

# Koordinationschemie funktioneller Phosphine: Carbonyl- und Carbonyl(nitrosyl)wolfram-Derivate von 2-Diphenylphosphinoanilin und 2-Diphenylphosphinobenzoessäure \*

Jörg Pietsch \*\*, Alexander Wolski, Lutz Dahlenburg und Matthias Moll

*Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-91058 Erlangen (Deutschland)*

Heinz Berke, Dario Veghini und Igor Leonidovich Eremenko

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurer Str. 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 20. Oktober 1993)

## Abstract

Replacement of CO by monodentate phosphines  $\text{PR}_3$  in  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$ , followed by treatment with  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}-2$  of the resulting anions  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{Cl}]^-$ , afforded the mixed phosphine complexes  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}-2)]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{P}^i\text{Bu}_3, \text{PPh}_2\text{Me}$  and  $\text{PPh}_3$ ) **1a–1d** ( $\text{X} = \text{NH}_2$ ) and **2a–2d** ( $\text{X} = \text{CO}_2\text{H}$ ), respectively.  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)\text{Cl}]^-$  (**3**), prone to further transformation into  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]$  (**4**) after loss of  $\text{Cl}^-$ , resulted from initial interaction of  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$  with  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$ . Except for minor quantities of  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-2)][\text{BF}_4]$  (**5**), no well-defined nitrosyl products were accessible from reactions of tetracarbonyls **1** and **2** with  $\text{NO}^+$  salts. Such derivatives, viz.,  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{PF}_6]$  (**6**), by rapidly ejecting CO under formation of the more stable  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{PF}_6]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ : **7a**;  $\text{PPh}_2\text{Me}$ : **7b**),  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{A}]$  ( $\text{A} = \text{SbF}_6^-$ : **8-SbF}\_6^-;  $\text{BF}_4^-$ : **8-BF}\_4^-) and  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)_2][\text{BF}_4]$  (**9**), could be synthesized *via* displacement reactions of loosely-coordinated ligands ( $\text{FPPF}_5^-$  and  $\text{MeCN}$ ) by  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$  from pre-formed nitrosyl species, e.g.,  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{FPPF}_5)]$  and  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ , respectively. The structure of the complexes  $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Cl}]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]$  (**1c**),  $[\text{NEt}_4]_2[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)_2\text{Cl}_2]$  ("**4** ·  $[\text{NEt}_4]\text{Cl}^-$ "),  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{PF}_6]$  (**7a**),  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{SbF}_6]$  (**8-SbF}\_6^-, as an addition compound with  $0.5\text{Et}_2\text{O}$  and  $0.5\text{SCH}_2\text{Cl}_2$ ), and  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)_2][\text{BF}_4]$  (**9**, containing  $1\text{H}_2\text{O}$  of crystallization) have been determined by single-crystal X-ray diffraction studies.******

## Zusammenfassung

Durch Austausch von CO gegen einzähnige Phosphine  $\text{PR}_3$  in  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$  und nachfolgende Umsetzung der so erhaltenen Anionen  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{Cl}]^-$  mit  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}-2$  wurden die gemischt substituierten Komplexe  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}-2)]$  mit  $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{P}^i\text{Bu}_3, \text{PPh}_2\text{Me}$  und  $\text{PPh}_3$ , **1a–1d** ( $\text{X} = \text{NH}_2$ ) bzw. **2a–2d** ( $\text{X} = \text{CO}_2\text{H}$ ), erhalten. Aus  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$  und  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$  entstand das wenig stabile  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)\text{Cl}]^-$  (**3**), welches unter Abspaltung von Chlorid zu  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]$  (**4**) weiterreagierte. Mit Ausnahme des in geringen Mengen isolierten Komplexes  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-2)][\text{BF}_4]$  (**5**) ließen sich keine definierten Nitrosyl-Produkte aus **1** oder **2** und  $\text{NO}^+$ -Salzen darstellen. Solche Derivate, nämlich  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{PF}_6]$  (**6**), welches unter rascher CO-Eliminierung in  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{PF}_6]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ : **7a**;  $\text{PPh}_2\text{Me}$ : **7b**) überging,  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{A}]$  ( $\text{A} = \text{SbF}_6^-$ : **8-SbF}\_6^-;  $\text{BF}_4^-$ : **8-BF}\_4^-) und  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)_2][\text{BF}_4]$  (**9**), wurden aber über die Substitution schwach gebundener Liganden ( $\text{FPPF}_5^-$  und  $\text{MeCN}$ ) durch  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$  in vorgebildeten Nitrosyl-Spezies wie z.B.  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{FPPF}_5)]$  oder  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$  erhalten. Folgende Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert:  $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Cl}]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]$  (**1c**),****

Correspondence to: Prof. Dr. L. Dahlenburg or Prof. Dr. H. Berke.

\* Herrn Professor Dr. H. Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Die Ergebnisse wurden den Arbeiten zur Dissertation von J. Pietsch entnommen.

$[\text{NEt}_4]_2\{[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]_2\text{Cl}_2\}$  ("4 ·  $[\text{NEt}_4]\text{Cl}^-$ "),  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{PF}_6]$  (**7a**),  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{SbF}_6]$  (**8-SbF<sub>6</sub>**, als Additionsverbindung mit 0.5Et<sub>2</sub>O und 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), und  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})_2][\text{BF}_4]$  (**9**, als Monohydrat).

**Key words:** Phosphine; Tungsten; Carbonyl; Nitrosyl; X-ray diffraction

## 1. Einleitung

Die Reduktion der Carbonylfunktion durch Übertragung von H<sup>-</sup> aus einer hydridischen Quelle und Addition von H<sup>+</sup> aus einer protischen Quelle gehört zu den meistgenutzten Methoden der organischen Synthese. Zudem spielt die Übertragung von H<sup>-</sup> und H<sup>+</sup> als H<sub>2</sub>-Äquivalent in biologischen Prozessen eine wesentliche Rolle. Für ionische Hydrierungen eignen sich neben den traditionellen Hydridderivaten von Hauptgruppenelementen auch Hydridokomplexe von Übergangsmetallen in Kombination mit Säuren unterschiedlicher Stärke [1–6]. Hierselbst wurde von der Züricher Arbeitsgruppe in mehreren Arbeiten dokumentiert, daß sich insbesondere auch phosphin- und phosphit-modifizierte Carbonylnitrosylwolframhydride  $[\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}_2]$  in Gegenwart schwacher Säuren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen gut eignen [7,8]. Weiterhin gibt es Hinweise darauf, daß Hydrierungen von Estern und Ketonen mit Diwasserstoff-Komplexen [9,10] über ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht " $\text{L}_n\text{M}(\eta^2\text{-H}_2) \rightleftharpoons \text{L}_n\text{MH}^- + \text{H}^+$ " gleichfalls nach ionischen Mechanismen ablaufen [6]. Dies legt den Gedanken nahe, neben der Metallhydrid-Funktion auch die Protonenquelle in der Koordinationssphäre von Hydridoübergangsmetallkomplexen zu verankern. Vor diesem Hintergrund suchen wir seit kurzem nach geeigneten Syntheseverfahren für entsprechende Carbonylnitrosyl-Verbindungen des Wolframs und berichten nachstehend über eine Reihe verschiedenartiger Derivate der Liganden 2-Diphenylphosphinoanilin,  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$ , und 2-Diphenylphosphinobenzoesäure,  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H-2}$ , die im Verlauf dieser Arbeiten erhalten wurden.

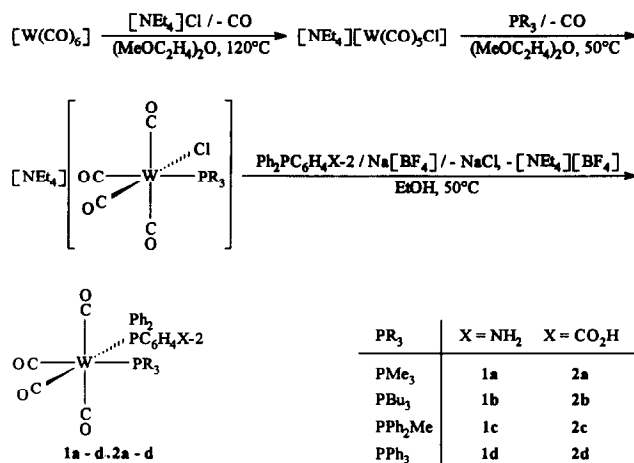
## 2. Synthesen und Eigenschaften

Die Darstellung gemischt substituierter Tetracarbonylbis(phosphin)-Komplexe  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X-2})]$  mit  $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PBu}_3, \text{PPh}_2\text{Me}$  und  $\text{PPh}_3$ , **1a–1d** (X = NH<sub>2</sub>) und **2a–2d** (X = CO<sub>2</sub>H), gelingt ausgehend von  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  über das Pentacarbonylchlorowolfram-Ion  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$  [11] durch sukzessive Einführung der Phosphinliganden (Schema 1). Hierbei ist es notwendig, zunächst eine der Carbonylgruppen durch das nichtfunktionelle tertiäre Phosphin  $\text{PR}_3$  zu substituieren und im Folgeschritt den Chloroliganden

der so erhaltenen komplexen Anionen  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{Cl}]^-$  [12] in Gegenwart von  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  [13] gegen  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H-2}$  auszutauschen. Die Einführung der funktionellen Phosphine  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X-2}$  bereits im ersten Schritt führt zu wenig stabilen Wolframat-Anionen, z.B.  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})\text{Cl}]^-$  (**3**), welche in Lösung unter Abspaltung von Chlorid alsbald in Chelatkomplexe wie etwa  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]$  (**4**) übergehen. Nebenprodukte der nach Sequenz 1 erhaltenen Verbindungen **1** und **2** sind die monosubstituierten Pentacarbonyl-Derivate  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]$ , die sich durch Chromatographie an Kieselgel entfernen lassen.

Als Feststoffe sind die hellgelben Komplexe **1** und **2** längere Zeit an Luft stabil. Sie sind mäßig (**1**) bis gut (**2**) löslich in Solventien wie Methylenchlorid, Chloroform, Methanol, Ethanol und THF. Die Derivate **2** lösen sich außerdem besonders gut in Ether, Aceton und Acetonitril. Unpolare Kohlenwasserstoffe lösen die Verbindungen nicht.

Versuche, die nach (**1**) erhaltenen Tetracarbonyl-Komplexe über die Tricarbonylnitrosyl-Kationen  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X-2})]^+$  in die angestrebten Dicarbonylnitrosylhydride  $[\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X-2})]$  umzuwandeln [14,15], verliefen wenig befriedigend: Die Nitrosylierung von **1** und **2** mit  $\text{NO}[\text{BF}_4]$  oder  $\text{NO}[\text{PF}_6]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führte in der Regel zu grün bis braun gefärbten Oxidations- bzw. Zersetzungsprodukten. Lediglich im Falle von **2c** wurden

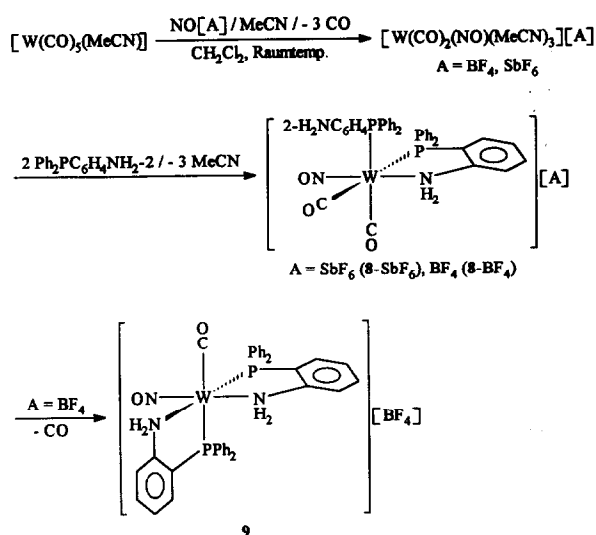


Schema 1.

durch Umsetzung mit  $\text{NO}[\text{BF}_4]$  geringe Mengen des erwünschten Komplexes  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-2)][\text{BF}_4]$  (**5**) erhalten, die sich präparativ allerdings nicht weiterverwerten ließen.

Zur Vermeidung dieser unkontrollierten Reaktionen wurde daher in weiteren Arbeiten der NO-Ligand vor Einführung der NH- bzw. OH-funktionellen Phosphine in die Koordinationssphäre des Wolframs eingefügt. Hierzu wurden die Pentacarbonyl-Verbindungen  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPh}_2\text{Me}$ ) mit  $\text{NO}[\text{PF}_6]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur zu den Tricarbonylnitrosyl-Komplexen  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{FPF}_5)]$  umgesetzt, die sich aus den äußerst labilen Tetracarbonylnitrosyl-Salzen  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{NO})(\text{PR}_3)][\text{PF}_6]$  durch CO-Verlust spontan in Lösung bilden [16]. Durch in situ Substitution des nur locker gebundenen Hexafluorophosphato-Liganden gegen  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$  (Schema 2) erhielt man mit Ausbeuten von ca. 30% die Dicarbonyl-Derivate  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{PF}_6]$  mit  $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$  (**7a**) und  $\text{PPh}_2\text{Me}$  (**7b**). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der zu **7b** führenden Reaktion zeigt, daß hierbei eine Tricarbonyl-Zwischenstufe mit einzähnig gebundenem  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$ -Liganden,  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]^+$  (**6b**), durchlaufen wird (vgl. Tab. 2).

Ausgehend von einem kürzlich beschriebenen [17] kationischen Mononitrosyl-Komplex mit labilen Acetonitril-Liganden,  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ , ließ sich in Gegenwart von Hexafluoroantimonat als Anion durch Umsetzung mit überschüssigem  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$  auch ein ausschließlich von 2-Diphenylphosphinoanilin substituiertes Analogon der Verbindungen **7**,  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{SbF}_6]$  (**8-SbF}\_6**), erhalten. Ein entsprechendes Tetrafluoroborat-Salz,  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)][\text{BF}_4]$  (**8-BF}\_4**), entstand aus  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]$  und zwei Äquivalenten des Phosphinliganden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur. Im Gegensatz zu **8-SbF}\_6** erwies sich **8-BF}\_4** in



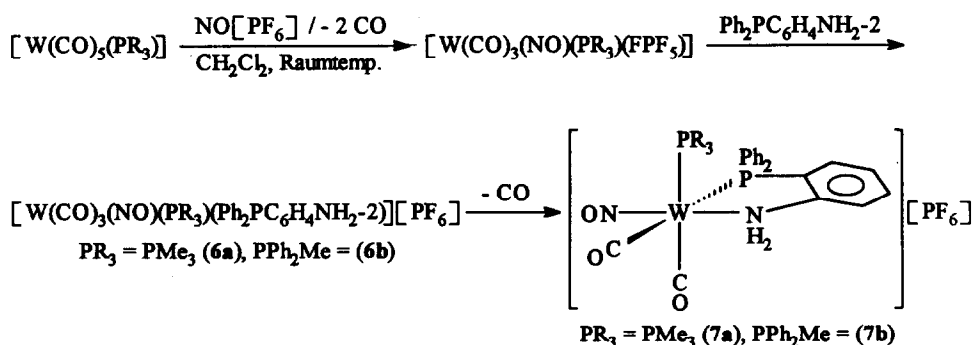
Schema 3.

Lösung als nicht unbegrenzt stabil, sondern ging innerhalb von zwei Tagen vollständig in das Bis(chelat)-Folgeprodukt  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)_2][\text{BF}_4]$  (**9**) über (Schema 3).

### 3. Spektroskopische Charakterisierung

Die IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **1–9** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten finden sich im Experimentellen Teil bei den jeweiligen Verbindungen.

Anzahl und relative Intensitäten der für die Verbindungsreihen **1a–1d** und **2a–2d** beobachteten  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen sowie deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter lassen erkennen, daß diese Tetracarbonyl-Derivate als *cis*- und *trans*-Isomere auftreten. Ähnlich wie bei anderen disubstituierten Wolframcarbonylen *cis/trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)(\text{PR}'_3)]$  [18] weisen die jeweiligen *trans*-Verbindungen beträchtlich größere Kopplungskonstanten  $^1J(\text{WP})$  auf als die zugehörigen *cis*-Komplexe. Die



Schema 2.

indirekten Kopplungskonstanten  $cis\text{-}^2J(PP)$ , ca. 20–25 Hz, und  $trans\text{-}^2J(PP)$ , ca. 50–60 Hz, bewegen sich an den unteren Enden der dafür diagnostischen Bereiche von 20–50 Hz bzw. 50–200 Hz [18]. Aus den Intensitätsverhältnissen der an Lösungen der Isomere gemessenen AB- $^{31}P$ -NMR-Spektren können für die verschiedenen Ligandenkombinationen  $PR_3/Ph_2PC_6H_4X$ -2 qualitativ folgende Trends in den  $cis/trans$ -Verhältnissen abgelesen werden: ausschließlich  $cis$  (**2a**),  $cis \gg trans$  (**1a**, **1c**, **1d**),  $cis \approx trans$  (**2b–2d**),  $cis \ll trans$  (**1b**).

Die Chelatfunktion des 2-Diphenylphosphinoanilin-Liganden in den  $\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2$ -2 Derivaten **4** und **7–9** äußert sich  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch in der dafür erwarteten hochfrequenten Verschiebung des in den fünfgliedrigen Ring eingebundenen Phosphor-Kerns. Im Falle des Kations **8**,  $[W(CO)_2(NO)(\eta^1\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2-2)]^+$ , beträgt dieser Ringbeitrag zur Koordinationsverschiebung [19] ca. +13 ppm. Die  $cis$ -PP-Kopplung in **9** fällt mit nur 9.7 Hz bemerkenswert klein aus.

#### 4. Röntgenstrukturanalysen

Folgende Komplexe wurden strukturanalytisch charakterisiert:  $[NEt_4][W(CO)_4(PPh_2Me)Cl]$ ,  $[W(CO)_4$

TABELLE 1. IR-Daten ( $cm^{-1}$ ) von **1–9** <sup>a</sup>

| Nr.                                                    | $\nu(CO)$                                | $\nu(NO)$ |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------|
| <b>1a</b> <sup>c,f</sup>                               | 2010 s, 1910 s, 1880 vs, 1860 vs, 1835 s |           |
| <b>1b</b> <sup>d,f</sup>                               | 2011 s, 1933 s, 1873 vvs, 1849 sh        |           |
| <b>1c</b> <sup>c,f</sup>                               | 2013 vs, 1913 vs, 1887 vs, 1854 vs       |           |
| <b>1d</b> <sup>c,f</sup>                               | 2009 s, 1903 sh, 1885 vvs                |           |
| <b>2a</b> <sup>b,f</sup>                               | 2010 s, 1910 vs, 1890 vs, 1850 vs        |           |
| <b>2b</b> <sup>e,f</sup>                               | 2000 s, 1930 sh, 1900 sh, 1870 vs        |           |
| <b>2c</b> <sup>c,f</sup>                               | 2005 s, 1935 sh, 1910 sh, 1870 vs        |           |
| <b>2d</b> <sup>c,f</sup>                               | 2018 m, 1939 vs, 1879 vvs, 1831 vs       |           |
| <b>3</b> <sup>b</sup>                                  | 2004 s, 1875 vvs (br), 1819 vs           |           |
| <b>4</b> <sup>b</sup>                                  | 2006 s, 1888 vs, 1871 vs, 1821 vs        |           |
| <i>mer,cis</i> - <b>5</b> <sup>f</sup>                 | 2022 vs, 1943 vs                         | 1635 vs   |
| <i>cis,cis</i> - <b>7a</b> <sup>f</sup>                | 2028 vs, 1956 vs                         | 1653 vs   |
| <i>cis,cis</i> - <b>7b</b> <sup>f</sup>                | 2031 vs, 1931 vs                         | 1657 vs   |
| <i>cis,cis</i> - <b>8-SbF<sub>6</sub></b> <sup>f</sup> | 2033 vs, 1942 vs                         | 1663 vs   |
| <i>cis,cis</i> - <b>8-BF<sub>4</sub></b> <sup>f</sup>  | 2031 vs, 1936 vs                         | 1653 vs   |
| <i>cis,cis</i> - <b>9</b> <sup>f</sup>                 | 1923 vs                                  | 1605 vs   |

<sup>a</sup> In KBR. <sup>b</sup> *cis*-Isomer. <sup>c</sup> *cis/trans*-Gemisch mit überwiegendem *cis*-Anteil. <sup>d</sup> *cis/trans*-Gemisch mit überwiegendem *trans*-Anteil.

<sup>e</sup> *cis/trans*-Gemisch mit vergleichbaren *cis* und *trans*-Anteilen.

<sup>f</sup> Weitere charakteristische Banden ( $cm^{-1}$ ): **1a**; 3460 m, 3380 m ( $NH_2$ ). **1b**; 3450 m, 3370 m ( $NH_2$ ). **1c**; 3480 m, 3400 m ( $NH_2$ ). **1d**; 3454 m, 3406 m ( $NH_2$ ). **2a**; 1690 m ( $CO_2H$ ). **2b**; 1695 m ( $CO_2H$ ). **2c**; 1685 s ( $CO_2H$ ). **2d**; 1703 m ( $CO_2H$ ). **5**; 1088 s, br ( $BF_4$ ). **7a**; 3278 m, 3248 m ( $NH_2$ ), 842 vs ( $PF_6$ ). **7b**; 3262 w, br ( $NH_2$ ), 838 vs ( $PF_6$ ). **8-SbF<sub>6</sub>**; 3443 m, br ( $NH_2$  frei), 3236 m, br ( $NH_2$  koordin.), 666 vs ( $SbF_6$ ). **8-BF<sub>4</sub>**; 3444 m, br ( $NH_2$  frei), 3227 m, br ( $NH_2$  koordin.), 1084 vs ( $BF_4$ ). **9**; 3229 m, br ( $NH_2$ ), 1087 vs ( $BF_4$ ).

TABELLE 2.  $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ -NMR-Daten von **1–9** <sup>a</sup>

| Nr.                                   | $\delta(P_A)$ | $\delta(P_B)$          | $^2J(P_AP_B)$ |
|---------------------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| <i>cis</i> - <b>1a</b>                | 16.8 (233.2)  | –38.4 (222.6)          | 24.8          |
| <i>trans</i> - <b>1a</b>              | 21.5 (285.2)  | –32.2 (261.1)          | 47.4          |
| <i>cis</i> - <b>1b</b>                | 14.6 (229.7)  | –10.3 (225.2)          | 23.0          |
| <i>trans</i> - <b>1b</b>              | 20.6 (282.7)  | –2.7 (265.4)           | 49.6          |
| <i>cis</i> - <b>1c</b>                | 16.7 (229.5)  | –3.7 (230.1)           | 24.2          |
| <i>trans</i> - <b>1c</b>              | 20.9 (282.7)  | 2.5 (275.1)            | 53.6          |
| <i>cis</i> - <b>1d</b>                | 21.5 (228.3)  | 15.5 (229.4)           | 25.0          |
| <i>trans</i> - <b>1d</b>              | 26.6 (284.1)  | 19.7 (278.2)           | 55.4          |
| <i>cis</i> - <b>2a</b>                | 27.7 (237.0)  | –40.5 (226.4)          | 25.4          |
| <i>cis</i> - <b>2b</b>                | 25.8 (231.6)  | –12.1 (222.8)          | 24.3          |
| <i>trans</i> - <b>2b</b>              | 34.4 (289.5)  | –2.8 (263.3)           | 54.4          |
| <i>cis</i> - <b>2c</b>                | 27.9 (237.0)  | –4.9 (232.7)           | 23.1          |
| <i>trans</i> - <b>2c</b>              | 34.1 (300.8)  | 1.9 (278.1)            | 59.2          |
| <i>cis</i> - <b>2d</b>                | 29.0 (233.2)  | 21.2 (232.4)           | 27.3          |
| <i>trans</i> - <b>d</b>               | 33.1 (287.1)  | 27.2 (nicht aufgelöst) | 61.1          |
| <b>3</b>                              | 35.7 (242.0)  |                        |               |
| <b>4</b>                              | 38.3 (242.1)  |                        |               |
| <i>cis</i> - <b>5</b>                 | 12.5 (249.5)  | 1.9 (265.9)            | 22.3          |
| <i>cis</i> - <b>6a</b>                | 3.6 (176.0)   | –32.8 (247.9)          | 25.1          |
| <i>cis</i> - <b>6b</b>                | 19.0 (177.4)  | –0.8 (254.4)           | 24.0          |
| <i>cis</i> - <b>7a</b>                | 30.1 (263.5)  | –31.5 (257.0)          | 21.2          |
| <i>cis</i> - <b>7b</b>                | 27.3 (266.0)  | –1.4 (256.7)           | 22.1          |
| <i>cis</i> - <b>8-SbF<sub>6</sub></b> | 28.3 (260.8)  | 15.8 (260.7)           | 22.4          |
| <i>cis</i> - <b>8-BF<sub>4</sub></b>  | 28.3 (259.0)  | 15.7 (257.4)           | 22.4          |
| <i>cis</i> - <b>9</b>                 | 43.2 (374.5)  | 38.9 (247.7)           | 9.7           |

<sup>a</sup> In  $CDCl_3$  (**1a**, **3**, **5–9**), Aceton- $d_6$  (**1b**, **2a–2c**),  $C_6D_6$  (**1d**, **2d**), THF- $d_8$  (**1c**) bzw. Ethanol- $d_6$  (**4**);  $P_A = \eta^1\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2$ -2 (**1a–1d**, **3**, **6a**, **6b**),  $\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2$ -2 (**4**, **7a–9**) bzw.  $\eta^1\text{-Ph}_2PC_6H_4CO_2H$ -2 (**2a–c**, **5**);  $P_B = PMe_3$  (**1a**, **2a**, **6a**, **7a**),  $PBu_3$  (**1b**, **2b**),  $PPh_2Me$  (**1c**, **2c**, **5**, **6b**, **7b**),  $PPh_3$  (**1d**, **2d**),  $\eta^1\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2$ -2 (**8**) bzw.  $\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2$ -2 (**9**); Kopplungskonstanten in Hz ( $^1J(^{183}WP)$  in Klammern hinter den jeweiligen chemischen Verschiebungen);  $PF_6$ -Signal von **6a** bis **7b** bei  $\delta = -144$  ( $^1J(PF) \approx 710$  Hz).

$(PPh_2Me)(Ph_2PC_6H_4NH_2-2)]$  (**1c**),  $[W(CO)_4(\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2-2)]$  (**4**),  $[W(CO)_2(NO)(PMe_3)(\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2-2)]$  (**7a**),  $[W(CO)_2(NO)(\eta^1\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2-2)]$  (**8-SbF<sub>6</sub>**) und  $[W(CO)(NO)(\eta^2\text{-Ph}_2PC_6H_4NH_2-2)]$  (**9**).

Das Strukturmodell des Chlorowolframat-Anions  $[W(CO)_4(PPh_2Me)Cl]^-$  ist in Abb. 1 dargestellt. Der Komplex weist eine verzerrt *cis*-oktaedrische Koordinationsgeometrie mit praktisch identischen W–CO-Abständen auf.

Abb. 2 zeigt das Molekül des gleichfalls *cis*-oktaedrischen Komplexes  $[W(CO)_4(PPh_2Me)(Ph_2PC_6H_4NH_2-2)]$  (**1c**). Der Abstand zwischen dem zentralen Wolframat und dem Diphenylmethylphosphin-Liganden, 2.530(3) Å, ist nahezu identisch mit dem für  $[W(CO)_4(PPh_2Me)Cl]^-$  gemessenen Wert von 2.537(5) Å. Demgegenüber ist die W–P-Bindung zwischen dem Zentralatom und dem schwächeren  $\sigma$ -Donator  $Ph_2PC_6H_4NH_2$ -2 mit einer Länge von 2.573(3) Å deutlich aufgeweitet. Der  $NH_2$ -Substituent ist zur Peripherie des Moleküls hin orientiert, so daß keinerlei

Wechselwirkungen mit dem Zentralmetall oder den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen existieren.

Der Chelatkomplex  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]$  (**4**) kristallisierte aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})\text{Cl}]^-$  als Molekülverbindung mit einem Mol Tetraethylammoniumchlorid,  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})] \cdot [\text{NEt}_4]\text{Cl}^+$ . Die Strukturanalyse ergab, daß je zwei Chlorid-Ionen zwei Komplexteilchen über  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken zu zentrosymmetrischen zweikernigen dianionischen Einheiten des Typs  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]_2\text{Cl}_2^{2-}$  verknüpfen (Abb. 3). Durch die Bildung des fünfgliedrigen Ringsystems wird die Bindung zwischen dem Metallatom und dem  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$ -Liganden im Vergleich zu **1c** erwartungsgemäß verkürzt: 2.490(3) Å vs. 2.573(3) Å.

Abbildungen 4 und 5 stellen die Strukturmodelle der Kationen der miteinander eng verwandten Komplexe  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{PF}_6]$  (**7a**) und  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{SbF}_6]$  (**8-SbF}\_6**) dar. Die letztgenannte Verbindung kristallisierte aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether-Mischungen mit jeweils 0.5 Mol der Lösemittel-

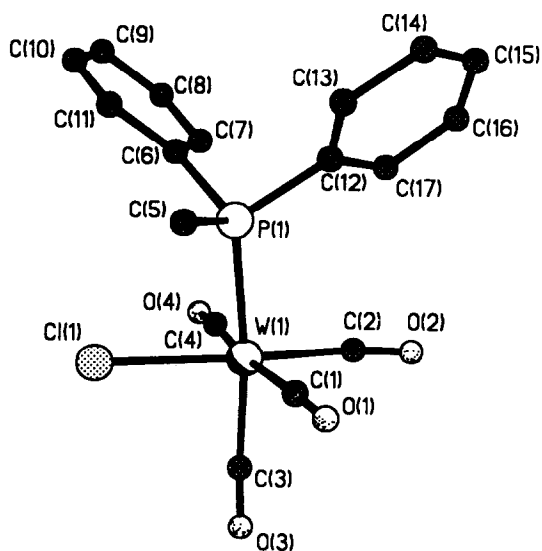


Abb. 1. Perspektivische Darstellung von  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Cl}]^-$  ohne Berücksichtigung der H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): W(1)–P(1), 2.537(5); W(1)–Cl(1), 2.584(6); W(1)–C(1), 2.006(16); W(1)–C(2), 2.006(14); W(1)–C(3), 2.006(16); W(1)–C(4), 2.007(16); C(1)–O(1), 1.10(2); C(2)–O(2), 1.10(2); C(3)–O(3), 1.10(2); C(4)–O(4), 1.11(2). P(1)–W(1)–Cl(1), 81.1(2); P(1)–W(1)–C(1), 84.8(6); P(1)–W(1)–C(2), 98.8(4); P(1)–W(1)–C(3), 170.1(6); P(1)–W(1)–C(4), 94.9(7); Cl(1)–W(1)–C(1), 97.9(6); Cl(1)–W(1)–C(2), 174.4(8); Cl(1)–W(1)–C(3), 90.9(6); Cl(1)–W(1)–C(4), 91.1(11); C(1)–W(1)–C(2), 87.9(10); C(1)–W(1)–C(3), 90.5(8); C(1)–W(1)–C(4), 171.0(15); C(2)–W(1)–C(3), 89.8(7); C(2)–W(1)–C(4), 83.3(14); C(3)–W(1)–C(4), 91.1(10); W(1)–C(1)–O(1), 175.2(19); W(1)–C(2)–O(2), 174.0(20); W(1)–C(3)–O(3), 176.3(18); W(1)–C(4)–O(4), 174.7(4).

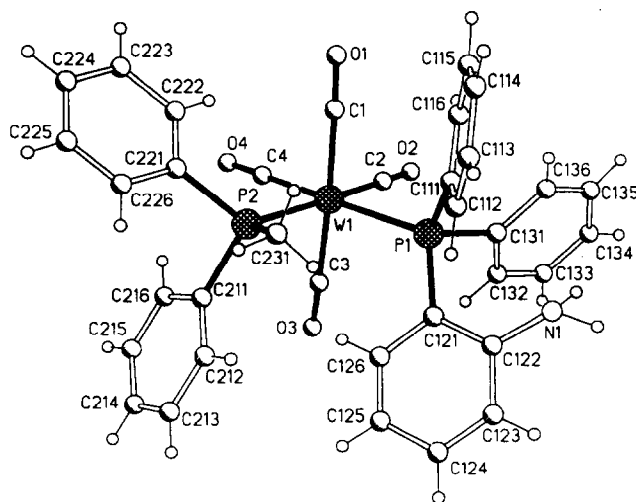


Abb. 2. Molekülmodell von  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]$  (**1c**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): W(1)–P(1), 2.573(3); W(1)–P(2), 2.530(3); W(1)–C(1), 2.021(12); W(1)–C(2), 1.992(13); W(1)–C(3), 2.012(11); W(1)–C(4), 1.987(12); C(1)–O(1), 1.147(13); C(2)–O(2), 1.141(13); C(3)–O(3), 1.151(12); C(4)–O(4), 1.144(12). P(1)–W(1)–P(2), 94.99(9); P(1)–W(1)–C(1), 93.2(3); P(1)–W(1)–C(2), 88.8(3); P(1)–W(1)–C(3), 91.2(3); P(1)–W(1)–C(4), 174.3(3); P(2)–W(1)–C(1), 90.7(3); P(2)–W(1)–C(2), 176.1(4); P(2)–W(1)–C(3), 90.4(3); P(2)–W(1)–C(4), 174.3(3); C(1)–W(1)–C(2), 90.0(5); C(1)–W(1)–C(3), 175.3(4); C(1)–W(1)–C(4), 88.5(4); C(2)–W(1)–C(3), 88.5(5); C(2)–W(1)–C(4), 85.8(5); C(3)–W(1)–C(4), 87.0(4); W(1)–C(1)–O(1), 178.5(10); W(1)–C(2)–O(2), 177.8(11); W(1)–C(3)–O(3), 174.4(11); W(1)–C(4)–O(4), 176.7(10).

komponenten. Die kristallchemischen Umgebungen der in Abb. 5 gezeigten symmetrieunabhängigen Kationen von **8-SbF}\_6** unterscheiden sich dadurch, daß das Kation 2 über die in den Chelatring eingebundene Aminofunktion um N(4) mit dem (in der Abbildung nicht wiedergegebenen)  $\text{Et}_2\text{O}$ -Molekül über eine Wasserstoffbrücke verbunden ist (Abstand  $\text{O} \cdots \text{N}$ , 2.846 Å). Während im Kation von **7a** die W–P-Bindung innerhalb des Chelatringes mit 2.498(3) Å praktisch ebenso lang ist wie im Molekül **4** (s.o.), ist der entsprechende Abstand in **8** mit Werten von 2.525(2) Å für das Kation 1 bzw. 2.555(2) Å für das Kation 2 beträchtlich gedehnt. Demgegenüber sind die Längen der Bindungen zwischen dem Wolframatom und dem einzähnig koordinierten  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$ -Liganden in **1c** (2.573(3) Å) und **8** (2.574(2) sowie 2.591(2) Å) kaum verschieden. Die Längen der W–N-Bindungen innerhalb der Chelatringssysteme von **4**, **7a** und **8** variieren zwischen 2.255(5) bzw. 2.265(5) (**8**), 2.294(9) (**7a**) und 2.305(10) (**4**) Å, ohne daß dabei ein eindeutig zu interpretierender Trend zu erkennen ist.

Anders als in der Neutralverbindung **1c** (Abb. 2) ist die Aminogruppe des einzähnig gebundenen  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$ -Liganden im Kationkomplex **8** zum Zentralatom hin ausgerichtet (Abb. 5) – ein struktur-

chemisches Merkmal, welches der Beobachtung Rechnung trägt, daß Kationen wie **8** unter Verdrängung einer Carbonylgruppe durch ebendiese  $\text{NH}_2$ -Funktion leicht in Bis(chelat)-Folgeprodukte übergehen (vgl. Schema 3). Ein solches ließ sich in Form von  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2][\text{BF}_4]$  (**9**) als kristallisiertes Monohydrat ebenfalls strukturell sichern. Die asymmetrische Einheit der zentrosymmetrischen triklinen Elementarzelle enthält zwei unabhängige Komplexe, deren chirale Kationen in Abb. 6 wiedergegeben sind. Diese sind über ihre  $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenionen zu zweikernigen Aggregaten aus Bausteinen gleicher Händigkeit verknüpft, wie in Abb. 7 dargestellt ist. Die Längen der W–P- und W– $\text{NH}_2$ -Bindungen in Struktur **9** zeigen die erwartete ausgeprägte Abhängigkeit von der Natur des jeweiligen *trans*-Liganden: So sind die Wolfram–Phosphor-Bindungen in *trans*-Stellung zur koordinierten Aminogruppe mit 2.419(7) bzw. 2.417(6) Å sehr viel kürzer als mit CO als *trans*-Einfluß-Ligand (2.528(5) bzw. 2.532(6) Å). Ganz entsprechend dehnt der *trans*-ständige Nitrosylligand die Länge der W– $\text{NH}_2$ -Bindung im Kation 1 von Struktur **9** auf 2.336(14), im Kation 2 auf 2.341(14) Å. In *trans*-Stellung zu den W–P-Bindungen der beiden Kationen messen die je-

weiligen W– $\text{NH}_2$ -Abstände dagegen nur 2.230(21) bzw. 2.262(16) Å. Eine ähnliche *trans*-bedingte Abhängigkeit von W– $\text{NH}_2$ -Abständen wird in Phenylimido-Komplexen angetroffen, in denen die W–N-Bindungslängen je nach Art des *trans*-Liganden um ca. 0.2 Å differieren [20].

## 5. Schlußfolgerung

Zwar sind gemischt substituierte Tetracarbonylwolfram-Komplexe wie **1** und **2** mit NH- und OH-funktionellen Phosphinen auf dem Wege (1) leicht zugänglich, doch läßt sich an diesen eine weiterführende Derivatisierung, z.B. durch Einführung von NO-, nicht oder nur unter hohen Substanzverlusten bewerkstelligen. Zur Darstellung von Carbonyl(nitrosyl)wolfram-Verbindungen des 2-Diphenylphosphinoanilins empfiehlt sich daher die Verwendung vorgefertigter NO-Komplexe mit substitutionslabilen Liganden wie  $\text{PF}_5^-$  oder MeCN. In allen auf diesem Wege – vgl. (2) und (3) – erhaltenen Produkten zeigt der  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -2-Ligand eine bemerkenswerte Tendenz, koordiniertes CO unter Ausbildung von W–N-Bindungen und Chelatstrukturen zu verdrängen.

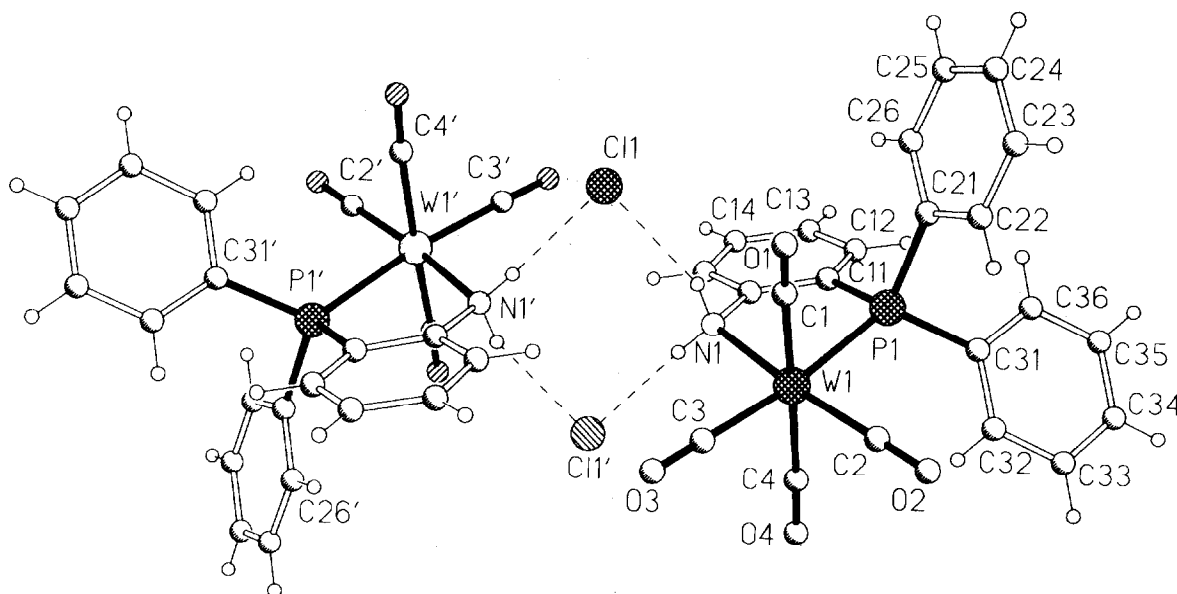


Abb. 3. Darstellung der zweikernigen anionischen Einheit von  $[\text{NEt}_4]_2[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  ( $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2-} \cdot [\text{NEt}_4]^+$ ). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): W(1)–P(1), 2.490(3); W(1)–N(1), 2.305(10); W(1)–C(1), 2.030(12); W(1)–C(2), 1.992(14); W(1)–C(3), 1.975(14); W(1)–C(4), 2.071(13); C(1)–O(1), 1.138(13); C(2)–O(2), 1.14(2); C(3)–O(3), 1.157(14); C(4)–O(4), 1.114(13). P(1)–W(1)–N(1), 76.7(2); P(1)–W(1)–C(1), 90.9(3); P(1)–W(1)–C(2), 96.5(4); P(1)–W(1)–C(3), 172.9(4); P(1)–W(1)–C(4), 86.5(4); N(1)–W(1)–C(1), 95.5(4); N(1)–W(1)–C(2), 172.9(4); N(1)–W(1)–C(3), 97.2(4); N(1)–W(1)–C(4), 86.5(4); C(1)–W(1)–C(2), 86.2(5); C(1)–W(1)–C(3), 86.1(5); C(1)–W(1)–C(4), 176.2(5); C(2)–W(1)–C(3), 89.8(5); C(2)–W(1)–C(4), 92.2(5); C(3)–W(1)–C(4), 90.5(5); W(1)–C(1)–O(1), 173.2(12); W(1)–C(2)–O(2), 179.3(13); W(1)–C(3)–O(3), 172.7(12); W(1)–C(4)–O(4), 173.6(11). Abstände  $\text{NH} \cdots \text{Cl}(1)$ : 2.38(8) und 2.42(7) Å; Winkel  $\text{H}–\text{Cl}(1)–\text{H}$ : 83(3)°.

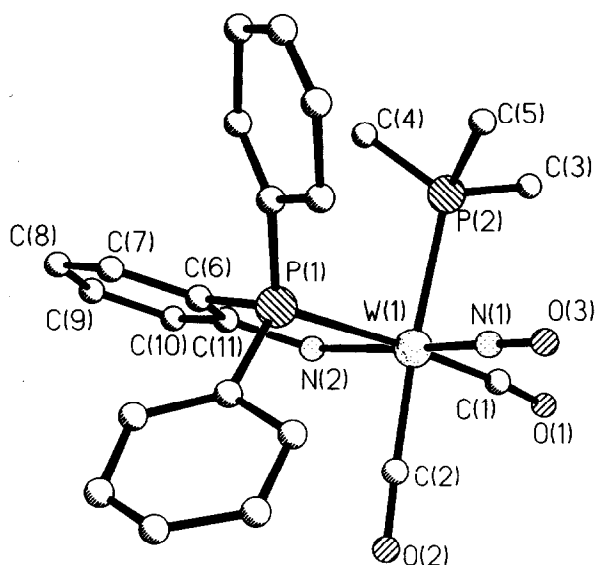


Abb. 4. Struktur des Kations von  $[W(CO)_2(NO)(PMe_3)(\eta^2-Ph_2PC_6H_4NH_2-2)]PF_6$  (7a). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ( $^\circ$ ): W(1)–P(1), 2.498(3); W(1)–P(2), 2.557(3); W(1)–N(1), 1.795(12); W(1)–N(2), 2.294(9); W(1)–C(1), 2.032(17); W(1)–C(2), 1.992(13); N(1)–O(3), 1.217(17); C(1)–O(1), 1.136(21); C(2)–O(2), 1.131(18); P(1)–W(1)–P(2), 92.5(1); P(1)–W(1)–N(1), 96.1(4); P(1)–W(1)–N(2), 77.4(3); P(1)–W(1)–C(1), 168.8(4); P(1)–W(1)–C(2), 90.4(4); P(2)–W(1)–N(1), 89.7(4); P(2)–W(1)–N(2), 89.7(2); P(2)–W(1)–C(1), 89.1(4); P(2)–W(1)–C(2), 177.0(4); N(1)–W(1)–N(2), 173.4(5); N(1)–W(1)–C(1), 95.0(6); N(1)–W(1)–C(2), 89.0(5); N(2)–W(1)–C(1), 91.5(5); N(2)–W(1)–C(2), 89.0(5); C(1)–W(1)–C(2), 88.3(6); W(1)–N(1)–O(3), 177.0(11); W(1)–C(1)–O(1), 176.8(14); W(1)–C(2)–O(2), 171.6(11).

## 6. Experimentelles

### 6.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten,  $N_2$ -gesättigten Lösemitteln durchgeführt. IR-Spektren: Perkin Elmer 580B, Perkin Elmer 983, Mattson Polaris<sup>TM</sup> und Bio-Rad FTS-45. NMR-Spektren: Jeol FT-JNM-GX 270 und Jeol FT-JNM-EX 270 (270 MHz bei  $^1H$ , 67.7 MHz bei  $^{13}C$ , 109.4 MHz bei  $^{31}P$ ), Varian Gemini 200 (200 MHz bei  $^1H$ , 50.3 MHz bei  $^{13}C$ ) sowie Varian Gemini 300 (121.5 MHz bei  $^{31}P$ );  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Verschiebungen relativ zu einem internen TMS-Standard; Referenzierung der  $^{31}P$ -Spektren gegen  $H_3PO_4$  ext.; Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen. Röntgenstrukturanalysen auf Vierkreisdiffraktometern der Fabrikate Philips PW 1100, Siemens R3m/V sowie Nicolet R3.

### 6.2. Ausgangsverbindungen

Die Synthesen von  $Ph_2PC_6H_4NH_2-2$  und  $Ph_2P-C_6H_4CO_2H-2$  erfolgten wie in [21,22] angegeben. Zur Darstellung der Wolframat-Komplexe  $cis-[NEt_4][W(CO)_4(PR_3)Cl]$  mit  $PR_3 = PBu_3$ ,  $PPh_2Me$  und  $PPh_3$

wurde analog [11] und [12] verfahren. Die in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung  $cis-[NEt_4][W(CO)_4(PMe_3)Cl]$  wurde entsprechend erhalten: 4.08 g (11.6 mmol)  $[W(CO)_6]$  und 1.93 g (11.6 mmol)  $[NEt_4]Cl$  wurden in 50 ml Diethylenglykoldimethylether suspendiert und 2.5 h auf  $120^\circ C$  erhitzt. Nach Filtration der noch heißen Lösung und Zugabe von 1.44 ml (13.9 mmol)  $PMe_3$  wurde noch 30 min im Vakuum auf  $50^\circ C$  erwärmt. Das gelbe Produkt wurde durch langsames Zutropfen von 50 ml Ether und 100 ml n-Pentan bei  $0^\circ C$  gefällt, mit  $2 \times 10$  ml Ether gewaschen, ggf. aus THF/n-Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 5.04 g (81%). Gef.: C, 33.41; H, 5.22; N, 2.59.  $C_{15}H_{29}ClNO_4PW$  (537.67) ber.: C, 33.51; H, 5.44; N, 2.61%. IR (KBr): 1780, 1840, 1860, 1990  $cm^{-1}$  ( $C\equiv O$ ).  $^1H$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 1.33$  (tt,  $^3J(HH) = 7.7$ ,  $^3J(NH) = 1.1$  Hz,  $NCH_2CH_3$ ); 1.48 (d,  $^2J(PH) = 7.7$  Hz,  $PCH_3$ ); 3.42 (qu,  $NCH_2CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = 8.0$  (s,  $NCH_2CH_3$ ); 18.2 (d,  $^1J(CP) = 25.4$  Hz,  $PCH_3$ ); 53.2 (s,  $NCH_2CH_3$ ); 206.5 (d,  $cis\text{-}^2J(PC) = 8.5$ ,  $^1J(WC) = 126.9$  Hz, 2 CO); 209.8 (d,  $cis\text{-}^2J(PC) = 4.3$ ,  $^1J(WC) = 169.3$  Hz, 1 CO); 214.5 (d,  $trans\text{-}^2J(PC) = 36.0$ ,  $^1J(WC) = 160.8$  Hz, 1 CO).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta = -28.0$  (s,  $^1J(WP) = 218.7$  Hz).

### 6.3. Komplex-Synthesen

#### 6.3.1. $[W(CO)_4(PMe_3)(Ph_2PC_6H_4NH_2-2)]$ (1a)

1.78 g (3.3 mmol)  $[NEt_4][W(CO)_4(PMe_3)Cl]$ , 1.19 g (4.3 mmol)  $Ph_2PC_6H_4NH_2-2$  und 0.57 g (5.2 mmol)  $Na[BF_4]$  wurden als Suspension in 20 ml Ethanol 1.5 h bei  $50^\circ C$  gerührt. Der nach Abziehen des Lösemittels verbleibende Rückstand wurde in wenig Ether aufgenommen und über Filterflocken filtriert. Nach Extraktion mit  $3 \times 5$  ml THF ließen sich durch Eindampfen im Vakuum 0.32 g (15%) **1a** als  $cis/trans$ -Isomerengemisch mit weit überwiegendem  $cis$ -Anteil isolieren. Gef.: C, 45.75; H, 3.58; N, 1.69.  $C_{25}H_{25}NO_4P_2W$  (649.28) ber.: C, 46.25; H, 3.88; N, 2.16%.  $^1H$ -NMR (Dioxan- $d_8$ ):  $\delta = 0.95$  (d,  $^2J(PH) = 6.8$  Hz,  $PCH_3$ ,  $trans$ -Isomer); 1.51 (d,  $^2J(PH) = 7.2$  Hz,  $PCH_3$ ,  $cis$ -Isomer); 4.49 (br,  $NH_2$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Dioxan- $d_8$ ):  $\delta = 20.6$  (d,  $^1J(PC) = 27.1$  Hz,  $PCH_3$ ,  $cis$ -Isomer); 22.4 (d,  $^1J(PC) = 29.0$  Hz,  $PCH_3$ ,  $trans$ -Isomer); Carbonyl-C-Atome des  $cis$ -Isomers bei  $\delta = 204.1$  ("t",  $cis\text{-}^2J(PC) = 7.7$  Hz, 2 CO); 205.9 (dd,  $cis\text{-}^2J(PC) = 6.5$ ,  $trans\text{-}^2J(PC) = 23.7$  Hz, 1 CO); 206.6 (dd,  $cis\text{-}^2J(PC) = 5.9$ ,  $trans\text{-}^2J(PC) = 21.4$  Hz, 1 CO); Carbonyl-C-Atome des  $trans$ -Isomers bei  $\delta = 204.2$  ("t",  $cis\text{-}^2J(PC) = 6.0$  Hz).

#### 6.3.2. $[W(CO)_4(PBu_3)(Ph_2PC_6H_4NH_2-2)]$ (1b)

Die Darstellung erfolgte analog zu **1a** aus 1.68 g (2.5 mmol)  $[NEt_4][W(CO)_4(PBu_3)Cl]$ , 0.92 g (3.3 mmol)

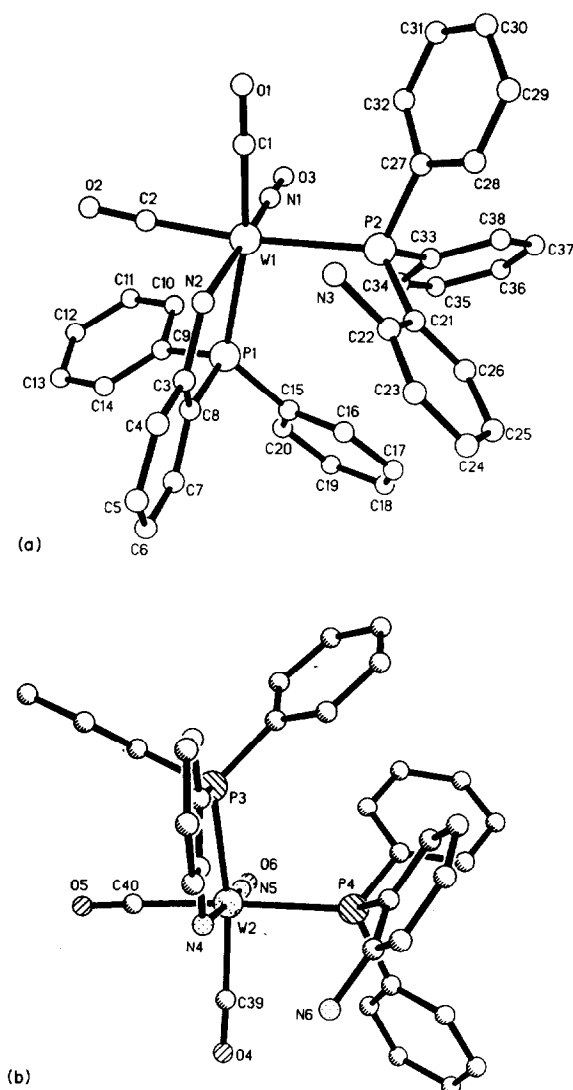


Abb. 5. Strukturen der beiden symmetrieunabhängigen Kationen in der asymmetrischen Einheit von  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{SbF}_6]$  (**8-SbF<sub>6</sub>**). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): Kation 1; W(1)–P(1), 2.525(2); W(1)–P(2), 2.591(2); W(1)–N(1), 1.790(6); W(1)–N(2), 2.265(5); W(1)–C(1), 2.009(8); W(1)–C(2), 2.021(6); N(1)–O(3), 1.203(8); C(1)–O(1), 1.152(10); C(2)–O(2), 1.150(8); P(1)–W(1)–P(2), 100.3(1); P(1)–W(1)–N(1), 97.3(2); P(1)–W(1)–N(2), 77.7(2); P(1)–W(1)–C(1), 167.3(2); P(1)–W(1)–C(2), 85.1(2); P(2)–W(1)–N(1), 89.5(2); P(2)–W(1)–N(2), 94.6(1); P(2)–W(1)–C(1), 87.3(2); P(2)–W(1)–C(2), 174.6(2); N(1)–W(1)–N(2), 174.1(2); N(1)–W(1)–C(1), 92.9(3); N(1)–W(1)–C(2), 89.9(3); N(2)–W(1)–C(1), 91.6(3); N(2)–W(1)–C(2), 86.5(2); C(1)–W(1)–C(2), 87.4(3); W(1)–N(1)–O(3), 175.4(5); W(1)–C(1)–O(1), 175.5(6); W(1)–C(2)–O(2), 175.2(7). Kation 2; W(2)–P(3), 2.555(2); W(2)–P(4), 2.574(2); W(2)–N(4), 2.255(5); W(2)–N(5), 1.798(5); W(2)–C(39), 1.998(6); W(2)–C(40), 2.034(7); N(5)–O(6), 1.206(7); C(39)–O(4), 1.156(8); C(40)–O(5), 1.136(8); P(3)–W(2)–P(4), 95.9(1); P(3)–W(2)–N(4), 76.6(1); P(3)–W(2)–N(5), 103.9(2); P(3)–W(2)–C(39), 164.8(2); P(3)–W(2)–C(40), 87.8(2); P(4)–W(2)–N(4), 92.3(1); P(4)–W(2)–N(5), 91.2(2); P(4)–W(2)–C(39), 90.3(2); P(4)–W(2)–C(40), 176.1(1); N(4)–W(2)–N(5), 176.3(2); N(4)–W(2)–C(39), 89.3(2); N(4)–W(2)–C(40), 89.8(2); N(5)–W(2)–C(39), 89.8(2); N(5)–W(2)–C(40), 86.6(2); C(39)–W(2)–C(40), 86.4(3); W(2)–N(5)–O(6), 177.1(5); W(2)–C(39)–O(4), 177.1(6); W(2)–C(40)–O(5), 170.5(5).

$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$  und 0.43 g (3.9 mmol)  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  in 20 ml Ethanol. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde dieses in THF an neutralem Kieselgel (Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Ausb.: 1.31 g (68%) *cis/trans*-Isomerengemisch mit stark überwiegendem *trans*-Anteil. Gef.: C, 52.94; H, 5.83; N, 1.54.  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{NO}_4\text{P}_2\text{W}$  (775.52) ber.: C, 52.66; H, 5.59; N, 1.81%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.94 (t,  $^3J(\text{HH})$  = 6.9 Hz, 3 Butyl- $\text{CH}_3$ ), 1.46 (m, 6 Butyl- $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 3 Butyl- $\text{CH}_2$ ), 3.85 (br,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Butyl-C-Atome der Isomeren bei  $\delta$  = 13.8 (s), 24.20 (d,  $J(\text{PC})$  = 12.5 Hz), 24.25 (d,  $J(\text{PC})$  = 11.7 Hz), 25.9 (s), 28.2 (d,  $J(\text{PC})$  = 22.1 Hz) und 30.4 (d,  $J(\text{PC})$  = 26.0 Hz); Carbonyl-C-Atome des *trans*-Isomers bei  $\delta$  = 204.4 ("t", *cis*- $^2J(\text{PC})$  = 6.4 Hz).

### 6.3.3. $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]$ (**1c**)

Darstellung und Reinigung gemäß **1b** ausgehend von 1.86 g (2.8 mmol)  $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Cl}]$ , 1.03 g (3.7 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$  und 0.48 g (4.4 mmol)  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  in 25 ml Ethanol: 1.62 g (75%) *cis/trans*-Isomerengemisch mit stark überwiegendem *cis*-Anteil. Gef.: C, 54.82; H, 3.88; N, 1.54.  $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{P}_2\text{W}$  (773.42) ber.: C, 54.35; H, 3.78; N, 1.81%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.65 (d,  $^2J(\text{PH})$  = 6.4 Hz,  $\text{PCH}_3$ , *cis*-Isomer); 2.27 (d,  $^2J(\text{PH})$  = 7.0 Hz,  $\text{PCH}_3$ , *trans*-Isomer); 3.71 (br,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.1 (d,  $^1J(\text{PC})$  = 25.4 Hz,  $\text{PCH}_3$ , *cis*-Isomer); 22.3 (d,  $^1J(\text{PC})$  = 27.4 Hz,  $\text{PCH}_3$ , *trans*-Isomer); Carbonyl-C-Atome des *cis*-Isomers bei  $\delta$  = 203.8 ("t", *cis*- $^2J(\text{PC})$  = 7.3 Hz, 2 CO), 205.8 (dd, *cis*- $^2J(\text{PC})$  = 6.3, *trans*- $^2J(\text{PC})$  = 24.8 Hz, 1 CO) und 206.1 (dd, *cis*- $^2J(\text{PC})$  = 4.7, *trans*- $^2J(\text{PC})$  = 23.7 Hz, 1 CO); Carbonyl-C-Atome des *trans*-Isomers bei  $\delta$  = 204.0 ("t", *cis*- $^2J(\text{PC})$  = 6.3 Hz).

### 6.3.4. $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]$ (**1d**)

Synthese und Aufarbeitung wie bei **1b** aus 2.53 g (3.5 mmol)  $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ , 1.28 g (4.6 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$  und 0.60 g (5.5 mmol)  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  in 30 ml Ethanol: 1.37 g (46%) *cis/trans*-Isomerengemisch mit stark überwiegendem *cis*-Anteil. Gef.: C, 57.22; H, 4.08; N, 1.21.  $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{P}_2\text{W}$  (835.48) ber.: C, 57.50; H, 3.74; N, 1.68%.

### 6.3.5. *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H-2})]$ (**2a**)

1.70 g (3.2 mmol)  $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ , 1.29 g (4.2 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H-2}$  und 0.56 g (5.1 mmol)  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  wurden in 50 ml Ethanol 2 h bei 50°C gerührt. Der nach Abziehen des Lösemittels verbleibende Rückstand wurde mit 6 × 10 ml Ether extrahiert. Die filtrierten Extrakte wurden im Vakuum zur Trockne eingedampft; das erhaltene Rohprodukt wurde durch Digerieren, zunächst mit n-Pentan (100 ml), dann mit möglichst wenig Ether (2 × 3 ml), gereinigt. Ausb.: 0.61

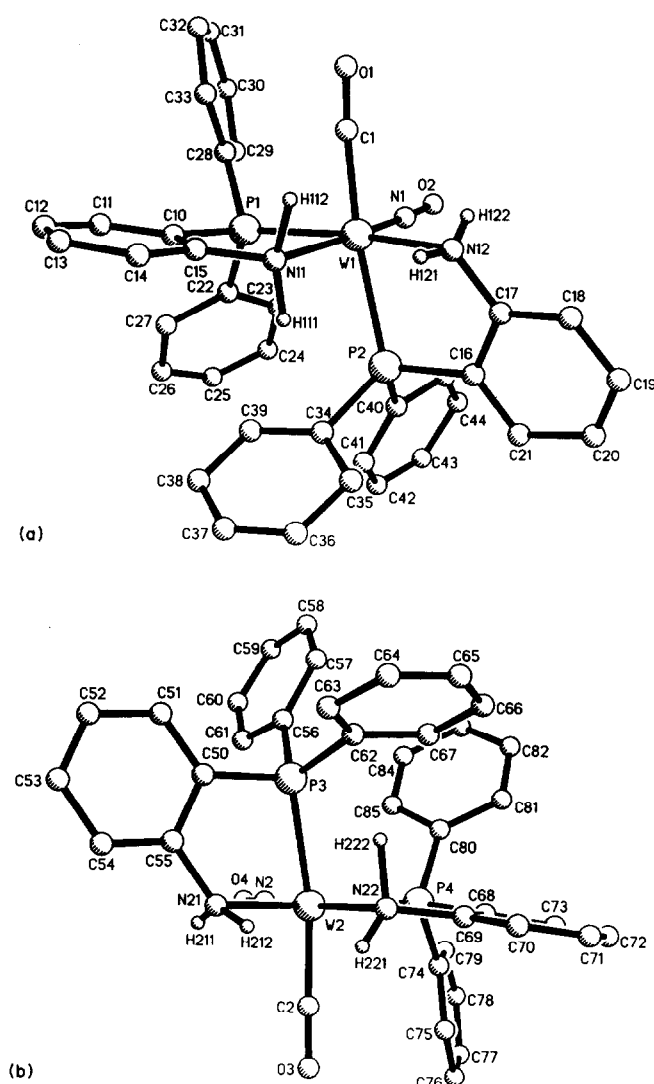


Abb. 6. Strukturen der beiden symmetrieeinheitsunabhängigen Kationen in der asymmetrischen Einheit von  $[W(CO)_4(NO)(\eta^2-Ph_2PC_6H_4NH_2-2)_2][BF_4]$  (9). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): Kation 1; W(1)–P(1), 2.419(7); W(1)–P(2), 2.528(5); W(1)–N(1), 1.800(19); W(1)–N(11), 2.336(14); W(1)–N(12), 2.230(21); W(1)–C(1), 1.968(19); N(1)–O(2), 1.208(25); C(1)–O(1), 1.152(24). P(1)–W(1)–P(2), 102.6(2); P(1)–W(1)–N(1), 93.4(8); P(1)–W(1)–N(11), 79.0(4); P(1)–W(1)–N(12), 165.1(4); P(1)–W(1)–C(1), 86.9(6); P(2)–W(1)–N(1), 93.4(6); P(2)–W(1)–N(11), 87.8(4); P(2)–W(1)–N(12), 75.1(5); P(2)–W(1)–C(1), 169.7(6); N(1)–W(1)–N(11), 172.3(9); N(1)–W(1)–N(12), 101.4(9); N(1)–W(1)–C(1), 90.2(8); N(11)–W(1)–N(12), 86.2(6); N(11)–W(1)–C(1), 89.9(6); N(12)–W(1)–C(1), 94.7(8); W(1)–N(1)–O(2), 177.5(18); W(1)–C(1)–O(1), 173.9(16). Kation 2; W(2)–P(3), 2.532(6); W(2)–P(4), 2.417(6); W(2)–N(2), 1.805(15); W(2)–N(21), 2.262(16); W(2)–N(22), 2.341(14); W(2)–C(2), 1.963(24); N(2)–O(4), 1.208(21); C(2)–O(3), 1.20(3). P(3)–W(2)–P(4), 101.3(2); P(3)–W(2)–N(2), 93.8(6); P(3)–W(2)–N(21), 75.6(5); P(3)–W(2)–N(22), 86.2(5); P(3)–W(2)–C(2), 165.0(6); P(4)–W(2)–N(2), 93.6(5); P(4)–W(2)–N(21), 165.4(4); P(4)–W(2)–N(22), 79.7(4); P(4)–W(2)–C(2), 91.9(6); N(2)–W(2)–N(21), 100.8(7); N(2)–W(2)–N(22), 173.2(6); N(2)–W(2)–C(2), 92.2(8); N(21)–W(2)–N(22), 85.8(5); N(21)–W(2)–C(2), 89.9(7); N(22)–W(2)–C(2), 89.5(7); W(2)–N(2)–O(4), 172.1(16); W(2)–C(2)–O(3), 174.9(18).

g (28%). Gef.: C, 46.71; H, 3.49.  $C_{26}H_{24}O_6P_2W$  (678.27) ber.: C, 46.04; H, 3.57%.  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.38 (d,  $^2J(PH)$  = 7.7 Hz,  $PCH_3$ ); 11.39 (br,  $CO_2H$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 20.9 (d,  $^1J(PC)$  = 26.4 Hz,  $PCH_3$ ); 168.2 (s,  $CO_2H$ ); 205.1 ("t",  $cis$ - $^2J(PC)$  = 7.6 Hz, 2 CO); 207.9 (dd,  $cis$ - $^2J(PC)$  = 5.3,  $trans$ - $^2J(PC)$  = 25.7 Hz, 1 CO); 208.6 (dd,  $cis$ - $^2J(PC)$  = 6.4,  $trans$ - $^2J(PC)$  = 22.2 Hz, 1 CO).

### 6.3.6. $[W(CO)_4(PBu_3)(Ph_2PC_6H_4CO_2H-2)]$ (2b)

Die Darstellung erfolgte, wie für 2a beschrieben, aus 1.42 g (2.1 mmol)  $[NEt_4][W(CO)_4(PBu_3)Cl]$ , 0.86 g (2.8 mmol)  $Ph_2PC_6H_4CO_2H-2$  und 0.36 g (3.3 mmol)  $Na[BF_4]$  in 20 ml Ethanol. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde dieses in Ether an neutralem Kieselgel (Aktivitätsstufe I) chromatographiert: 1.17 g (71%) 2b als  $cis/trans$ -Isomerengemisch. Gef.: C, 51.92; H, 5.27.  $C_{35}H_{42}O_6P_2W$  (804.51) ber.: C, 52.25; H, 5.26%.  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J(HH)$  = 7.2 Hz, 3 Butyl- $CH_3$ ), 0.94–1.99 (m, 9 Butyl- $CH_2$ ); 11.27 (br,  $CO_2H$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): Butyl-C-Atome der Isomeren bei  $\delta$  = 13.8 (s), 24.2 (d,  $J(PC)$  = 12.7 Hz), 24.3 (d,  $J(PC)$  = 12.1 Hz), 25.8 (s), 26.0 (s), 28.3 (d,  $J(PC)$  = 21.8 Hz) und 30.7 (d,  $J(PC)$  = 25.7 Hz); 167.6 (s,  $CO_2H$ ,  $cis$ -Isomer); 167.4 (s,  $CO_2H$ ,  $trans$ -Isomer); Carbonyl-C-Atome des  $cis$ -Isomers bei  $\delta$  = 204.5 ("t",  $cis$ - $^2J(PC)$  = 7.6 Hz, 2 CO), 206.3 (dd,  $cis$ - $^2J(PC)$  = 6.1,  $trans$ - $^2J(PC)$  = 22.8 Hz, 1 CO) und 207.0 (dd,  $cis$ - $^2J(PC)$  = 6.2,  $trans$ - $^2J(PC)$  = 26.6 Hz, 1 CO); Carbonyl-C-Atome des  $trans$ -Isomers bei  $\delta$  = 204.3 ("t",  $cis$ - $^2J(PC)$  = 6.2 Hz,  $^1J(WC)$  = 126.9 Hz).

### 6.3.7. $[W(CO)_4(PPh_2Me)(Ph_2PC_6H_4CO_2H-2)]$ (2c)

Darstellung und Reinigung gemäß 2b ausgehend von 1.75 g (2.6 mmol)  $[NEt_4][W(CO)_4(PPh_2Me)Cl]$ , 1.07 g (3.5 mmol)  $Ph_2PC_6H_4CO_2H-2$  und 0.45 g (4.1 mmol)  $Na[BF_4]$  in 20 ml Ethanol. Ausbeute 1.51 g (73%)  $cis/trans$ -Isomerengemisch. Gef.: C, 53.76; H, 3.51.  $C_{36}H_{28}O_6P_2W$  (802.41) ber.: C, 53.89; H, 3.52%.  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.78 (d,  $^2J(PH)$  = 6.4 Hz,  $PCH_3$ ,  $cis$ -Isomer); 2.39 (d,  $^2J(PH)$  = 6.8 Hz,  $PCH_3$ ,  $trans$ -Isomer); 11.22 (br,  $CO_2H$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 19.0 (d,  $^1J(PC)$  = 24.6 Hz,  $PCH_3$ ,  $cis$ -Isomer); 22.6 (d,  $^1J(PC)$  = 30.8 Hz,  $PCH_3$ ,  $trans$ -Isomer); 167.2 (s,  $CO_2H$ ,  $cis$ -Isomer); 167.8 (s,  $CO_2H$ ,  $trans$ -Isomer); Carbonyl-C-Atome des  $cis$ -Isomers bei  $\delta$  = 204.6 ("t",  $cis$ - $^2J(PC)$  = 7.4 Hz, 2 CO), 206.7 und 207.1 (jeweils dd mit schlecht aufgelösten PC-Kopplungen); Carbonyl-C-Atome des  $trans$ -Isomers bei  $\delta$  = 204.3 ("t",  $cis$ - $^2J(PC)$  = 6.2 Hz).

### 6.3.8. $[W(CO)_4(PPh_3)(Ph_2PC_6H_4CO_2H-2)]$ (2d)

Synthese und Aufarbeitung wie bei 2b aus 2.08 g (2.9 mmol)  $[NEt_4][W(CO)_4(PPh_3)Cl]$ , 1.16 g (3.8 mmol)

$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ -2 und 0.51 g (4.6 mmol)  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  in 25 ml Ethanol; Identifizierung durch IR- und NMR-Spektroskopie.

### 6.3.9. *cis*- $[\text{Net}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})\text{Cl}]$ (3)

Der Komplex wurde auf dem für *cis*- $[\text{Net}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$  beschriebenen Wege (s.o.) aus 3.73 g (10.6 mmol)  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ , 1.75 g (10.6 mmol)  $[\text{Net}_4]\text{Cl}$  und 3.55 g (12.8 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$  mit 69% Ausb. erhalten. Gef.: C, 48.44; H, 5.37; N, 3.40.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{PW}$  (738.90) ber.: C, 48.77; H, 4.91; N, 3.79%.

### 6.3.10. $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]$ (4)

Der Chelat-Komplex kristallisierte bei Raumtemp. als Molekülverbindung mit 1 Mol  $[\text{Net}_4]\text{Cl}$  in Form großer transparenter hellgelber Prismen aus Lösungen von 3 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Gef.: C, 49.33; H, 5.13; N, 3.49.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{PW}$  (738.90) ber.: C, 48.77; H, 4.91; N, 3.79%.

### 6.3.11. *cis, cis*- $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{PF}_6]$ (7a)

Zu einer Lösung von 0.24 g (1.1 mmol)  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)]$  [23] in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 0.19 g (1.1 mmol)  $\text{NO}[\text{PF}_6]$  (Strem Chemicals) gegeben. Unter heftiger Gasentwicklung und Niederschlagsbildung

färbte sich die Reaktionsmischung orange. Die filtrierte Lösung des *in situ* gebildeten Komplexes  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{FPPF}_5)]$  wurde mit 0.31 g (1.1 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wurde in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, die Lösung filtriert und auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Übersichten mit 15 ml n-Hexan, Erwärmen auf Raumtemp. und erneutem Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  erhielt man 7a als hellgelben kristallinen Niederschlag, der mit  $2 \times 2$  ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$  in der Kälte gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 0.28 g (36%). Gef.: C, 36.01; H, 3.01; N, 3.64.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{W}$  (768.22) ber.: C, 35.96; H, 3.28; N, 3.65%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.16$  (d,  $^2J(\text{PH}) = 8.5$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ); 4.79 und 5.04 (jeweils br. AB-Dublett,  $^2J(\text{HH}) \approx 15$  Hz,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta = 15.1$  (d,  $^1J(\text{PC}) = 28.6$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ); 210.3 (dd, *cis*- $^2J(\text{PC}) = 6.3$ , *trans*- $^2J(\text{PC}) = 40.2$  Hz, CO).

### 6.3.12. *cis, cis*- $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_2\text{Me})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{PF}_6]$ (7b)

Die Darstellung erfolgte entsprechend 7a aus 0.73 g (1.4 mmol)  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{Me})]$  [24], 0.24 g (1.4 mmol)  $\text{NO}[\text{PF}_6]$  und 0.47 g (1.7 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Identifizierung durch IR- und NMR-Spektroskopie.

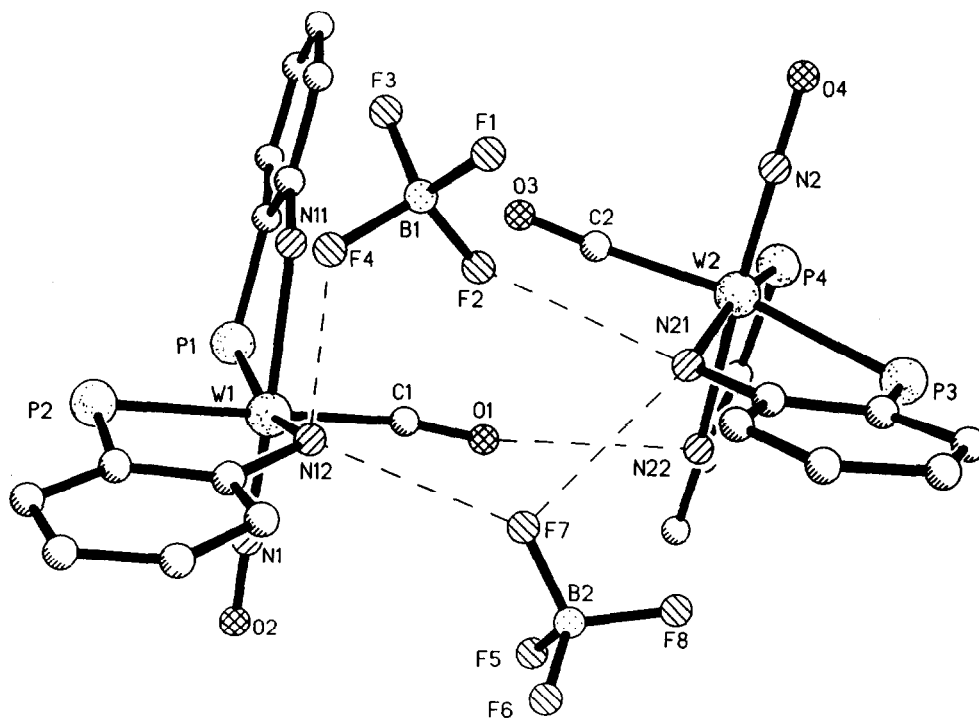


Abb. 7. Verknüpfung der Kationen 1 und 2 (ohne Phenylringe an P(1) bis P(4)) von Komplex 9 mit ihren  $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenionen. Wasserstoffverbrückte Kontaktabstände: N(12)  $\cdots$  F(4), 2.889; N(12)  $\cdots$  F(7), 2.905; N(21)  $\cdots$  F(2), 2.870; N(21)  $\cdots$  F(7), 2.913; O(1)  $\cdots$  N(22), 2.952 Å.

### 6.3.13. *cis,cis*-[W(CO)<sub>2</sub>(NO)( $\eta^1$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)-( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)]/[SbF<sub>6</sub>] (8-SbF<sub>6</sub>)

Die Lösung von 0.29 g (0.5 mmol) [W(CO)<sub>2</sub>(NO)-(MeCN)<sub>3</sub>][SbF<sub>6</sub>] [17] in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit 0.30 g (1.1 mmol) Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2, gelöst in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 15 min bei Raumtemp. gerührt und dann zur Trockne eingedampft. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether wurden 0.22 g (40%) hellgelbe Kristalle erhalten. Gef.: C, 43.22; H, 3.28; N, 3.51. C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>SbW (1060.23) ber.: C, 43.05; H, 3.04; N, 3.96%.

### 6.3.14. *cis,cis*-[W(CO)(NO)( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)<sub>2</sub>]/[BF<sub>4</sub>] (9)

0.54 g (1.1 mmol) [W(CO)<sub>2</sub>(NO)(MeCN)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] und 0.92 g (3.3 mmol) Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2 wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) 5 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels verblieb ein Gemisch aus 8-BF<sub>4</sub> und 9 als oranger Feststoff, der in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erneut aufgelöst wurde. Nach 2 h bei Raumtemp. wurden unter Rühren 30 ml Ether zugetropft, wobei sich ein gelber flockiger Niederschlag bildete, der verworfen wurde. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether umkristallisiert. Ausb.: 0.61 g (64%) oranger Komplex 9. Gef.: C, 50.87; H, 3.94; N, 4.64. C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W (883.28) ber.: C, 50.31; H, 3.65; N, 4.76%. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 227.8 (dd, *cis*-<sup>2</sup>J(PC) = 3.2, *trans*-<sup>2</sup>J(PC) = 47.4 Hz, CO).

## 6.4. Strukturanalytische Arbeiten [25\*]

### 6.4.1. [NEt<sub>4</sub>][W(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)Cl]

Kristallzucht aus Aceton; Kristallgröße ca. 0.2 × 0.2 × 0.2 mm; Philips PW 1100 (18 ± 2°C); Ag-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.56014 Å); Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe 65 diffraktometrisch zentrierter Reflexe (16° ≤ 2 $\theta$  ≤ 28°);  $M_r$  = 661.82 (C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>ClNO<sub>4</sub>PW); monoklin *P*2<sub>1</sub>;  $a$  = 8.4912(5),  $b$  = 18.153(1),  $c$  = 9.3818(4) Å,  $\beta$  = 105.831(4)°,  $V$  = 1391.3(1) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 2,  $D_c$  = 1.580 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$ (Ag-K $\alpha$ ) = 21.9 cm<sup>-1</sup>.  $\omega$ -scan (6° ≤ 2 $\theta$  ≤ 40°; -10 ≤  $h$  ≤ 14, -22 ≤  $k$  ≤ 22, 0 ≤  $l$  ≤ 11); 4946 unabhängige Reflexe mit 3601 signifikanten Struktur Faktoren ( $|F_o| > 4\sigma|F_o|$ ); keine Absorptionskorrektur. Lösung der Struktur durch Patterson-Synthese (SHELXS86 [26]) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen; Verfeinerung nach Blockmatrix-LSQ-Methoden mit anisotropen Temperaturfaktoren ohne Berücksichtigung der H-Atome (SHELXS76 [27]);

TABELLE 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^{-4}$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{eq}^a$  (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) von [NEt<sub>4</sub>][W(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)Cl]<sup>b</sup>

| Atom  | x         | y        | z          | $U_{eq}$ |
|-------|-----------|----------|------------|----------|
| W(1)  | 61(1)     | 0(0)     | 1189(1)    | 45(1)    |
| P(1)  | -2731(6)  | 594(3)   | 216(6)     | 52(3)    |
| Cl(1) | -1697(8)  | -1179(3) | 554(7)     | 86(4)    |
| C(1)  | -275(26)  | 184(12)  | 3194(14)   | 65(15)   |
| O(1)  | -349(23)  | 288(9)   | 4330(11)   | 102(14)  |
| C(2)  | 1443(19)  | 913(8)   | 1477(27)   | 78(16)   |
| O(2)  | 2266(18)  | 1392(7)  | 1751(24)   | 101(13)  |
| C(3)  | 2062(18)  | -601(11) | 2106(21)   | 55(12)   |
| O(3)  | 3185(15)  | -904(9)  | 2665(18)   | 85(12)   |
| C(4)  | 547(22)   | -25(27)  | -786(14)   | 75(13)   |
| O(4)  | 893(20)   | -95(19)  | -1832(13)  | 122(15)  |
| C(5)  | -4171(19) | 172(7)   | 1136(19)   | 54(11)   |
| C(6)  | -3724(20) | 488(10)  | -1760(20)  | 51(10)   |
| C(7)  | -2896(27) | 777(13)  | -2754(27)  | 75(15)   |
| C(8)  | -3560(43) | 724(16)  | -4284(28)  | 104(21)  |
| C(9)  | -5143(39) | 442(13)  | -4894(30)  | 97(19)   |
| C(10) | -5873(28) | 190(13)  | -3894(30)  | 106(20)  |
| C(11) | -5316(26) | 215(10)  | -2313(29)  | 81(15)   |
| C(12) | -2948(23) | 1616(10) | 442(21)    | 55(11)   |
| C(13) | -4309(28) | 1914(13) | 732(27)    | 82(16)   |
| C(14) | -4385(33) | 2713(15) | 823(34)    | 99(20)   |
| C(15) | -3191(41) | 3137(13) | 573(33)    | 99(21)   |
| C(16) | -1867(29) | 2835(12) | 316(28)    | 75(15)   |
| C(17) | -1689(28) | 2064(12) | 205(25)    | 73(15)   |
| N(1)  | 1902(20)  | 2780(10) | -4600(20)  | 67(11)   |
| C(18) | 3388(31)  | 2981(14) | -3475(28)  | 87(17)   |
| C(19) | 4896(33)  | 2506(16) | -3497(47)  | 125(23)  |
| C(20) | 1275(73)  | 2028(27) | -4413(110) | 235(63)  |
| C(21) | 1254(66)  | 1813(28) | -2776(63)  | 215(50)  |
| C(22) | 2021(50)  | 2888(20) | -6254(38)  | 143(30)  |
| C(23) | 2723(67)  | 3632(22) | -6492(47)  | 205(43)  |
| C(24) | 494(52)   | 3306(18) | -4381(37)  | 145(30)  |
| C(25) | -1284(48) | 3143(24) | -5368(46)  | 136(30)  |

<sup>a</sup> Berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

<sup>b</sup> Atome W(1) bis C(17): [W(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)Cl]<sup>-</sup>; Atome N(1) bis C(25): [NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Konvergenz bei  $R = 0.056$  und  $wR_F = 0.064$ ; minimierte Funktion:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit Einheitsgewichten. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in Tab. 3.

### 6.4.2. [W(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)(Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)]

Einkristalle aus THF/n-Pentan; Kristallgröße ca. 0.4 × 0.4 × 0.15 mm; Philips PW 1100 (18 ± 2°C); Ag-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.56014 Å); Gitterkonstanten aus 60 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (16° ≤ 2 $\theta$  ≤ 20°);  $M_r$  = 773.42 (C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>W); monoklin *P*2<sub>1</sub>/n;  $a$  = 16.9910(3),  $b$  = 16.2929(4),  $c$  = 11.5395(3) Å,  $\beta$  = 90.937(2)°,  $V$  = 3194.1(1) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 4,  $D_c$  = 1.609 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$ (Ag-K $\alpha$ ) = 20.3 cm<sup>-1</sup>.  $\omega$ -scan (6° ≤ 2 $\theta$  ≤ 36°; -18 ≤  $h$  ≤ 18, -2 ≤  $k$  ≤ 17, -2 ≤  $l$  ≤ 12); 4242 unabhängige Reflexe; keine Absorptionskorrektur. Lösung der Struktur durch Direkte Methoden (SHELXS86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen; Ver-

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

feinerung nach Vollmatrix-LSQ-Methoden; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome mit Ausnahme des Kohlenstoffatoms C(4), das nur isotrop zu verfeinern war; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen mit isotropem Verhalten und freier Drehbarkeit der Methylgruppen berücksichtigt (SHELX93 [28]); Gütefaktoren:  $wR_{F^2} = 0.143$  ( $R = 0.094$ ) für alle 4242 Daten,  $R = 0.045$  für  $2916 |F_o| > 4\sigma |F_o|$ ; minimierte Funktion:  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ ;  $w =$

TABELLE 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^{-4}$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{\text{äq}}^a$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{Ph}_2\text{-Me})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$

| Atom   | x        | y        | z         | $U_{\text{äq}}$ |
|--------|----------|----------|-----------|-----------------|
| W(1)   | 2738(1)  | 2666(1)  | 367(1)    | 36(1)           |
| C(1)   | 1618(7)  | 2249(6)  | 298(10)   | 44(3)           |
| O(1)   | 982(5)   | 2011(6)  | 284(8)    | 75(3)           |
| C(2)   | 3092(8)  | 1680(8)  | -500(3)   | 55(3)           |
| O(2)   | 3307(6)  | 1106(6)  | -965(8)   | 88(3)           |
| C(3)   | 3872(7)  | 3009(7)  | 531(10)   | 45(3)           |
| O(3)   | 4533(5)  | 3142(6)  | 662(8)    | 70(3)           |
| C(4)   | 2911(6)  | 1994(7)  | 1785(9)   | 41(3)           |
| O(4)   | 3032(5)  | 1582(6)  | 2571(7)   | 73(3)           |
| P(1)   | 2600(2)  | 3433(2)  | -1574(2)  | 39(1)           |
| C(111) | 1585(6)  | 3717(7)  | -1964(8)  | 39(3)           |
| C(112) | 1345(7)  | 4541(9)  | -2122(9)  | 58(3)           |
| C(113) | 549(8)   | 4698(8)  | -2312(11) | 66(4)           |
| C(114) | 4(8)     | 4091(10) | -2337(11) | 68(4)           |
| C(115) | 226(7)   | 3290(10) | -2178(10) | 68(4)           |
| C(116) | 1016(7)  | 3119(9)  | -2015(9)  | 58(3)           |
| C(121) | 3150(6)  | 4378(7)  | -1781(9)  | 42(3)           |
| C(122) | 3200(7)  | 4785(8)  | -2847(10) | 51(3)           |
| C(123) | 3651(8)  | 5508(8)  | -2942(12) | 64(4)           |
| C(124) | 4061(8)  | 5808(9)  | -2035(13) | 72(4)           |
| C(125) | 4015(7)  | 5401(8)  | -989(12)  | 63(4)           |
| C(126) | 3581(7)  | 4714(8)  | -882(10)  | 50(3)           |
| N(1)   | 2826(7)  | 4507(8)  | -3832(11) | 92(4)           |
| C(131) | 2963(7)  | 2836(7)  | -2771(9)  | 46(3)           |
| C(132) | 3765(8)  | 2676(9)  | -2817(11) | 68(4)           |
| C(133) | 4077(9)  | 2203(9)  | -3690(14) | 81(5)           |
| C(134) | 3605(11) | 1864(10) | -4515(13) | 89(5)           |
| C(135) | 2820(10) | 1968(12) | -4451(12) | 93(5)           |
| C(136) | 2495(8)  | 2464(7)  | -3616(11) | 64(4)           |
| P(2)   | 2323(2)  | 3874(2)  | 1593(2)   | 40(1)           |
| C(211) | 3149(6)  | 4362(7)  | 2355(9)   | 39(3)           |
| C(212) | 3401(7)  | 5158(8)  | 2119(10)  | 55(3)           |
| C(213) | 4046(8)  | 5496(9)  | 2721(12)  | 74(4)           |
| C(214) | 4414(9)  | 5036(11) | 3542(13)  | 83(5)           |
| C(215) | 4168(8)  | 4274(10) | 3793(12)  | 77(4)           |
| C(216) | 3543(7)  | 3914(8)  | 3207(10)  | 56(3)           |
| C(221) | 1672(6)  | 3694(7)  | 2829(9)   | 43(3)           |
| C(222) | 1335(8)  | 2950(10) | 3015(11)  | 71(4)           |
| C(223) | 820(9)   | 2859(10) | 3945(12)  | 83(5)           |
| C(224) | 665(8)   | 3488(11) | 4662(11)  | 78(5)           |
| C(225) | 1003(8)  | 4233(10) | 4456(11)  | 66(4)           |
| C(226) | 1503(7)  | 4332(8)  | 3568(9)   | 53(3)           |
| C(231) | 1800(7)  | 4711(7)  | 851(10)   | 53(3)           |

<sup>a</sup> s. Tab. 3.

TABELLE 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{\text{äq}}^a$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2] \cdot [\text{NEt}_4]\text{Cl}^b$

| Atom  | x         | y        | z        | $U_{\text{äq}}$ |
|-------|-----------|----------|----------|-----------------|
| W(1)  | 924(1)    | 53(1)    | 2776(1)  | 32(1)           |
| C(1)  | 2460(10)  | 514(7)   | 2701(9)  | 42(3)           |
| O(1)  | 3320(9)   | 804(6)   | 2742(8)  | 83(8)           |
| C(2)  | 1275(12)  | 373(7)   | 4121(10) | 53(4)           |
| O(2)  | 1465(10)  | 556(6)   | 4891(7)  | 89(4)           |
| C(3)  | 210(10)   | 990(8)   | 2381(10) | 51(4)           |
| O(3)  | -107(9)   | 1570(5)  | 2217(7)  | 68(3)           |
| C(4)  | -684(11)  | -351(6)  | 2866(9)  | 39(3)           |
| O(4)  | -1576(8)  | -507(5)  | 2932(7)  | 72(3)           |
| P(1)  | 1884(3)   | -1134(2) | 3076(2)  | 33(1)           |
| C(11) | 1365(9)   | -1611(6) | 1961(8)  | 35(3)           |
| C(12) | 1492(12)  | -2331(6) | 1826(9)  | 53(4)           |
| C(13) | 1076(12)  | -2663(7) | 956(10)  | 59(4)           |
| C(14) | 509(12)   | -2262(7) | 200(9)   | 49(4)           |
| C(15) | 352(10)   | -1529(7) | 336(9)   | 47(3)           |
| C(16) | 747(10)   | -1217(6) | 1203(8)  | 35(3)           |
| N(1)  | 583(8)    | -456(5)  | 1290(7)  | 31(2)           |
| C(21) | 3485(10)  | -1158(6) | 3277(7)  | 32(3)           |
| C(22) | 4112(11)  | -827(6)  | 4083(9)  | 45(3)           |
| C(23) | 5310(10)  | -823(6)  | 4276(9)  | 45(3)           |
| C(24) | 5900(11)  | -1134(7) | 3683(10) | 51(4)           |
| C(25) | 5289(11)  | -1480(9) | 2890(9)  | 71(5)           |
| C(26) | 4069(11)  | -1491(7) | 2678(8)  | 50(4)           |
| C(31) | 1672(9)   | -1717(6) | 4038(7)  | 32(3)           |
| C(32) | 903(10)   | -1500(7) | 4577(8)  | 45(3)           |
| C(33) | 725(12)   | -1929(8) | 5341(9)  | 56(4)           |
| C(34) | 1334(13)  | -2548(8) | 5547(10) | 60(4)           |
| C(35) | 2113(12)  | -2751(7) | 5035(10) | 57(4)           |
| C(36) | 2279(11)  | -2335(7) | 4276(8)  | 45(3)           |
| N(40) | -3746(8)  | 1319(5)  | 1684(7)  | 43(3)           |
| C(41) | -2997(11) | 1073(8)  | 2621(9)  | 58(4)           |
| C(42) | -3595(12) | 1056(9)  | 3436(10) | 79(5)           |
| C(43) | -4182(11) | 2068(7)  | 1773(10) | 55(4)           |
| C(44) | -3263(14) | 2625(8)  | 2013(12) | 101(7)          |
| C(45) | -2964(10) | 1286(7)  | 976(9)   | 50(4)           |
| C(46) | -3492(12) | 1548(8)  | -2(9)    | 70(5)           |
| C(47) | -4793(11) | 868(7)   | 1374(9)  | 53(4)           |
| C(48) | -4574(14) | 87(8)    | 1338(11) | 90(6)           |
| Cl(1) | 2094(3)   | 298(2)   | -7(2)    | 56(1)           |

<sup>a</sup> s. Tab. 3. <sup>b</sup> Atome W(1) bis C(36):  $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$ ; Atome N(40) bis Cl(1):  $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ .

$1/[\sigma^2(F_o^2) + [0.0644(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3]^2]$ . Ergebnisse in Tab. 4.

#### 6.4.3. $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{NEt}_4]\text{Cl}$

Einkristalline Prismen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Kristallgröße ca.  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  mm; Philips PW 1100 ( $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ); Ag-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.56014$  \AA); Gitterkonstanten aus 23 diffraktometrisch zentrierten Reflexen ( $18^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$ );  $M_r = 738.90$  ( $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{PW}$ ); monoklin  $P2_1/n$ ;  $a = 11.774(1)$ ,  $b = 18.755(3)$ ,  $c = 14.493(3)$  \AA,  $\beta = 103.10(1)^\circ$ ,  $V = 3117.1(9)$  \AA<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.575$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Ag-K}\alpha) = 20.9$   $\text{cm}^{-1}$ .  $\omega$ -scan ( $6^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$ ;  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-2 \leq k \leq 21$ ,  $-2 \leq l \leq 16$ ); 5097 un-

abhängige Reflexe; keine Absorptionskorrektur. Lösung und Verfeinerung durch Direkte Methoden (SHELXS86) und Vollmatrix-LSQ-Verfahren; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; Berücksichtigung der H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen mit isotropem Verhalten und freier Drehbarkeit der Methylgruppen (SHELX93);  $wR_{F^2} = 0.134$  ( $R = 0.139$ ) für alle 5097 Daten,  $R = 0.056$  für 2770  $|F_o| > 4\sigma|F_o|$ ; minimierte Funktion:  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ ;  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + [0.0539 (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3]^2]$ . Ergebnisse in Tab. 5.

TABELLE 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{\text{äq}}^a$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{PF}_6]^\text{b}$

| Atom  | x        | y         | z        | $U_{\text{äq}}$ |
|-------|----------|-----------|----------|-----------------|
| W(1)  | 7215(1)  | 74(1)     | 4534(1)  | 43(1)           |
| P(1)  | 6996(2)  | -2112(3)  | 5144(2)  | 43(1)           |
| P(2)  | 6597(2)  | -1090(3)  | 3226(2)  | 52(2)           |
| O(1)  | 7861(8)  | 2666(12)  | 3902(7)  | 114(7)          |
| O(2)  | 7862(8)  | 1747(12)  | 6053(6)  | 115(7)          |
| O(3)  | 5507(7)  | 1374(13)  | 4190(7)  | 120(7)          |
| N(1)  | 6191(7)  | 847(12)   | 4308(6)  | 68(5)           |
| N(2)  | 8467(5)  | -1142(10) | 4862(5)  | 53(4)           |
| C(1)  | 7631(10) | 1711(15)  | 4113(8)  | 76(7)           |
| C(2)  | 7685(8)  | 1081(13)  | 5526(8)  | 67(7)           |
| C(3)  | 6701(12) | 0(14)     | 2505(8)  | 86(7)           |
| C(4)  | 7036(9)  | -2760(15) | 3129(8)  | 82(7)           |
| C(5)  | 5464(7)  | -1382(21) | 2836(8)  | 97(8)           |
| C(6)  | 7926(7)  | -3165(12) | 5312(6)  | 52(5)           |
| C(7)  | 8052(8)  | -4527(13) | 5594(7)  | 65(6)           |
| C(8)  | 8794(10) | -5291(14) | 5742(8)  | 73(7)           |
| C(9)  | 9420(9)  | -4662(15) | 5611(8)  | 73(6)           |
| C(10) | 9319(8)  | -3286(14) | 5320(7)  | 64(6)           |
| C(11) | 8569(6)  | -2556(11) | 5163(6)  | 47(4)           |
| C(12) | 6077(8)  | -3241(14) | 4646(6)  | 63(5)           |
| C(13) | 5282(9)  | -2750(24) | 4586(9)  | 123(10)         |
| C(14) | 4561(13) | -3577(35) | 4174(13) | 178(17)         |
| C(15) | 4586(20) | -4727(34) | 3779(17) | 196(21)         |
| C(16) | 5298(17) | -5129(22) | 3792(14) | 140(14)         |
| C(17) | 6073(11) | -4428(16) | 4250(8)  | 86(8)           |
| C(18) | 7003(7)  | -1861(12) | 6062(7)  | 54(5)           |
| C(19) | 7399(14) | -2656(20) | 6681(10) | 126(12)         |
| C(20) | 7413(22) | -2297(46) | 7434(17) | 329(36)         |
| C(21) | 6918(20) | -1736(35) | 7343(13) | 179(18)         |
| C(22) | 6448(16) | -529(32)  | 6823(19) | 171(20)         |
| C(23) | 6468(10) | -903(35)  | 6139(11) | 175(15)         |
| P(3)  | 5389(2)  | 4037(4)   | 1540(2)  | 62(1)           |
| F(1)  | 6128(8)  | 4234(13)  | 2341(5)  | 147(6)          |
| F(2)  | 5877(7)  | 2774(11)  | 1357(5)  | 131(6)          |
| F(3)  | 4624(6)  | 3784(11)  | 725(5)   | 123(5)          |
| F(4)  | 5002(7)  | 2897(11)  | 1875(6)  | 122(6)          |
| F(5)  | 4895(10) | 5269(12)  | 1661(8)  | 153(9)          |
| F(6)  | 5820(10) | 5093(11)  | 1209(9)  | 148(10)         |

<sup>a</sup> s. Tab. 3. <sup>b</sup> Atome W(1) bis C(23):  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]^+$ ; Atome P(3) bis F(6):  $[\text{PF}_6]^-$ .

TABELLE 7. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{\text{äq}}^a$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{SbF}_6] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2^\text{b}$

| Atom  | x        | y       | z        | $U_{\text{äq}}$ |
|-------|----------|---------|----------|-----------------|
| W(1)  | 2316(1)  | 2407(1) | 9858(1)  | 30(1)           |
| P(1)  | 3874(2)  | 2777(1) | 9207(1)  | 31(1)           |
| P(2)  | 394(2)   | 1590(1) | 9003(1)  | 30(1)           |
| O(1)  | 508(5)   | 2292(3) | 10785(2) | 60(1)           |
| O(2)  | 4492(5)  | 3338(3) | 11020(3) | 72(1)           |
| O(3)  | 3342(5)  | 1107(3) | 10214(2) | 63(1)           |
| N(1)  | 2880(5)  | 1616(3) | 10075(3) | 44(1)           |
| N(2)  | 1816(5)  | 3457(3) | 9586(2)  | 35(1)           |
| N(3)  | -934(5)  | 2896(3) | 9013(3)  | 38(1)           |
| C(1)  | 1133(6)  | 2350(3) | 10433(3) | 42(1)           |
| C(2)  | 3713(7)  | 3025(4) | 10583(3) | 50(1)           |
| C(3)  | 2501(6)  | 3862(3) | 9200(3)  | 32(1)           |
| C(4)  | 2143(7)  | 4498(4) | 9028(3)  | 52(1)           |
| C(5)  | 2788(7)  | 4891(4) | 8667(3)  | 53(1)           |
| C(6)  | 3778(7)  | 4661(4) | 8469(3)  | 54(1)           |
| C(7)  | 4111(6)  | 4026(3) | 8624(3)  | 44(1)           |
| C(8)  | 3497(6)  | 3629(3) | 9003(3)  | 35(1)           |
| C(9)  | 5532(6)  | 2955(3) | 9683(3)  | 32(1)           |
| C(10) | 5946(6)  | 2404(4) | 9984(3)  | 47(1)           |
| C(11) | 7219(7)  | 2502(4) | 10357(4) | 56(1)           |
| C(12) | 8044(7)  | 3153(4) | 10447(3) | 55(1)           |
| C(13) | 7667(7)  | 3708(4) | 10141(3) | 51(1)           |
| C(14) | 6412(6)  | 3606(3) | 9763(3)  | 43(1)           |
| C(15) | 3922(6)  | 2302(3) | 8457(3)  | 31(1)           |
| C(16) | 2807(6)  | 2157(3) | 7960(3)  | 42(1)           |
| C(17) | 2774(7)  | 1763(4) | 7393(3)  | 54(1)           |
| C(18) | 3844(7)  | 1528(4) | 7302(4)  | 58(1)           |
| C(19) | 4978(7)  | 1688(4) | 7789(4)  | 59(1)           |
| C(20) | 5014(7)  | 2071(4) | 8359(3)  | 52(1)           |
| C(21) | -417(6)  | 1960(3) | 8327(3)  | 32(1)           |
| C(22) | -958(6)  | 2567(3) | 8407(3)  | 34(1)           |
| C(23) | -1491(6) | 2865(4) | 7879(3)  | 46(1)           |
| C(24) | -1516(6) | 2547(4) | 7284(3)  | 51(1)           |
| C(25) | -1036(6) | 1936(4) | 7201(3)  | 47(1)           |
| C(26) | -484(6)  | 1643(3) | 7717(3)  | 40(1)           |
| C(27) | -967(6)  | 1189(3) | 9307(3)  | 36(1)           |
| C(28) | -2245(6) | 1157(3) | 9005(3)  | 44(1)           |
| C(29) | -3249(7) | 835(4)  | 9248(4)  | 55(1)           |
| C(30) | -2958(7) | 537(4)  | 9788(4)  | 61(1)           |
| C(31) | -1709(7) | 541(4)  | 10082(4) | 56(1)           |
| C(32) | -687(6)  | 865(3)  | 9845(3)  | 41(1)           |
| C(33) | 808(6)   | 770(3)  | 8675(3)  | 31(1)           |
| C(34) | 2093(6)  | 744(3)  | 8704(3)  | 37(1)           |
| C(35) | 2365(7)  | 99(3)   | 8452(3)  | 44(1)           |
| C(36) | 1385(7)  | -497(4) | 8175(3)  | 54(1)           |
| C(37) | 123(7)   | -474(4) | 8145(4)  | 58(1)           |
| C(38) | -179(7)  | 159(4)  | 8391(3)  | 50(1)           |
| W(2)  | 1518(1)  | 3550(1) | 4454(1)  | 26(1)           |
| P(3)  | -858(2)  | 2879(1) | 4117(1)  | 28(1)           |
| P(4)  | 2041(2)  | 3131(1) | 5535(1)  | 28(1)           |
| O(4)  | 4499(5)  | 4112(3) | 4574(2)  | 64(1)           |
| O(5)  | 1119(5)  | 4244(3) | 3208(2)  | 54(1)           |
| O(6)  | 1442(5)  | 5041(3) | 5020(2)  | 57(1)           |
| N(4)  | 1594(5)  | 2469(2) | 3957(2)  | 31(1)           |
| N(5)  | 1461(5)  | 4435(3) | 4805(2)  | 37(1)           |
| N(6)  | 3482(5)  | 2041(3) | 4998(2)  | 40(1)           |
| C(39) | 3412(6)  | 3888(3) | 4533(3)  | 37(1)           |
| C(40) | 1213(6)  | 3937(3) | 3623(3)  | 32(1)           |
| C(41) | 472(6)   | 1863(3) | 3777(3)  | 32(1)           |

TABELLE 7 (Fortsetzung)

| Atom  | x         | y        | z       | $U_{\text{äq}}$ |
|-------|-----------|----------|---------|-----------------|
| C(42) | 616(6)    | 1179(3)  | 3674(3) | 41(1)           |
| C(43) | – 427(6)  | 608(4)   | 3388(3) | 49(1)           |
| C(44) | – 1653(6) | 726(3)   | 3389(3) | 46(1)           |
| C(45) | – 1821(6) | 1400(3)  | 3594(3) | 38(1)           |
| C(46) | – 743(6)  | 1983(3)  | 3795(3) | 30(1)           |
| C(47) | – 1836(6) | 3248(3)  | 3494(3) | 32(1)           |
| C(48) | – 2524(6) | 2831(3)  | 2920(3) | 40(1)           |
| C(49) | – 3247(6) | 3138(4)  | 2463(3) | 53(1)           |
| C(50) | – 3299(7) | 3856(4)  | 2570(3) | 53(1)           |
| C(51) | – 2610(6) | 4281(4)  | 3122(3) | 50(1)           |
| C(52) | – 1851(6) | 3985(3)  | 3587(3) | 44(1)           |
| C(53) | – 1878(6) | 2694(3)  | 4656(3) | 29(1)           |
| C(54) | – 1877(6) | 2075(3)  | 4937(3) | 40(1)           |
| C(55) | – 2590(6) | 1950(4)  | 5379(3) | 53(1)           |
| C(56) | – 3273(6) | 2436(4)  | 5543(3) | 53(1)           |
| C(57) | – 3296(6) | 3057(4)  | 5263(3) | 49(1)           |
| C(58) | – 2603(6) | 3179(3)  | 4823(3) | 38(1)           |
| C(59) | 1203(6)   | 3484(3)  | 6090(3) | 34(1)           |
| C(60) | 235(6)    | 3854(3)  | 5898(3) | 33(1)           |
| C(61) | – 327(6)  | 4155(3)  | 6335(3) | 40(1)           |
| C(62) | 98(6)     | 4119(3)  | 6955(3) | 43(1)           |
| C(63) | 1058(6)   | 3746(4)  | 7154(3) | 49(1)           |
| C(64) | 1634(6)   | 3437(3)  | 6732(3) | 42(1)           |
| C(65) | 3726(6)   | 3484(3)  | 6010(3) | 33(1)           |
| C(66) | 4278(6)   | 4212(4)  | 6038(3) | 45(1)           |
| C(67) | 5479(7)   | 4525(4)  | 6434(3) | 60(1)           |
| C(68) | 6120(7)   | 4108(4)  | 6825(4) | 65(1)           |
| C(69) | 5587(6)   | 3397(4)  | 6811(3) | 54(1)           |
| C(70) | 4384(6)   | 3081(4)  | 6400(3) | 42(1)           |
| C(71) | 1787(6)   | 2150(3)  | 5543(3) | 30(1)           |
| C(72) | 2516(6)   | 1727(3)  | 5273(3) | 36(1)           |
| C(73) | 2230(6)   | 976(3)   | 5266(3) | 47(1)           |
| C(74) | 1276(7)   | 658(4)   | 5522(3) | 55(1)           |
| C(75) | 546(7)    | 1070(4)  | 5773(3) | 51(1)           |
| C(76) | 823(6)    | 1812(3)  | 5802(3) | 37(1)           |
| Sb(1) | – 1956(1) | 5150(1)  | 8725(1) | 42(1)           |
| F(1)  | – 1151(5) | 6108(3)  | 8986(3) | 104(1)          |
| F(2)  | – 3294(5) | 5406(3)  | 8159(2) | 95(1)           |
| F(3)  | – 654(5)  | 4873(3)  | 9280(3) | 101(1)          |
| F(4)  | – 1067(5) | 5071(3)  | 8113(2) | 90(1)           |
| F(5)  | – 2786(5) | 4179(2)  | 8494(2) | 85(1)           |
| F(6)  | – 2836(4) | 5241(2)  | 9353(2) | 63(1)           |
| Sb(2) | 3872(1)   | 43(1)    | 3560(1) | 86(1)           |
| F(7)  | 2274(6)   | – 323(4) | 3690(4) | 160(1)          |
| F(8)  | 3425(8)   | – 527(5) | 2758(4) | 214(1)          |
| F(9)  | 4080(7)   | 762(4)   | 4164(4) | 194(1)          |
| F(10) | 4287(8)   | – 749(5) | 3776(5) | 258(1)          |
| F(11) | 2965(8)   | 631(5)   | 3059(4) | 225(1)          |
| F(12) | 5264(6)   | 414(4)   | 3330(4) | 176(1)          |
| O(7)  | – 2405(4) | 7235(3)  | 7136(2) | 52(1)           |
| C(77) | – 4485(7) | 7346(5)  | 6559(4) | 81(1)           |
| C(78) | – 3747(7) | 6981(4)  | 7049(4) | 74(1)           |
| C(79) | – 238(7)  | 7368(4)  | 7761(3) | 66(1)           |
| C(80) | – 1665(7) | 7043(4)  | 7681(3) | 61(1)           |
| Cl(1) | 3099(3)   | 1498(2)  | 1677(2) | 134(1)          |
| Cl(2) | 5563(3)   | 1200(2)  | 1645(2) | 160(1)          |
| C(81) | 4081(8)   | 934(5)   | 1793(5) | 113(1)          |

<sup>a</sup> s. Tab. 3. <sup>b</sup> Atome W(1) bis C(76):  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-}2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}2)]^+$  (Kationen 1 und 2); Atome Sb(1) bis F(12):  $[\text{SbF}_6]^-$  (Anionen 1 und 2); Atome O(7) bis C(80): Solvat-Et<sub>2</sub>O; Atome Cl(1) bis C(81): Solvat-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

TABELLE 8. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{\text{äq}}$  <sup>a</sup> ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}2)_2][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>b</sup>

| Atom  | x         | y         | z        | $U_{\text{äq}}$ |
|-------|-----------|-----------|----------|-----------------|
| W(1)  | 7723(1)   | 7927(1)   | 6114(1)  | 49(1)           |
| W(2)  | 7108(1)   | 6847(1)   | 8940(1)  | 44(1)           |
| P(1)  | 6272(5)   | 8515(3)   | 6092(3)  | 55(2)           |
| P(2)  | 7996(4)   | 7329(3)   | 4712(3)  | 51(2)           |
| P(3)  | 8344(4)   | 6749(3)   | 9910(3)  | 50(2)           |
| P(4)  | 6035(4)   | 7634(3)   | 9769(3)  | 49(2)           |
| N(1)  | 8636(16)  | 8867(12)  | 6310(11) | 93(2)           |
| N(2)  | 6258(13)  | 5885(8)   | 8779(9)  | 62(2)           |
| N(11) | 6371(11)  | 6800(9)   | 5851(9)  | 52(2)           |
| N(12) | 8747(13)  | 7087(11)  | 6036(10) | 78(2)           |
| N(21) | 8396(11)  | 6422(9)   | 8268(8)  | 56(2)           |
| N(22) | 8095(12)  | 8165(9)   | 9265(9)  | 59(2)           |
| O(1)  | 7671(12)  | 8473(9)   | 7880(9)  | 84(2)           |
| O(2)  | 9233(13)  | 9511(10)  | 6467(10) | 106(2)          |
| O(3)  | 5980(12)  | 6905(9)   | 7491(9)  | 89(2)           |
| O(4)  | 5602(12)  | 5294(9)   | 8706(9)  | 86(2)           |
| C(1)  | 7636(14)  | 8245(11)  | 7222(10) | 53(2)           |
| C(2)  | 6452(15)  | 6895(11)  | 8029(12) | 65(2)           |
| C(10) | 5164(15)  | 7706(11)  | 6018(11) | 61(2)           |
| C(11) | 4176(16)  | 7806(13)  | 6094(12) | 72(2)           |
| C(12) | 3409(19)  | 7194(15)  | 6066(14) | 100(2)          |
| C(13) | 3579(18)  | 6477(15)  | 5946(14) | 95(2)           |
| C(14) | 4561(16)  | 6312(13)  | 5850(12) | 76(2)           |
| C(15) | 5368(14)  | 6970(11)  | 5911(10) | 53(2)           |
| C(16) | 9053(15)  | 6896(11)  | 4727(11) | 62(2)           |
| C(17) | 9336(14)  | 6816(10)  | 5412(11) | 53(2)           |
| C(18) | 10086(17) | 6412(13)  | 5433(14) | 88(2)           |
| C(19) | 10655(19) | 6151(15)  | 4845(15) | 105(2)          |
| C(20) | 10463(19) | 6262(16)  | 4217(16) | 118(2)          |
| C(21) | 9624(16)  | 6624(13)  | 4128(14) | 84(2)           |
| C(22) | 6067(16)  | 8852(12)  | 5333(12) | 70(2)           |
| C(23) | 6897(18)  | 9288(13)  | 5152(13) | 88(2)           |
| C(24) | 6791(20)  | 9593(16)  | 4584(15) | 114(2)          |
| C(25) | 5884(19)  | 9426(15)  | 4214(15) | 110(2)          |
| C(26) | 5050(20)  | 8962(15)  | 4317(15) | 109(2)          |
| C(27) | 5120(19)  | 8659(14)  | 4915(14) | 97(2)           |
| C(28) | 6142(14)  | 9361(11)  | 6950(11) | 58(2)           |
| C(29) | 6410(17)  | 10161(12) | 6977(13) | 84(2)           |
| C(30) | 6402(18)  | 10812(15) | 7725(15) | 102(2)          |
| C(31) | 6135(17)  | 10639(15) | 8346(15) | 104(2)          |
| C(32) | 5866(17)  | 9855(15)  | 8324(15) | 99(2)           |
| C(33) | 5856(16)  | 9211(13)  | 7579(12) | 77(2)           |
| C(34) | 6951(15)  | 6469(11)  | 4060(11) | 63(2)           |
| C(35) | 7153(17)  | 5710(12)  | 3683(12) | 78(2)           |
| C(36) | 6310(18)  | 5083(15)  | 3204(14) | 102(2)          |
| C(37) | 5425(19)  | 5282(15)  | 3165(14) | 103(2)          |
| C(38) | 5213(18)  | 6051(14)  | 3515(14) | 95(2)           |
| C(39) | 6017(16)  | 6662(13)  | 4000(12) | 78(2)           |
| C(40) | 8353(14)  | 7963(11)  | 4178(10) | 57(2)           |
| C(41) | 7879(15)  | 7853(12)  | 3494(11) | 63(2)           |
| C(42) | 8218(16)  | 8348(13)  | 3124(12) | 75(2)           |
| C(43) | 9049(16)  | 8921(13)  | 3392(12) | 81(2)           |
| C(44) | 9606(16)  | 9081(13)  | 4107(12) | 77(2)           |
| C(45) | 9230(16)  | 8585(12)  | 4494(12) | 75(2)           |
| C(50) | 9177(14)  | 6172(11)  | 9317(11) | 55(2)           |
| C(51) | 9834(15)  | 5807(11)  | 558(12)  | 68(2)           |
| C(52) | 10461(16) | 5376(12)  | 9065(12) | 73(2)           |
| C(53) | 10406(17) | 5301(14)  | 8319(14) | 94(2)           |
| C(54) | 9711(16)  | 5636(12)  | 8057(12) | 74(2)           |

TABELLE 8 (Fortsetzung)

| Atom  | x         | y         | z         | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| C(55) | 9087(15)  | 6051(11)  | 8537(11)  | 61(2)           |
| C(56) | 7922(14)  | 6206(11)  | 10520(11) | 53(2)           |
| C(57) | 8191(14)  | 6501(12)  | 11296(11) | 60(2)           |
| C(58) | 7790(16)  | 6036(13)  | 11701(12) | 76(2)           |
| C(59) | 7117(16)  | 5335(13)  | 11354(13) | 82(2)           |
| C(60) | 6897(16)  | 5025(13)  | 10599(13) | 79(2)           |
| C(61) | 7260(15)  | 5454(12)  | 10165(12) | 69(2)           |
| C(62) | 9216(14)  | 7717(10)  | 10541(10) | 51(2)           |
| C(63) | 10268(16) | 7866(13)  | 10466(12) | 79(2)           |
| C(64) | 10862(19) | 8672(14)  | 10942(14) | 101(2)          |
| C(65) | 10431(18) | 9215(15)  | 11405(14) | 99(2)           |
| C(66) | 9392(16)  | 9099(13)  | 11492(12) | 78(2)           |
| C(67) | 8753(16)  | 8328(12)  | 11048(11) | 71(2)           |
| C(68) | 6700(14)  | 8697(10)  | 9969(11)  | 56(2)           |
| C(69) | 7608(14)  | 8829(10)  | 9698(10)  | 53(2)           |
| C(70) | 8130(16)  | 9621(12)  | 9842(12)  | 71(2)           |
| C(71) | 7671(18)  | 10231(15) | 10216(14) | 99(2)           |
| C(72) | 6756(18)  | 10127(14) | 10460(14) | 95(2)           |
| C(73) | 6245(17)  | 9346(12)  | 10333(12) | 78(2)           |
| C(74) | 4735(15)  | 7566(11)  | 9405(11)  | 60(2)           |
| C(75) | 4535(18)  | 7767(14)  | 8811(14)  | 98(2)           |
| C(76) | 3512(19)  | 7650(15)  | 8483(15)  | 108(2)          |
| C(77) | 2783(20)  | 7368(15)  | 8811(16)  | 118(2)          |
| C(78) | 2899(21)  | 7154(17)  | 9395(17)  | 134(2)          |
| C(79) | 3891(17)  | 7245(14)  | 9696(14)  | 94(2)           |
| C(80) | 5865(14)  | 7558(11)  | 10658(10) | 54(2)           |
| C(81) | 5931(16)  | 8226(13)  | 11381(12) | 80(2)           |
| C(82) | 5776(17)  | 8085(15)  | 12044(14) | 98(2)           |
| C(83) | 5513(16)  | 7304(14)  | 12018(13) | 81(2)           |
| C(84) | 5448(15)  | 6653(13)  | 11330(12) | 69(2)           |
| C(85) | 5640(14)  | 6785(11)  | 10682(11) | 57(2)           |
| B(1)  | 2666(12)  | 4679(10)  | 3876(10)  | 183(3)          |
| F(1)  | 2558(20)  | 5230(12)  | 3572(15)  | 206(3)          |
| F(11) | 2750(18)  | 5617(14)  | 4089(14)  | 66(3)           |
| F(2)  | 2445(16)  | 3913(10)  | 3303(11)  | 118(3)          |
| F(22) | 2994(25)  | 4402(22)  | 3206(22)  | 165(3)          |
| F(3)  | 3650(13)  | 4853(16)  | 4200(15)  | 275(3)          |
| F(33) | 1494(19)  | 4507(16)  | 3591(16)  | 81(3)           |
| F(4)  | 2010(18)  | 4712(16)  | 4421(12)  | 234(3)          |
| F(44) | 2567(20)  | 4661(16)  | 4546(16)  | 82(3)           |
| B(2)  | 9657(13)  | 2024(11)  | 1877(11)  | 239(3)          |
| F(5)  | 9802(20)  | 1252(11)  | 1661(16)  | 212(3)          |
| F(55) | 9740(24)  | 1341(21)  | 2184(21)  | 146(3)          |
| F(6)  | 8708(13)  | 2054(17)  | 2115(16)  | 260(3)          |
| F(66) | 8685(22)  | 1756(19)  | 1923(19)  | 109(3)          |
| F(7)  | 10378(16) | 2559(14)  | 2467(12)  | 199(3)          |
| F(77) | 10717(21) | 2361(17)  | 2177(17)  | 95(3)           |
| F(8)  | 9735(20)  | 2242(15)  | 1262(12)  | 174(3)          |
| F(88) | 9833(22)  | 1886(18)  | 1194(17)  | 97(3)           |
| O(5)  | 8228(15)  | 1389(12)  | 4166(11)  | 128(3)          |
| O(6)  | 7205(15)  | 409(12)   | 2723(12)  | 133(3)          |

<sup>a</sup> s. Tab. 3. <sup>b</sup> Atome W(1) bis C(85):  $[W(CO)(NO)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]^+$  (Kationen 1 und 2); Atome B(1) bis F(88):  $[\text{BF}_4]^-$  (Anionen 1 und 2); Atome O(5) und O(6): Solvat-H<sub>2</sub>O.

#### 6.4.4. *cis,cis-[W(CO)<sub>2</sub>(NO)(PMe<sub>3</sub>)( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)]*[PF<sub>6</sub>]

Einkristalline Prismen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan; Kristallgröße *ca.* 0.35 × 0.25 × 0.20 mm; Nicolet R3 (22°C);

Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ );  $M_r = 768.22$  (C<sub>23</sub>-H<sub>25</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>W); monoklin  $P2_1/n$ ;  $a = 17.453(8)$ ,  $b = 9.431(5)$ ,  $c = 19.672(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.23(2)^\circ$ ,  $V = 2905(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.757 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 42.1 \text{ cm}^{-1}$ .  $\theta/2\theta$ -scan ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ ;  $-20 \leq h \leq 20$ ,  $0 \leq k \leq 12$ ,  $0 \leq l \leq 26$ ); 6812 unabhängige Reflexe mit 3459 signifikanten Strukturfaktoren ( $|F_o| > 4\sigma|F_o|$ ); Absorptionskorrektur (DIFABS [29]). Lösung und Verfeinerung durch Direkte Methoden und anschließende Vollmatrix-LSQ-Verfahren; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen mit isotropem Verhalten (Siemens SHELXTL PLUS); Gütefaktoren:  $R = 0.116$  und  $wR_F = 0.088$  für alle 6812 Daten,  $R = 0.051$  und  $wR_F = 0.070$  für 3459  $|F_o| > 4\sigma|F_o|$ ; minimierte Funktion:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.005(F_o)^2]$ . Ergebnisse in Tab. 6.

#### 6.4.5. *cis,cis-[W(CO)<sub>2</sub>(NO)( $\eta^1$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)]*[SbF<sub>6</sub>] · 0.5Et<sub>2</sub>O · 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Einkristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether; Kristallgröße *ca.* 0.3 × 0.3 × 0.2 mm; Siemens R3m/V (−40°C); Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ );  $M_r = 1139.76$  (C<sub>40.5</sub>H<sub>38</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3.5</sub>P<sub>2</sub>SbW); triklin  $P\bar{1}$ ;  $a = 10.843(3)$ ,  $b = 19.002(4)$ ,  $c = 22.222(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.87(2)$ ,  $\beta = 103.68(2)$ ,  $\gamma = 100.43(2)^\circ$ ,  $V = 4324(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.751 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 36.6 \text{ cm}^{-1}$ .  $\theta/2\theta$ -scan ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ;  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-21 \leq k \leq 21$ ,  $0 \leq l \leq 25$ ); 12914 unabhängige absorptionskorrigierte Strukturfaktoren (DIFABS). Lösung durch Direkte Methoden; Verfeinerung nach Blockmatrix-LSQ-Verfahren mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-H-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen mit isotropem Verhalten (Siemens SHELXTL PLUS);  $R = 0.054$  und  $wR_F = 0.036$  für alle 12914 Daten; minimierte Funktion:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Ergebnisse in Tab. 7.

#### 6.4.6. *cis,cis-[W(CO)(NO)( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-2)<sub>2</sub>]*[BF<sub>4</sub>] · H<sub>2</sub>O

Kristallzucht aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether; Kristallgröße *ca.* 0.15 × 0.2 × 0.25 mm; Siemens R3m/V (0°C); Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ );  $M_r = 901.30$  (C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W); triklin  $P\bar{1}$ ;  $a = 13.450(5)$ ,  $b = 18.308(9)$ ,  $c = 19.000(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.71(4)$ ,  $\beta = 91.43(4)$ ,  $\gamma = 101.65(4)^\circ$ ,  $V = 4199(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.426 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 29.8 \text{ cm}^{-1}$ .  $\theta/2\theta$ -scan ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $0 \leq l \leq 21$ ); 10802 unabhängige Reflexe mit 7217 signifikanten Strukturfaktoren ( $|F_o| > 6\sigma|F_o|$ ); Absorptionskorrektur (DIFABS). Lösung durch Pattersonsynthese; Verfeinerung nach Blockmatrix-LSQ-Verfahren; anisotrope Auslenkungsparameter für alle W-, P-, O-, N- und C-Atome; [BF<sub>4</sub>]<sup>−</sup>-Anionen als starre Gruppen mit paarweise

fehlgeordneten F-Atomen (Besetzungsfaktoren 0.6 und 0.4) isotrop; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen mit gleichfalls isotropem Verhalten (Siemens SHELXTL PLUS); Gütefaktoren:  $R = 0.099$  und  $wR_F = 0.103$  für alle 10802 Daten,  $R = 0.069$  und  $wR_F = 0.086$  für  $7217 \ |F_o| > 6\sigma \ |F_o|$ ; minimierte Funktion:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit  $w = 1$ . Ergebnisse in Tab. 8.

## Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Schweizer Nationalfonds in großzügiger Weise unterstützt. J. Pietsch dankt dem Freistaat Bayern für Förderung durch ein Promotionsstipendium. Der weitere Dank von L. Dahlenburg geht noch an Herrn Professor Dr. K. Brodersen für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln sowie an Herrn Professor Dr. D. Sellmann für die Ermöglichung eines Teils der Kernresonanzuntersuchungen.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 D.H. Gibson und Y.S. El-Omrani, *Organometallics*, **4** (1985) 1473.
- 2 (a) P.L. Gaus, S.C. Kao, K. Youngdahl und M.Y. Dahrensborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 2428; (b) P.A. Tooley, C. Ovalles, S.C. Kao, D.J. Dahrensborg und M.Y. Dahrensborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 5465.
- 3 J.-F. Reynoud, J.-F. Leboeuf, J.-C. Leblanc und C. Moïse, *Organometallics*, **5** (1986) 1863.
- 4 S.M. Geraty, P. Harkin und J.G. Vos, *Inorg. Chim. Acta*, **131** (1987) 217.
- 5 T. Ito, M. Koga, S. Kurishima, M. Natori, N. Sekizuka und K. Yashioka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 988.
- 6 J.-S. Song, D.J. Szalda, R.M. Bullock, C.J.C. Lawrie, M.A. Rodkin und J.R. Norton, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1280; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 1233.
- 7 P. Kundel und H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, **335** (1987) 353.
- 8 (a) A.A.H. van der Zeijden, H.W. Bosch und H. Berke, *Organometallics*, **11** (1992) 2051; (b) A.A.H. van der Zeijden und H. Berke, *Helv. Chim. Acta*, **75** (1992) 513; (c) A.A.H. van der Zeijden, D. Veghini und H. Berke, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 5106.
- 9 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Peruzzini und F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 8725.
- 10 W.D. Harman und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1990) 2261.
- 11 E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2068.
- 12 (a) W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, **117** (1976) C97; (b) W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, **139** (1977) C63; (c) W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, **179** (1979) 253.
- 13 H. Berke und C. Sontag, *Z. Naturforsch.*, **40b** (1985) 794.
- 14 H. Berke und P. Kundel, *Z. Naturforsch.*, **41b** (1986) 527.
- 15 G. L. Hillhouse und B.L. Haymore, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 1876.
- 16 (a) W.H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4599; (b) R.V. Honeychuck und W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 1826; (c) R.V. Honeychuck und W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 2869.
- 17 W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 713.
- 18 W.A. Schenk und W. Buchner, *Inorg. Chim. Acta*, **70** (1983) 189.
- 19 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, **81** (1981) 229.
- 20 (a) A.J. Nielson und J.M. Waters, *Polyhedron*, **1** (1982) 561; (b) D.C. Bradley, R.J. Errington, M.B. Hursthouse, A.J. Nielson und R.L. Short, *Polyhedron*, **2** (1983) 843.
- 21 M.K. Cooper, J.M. Downes und P.A. Duckworth, *Inorg. Synth.*, **25** (1989) 129.
- 22 J.E. Hoots, T.B. Rauchfuss und D.A. Wroblewski, *Inorg. Synth.*, **21** (1982) 175.
- 23 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 3608.
- 24 T.S.A. Hor, *Inorg. Chim. Acta*, **143** (1988) 3.
- 25 Definitionen der angegebenen Gütefaktoren:  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ;  $wR_F = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ ;  $wR_F^2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationsszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57779, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 26 G.M. Sheldrick, *SHELXS86 - Program for Crystal Structure Solution from Diffraction Data*, Universität Göttingen, 1986.
- 27 G.M. Sheldrick, *SHELX76 - Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- 28 G.M. Sheldrick, *SHELX93 - Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen, 1993.
- 29 N. Walker und D. Stuart, *DIFABS - Program for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects*, *Acta Crystallogr., Sec. A*, **39** (1983) 158.