatrienylmolybdäntricarbonyl zersetzte es sich unter Trimethylchlorsilan- und CO-Abspaltung bereits ohne Zugabe einer Hilfsbase. Als Produkt entstand in glatter Reaktion das tiefrote, $Mo(CO)_4$ -komplexierte Triphosphabutadien IX, das ebenfalls aus VIII und $C_7H_8Mo(CO)_4$ synthetisiert werden konnte (Schema 3). Die im Vergleich zur freien Phosphorverbindung nur geringfügig unterschiedlichen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von



Schema 3

Tabelle 3

Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von VIII–X ^a

Verbindung	A	M	X	$J(\text{AM})$	$J(\text{MX})$	$J(\text{AX})$
VIII	415.0	394.0	161.0	510	113	60
IX	415.3	366.2	197.7	419	192	99
X	374.8	330.9	175.2	281	163	70

^a Gemessen in C_6D_6 ; Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

IX weisen auf die η^1 -Koordination der endständigen Phosphoratome an das Metall hin (Tab. 3).

Neben IX konnte ein türkisfarbenes Hydrolyseprodukt (X) isoliert werden, bei dem das Butadien-C-Atom eine Hydroxylgruppe trägt. Die Stabilität der PC-Doppelbindung ist hier nach Aussage der IR- ($\nu(\text{OH})$ 3450 cm^{-1}) und NMR-Spektren auf die Ausbildung einer H-Brücke zu einer Carbonylgruppe zurückzuführen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian FT 80A, 32.4 MHz. ^1H -NMR: Bruker WM 400, WH 90, Varian EM 390. ^{13}C -NMR: Bruker AM 200, 50 MHz. IR: Perkin–Elmer Typ 457. MS: VG-Instruments, 12/250 GC-MS-Spektrometer. Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Remagen.

Tricarbonyl(η^1 -4-*t*-butyl-1-[2,4,6-tri(*t*-butyl)phenyl]-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diphospha(1,3)butadien)nickel(0) (II)

Zu einer Lösung von 2 mmol (1.13 g) 1,3-Diphospha(1,3)butadien (I) in 50 ml Ether werden bei 0°C 2.2 mmol (0.37 g) Nickeltetracarbonyl getropft. Nach ca. 15 min Reaktionszeit (CO-Entwicklung) wird auf 8°C aufgewärmt (Kühlschrank). Nach 2 d werden die dunkelgelben Kristalle des Produkts II von der hellgelben Mutterlauge abgetrennt und im Vakuum getrocknet. (Aufbewahrung bei -35°C !) Ausbeute 1.32 g (63%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AB-System: (A) 138.3, (B) 179.8, $^2J(\text{PCP})$ 190 Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): -0.05 und 0.32 (s, 9H, OTms), 1.17 (d, 9H, P-*t*-Bu), $^3J(\text{HCCP})$ 3 Hz), 1.35 (s, 9H, AR-*p*-*t*-Bu), 1.70 (s, 18H, 2 AR-*o*-*t*-Bu), 7.70 (d, 2H, AR-H). IR: (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2080, 2040, 2020 cm^{-1} . MS: (50 eV, 220°C): 708 (M^+ , 2%), 680 ($M^+ - \text{CO}$, 1%), 624 ($M^+ - 3\text{CO}$, 12%). Analysen: Gef.: C, 55.72; H, 7.97; P, 8.62; Ni, 8.17. $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_5\text{Si}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (709.6) ber.: C, 55.85; H, 7.97; P, 8.73; Ni, 8.27%.

Tricarbonyl(η^4 -4-*t*-butyl-1-[2,4,6-tri(*t*-butyl)phenyl]-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diphospha(1,3)butadien)eisen(0) (III)

Eine Lösung von 2 mmol (1.13 g) 1,3-Diphospha(1,3)butadien (I) in 50 ml Hexan wird bei Raumtemperatur zu 2.2 mmol (0.80 g) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Suspension in 10 ml Toluol) getropft. Nach ca. 15 h Reaktionszeit unter Lichtausschluss (CO-Entwick-

lung) wird im Vakuum eingeeengt, mit wenig n-Hexan aufgenommen und filtriert. Das braune Filtrat wird für mehrere Tage auf -35°C gekühlt, wobei III als gelbbraunes Pulver anfällt, das abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0.18 g (13%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AB-System: (A) -62.5 , (B) -17.5 , $J(\text{PCP})$ 31 Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): -0.15 und 0.02 (s, 9H, OTms), 1.05 (d, 9H, P-t-Bu, $^3J(\text{HCCP})$ 1.5 Hz), 1.45 (s, 9H, AR-*p*-t-Bu), 1.55 und 1.60 (s, 9H, AR-*o*-t-Bu), 7.45 (d, 2H, AR-H). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2010, 1965, 1945 cm^{-1} . Analysen: Gef.: C, 56.13; H, 8.11; P, 8.76. $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_5\text{Si}_2\text{P}_2\text{Fe}$ (706.9) ber.: C, 56.07; H, 8.00; P, 8.76%.

Tetracarbonyl(1,4-bis[2,4,6-tri(t-butyl)phenyl]-1,4-diphospha(1,3)butadien)chrom(0) (Va) und *Tetracarbonyl(1,4-bis[2,4,6-tri(t-butyl)phenyl]-1,4-diphospha(1,3)butadien)-molybdän(0)* (Vb)

2 mmol (1.15 g) 1,4-Diphospha(1,3)butadien (IV) werden 8 h bei Raumtemperatur mit 2 mmol $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_4$ (M = Cr: 0.51 g; M = Mo: 0.60 g) in 10 ml Toluol gerührt. Anschliessend wird eingeeengt, mit Benzol aufgenommen und filtriert. Kristallisation bei 8°C (Kühlschrank).

Va: Ausbeute 1.04 g (70%). Fp. 243°C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 274.9(s). ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 7.85 (dd, 2H, $^2J(\text{PCH})$ 22.9, $^3J(\text{PCCH})$ 14.1 Hz). ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 168.9 (pt, $^1J(\text{PC}) = ^2J(\text{PCC})$ 24.9 Hz). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2018, 1940, 1902 cm^{-1} . Analysen: Gef.: C, 67.86; H, 8.29. $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{O}_4\text{Cr}$ (742.96) ber.: C, 67.89; H, 8.16%.

Vb: Ausbeute 1.13 g (72%). Fp. 245°C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 255.3(s). ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 7.74 (dd, 2H, $^2J(\text{PCH})$ 21.8, $^3J(\text{PCCH})$ 13.6 Hz). ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 168.2 (pt, $^1J(\text{PC}) = ^2J(\text{PCC})$ 23.9 Hz). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2038, 1950, 1910 cm^{-1} . Analysen: Gef.: C, 64.10; H, 7.68; P, 7.87; O, 8.31; Mo, 12.0. $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{O}_4\text{Mo}$ (786.9) ber.: C, 64.10; H, 7.70; P, 7.87; O, 8.13; Mo, 12.19%.

Decacarbonyl(η^1, η^1 -1,4-bis[2,4,6-tri(t-butyl)phenyl]-1,4-diphospha-(1,3)butadien)dichrom (VIa und VIa'), Decacarbonyl(η^1, η^1 -1,4-bis[2,4,6-tri(t-butyl)phenyl]-1,4-diphospha-(1,3)butadien)dimolybdän (VIb und VIb'), Decacarbonyl(η^1, η^1 -1,4-bis[2,4,6-tri(t-butyl)phenyl]-1,4-diphospha-(1,3)butadien)diwolfram (VIc und VIc')

Eine Lösung von 10 mmol $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ in 250 ml wird bei Raumtemperatur mit 5 mmol (2.89 g) Diphosphabutadien IV versetzt und 24 h gerührt. Anschliessend wird im Vakuum eingeeengt, mit wenig Toluol aufgenommen und bei 8°C kristallisiert. Zur Isomerisierung $E/E, Z/Z \rightarrow E/Z$ wird 4 h mit einer Quecksilberdampflampe (TQ 150 Hanau Quarz 350–600 7.5 W) bestrahlt (Lösungsmittel: Toluol, ^{31}P -NMR-Kontrolle). Zur Isomerisierung $E/Z \rightarrow E/E, Z/Z$ wird in Toluol ca. 2 h auf 70°C erwärmt (^{31}P -NMR-Kontrolle).

VIa: Ausbeute 2.60 g (67%). Fp. 255°C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 240.1(s). ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 6.8 (pt, 2H, $^2J(\text{PCH}) = ^3J(\text{PCCH})$ 21.1 Hz). ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 164.75 (s). Analysen: Gef.: C, 59.98; H, 6.34; P, 6.45. $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{O}_{10}\text{Cr}_2$ (963.02) ber.: C, 59.86; H, 6.28; P, 6.43%.

VIa': Ausbeute 2.60 g (67%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): AB-System: (A) 235.5, (B) 279.7, $^3J(\text{PCCP})$ 266.1 Hz. ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): ABXY-System: (X) 6.68, (Y) 8.39, $J(\text{AB})$ 266.1, $J(\text{XY})$ 14.5, $J(\text{AX})$ 18.9, $J(\text{BX})$ 18.2, $J(\text{AY})$ 22.1, $J(\text{BY})$ 23.1 Hz). ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 165.6 (dd, $J(\text{PC})$ 45.4 und 8.8 Hz), 169.2 (dd, $J(\text{PC})$ 34.3 und 2.2 Hz). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2060, 1995, 1935 br cm^{-1} .

VIIb: Ausbeute 3.20 g (67%). Fp. 260 °C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 221.1(s). ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 6.27 (pt, 2H, $^2J(\text{PCH}) = ^3J(\text{PCCH})$ 21.8 Hz). ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 165.39 (pt, $J(\text{PC})$ 1.9 Hz). Analysen: Gef.: C, 54.71; H, 5.84; P, 5.97. $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{O}_{10}\text{Mo}_2$ (1050.9) ber.: C, 54.86; H, 5.75; P, 5.89%.

VIIb': Ausbeute 3.20 g (67%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): AB-System: (A) 221.9, (B) 539.8, $^3J(\text{PCCP})$ 273.2 Hz. ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): ABXY-System: (X) 6.40, (Y) 8.34, $J(\text{AB})$ 273.2, $J(\text{XY})$ 14.2, $J(\text{AX})$ 22.8, $J(\text{BX})$ 22.6, $J(\text{AY}) = J(\text{BY})$ 18.1 Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 166.46 (dd, $J(\text{PC})$ 32.9 und 6.6 Hz), 170.1 (dd, $J(\text{PC})$ 34.4 und 31.5 Hz). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2070, 1992, 1948, 1925br cm^{-1} .

VIIc: Ausbeute 4.20 g (67%). Fp. 240 °C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 190.6, $J(\text{PW})$ 134.0 und 34.7 Hz. ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 6.73 (pt, 2H, $^2J(\text{PCH}) = ^3J(\text{PCCH})$ 21.2 Hz). ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 166.3 (pt, $J(\text{PC})$ 2.5 Hz).

VIIc': Ausbeute 4.20 g (67%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): AB-System: (A) 221.9, (B) 539.8, $^3J(\text{PCCP})$ 273.2 Hz; $J(\text{PW})$ 277.7 Hz. ^1H -NMR (CDCl_3) (Auswahl): ABXY-System: (X) 6.50, (Y) 8.20, $J(\text{AB})$ 277.3, $J(\text{XY})$ 14.4, $J(\text{AX})$ 23.6, $J(\text{BX})$ 19.8, $J(\text{AY})$ 16.4, $J(\text{BY})$ 18.6 Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3) (Auswahl): 164.71 (dd, $J(\text{PC})$ 44.2 und 8.8 Hz), 170.13 (dd, $J(\text{PC})$ 39.7 und 32.3 Hz). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$: 2080, 2065, 1990, 1955–1920br cm^{-1} .

*Tetracarbonyl(η^1, η^1 -1,4-bis[2,4,6-tri(*t*-butyl)phenyl]-3-trimethylsiloxy-1,2,4-triphosphabutadien)molybdän(0) (IX) und Tetracarbonyl(η^1, η^1 -1,4-bis[2,4,6-tri(*t*-butyl)phenyl]-3-hydroxy-1,2,4-triphosphabutadien)molybdän(0) (X)*

Ein Gemisch von 2 mmol (1.64 g) VII und 2 mmol (0.60 g) $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3$ wird in 20 ml Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Anschließend wird im Vakuum eingengt, mit wenig Ether aufgenommen (tiefrot-schwarze Lsg.), mit der gleichen Menge Acetonitril versetzt und im Tiefkühlschrank (−35 °C) auskristallisiert. Alternativ kann das Reaktionsprodukt chromatographisch aufgearbeitet werden (neutrales Al_2O_3 , Laufmittel: (1) Toluol, (2) CH_2Cl_2 , rote Fraktion IX, blaue Fraktion X).

IX: Ausbeute 0.37 g (21%). Fp. 220 °C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AMX-System; (A) 415.3, (M) 366.2, (X) 197.7; $J(\text{AM})$ 419.2, $J(\text{AX})$ 192.5, $J(\text{MX})$ 99.5 Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): −0.16 (s, 9H, OTms), 1.33 und 1.43 (s, 9H, AR-*p*-t-Bu), 1.80 (br, 36H, AR-*o*-t-Bu), 7.75 (m, 4H, AR-H). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2015, 1950, 1940 und 1910 cm^{-1} .

X: Ausbeute 0.74 g (45%). Fp. 195 °C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AMX-System; (A) 374.8, (M) 330.9, (X) 175.2; $J(\text{AM})$ 281.0, $J(\text{AX})$ 163.0, $J(\text{MX})$ 70.5 Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): 1.17 und 1.37 (s, 9H, AR-*p*-t-Bu), 1.63 und 1.68 (s, 18H, AR-*o*-t-Bu), 5.87 (d, 1H, COH, $J(\text{HOCP})$ 25 Hz), 7.65 (d, 2H, AR-H); 7.68 (m, 2H, AR-H). IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 2100, 2060 und 1970br; $\nu(\text{OH})$ 3450 cm^{-1} . Analysen: Gef.: C, 60.10; H, 7.36; P, 11.3. $\text{C}_{41}\text{H}_{59}\text{O}_5\text{P}_3\text{Mo}$ (820.9) ber.: C, 59.99; H, 7.26; P, 11.32%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 (a) R. Appel und V. Barth, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 497; (b) R. Appel und B. Laubach, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 2497; (c) R. Appel, F. Knoch, B. Laubach und R. Sievers, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1873; (d) R. Appel und U. Kündgen, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1352.
- 2 (a) R. Appel, H. Kunze und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3151; (b) R. Appel, V. Barth und F. Knoch, *ibid.*, 116 (1983) 938; (c) Vgl. Lit. 1d; (d) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn und F. Knoch, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 1661; (e) R. Appel, J. Hünnerbein und N. Siabalis, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 810; (f) R. Appel, B. Niemann, W. Schuhn und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 934.
- 3 (a) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, W. Schuhn, H.V. Wenzel und F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 4 (a) R. Appel, J. Hünnerbein, F. Knoch, S. Korte, U. Kündgen, W. Paulen und R. Zimmermann, *Phosphorus Sulfur*, 18 (1983) 19; (b) R. Appel, V. Barth, B. Brück, J. Hünnerbein, F. Knoch und W. Paulen, *Nova Acta Leopold.*, 59 (1985) 39; (c) R. Appel, V. Winkhaus und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 125; (d) R. Appel, J. Kochta und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 131.
- 5 R. Appel et al., unveröffentlicht.
- 6 N. Hoa Tran Huy, J. Fischer und F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3475.
- 7 M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito und S. Nagase, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 230.
- 8 (a) G. Becker und O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 130; (b) G. Becker, M. Rössler und W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 7; (c) M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1727; (d) R. Appel, J. Menzel, F. Knoch und P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 534 (1986) p. 100.
- 9 (a) Vgl. Lit. 1e; (b) W. Schuhn, Dissertation, Universität Bonn (1987).
- 10 LXVII. Mitteilung: R. Appel, B. Niemann und M. Nieger, *Angew. Chem.*, eingereicht.