

# Synthese und Komplexchemie funktionalisierter Tripod-Liganden RC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>☆</sup>

Bernd C. Janssen, Volker Sernau, Gottfried Huttner\*, Alexander Asam, Olaf Walter, Michael Büchner und Laszlo Zsolnai

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

Eingegangen am 20. Juni 1994

**Key Words:** Tripod ligand synthesis / Tripod nickel chloro complexes / Tripod iron tris(acetonitrile) complexes / Tripod cobalt acetate complexes

## Synthesis and Complex Chemistry of Functionalised Tripod Ligands RC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>☆</sup>

Malonic ester **1** is alkylated and converted into the triols RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> (**5**). These are easily converted into the corresponding functionalised tripodal ligands RC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**7**) with R = BzI (**a**), n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (**b**), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**c**). Crystals suitable for X-ray crystallography have been obtained of the

ligand **7a**. In addition, the tripod ligands **7a** and **7c** have been further characterized by the syntheses and X-ray analyses of the nickel complex [(**7a**)NiCl] (**8a**), the iron complex [(**7c**)Fe(NCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [**9** · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], and the cobalt complex [(**7c**)Co(O(O)CCH<sub>3</sub>)](BPh<sub>4</sub>) (**10** · BF<sub>4</sub>).

Trotz der ungewöhnlichen Eigenschaften, welche Tripod-Liganden RC(CH<sub>2</sub>PR'<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ihren Metalltemplaten (Tripod-M) vermitteln<sup>[1a–e]</sup>, sind bisher nur wenige Methoden ausgearbeitet worden, welche die gezielte und systematische Variation der Bausteine R und R' erlauben. Dabei sind solche Liganden deswegen interessant, weil einerseits mit verschiedenen Phosphanylen PR'<sub>2</sub> die Eigenschaften des Metall-Atoms verändert werden können und andererseits mit entsprechenden Bausteinen R die Lösung der Komplexe in polaren Medien oder deren Fixierung auf polymeren Trägern möglich werden sollte. Solche Bausteine sind auch für Katalysereaktionen, die in heterogenen Solvensgemischen ablaufen<sup>[2]</sup>, von Bedeutung.

Der Aufbau funktionalisierter Tripod-Liganden mit verschiedenen Gruppen R erfolgt gewöhnlich über die Synthese von Triolen RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>. In jüngerer Zeit haben diese Triole auch als Ausgangsstoffe für die Synthese von Arborolen<sup>[3a,b]</sup> Interesse gefunden.

Die Darstellung der Triole aus den entsprechend funktionalisierten Aldehyden und Formaldehyd im Sinne einer „Tollens-Reaktion“ ist zunächst eine naheliegende Strategie. Die Anwendbarkeit der „Tollens-Reaktion“<sup>[4]</sup> ist dabei allerdings sehr eingeschränkt. Während eine Arbeit<sup>[5]</sup> nachweist, daß das Verfahren auf längerkettige Aldehyde nicht mehr anwendbar ist, beschreiben andere Arbeiten<sup>[6a,b]</sup> die erfolgreiche Darstellung von Triolen mit R = Pentyl und ω-Nonenyl auf diesem Weg. Die Darstellung von Triolen RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> bleibt dennoch auf wenige Verbindungen beschränkt, bevorzugt solche, in denen der sterische Anspruch des funktionalisierenden Restes R nicht allzu groß ist.

Als weitere Strategie zur Darstellung der Triole RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> ist die Substitution von Methantricarbonatsäure-triethylester mit Alkylhalogeniden und deren anschließende Reduktion denkbar. Bei der Reduktion der sub-

stituierten Methancarbonsäureester mit komplexen Hydriden erhält man aber fast ausschließlich durch „Grob-Fragmentierung“<sup>[7]</sup> entstandene Zersetzungprodukte<sup>[3b]</sup>.

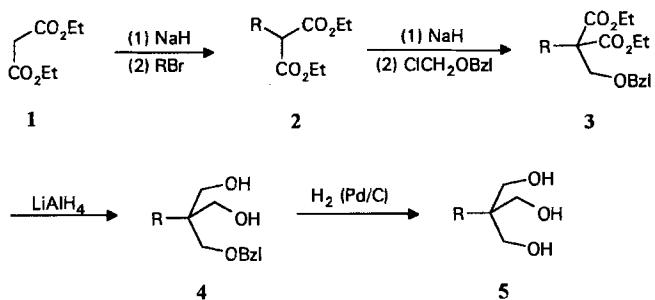
Ziel unserer Untersuchungen war es daher, zunächst geeignete Synthesen zu funktionalisierten Triolen RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> zu entwickeln, die eine große Variationsbreite des Restes R zulassen. Die Triole RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> sollten dann in einer einfachen Reaktionsfolge in die funktionalisierten Tripod-Liganden RC(CH<sub>2</sub>PR'<sub>2</sub>)<sub>3</sub> umgewandelt werden, wobei zunächst nur die Liganden mit R' = Ph dargestellt wurden.

## Ergebnisse und Diskussion

Um ein im Rest funktionalisiertes Triol zu erhalten, werden zunächst primäre Akylbromide RBr [R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br] mit einem Äquivalent Natrium-diethylmalonat, NaHC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>, zu den monoalkylierten Malonestern (**2**) umgesetzt (Schema 1). Die Malonester **2** werden deprotoniert und mit Benzyl(chlormethyl)-ether<sup>[8]</sup> zur Reaktion gebracht. Die benzyloxymethylierten Alkylmalonester **3** erhält man in Ausbeuten von 60–90%. Zur Vervollständigung der Synthesesequenz zum substituierten Triol RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> werden zunächst die Estergruppen mit LiAlH<sub>4</sub> zum Diol **4** reduziert. Anschließend wird der Benzylether durch Hydrogenolyse<sup>[9]</sup> gespalten (Schema 1). Diese Methode ist nicht anwendbar auf Verbindungen, die eine Alkengruppe im funktionalisierten Gerüst R enthalten<sup>[10]</sup>, da diese ebenfalls hydriert wird<sup>[11]</sup>.

Durch die oben beschriebene Synthesesequenz erhält man die Tris(hydroxymethyl)methan-Derivate **5** in guten Ausbeuten. Der Weg ist für eine große Gruppe verschieden funktionalisierter Triole anwendbar. Obwohl die Synthesesequenz vier Stufen umfaßt, liefert sie ohne weitere Opti-

Schema 1



mierung bessere Ausbeuten als die „Tollens-Reaktion“<sup>[5,6]</sup> (Tab. 1).

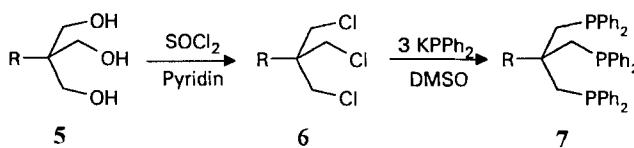
Tab. 1. Synthese der Triole  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  (**5**), Trichloride  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$  (**6**) und der Tripod-Liganden  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (**7**)

Verb.	R	Gesamt-Ausb. [%]	Verb.	R	Ausb. [%]
<b>5a</b>	PhCH <sub>2</sub>	41	<b>6a</b>	PhCH <sub>2</sub>	80
<b>5b</b>	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	43	<b>6b</b>	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	82
<b>5c</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	11 <sup>[a]</sup>	<b>6c</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	82
<b>5d</b>	Ph	25 <sup>[b]</sup>			
Verb.	R	Ausb. [%]			
<b>7a</b>	PhCH <sub>2</sub>	74			
<b>7b</b>	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	76			
<b>7c</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	64			

<sup>[a]</sup> Die Synthesebedingungen sind nicht optimiert. – <sup>[b]</sup> Ausgangsverbindung ist käuflicher Phenylmalonsäure-diethylester.

Die Triole **5** lassen sich unter Standardbedingungen mit  $\text{SOCl}_2/\text{Pyridin}$  in guten Ausbeuten in die Trichloride **6** umwandeln. Die Umsetzung zu den Tripod-Liganden **7** erfolgt mit Kalium-diphenylphosphid; die Reaktion muß durch Kochen in DMSO vervollständigt werden. Man erhält die Liganden in Ausbeuten von ca. 70% (Schema 2, Tab. 1).

Schema 2

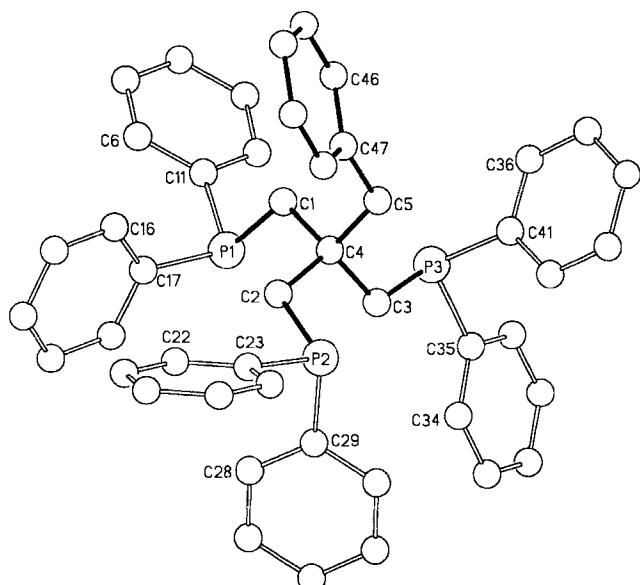


Die Protonen der am Phosphor gebundenen Methylengruppen zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Dubletts bei  $\delta = 2.4\text{--}2.5$  ( $^2J_{\text{P},\text{H}} \approx 2$  Hz). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man die Signale der übrigen Baugruppen bei den erwarteten Lagen im jeweils richtigen Integrationsverhältnis.

Der Ligand **7a** ( $\text{R} = \text{BzI}$ ) ist vollständig, einschließlich Röntgenstrukturanalyse, charakterisiert (Abb. 1). **7a** kristallisiert aus Essigsäure-diethylester durch Überschichten mit Diethylether und n-Pentan. Die C–P- (185 pm) und die

C4–C<sub>Alkyl</sub>-Bindungslängen (154–158 pm) entsprechen den für die Stammverbindung 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan (C–P-Bindungslängen: 185–186 pm, C–C<sub>Alkyl</sub>-Bindungslängen: 154 pm)<sup>[12]</sup> beobachteten Werten. Das „Brückenkopfkohlenstoffatom“ ist annähernd tetraedrisch koordiniert. Die Beträge der Bindungswinkel  $C_i\text{--C}4\text{--C}_j$  ( $i \neq j$ ;  $i, j = 1\text{--}3$ ) im Brückenkopf des Tripod-Gerüstes ( $\text{C}1\text{--C}5$ ) liegen zwischen 107 und 112° und entsprechen den Werten in 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan (107–111°). Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **7a** sind alle Phosphoratome magnetisch äquivalent. Man beobachtet nur ein Signal, das in  $\text{CDCl}_3$  ohne signifikante Verbreiterung von  $\delta = -28.6$  bei 293 K zu  $-30.8$  bei 205 K verschoben wird.

Abb. 1. Struktur von 1-(Diphenylphosphanyl)-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-3-phenylpropan (**7a**). Ausgewählte Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in ° (in Klammern Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen): C4–C<sub>CH<sub>2</sub></sub>, 154.9(6)–158.1(6), C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P, 184.9(5)–185.2(4), P–C<sub>Ph</sub>, 183.8(5)–185.5(5), C4–C5, 153.6(6), C5–C47, 150.9(6); C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–C4–C<sub>CH<sub>2</sub></sub>, 107.2(4)–109.8(4), C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–C4–C5, 108.9(4)–112.2(4), C4–C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P, 115.2(3)–117.7(3), C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P–C<sub>Ph</sub>, 98.2(2)–105.0(2), C<sub>Ph</sub>–P–C<sub>Ph</sub>, 98.6(2)–104.3(1), C4–C5–C47, 118.2(4)

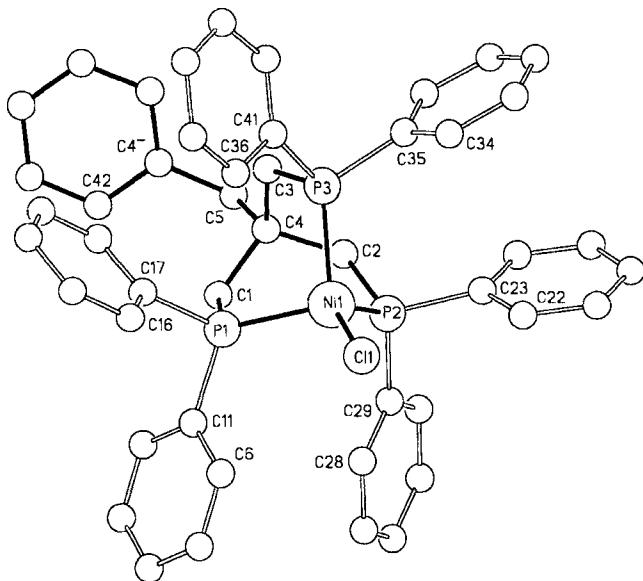


### Komplexchemie von **7**

Tripod-Liganden reagieren mit wasserfreiem Nickel(II)-chlorid zu  $[(\eta^2\text{-Tripod})\text{NiCl}_2]$ <sup>[13]</sup>. In Gegenwart von  $\text{NaBH}_4$  reagieren diese Komplexe unter Halogenid-Abspaltung zu den orangefarbenen kristallinen  $[(\eta^3\text{-Tripod})\text{NiCl}]$ -Komplexen (**8**)<sup>[13]</sup>. Mit dem Tripod-Liganden **7a** erhält man auf diese Weise  $[\text{BzI}C(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{NiCl}]$  (**8a**). Dieser Komplex wurde durch Röntgenstrukturanalyse, Massenspektrum und Elementaranalyse charakterisiert. Sein Nickel-Atom ist tetraedrisch koordiniert. Der Tripod-Ligand besetzt drei Koordinationsstellen in **8a**. Ni–P- (220 pm) und Ni–Cl-Abstände (221 pm) (Abb. 2) entsprechen in etwa denen in der Stammverbindung  $[\text{CH}_3C(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{NiCl}]$ <sup>[13]</sup>. Die C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P- (184–186 pm) und die C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–C4-Bindungslängen (155–156 pm) des Ligandgerüstes sind gegenüber denen

des freien Liganden **7a** (siehe Abb. 1) nicht signifikant verändert.

Abb. 2. Struktur von {1-(Diphenylphosphanyl)-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-3-phenylpropan}NiCl (**8a**). Ausgewählte Bindungslängen in pm, Bindungswinkel und Diederwinkel in ° (in Klammern Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen): Ni—C1 221.0(2), Ni—P 220.0(2)–220.5(2), P— $\text{C}_{\text{CH}_2}$  183.6(4)–185.8(5), P— $\text{C}_{\text{Ph}}$  182.7(4)–183.5(4),  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ —C4 155.3(6)–155.5(6), C4—C5 156.0(6), C5—C47 152.5(5); P—Ni—P 90.9(1)–97.2(1), P—Ni—Cl 115.8(1)–127.2(1), Ni—P— $\text{C}_{\text{CH}_2}$  106.2(1)–109.7(1),  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ —P— $\text{C}_{\text{Ph}}$  101.2(2)–106.8(2),  $\text{C}_{\text{Ph}}$ —P— $\text{C}_{\text{Ph}}$  98.6(2)–102.3(1), P— $\text{C}_{\text{CH}_2}$ —C4 115.3(3)–118.1(3),  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ —C4— $\text{C}_{\text{CH}_2}$  110.6(3)–113.6(3),  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ —C4—C5 106.2(3)–108.3(3), C4—C5—C47 115.9(3), C4— $\text{C}_{\text{CH}_2}$ —P—Ni 18.3–29.8,  $\text{C}_{\text{CH}_2}$ —P— $\text{C}_{\text{Ph}}$ — $\text{C}_{\text{Ph}}$  110.2–174.4



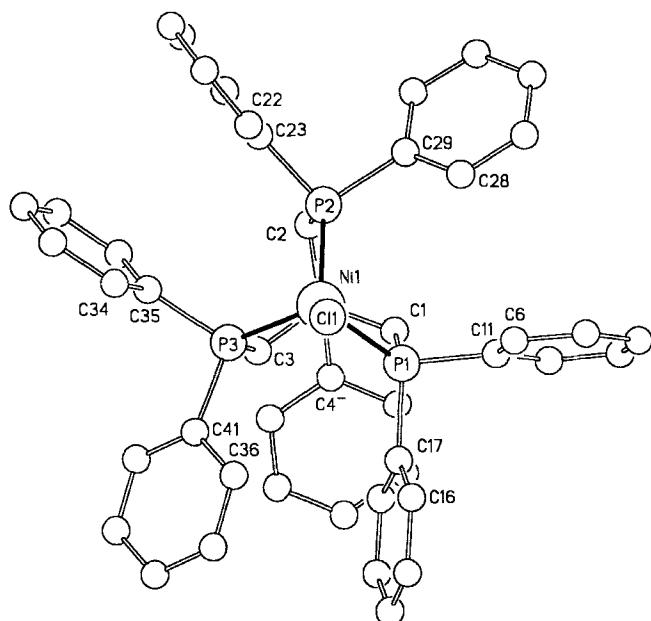
Ein Blick entlang der Achse Cl—Ni—C4 (Abb. 3) zeigt, daß sich die idealisierte  $C_3$ -Symmetrie in den Phenyltorsionen nicht wiederfindet. Vielmehr wird diese durch die Stellung der Phenylringe an den Phosphoratomen zu einer idealisierten  $C_s$ -Symmetrie reduziert: Vier der Phenylringe stehen nahezu senkrecht zur Ebene, die von den drei Phosphoratomen aufgespannt wird, die beiden übrigen Phenylringe stehen ungefähr parallel dazu.

Die Tripod-Liganden **7b** ( $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) und **7c** [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ] reagieren mit Nickel(II)-chlorid zu den in ihrer Zusammensetzung **8a** entsprechenden Komplexen. Auf die vollständige Analyse wurde verzichtet. Der Nachweis ihrer Bildung wurde durch FD-Massenspektrometrie geführt.

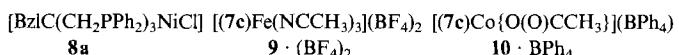
Die Stammverbindung der Tripod-Nickel-chloro-Komplexe **8** [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{NiCl}$ ] besitzt ein magnetisches Moment von 1.98 B.M.<sup>[13]</sup>. Ein EPR-Spektrum aber konnte weder von der Stammverbindung noch von einem der neu synthetisierten Nickel(I)-Komplexe **8** erhalten werden. Das große Bahnmoment im tetraedrischen Nickel(I)-Komplex hat eine so große Linienverbreiterung zur Folge, daß das EPR-Signal nicht beobachtet werden kann.

Vom Isopentyl-substituierten Tripod-Liganden ( $\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (**7c**) wurde zur weiteren Charakterisierung ein Eisen-Komplex dargestellt. **7c** reagiert mit  $[(\text{CH}_3\text{CN})_6\text{Fe}](\text{BF}_4)_2$ <sup>[14]</sup> zu  $[(7\text{c})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3](\text{BF}_4)_2$  [**9**

Abb. 3. Blick entlang der Achse C4—Ni—Cl in **8a**



$(\text{BF}_4)_2$ . Diese Synthesemethode war bereits früher bei der Darstellung von  $[(7\text{a})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3](\text{BF}_4)_2$  [(**7a**) $\text{Co}[\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3]_2 \cdot (\text{BPh}_4)$ ]



Die äquivalente Bindung der drei Phosphordonorzentren in **9 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** wird mit einem Singulett bei  $\delta = +32.3$  im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum belegt. Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4) sichern die Identität weiter ab.

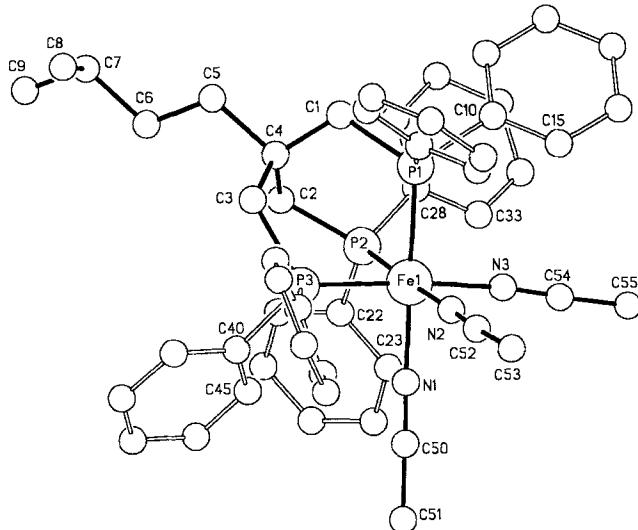
Im Kristall liegen zwei kristallographisch unabhängige Einheiten **9 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** vor. Die idealisiert oktaedrische Koordination der verschiedenen Eisen-Atome wird durch gut übereinstimmende Abstände und Winkel belegt: Die Abweichungen der Fe—N- und Fe—P-Bindungslängen der unterschiedlichen Komplex-Ionen betragen ca. 1–4 pm und die Abweichungen der Winkel ca. 1–3°. Der Tripod-Ligand **7c** besetzt facial drei Koordinationsstellen (Abb. 4) im Eisenkomplex **9 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. Fe—P- (im Mittel 227 pm) und Fe—N- (im Mittel 196 pm) Abstände entsprechen den üblichen Werten<sup>[15,16]</sup>.

Mit  $\text{Co}[\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  und  $\text{NaBPh}_4$  reagiert der Ligand **7c** zur Komplexverbindung  $[(7\text{c})\text{Co}[\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3]_2 \cdot (\text{BPh}_4)]$  (**10 · BPh<sub>4</sub>**) (Abb. 5).

Das Salz **10 · BPh<sub>4</sub>** zeigt im FAB-Massenspektrum den Molekülpeak für das Kation **10** ( $m/z = 799$ ) sowie ein Signal für  $\text{M} - (\text{O}_2\text{CCH}_3)^+$  ( $m/z = 740$ ). Im Cyclovoltamogramm findet man eine elektrochemisch quasi-reversible Reduktion zum Cobalt(I)-Komplex ( $E_{1/2} = -0.55$  V<sup>[17]</sup>,  $\Delta E = 180$  mV), die von einer langsam, irreversiblen Folgereaktion begleitet ist. Die Oxidation ist reversibel (Peakpotential +0.94 V). Im UV/Vis-Spektrum absorbiert der Chromophor bei  $\lambda = 905$  nm ( $\epsilon = 380$ ) und 480 (630).

Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, kristallisieren aus der Mutterlauge innerhalb von zwei

Abb. 4. Struktur von  $[(7c)\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3]^{2+}$  in  $\mathbf{9} \cdot (\text{BF}_3)_2$ . – Ausgewählte Bindungsängen in pm, Bindungswinkel und Diederwinkel in ° (in Klammern Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen): Fe–P 226.1(2)–227.4(3), Fe–N 194.3(6)–197.0(6), P–C<sub>CH<sub>3</sub></sub> 183.5(6)–184.1(6), P–C<sub>Ph</sub> 181.8(6)–184.8(6), C<sub>CH<sub>3</sub></sub>–C<sub>4</sub> 153.4(8)–155.1(8), C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> 156.2(8), C–C<sub>Kette</sub> 152.1(9)–153.2(9), N–C 113.2(8)–113.8(8); C<sub>CH<sub>3</sub></sub>–C<sub>4</sub>–C<sub>CH<sub>3</sub></sub> 110.4(5)–111.7(5), C<sub>CH<sub>3</sub></sub>–C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> 106.1(5)–110.0(5), C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> 115.8(5), C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P–C<sub>Ph</sub> 101.8(3)–105.4(3), C<sub>Ph</sub>–P–C<sub>Ph</sub> 99.2(3)–101.6(3), C<sub>4</sub>–C<sub>CH<sub>3</sub></sub>–P 115.1(4)–118.0(4), P–Fe–P 86.8(2)–90.4(2), N–Fe–N 84.9(2)–86.1(2), cis-P–Fe–N 90.8(2)–94.9(2), trans-P–Fe–N 175.4(2)–177.2(2), Fe–P–C<sub>CH<sub>3</sub></sub> 111.2(2)–113.9(2); C<sub>4</sub>–C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P–Fe 22.2–32.0, C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P–C<sub>Ph</sub> 115.5–178.0



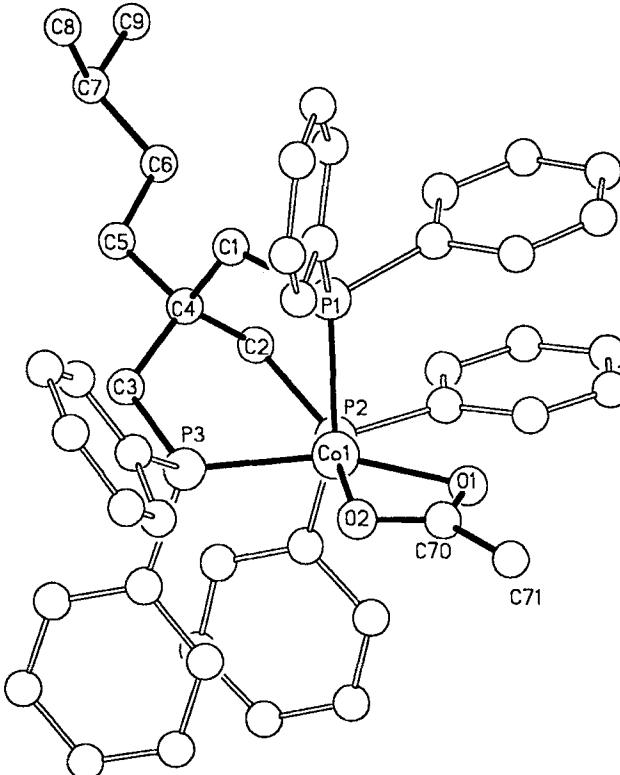
Tagen bei 25°C aus. Das Zentralatom Cobalt(II) ist idealisiert quadratisch pyramidal koordiniert: Von den drei Phosphoratomen des facial koordinierenden Tripod-Liganden besetzen P2 und P3 sowie O1 und O2 der Acetatgruppe die Positionen an der Basis, P1 ist apikal gebunden (Abb. 5). Koordinationsform und Bindungsabstände entsprechen dem, was von anderen Tripod-Cobalt(II)-acetat-Komplexen bekannt ist<sup>[16,18]</sup>. Die Atome der Acetatgruppe bilden mit dem Co-Atom eine Ebene, von der die größte Abweichung weniger als 2 pm beträgt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Ein Teil der Untersuchungen wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Herrn D. Günauer sind wir für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme dankbar. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Bestimmung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Bei Lösungsmitteln wie Petrolether wird der Siedebereich der verwendeten Fraktion jeweils durch nachgestellte Zahlen in °C angegeben (z.B. Petrolether 40/60). – NMR: Bruker AC-200 (<sup>1</sup>H: 200 MHz, <sup>13</sup>C: 50.55 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7.27$  für <sup>1</sup>H,  $\delta = 77.0$  für <sup>13</sup>C). TMS extern. <sup>31</sup>P: 81 MHz, Standard H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) extern. Die Spektren wurden jeweils <sup>1</sup>H-entkoppelt bei 296 K aufgenommen. Die angegebenen Multiplizitäten entsprechen den beobachteten Hauptlinien. Aufgrund der Struktur würde man z.T. eine weitere Aufspaltung erwarten

Abb. 5. Struktur von  $[(7c)\text{Co}(\text{O(O)CCH}_3)_3]^+$  in  $\mathbf{10} \cdot \text{BPh}_4$ . Ausgewählte Bindungsängen in pm, Bindungswinkel und Diederwinkel in ° (in Klammern Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen): Co–O 198.2(4)–199.1(4), Co–C70 233.5, Co–P<sub>axial</sub> 226.9(3), Co–P<sub>äquatorial</sub> 218.6(3)–219.8(3), P–C<sub>CH<sub>3</sub></sub> 182.8(6)–184.8(5), P–C<sub>Ph</sub> 182.2(6)–182.8(6), C<sub>CH<sub>3</sub></sub>–C<sub>4</sub> 153.6(7)–155.4(7), C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> 153.0(7), C–C<sub>Kette</sub> 150.6(8)–153.6(8), O–C70 125.3(6)–125.8(6), C70–C71 147.6(8); P–Co–P 90.0(1)–93.7(1), Co–P–C<sub>CH<sub>3</sub></sub> 110.1(2)–113.7(2), C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P–C<sub>Ph</sub> 102.2(3)–107.7(3), C<sub>Ph</sub>–P–C<sub>Ph</sub> 101.6(3)–102.8(2), P–C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–C<sub>4</sub> 117.6(4)–118.6(4), C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–C<sub>4</sub>–C<sub>CH<sub>3</sub></sub> 109.5(4)–113.3(4), C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> 106.5(4)–108.7(4); C<sub>4</sub>–C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P–Co 11.8–18.0, C<sub>CH<sub>2</sub></sub>–P–C<sub>Ph</sub> 114.1–171.0



(2c–6c). – IR: FTIR-Spektrometer Bruker IFS-66 (KBr-Preßling). – MS: Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectro-System 300, Elektronenstoßionisierung (EI), 70 eV, Felddesorption (FD), Fast-Atom-Bombardment (FAB), Matrix *p*-Nitrobenzylalkohol. Die Anzahl der jeweils in **6** und **8** vorhandenen Chloratome ergibt sich zweifelsfrei aus den jeweils beobachteten Isotopenmustern. – Cyclovoltammetrie: Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research; Meßzelle und Arbeitselektrode: Metrohm Glassy-Carbon-Tip ( $\varnothing$  3 mm); Vergleichselektrode: Kalomel-Elektrode Typ K 401 Fa. Radiometer. – Schmelzpunkte: Melting Point Apparatus MFB 595010 der Fa. Gallenkamp; die Werte sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

**Alkylmalonester 2:** In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefüllten 1000-ml-Dreihalskolben (bestückt mit Rückflußkühler und Inertgaszuleitung) werden 80 g (0.5 mol) Malonsäure-diethylester (**1**) in 400 ml THF gelöst. Unter Eiskühlung wird die Lösung portionsweise mit 18 g (0.8 mol) Natriumhydrid (80proz. in Weißöl) versetzt. Dabei tritt sofort eine heftige Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung 60 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 0.6 mol Alkylbromid in 100 ml THF innerhalb von 15 min zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h unter Rückfluß, bei 70°C, gerührt.

Nach Abkühlen der Lösung wird durch vorsichtiges Gießen auf 200 ml 5proz. Ammoniumchlorid-Lösung und 100 g Eis hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wird durch einen mit Glaswolle bestückten Trichter abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer bei 40°C und 700–40 mbar entfernt. Fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum liefert das Produkt mit 50–60% Ausb.

**2a** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ): Einsatz: 71 ml Benzylbromid (Fluka 13250), Ausb. 84 g (56%), farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.8 mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 3.23 [d,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ], 3.66 [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{Ph}$ ], 4.15 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 7.19–7.27 [m, 5H, arom.]. – MS (EI),  $m/z$  (%): 250 (78) [ $\text{M}^+$ ], 176 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OCHO}$ ], 159 (38) [ $\text{M}^+ - \text{BzI}$ ], 131 (94) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $- \text{C}_2\text{H}_5\text{OCHO}$ ], 91 (44) [ $\text{BzI}^+$ ]. –  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (250.3): ber. C 67.18, H 7.25; gef. C 67.44, H 7.26.

**2b** ( $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ): Einsatz: 144 ml 1-Bromdodecan (Fluka 16970), Ausb. 116.2 g (59%), farbloses Öl, Sdp. 135°C/0.7 mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 3H,  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ], 1.22 [m, 20H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ], 1.23 [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 1.85 [m, 2H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ], 3.27 [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1H,  $(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}$ ], 4.16 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ]. – MS (EI),  $m/z$  (%): 328 (1) [ $\text{M}^+$ ], 283 (6) [ $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$ ], 173 (66) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ], 160 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ]. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_4$  (328.5): ber. C 69.47, H 11.05; gef. C 69.32, H 11.02.

**2c** [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ]: Einsatz: 75 ml 1-Brom-3-methylbutan (Fluka 17605), Ausb. 71.8 g (52%), farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.9 mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.66$  [d,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 0.92 [m, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ], 1.13 [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 1.26 [sept,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.76 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ ], 3.15 [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ ], 4.16 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ]. – MS (EI),  $m/z$  (%): 230 (1) [ $\text{M}^+$ ], 185 (8) [ $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$ ], 173 (22) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 160 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}$ ]. –  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (230.3): ber. C 62.58, H 9.63; gef. C 62.83, H 9.68.

*(Benzoyloxymethyl)alkylmalonester 3:* In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefüllten 1000-ml-Dreihalskolben (bestückt mit Rückflußkühler und Inertgaszuleitung) wird eine Lösung von 0.3 mol **2** in 250 ml THF unter Eiskühlung portionsweise mit 9.6 g (0.32 mol) Natriumhydrid (80proz. in Weißöl) versetzt. Dabei setzt sofort eine heftige Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung 60 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 50 g (0.32 mol) Benzyl(chlormethyl)-ether<sup>[8]</sup> (Vorsicht krebszerzeugend!) in 50 ml THF innerhalb von 15 min zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h unter Rückfluß, bei 70°C, gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird durch vorsichtiges Gießen auf 100 ml 5proz. Ammoniumchlorid-Lösung und 100 g Eis hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wird in einem mit Glaswolle bestückten Trichter abfiltriert. Das Lösungsmittel wird bei 40°C und 700–40 mbar entfernt. Fraktionierende Destillation im Ölpumpenvakuum liefert **3b–d** mit 60–90% Ausb. (Ausnahme **3a**: Reinigung durch Umkristallisation aus 150 ml siedendem Ethanol).

**3a** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ): Einsatz: 75 g **2a**, Ausb. 93.3 g (84%), farblose Kristalle, Schmp. 85°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 3.40 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ], 3.71 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 4.18 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 4.54 [s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ] 7.20–7.36 [m, 10H, arom.]. – MS (EI),  $m/z$  (%):

370 (12) [ $\text{M}^+$ ], 203 (44) [ $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 173 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CHO}$ ], 91 (88) [ $\text{BzI}^+$ ]. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$  (370.4): ber. C 71.34, H 7.07; gef. C 71.19, H 7.07.

**3b** ( $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ): Einsatz: 98.5 g **2b**, Ausb. 113.0 g (84%), farbloses Öl, Sdp. 190°C/0.6 mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 2.05 [m, 25H,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ], 2.62 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 3.69 [s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 4.12 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 7.15–7.33 [m, 5H, arom.]. – MS (EI),  $m/z$  (%): 448 (12) [ $\text{M}^+$ ], 357 (6) [ $\text{M}^+ - \text{BzI}$ ], 173 (64) [ $\text{M}^+ - \text{BzI}\text{OCH}_2 - \text{C}_{11}\text{H}_{22}$ ], 91 (100) [ $\text{BzI}^+$ ]. –  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5$  (448.6): ber. C 72.28, H 9.89; gef. C 71.43, H 9.52.

**3c** [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ]: Einsatz: 69.1 g **2c**, Ausb. 67.3 g (64%), farbloses Öl, Sdp. 159°C/1.3 mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  [d,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 0.91 [m, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ], 1.18 [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 1.50 [sept,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 2.05 [m, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ], 3.84 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 4.18 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 4.66 [s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 7.20–7.40 [m, 5H, arom.]. – MS (EI),  $m/z$  (%): 350 (19) [ $\text{M}^+$ ], 244 (10) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 173 (52) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{Ph} - \text{C}_5\text{H}_{10}$ ], 91 (100) [ $\text{BzI}^+$ ]. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$  (350.5): ber. C 72.14, H 9.84; gef. C 72.41, H 9.89.

**3d** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ): Einsatz: 49.7 ml Phenylmalonsäure-diethylester (Fluka 78800), Ausb. 72.7 g (68%), farbloses Öl, Sdp. 172°C/1.0 mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 4.26 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 4.27 [q,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 4.60 [s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 7.32–7.49 [m, 10H, arom.]. – MS (EI),  $m/z$  (%): 356 (4) [ $\text{M}^+$ ], 326 (12) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$ ], 252 (22) [ $\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{Et}$ ], 91 (100) [ $\text{BzI}^+$ ]. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (356.4): ber. C 70.77, H 6.79; gef. C 70.88, H 6.88.

*2-(Benzoyloxymethyl)-2-alkyl-1,3-propandiole 4:* In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefüllten 1000-ml-Dreihalskolben (bestückt mit Rückflußkühler und Inertgaszuleitung) wird eine Suspension von 11.3 g (0.3 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml Diethylether tropfenweise mit einer Lösung von 0.25 mol **3** in 200 ml Diethylether versetzt. Dabei setzt sofort eine heftige Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Zugabe wird 2 h im Wasserbad bei 40°C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird durch vorsichtiges Gießen auf 100 ml 30proz. Salzsäure und 100 g Eis hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wird in einem mit Glaswolle bestückten Trichter abfiltriert. Das Lösungsmittel wird bei 40°C und 700–40 mbar entfernt. Das Rohprodukt wird in 300 ml Toluol aufgenommen und mit 300 ml kaltem Petrolether 40/60 gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 100 ml eiskaltem Petrolether 40/60 nachgewaschen (Ausnahme **4a**: Reinigung durch fraktionierende Destillation).

**4a** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ): Einsatz: 92.6 g **3a**, Ausb. 45.6 g (93%), farbloses Öl, Sdp. 190°C/0.8 mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.62$  [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 2.72 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ], 3.42 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 3.61 [d,  ${}^2J_{\text{H,H}} = 11.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 3.68 [d,  ${}^2J_{\text{H,H}} = 11.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 4.51 [s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ] 7.22–7.37 [m, 10H, arom.]. – MS (EI),  $m/z$  (%): 286 (8) [ $\text{M}^+$ ], 129 (32) [ $\text{M}^+ - \text{BzI} - \text{C}_3\text{H}_2$ ], 117 (20) [ $\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{OH} - \text{BzI}\text{O}$ ], 107 (22) [ $\text{BzI}\text{O}^+$ ], 91 (100) [ $\text{BzI}^+$ ]. –  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (286.4): ber. C 75.50, H 7.74; gef. C 75.54, H 7.83.

**4b** ( $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ): Einsatz: 112.2 g **3b**, Ausb. 67.3 g (94%), weißes Pulver, Schmp. 50°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 3H,  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ], 1.26 [m, 20H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ], 1.58 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 2.32 [t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ], 3.50 [s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 3.65 [d,  ${}^2J_{\text{H,H}} = 24$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 3.67 [d,  ${}^2J_{\text{H,H}} = 24$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ], 4.52 [s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ], 7.30–7.37 [m, 5H, arom.]. – MS (EI),  $m/z$  (%):

364 (8) [M<sup>+</sup>], 346 (8) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O], 194 (12) [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>CCH<sup>+</sup>], 91 (100) [BzI<sup>+</sup>]. – C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (364.6): ber. C 75.78, H 11.06; gef. C 75.38, H 11.04.

**4c** [R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: Einsatz: 87.6 g **3c**, Ausb. 45.2 g (68%), weißes Pulver, Schmp. 50°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87 [d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.10 [m, 2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>], 1.24 [m, 2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], 1.48 [sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 2.31 (s, 2H, OH), 3.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 3.64 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 24 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.70 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 24 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.52 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 7.33–7.35 (m, 5H, arom.). – MS (EI), m/z (%): 266 (10) [M<sup>+</sup>], 248 (8) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O], 110 (28) [C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>], 107 (42) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>], 91 (100) [BzI<sup>+</sup>].

**4d** (R = Ph): Einsatz: 89.1 g **3d**, Ausb. 39.5 g (58%), weißer Feststoff, Schmp. 50°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 (s, 2H, OH), 3.91 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 4.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.58 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph) 7.30–7.39 (m, 10H, arom.). – MS (EI), m/z (%): 272 (2) [M<sup>+</sup>], 134 (100) [M<sup>+</sup> – OBzI – CH<sub>2</sub>OH], 105 (38) [M<sup>+</sup> – OBzI – 2 CH<sub>2</sub>O], 91 (50) [BzI<sup>+</sup>]. – C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (272.3): ber. C 74.97, H 7.40; gef. C 75.10, H 7.27.

**Triole 5:** In einem 1000-ml-Einhalskolben wird eine Suspension von 0.23 mol **4** und 3 g 10proz. Pd/Aktivkohle-Katalysator in 400 ml Ethanol unter Wasserstoffgas 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über 3 cm Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel bei 50°C/100 mbar entfernt und das Rohprodukt aus 150 ml siedendem Ethanol (**5b**: aus 150 ml siedendem Toluol) umkristallisiert.

**5a** (R = CH<sub>2</sub>Ph): Einsatz: 45.1 g **4a**, Ausb. 42.4 g (94%), weißes Pulver, Schmp. 77°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>OH), 2.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.71 (s, 6H, CH<sub>2</sub>OH), 7.17–7.30 (m, 5H, arom.). – MS (EI), m/z (%): 196 (8) [M<sup>+</sup>], 178 (32) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O], 130 (62) [M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>2</sub>O], 107 (84) [BzI<sup>+</sup>], 91 (100) [BzI<sup>+</sup>]. – C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (196.2): ber. C 67.32, H 8.22; gef. C 67.35, H 8.20.

**5b** (R = n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>): Einsatz: 65.9 g **4b**, Ausb. 58.7 g (93%), weißes Pulver, Schmp. 90°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 [t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>], 1.19–1.26 [m, 22H, C(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>], 2.00 (s, 3H, OH), 3.77 (s, 6H, CH<sub>2</sub>OH). – MS (EI), m/z (%): 275 (16) [M<sup>+</sup>], 226 (88) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – CH<sub>2</sub>O], 152 (22) [C<sub>10</sub>H<sub>21</sub><sup>+</sup>], 138 (14) [C<sub>9</sub>H<sub>19</sub><sup>+</sup>], 124 (20) [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub><sup>+</sup>], 110 (38) [C<sub>7</sub>H<sub>16</sub><sup>+</sup>], 85 (74) [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>], 71 (80) [C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (274.4): ber. C 70.02, H 12.47; gef. C 70.22, H 12.57.

**5c** [R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: Einsatz: 61.3 g **4c**, Ausb. 19.9 g (49%), weißes Pulver, Schmp. 90°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88 [d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.21–1.28 [m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>], 1.47 [sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 2.08 (s, 3H, OH), 3.73 (s, 6H, CH<sub>2</sub>OH). – MS (EI), m/z (%): 176 (1) [M<sup>+</sup>], 128 (34) [C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>OH<sup>+</sup>], 110 (78) [C<sub>8</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>], 95 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 82 (30) [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>], 69 (44) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

**5d** (R = Ph): Einsatz: 62.6 g **4d**, Ausb. 28.9 g (64%), weißer Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.32 (s, 3H, OH), 4.10 (s, 6H, CH<sub>2</sub>OH), 7.26–7.41 (m, 5H, arom.). – MS (EI), m/z (%): 183 (0.1) [M<sup>+</sup> + 1], 134 (100) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – CH<sub>2</sub>OH], 103 (32) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – 2 CH<sub>2</sub>O], 92 (28) [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (182.2): ber. C 65.92, H 7.74; gef. C 66.21, H 7.70.

**Trichlor-Verbindungen 6:** In einem 250-ml-Dreihalskolben (bestückt mit Rückflußkühler) wird eine Lösung von 0.22 mol **5** in 55 ml Pyridin unter Eiskühlung tropfenweise mit 50 ml (0.66 mol) Thionylchlorid versetzt. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß, bei 115°C, gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird durch vorsichti-

ges Gießen auf 300 g Eis hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Natriumhydrogensulfat-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird durch einen mit Glaswolle bestückten Trichter filtriert. Das Lösungsmittel wird bei 40°C/600–40 mbar entfernt. Fraktionierende Destillation im Ölumpenvakuum liefert das Produkt mit 80–90% Ausb.

**6a** (R = CH<sub>2</sub>Ph): Einsatz: 43.1 g **5a**, Ausb. 44.3 g (80%), farbloses Öl, Sdp. 115°C/1.0 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.85 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.50 (s, 6H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.31–7.38 (m, 5H, arom.). – MS (EI), m/z (%): 250 (32) [M<sup>+</sup>], 126 (40) [BzI<sup>+</sup>], 91 (100) [BzI<sup>+</sup>]. – C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub> (251.6): ber. C 52.51, H 5.21, Cl 42.28; gef. C 52.50, H 5.28, Cl 42.07.

**6b** (R = n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>): Einsatz: 60.4 g **5b**, Ausb. 62.2 g (82%), farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.9 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 [t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>], 1.28 [m, 20H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>], 1.49–1.57 [m, 2H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>], 3.55 (s, 6H, CH<sub>2</sub>Cl). – MS (EI), m/z (%): 328 (8) [M<sup>+</sup>], 279 (22) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>Cl], 187 (62) [M<sup>+</sup> – C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 85 (44) [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>], 71 (66) [C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>3</sub> (329.8): ber. C 58.27, H 9.48; gef. C 58.54, H 9.71.

**6c** [R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: Einsatz: 38.8 g **5c**, Ausb. 43.7 g (82%), farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.8 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.93 [d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.11–1.20 [m, 2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>], 1.47–1.58 [m, 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>], 3.54 (s, 6H, CH<sub>2</sub>Cl). – MS (EI), m/z (%): 230 (1) [M<sup>+</sup>], 187 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 151 (16) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> – HCl]. – C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>3</sub> (231.5): ber. C 46.68, H 7.40; gef. C 46.85, H 7.56.

**Alkyltris/[diphenylphosphanyl]methyl]methan-Derivate 7:** In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefüllten 500-ml-Dreihalskolben (bestückt mit Inertgaszuleitung und Rückflußkühler) wird eine Lösung von 16 g (80 mmol) Diphenylphosphan in 100 ml DMSO unter Eiskühlung portionsweise mit 9 g (80 mmol) Kalium-tert-butylat versetzt. Eine sofort eintretende intensive Rotfärbung zeigt die Bildung von KPPH<sub>2</sub> an. Man lässt 1 h bei 20°C röhren und tropft dann eine Lösung von 20 mmol **6** in 100 ml DMSO innerhalb von 30 min zu. Dabei entfärbt sich die Reaktionslösung langsam. Nach 3stdg. Röhren bei 120°C wird das Lösungsmittel vollständig im Ölumpenvakuum entfernt und der ölige, gelbliche Rückstand in 250 ml entgastem Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von 250 ml Diethylether löst sich der viskose Rückstand auf. Die Etherphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit weiteren 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml entgastem Wasser gewaschen und im Ölumpenvakuum zur Trockne eingeengt. Man erhält ein zähes, pastöses Öl, das mit 50 ml Pentan versetzt wird. Die entstehende Suspension wird 15 min mit Ultraschall behandelt, wobei das Produkt als weißer Feststoff ausfällt [Ausnahme: **7b**, R = n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, Reinigung durch Chromatographie, 43-cm-Kieselgel (Ø = 5 cm), Eluens 600 ml Pentan, 600 ml Pentan/Dichlormethan (3:1), 600 ml Pentan/Dichlormethan (1:1), 600 ml Pentan/Dichlormethan (1:3), Vorlauf: 200 ml, Fraktionen: 25 ml, die Fraktionen 60–69 enthalten das Produkt], der nach Trocknen im Ölumpenvakuum analysenrein ist (Ausb. ca. 60–80%). Einkristalle von **7a** (R = CH<sub>2</sub>Ph), die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Diffusion von n-Pentan in eine mit Diethylether überschichtete Essigesterlösung von **7a** bei 20°C nach 1–2 d.

**7a** (R = CH<sub>2</sub>Ph): Einsatz: 5.03 g **6a**, Ausb. 10.4 g (74%), weißes Pulver, Schmp. 143°C. – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -28.6. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.8 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub>), 2.90 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.18–7.27 (m, 35H, arom.). – MS (EI), m/z (%): 700 (16) [M<sup>+</sup>], 623 (100) [M<sup>+</sup> – Ph], 439 (64) [M<sup>+</sup> – PPPh<sub>2</sub> – Ph],

185 (42) [ $\text{PPh}_2^+$ ]. –  $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{P}_3$  (700.8): ber. C 80.56, H 6.16; gef. C 79.95, H 6.28.

**7b** ( $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ): Einsatz: 6.60 g **6b**, Ausb. 11.8 g (76%), farbloses Öl. –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -28.3$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  [t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$  Hz, 3H,  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ], 1.07–1.49 [m, 22H,  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ], 2.49 (m,  $^2J_{\text{P,H}} = 2.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 7.25–7.94 (m, 30H, arom.). – MS (EI),  $m/z$  (%): 779 (6) [ $\text{M}^+$ ], 702 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 594 (22) [ $\text{M}^+ - \text{PPh}_2$ ], 516 (22) [ $\text{M}^+ - \text{PPh}_2 - \text{Ph}$ ], 185 (54) [ $\text{PPh}_2^+$ ]. –  $\text{C}_{52}\text{H}_{61}\text{P}_3$  (779.0): ber. C 80.18, H 7.89; gef. C 79.79, H 7.97.

**7c** [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ]: Einsatz: 4.63 g **6c**, Ausb. 8.7 g (64%), weißes Pulver, Schmp. 122°C. –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -28.3$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.51$  [d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 0.78–0.90 [m, 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ], 1.32–1.36 [m, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ], 2.46 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 2.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 7.27–7.37 (m, 30H, arom.). – MS (EI),  $m/z$  (%): 680 (10) [ $\text{M}^+$ ], 603 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 495 (14) [ $\text{M}^+ - \text{PPh}_2$ ], 418 (16) [ $\text{M}^+ - \text{PPh}_2 - \text{Ph}$ ], 403 (24) [ $\text{M}^+ - \text{HPPh}_2 - \text{BzI}$ ], 185 (32) [ $\text{PPh}_2^+$ ]. –  $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{P}_3$  (680.8): ber. C 79.39, H 6.96, P 13.45; gef. C 79.15, H 7.10, P 13.61.

( $\eta^3$ -Tripod)  $\text{NiCl}$ -Komplexe **8**: In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (50 ml) werden 260 mg (2.0 mmol) Nickel(II)-chlorid<sup>[19]</sup> in 10 ml Ethanol suspendiert. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (50 ml) wird eine Lösung von 2 mmol Tripod-Ligand **7** in 10 ml Dichlormethan zu der Nickelchlorid-Lösung getropft. Dabei ändert sich die Farbe von gelb zu rotorange. Unter Rühren werden 38 mg (1 mmol)  $\text{NaBH}_4$  portionsweise zugegeben, wobei sofort eine heftige Gasentwicklung eintritt. Anschließend wird noch 2 h gerührt. Die dunkelrote Lösung wird über eine G3-Schutzgasfritte filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeengt. Nach mehrstündigem (bis zur Gewichtskonstanz) Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt in Form eines orangeroten Pulvers (**8b**: auch nach mehrtägigem Trocknen bleibt das Produkt ein dunkeloranges, zähes Öl). Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Überschichten einer Lösung von **8a** in Dichlormethan mit Diethylether und *n*-Pantan bei 20°C nach 1–2 d.

**8a** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ): Einsatz: 1.40 g **7a**, Ausb. 0.98 g (62%), orangefarbenes Pulver. – MS (FD),  $m/z$ : 794 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{ClNiP}_3$  (794.9): ber. C 71.02, H 5.45; gef. C 68.24, H 5.49.

**8b** ( $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ): Einsatz: 1.56 g **7b**, Ausb. 1.01 g (58%), orangefarbene Öl. – MS (FD),  $m/z$ : 874 (100) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 872 [ $\text{M}^+ - 1$ ].

**8c** [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ]: Einsatz: 1.36 g **7c**, Ausb. 0.99 g (64%), orangefarbene Pulver. – MS (FD),  $m/z$ : 774 (100) [ $\text{M}^+$ ], 681 [ $\text{M}^+ - \text{NiCl}$ ].

$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\cdot(\text{BF}_4)_2$  [**9** · ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub>]: In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (100 ml) werden 680 mg (1.0 mmol) Tripod-Ligand **7c** in 30 ml Acetonitril gelöst. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (100 ml) werden 475 mg (1.0 mmol) Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat)<sup>[14]</sup> in 20 ml Acetonitril gelöst. Beim Vereinigen der beiden Lösungen tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf. Man lässt 16 h röhren und filtriert anschließend über eine G3-Schutzgasfritte. Das Lösungsmittel wird vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und das verbleibende rote Pulver anschließend dreimal mit Diethylether gewaschen. Nach mehrtägigem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 919 mg (89%) **9** · ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub>. Rote Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von **9** · ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> bei 25°C nach 1–2 d. Für die Elementaranalyse wurden die Proben 16 h bei 20°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. **9** · ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> ist in *n*-Pantan, Toluol, THF und Dichlormethan unlöslich. Unzersetzt löslich ist es in Acetonitril und Nitromethan. –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 32.3$

(s). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 0.96$  [d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.53 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.65 [m, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 2.05 [m, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ], 2.34 (s, 9H,  $\text{NCCH}_3$ ), 2.70 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 7.24–7.42 (m, 30H, arom.). –  $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3$  (1033.4): ber. C 59.28, H 5.46, P 8.99; gef. C 58.24, H 5.71, P 8.91.

$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3)\text{J}(\text{BPh}_4)$  [**10** ·  $\text{BPh}_4$ ]: In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (250 ml) werden 690 mg (1.0 mmol) Tripod-Ligand **7c** in 20 ml Dichlormethan gelöst. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (250 ml) werden 250 mg (1.0 mmol) Cobalt(II)-acetat · 4  $\text{H}_2\text{O}$  (Merck 2530) in 20 ml Ethanol suspendiert. Zu dieser Suspension wird langsam die Lösung von **7c** getropft. Dabei ändert sich die Farbe von rosa zu tiefrot. Man lässt 2 h röhren und fügt dann eine Lösung von 340 mg (1.0 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  in 12 ml Ethanol hinzu. Anschließend wird über eine G3-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum so weit eingeengt, bis ein brauner, mikrokristalliner Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird auf einer G3-Schutzgasfritte gesammelt, die Mutterlauge in einem Schlenkrohr aufgefangen. Nach eintägigem Trocknen (bis zur Gewichtskonstanz) des Feststoffes im Ölpumpenvakuum erhält man 420 mg (38%, Schmp. 170°C unter Zersetzung) **10** ·  $\text{BPh}_4$ . Aus der Mutterlauge kristallisieren bei 25°C braune Einkristalle (100 mg **10** ·  $\text{BPh}_4$  ·  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , 10%), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1575$   $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O). – MS (FAB),  $m/z$ : 799 [ $\text{M}^+$  des Komplexkations **10**]. –  $\text{C}_{71}\text{H}_{70}\text{BCoO}_2\text{P}_3$  (1118.0): ber. C 76.31, H 6.26, P 8.32; gef. C 76.02, H 6.33, P 8.30.

Röntgenstrukturanalysen: Die Bestimmung der Elementarzelle sowie die Sammlung der Meßdaten wurde mit einem Siemens (Ni-colet)-R3m/V-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $K_1 = 0.7107$  Å) durchgeführt. Zellparameter wurden jeweils auf einer Basis von 21–25 zentrierten Reflexen bestimmt. Die Daten wurden durch  $\omega$ -Scan aufgenommen. Eine Qualitätskontrolle des Kristalls erfolgte durch Messen von zwei Checkreflexen nach je 50 Meßdaten. Für alle Kristalle wurden semiempirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Für alle nicht fehlgeordneten Nichtwasserstoffatome wurden, wenn möglich, anisotrope Temperaturfaktoren errechnet. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden entweder aus den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen oder mit einem idealisierten Abstand in die Strukturfaktorberechnungen miteinbezogen. Die Atomformfaktoren wurden nach Lit.<sup>[20]</sup> eingesetzt. Die Lösung erfolgte mit dem Programm SHELXS76 (G. M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976) für **7a** und **8a** oder dem Lösungsprogramm von SHELXTL PLUS (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988) für **9** · ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> und **10** ·  $\text{BPh}_4$ . Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXTL PLUS (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988) für **7a** und **8a** oder SHELXL93 (G. M. Sheldrick Universität Göttingen, 1993) für **9** · ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> und **10** ·  $\text{BPh}_4$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58322, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**7a**: Triklin,  $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{P}_3$  (700.8), Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $a = 1034.2(4)$ ,  $b = 1407.4(5)$ ,  $c = 1472.8(5)$  pm,  $\alpha = 106.57(2)$ ,  $\beta = 105.13(3)$ ,  $\gamma = 93.72(3)$ °,  $V = 1965 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Dichte (berechnet): 1.184 g cm<sup>-3</sup>, Meßtemperatur: 220 K,  $2\Theta$ -Bereich:  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 40^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit (°min<sup>-1</sup>):  $2.6 \leq \omega \leq 29.3$ , 3724 gemessene Reflexe, 3473 unabhängige Reflexe, 3004 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 371 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $0.77 \cdot 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>,  $R_1 = 0.054$ ,  $R_w = 0.048$ .

**8a:** Orthorhombisch,  $C_{47}H_{43}ClNiP_3 \cdot CH_2Cl_2$  (879.9), Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61),  $Z = 8$ ,  $a = 2393(2)$ ,  $b = 1904(1)$ ,  $c = 1895(1)$  pm,  $V = 8635.8 \cdot 10^6$  pm $^3$ , Dichte (berechnet):  $1.353$  g cm $^{-3}$ , Meßtemperatur:  $193$  K,  $2\Theta$ -Bereich:  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 42^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit ( $^\circ$ min $^{-1}$ ):  $2.44 \leq \omega \leq 29.3$ , 5358 gemessene Reflexe, 4810 unabhängige Reflexe, 3803 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 417 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $0.45 \cdot 10^{-6}$  e pm $^{-3}$ ,  $R_1 = 0.040$ ,  $R_w = 0.036$ .

**9 · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>CN · 0.5 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O:** Triklin,  $C_{51}H_{56}B_2F_8FeN_3P_3 \cdot CH_3CN \cdot 0.5 C_4H_{10}O$  (1102.1), Raumgruppe  $P\bar{I}$  (Nr. 2),  $Z = 4$ ,  $a = 1338(1)$ ,  $b = 1659(1)$ ,  $c = 2614(2)$  pm,  $\alpha = 100.89(6)$ ,  $\beta = 104.15(6)$ ,  $\gamma = 90.07(6)^\circ$ ,  $V = 5517.5 \cdot 10^6$  pm $^3$ , Dichte (berechnet):  $1.327$  g cm $^{-3}$ , Meßtemperatur:  $200$  K;  $2\Theta$ -Bereich:  $2.5^\circ \leq 2\Theta \leq 42.1^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit ( $^\circ$ min $^{-1}$ ):  $5.5 \leq \omega \leq 29.3$ , 11618 gemessene Reflexe, 10973 unabhängige Reflexe, 8056 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 1401 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $0.69 \cdot 10^{-6}$  e pm $^{-3}$ ,  $R_1 = 0.049$ ,  $wR_2 = 0.154$  ( $F^2$ -Verfeinerung, alle Reflexe).

**10 · BPh<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H:** Triklin,  $C_{71}H_{70}BCoO<sub>2</sub>P<sub>3</sub> \cdot CH_3CO_2H$  (1178.1), Raumgruppe  $P\bar{I}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $a = 1314(2)$ ,  $b = 1541(2)$ ,  $c = 1535(2)$  pm,  $\alpha = 81.4(1)$ ,  $\beta = 89.5(1)$ ,  $\gamma = 88.2(1)^\circ$ ,  $V = 3070 \cdot 10^6$  pm $^3$ , Dichte (berechnet):  $1.274$  g cm $^{-3}$ , Meßtemperatur:  $200$  K,  $2\Theta$ -Bereich:  $3.5^\circ \leq 2\Theta \leq 42.1^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit ( $^\circ$ min $^{-1}$ ):  $8 \leq \omega \leq 29.3$ , 6994 gemessene Reflexe, 6623 unabhängige Reflexe, 4933 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 958 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $0.41 \cdot 10^{-6}$  e pm $^{-3}$ ,  $R_1 = 0.049$ ,  $wR_2 = 0.143$  ( $F^2$ -Verfeinerung, alle Reflexe).

\* Manfred Ziegler zum Gedenken.

- [1] [1a] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338–351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330–343. – [1b] P. Barbaro, C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3181–3183. – [1c] A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 956–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 929–931. – [1d] S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai, C. Emmerich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 303. – [1e] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 641–652.
- [2] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1545.
- [3] [3a] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175. – [3b] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003–2004.
- [4] B. Tollens, P. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *265*, 316–340.
- [5] O. C. Dermer, P. W. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1697–1699.
- [6] [6a] M. G. Dupont, R. Dulon, A. Duplessis-Kergoard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1949**, 314–315. – [6b] A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 305–311.
- [7] [7a] C. A. Grob, P. W. Schiss, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1–14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1–14. – [7b] Y. Ueno, H. Seto, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *39*, 3753–3756.
- [8] D. S. Connor, G. W. Klein, G. N. Taylor, R. K. Boeckman Jr., J. B. Medwid, *Org. Synth. Coll. Vol.*, *VI*, 101–103.
- [9] C. H. Heathcock, R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1746–1757.
- [10] B. C. Janssen, Dissertation, Universität Heidelberg, **1994**.
- [11] Für Verbindungen, die reaktive Gruppen wie z.B. Doppelbindungen enthalten, bieten sich andere Möglichkeiten der Etherspaltung, z.B. mit TiCl<sub>4</sub>, an. F. Johnson in *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Ed.: G. A. Olah), Bd. 1, Interscience, New York, **1965**.
- [12] C. Mealli, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, *38*, 1040–1043.
- [13] L. Sacconi, S. Midollini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1213–1216.
- [14] B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444.
- [15] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1707–1714.
- [16] B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 501–506.
- [17]  $E_{1/2}$  bezeichnet das cyclovoltammetrisch bestimmte Potential für den Vorgang  $10^+ + e^- \leftrightarrow 10$ . Bei den Meßbedingungen war die Peakseparation der reversiblen Vorgänge mit 100–140 mV jeweils nicht größer als die für das unter gleichen Bedingungen jeweils am Ende einer Meßreihe gemessene reversible Redoxpaar Ferrocen  $\leftrightarrow$  Ferrocen $^+$  + e $^-$ . Cyclovoltammogramme:  $10^{-3}$  M Lösung in 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung, Spannungsvorschub 200 mV/s, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomelelektrode an Glassy Carbon-Elektrode bei 25°C.
- [18] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2513–2521.
- [19] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, S. 1685.
- [20] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, Kynoch-Press, Birmingham, **1974**.

[231/94]