

# Sulfinylamid-Metathese und Nitren-Transfer an Komplexen des sechswertigen Molybdäns und Wolframs

Klaus Korn, Andrea Schorm und Jörg Sundermeyer\*

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1999.

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Die Protolyse von Wolframhexachlorid mit Tosylamid bietet den direkten Zugang zum Koordinationspolymer  $[W(NTos)_2Cl_2]_n$  (**1a**). **1a** läßt sich in Gegenwart von Donorliganden in molekulare Komplexe, z. B.  $[W(NTos)_2Cl_2(dme)]$  (**1b**),  $[W(NTos)_2Cl_2(PMe_3)_2]$  (**1c**) und  $[W(NTos)_2Cl_2(4,4'-Me_2bipy)]$  (**1d**) überführen. Die Synthese der homologen Molybdänverbindung  $[Mo(NTos)_2Cl_2]_n$  (**2a**) gelingt dagegen über die Metathese von  $[Mo(O)_2Cl_2]_n$  mit dem Sulfinylamid Tos-NSO. Bei dem Versuch, einen zum Phosphankomplex **1c** analogen Molybdänkomplex ausgehend von **2a** oder dessen Basenaddukt  $[Mo(NTos)_2Cl_2 \cdot$

(dme)] (**2b**) zu synthetisieren, wird ein Nitren-Transfer auf das Phosphan beobachtet. Es wird  $Me_3P=NTos$  nachgewiesen und der  $d^2$ -Molybdänkomplex  $[Mo(NTos)Cl_2(PMe_3)_3]$  (**3**) isoliert. **3** wird durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Während im Phosphankomplex **1c** eine ähnliche Nitren-Abstraktion inhibiert ist, reagiert **1d** mit  $PMe_3$  unter Nitren-Abstraktion zu  $[W(NTos)Cl_2(4,4'-Me_2bipy)(PMe_3)_2]$  (**4**). Dieser Befund spricht dafür, daß der Nitren-Transfer durch direkten Angriff des Phosphans am Stickstoffatom von **1d** eingeleitet wird.

## Sulfinylamide Metathesis and Nitrene Transfer at Complexes of Hexavalent Molybdenum and Tungsten

**Abstract.** Protolysis of tungsten hexachloride with tosyl amide offers a direct access to  $[W(NTos)_2Cl_2]_n$  (**1a**). In presence of donor ligands coordination polymer **1a** can be converted into molecular complexes, e. g.  $[W(NTos)_2Cl_2(dme)]$  (**1b**),  $[W(NTos)_2Cl_2(PMe_3)_2]$  (**1c**) and  $[W(NTos)_2Cl_2(4,4'-Me_2bipy)]$  (**1d**). The synthesis of the homologous molybdenum compound  $[Mo(NTos)_2Cl_2]_n$  (**2a**) can be achieved via metathesis of  $[Mo(O)_2Cl_2]_n$  with sulfinyl amide Tos-NSO. An attempt to synthesize a molybdenum phosphine complex in an analogous manner as **1c**, but starting from **2a** or its base adduct  $[Mo(NTos)_2Cl_2(dme)]$  (**2b**), leads to nitrene transfer to the phosphine.  $Me_3P=NTos$  can be detected and

the  $d^2$  molybdenum complex  $[Mo(NTos)Cl_2(PMe_3)_3]$  (**3**) is isolated. **3** is characterized by a crystal structure analysis. In phosphine complex **1c**, a similar nitrene abstraction is inhibited, in contrast **1d** is reacting with  $PMe_3$  under nitrene abstraction to yield  $[W(NTos)Cl_2(4,4'-Me_2bipy)(PMe_3)_2]$  (**4**). This observation is in accord with a nitrene transfer induced via direct attack of the phosphine on the nitrogen atom of **1d**.

**Keywords:** Sulfonyl Imido Complexes; Molybdenum; Tungsten; Crystal Structure; Metathesis; Nitrene Transfer.

### 1 Einleitung

In linearen Bindungssituationen  $[M-N-E]$  mit einer Nitridobrücke zwischen einem Übergangsmetall M und einem Hauptgruppenelement E gilt unser Augenmerk dem Einfluß des N-Heteroatom-Substituenten E auf die  $\pi$ -Basizität und den sterischen Einfluß dieser N-Donorfunktionen. Während N-Organimidoligandfunktionen (E = Organylrest) als Coliganden in der homogenen Katalyse sehr intensiv erforscht werden, sind entsprechende Untersuchungen mit N-Sulfonylimido-Komplexen erst in Ansätzen erkennbar. Ein

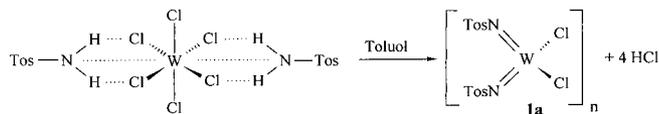
elektronenziehender Rest (E =  $SO_2R$ ) nimmt dem Stickstoffatom des Imidoliganden einen großen Teil der  $\pi$ -Basizität. Toluolsulfonamid ist mit einem  $pK_s$ -Wert von 9.61 bei 25 °C [1] eine stärkere Säure als Wasser ( $pK_s = 15.74$  bei 25 °C) [2]. Geht man davon aus, daß die Basizität eines Liganden sich in erster Näherung auch auf die  $\sigma, \pi$ -Donorstärke auswirkt, so sollte der Donorcharakter des Liganden  $[NTos]^{2-}$  eher geringer als der des Oxoliganden  $[O]^{2-}$ , in jedem Fall aber sehr viel geringer als der eines N-Organimidoliganden sein. Dies bestätigt sich unter anderem in dem sehr ähnlichen chemischen Verhalten von N-Sulfonylimido- und Oxokomplexen. So läßt sich die Übertragung eines Oxens [O] von einem Übergangsmetallzentrum auf ein elektronenreiches Substrat mit der Übertragung eines elektronenarmen Nitrens [NTos] sehr gut vergleichen. Es ist in einigen Fällen

\* Prof. Dr. J. Sundermeyer  
Philipps-Universität, Fachbereich Chemie  
Hans-Meerwein-Str.  
D-35032 Marburg  
Tel.: 06421-2825693  
E-Mail: JSU@Chemie.Uni-Marburg.DE

belegt, in anderen zu vermuten, daß Sulfonylimido-Komplexe die Intermediate des Nitren-Transfers auf Olefine [3] und Phosphane [4] sind. Wir berichten im folgenden über zwei sehr effiziente Syntheserouten zu den beiden Koordinationspolymeren Tosylimido-Verbindungen  $[M(\text{NSO}_2\text{R})_2\text{Cl}_2]_n$  ( $M = \text{W } \mathbf{1a}$ ,  $\text{Mo } \mathbf{2}$ ) sowie über den Nitrenttransfer definierter Komplexe dieser Lewis-Säuren auf Trimethylphosphan.

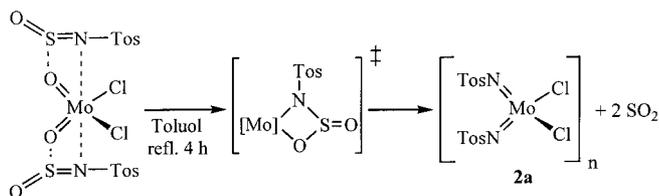
## 2 Ergebnisse

Die Protolysereaktion des Sulfonamids mit einem reaktiven  $d^0$ -Metallhalogenid ist die wohl einfachste Syntheseroute, um einen Sulfonylimido-Liganden in einen Komplex einzuführen. Dies wird am Beispiel der Reaktion von  $[\text{WCl}_6]$  mit  $\text{TosNH}_2$  deutlich. Da das Sulfonamid selbst nicht als Base gegenüber  $\text{HCl}$  wirkt, läßt sich das Protolysegleichgewicht in siedendem Toluol durch Anwendung eines schwachen Argonstroms komplett auf die Seite des Produktes verschieben.  $\mathbf{1a}$  fällt hierbei nahezu quantitativ und bereits analysenrein an.

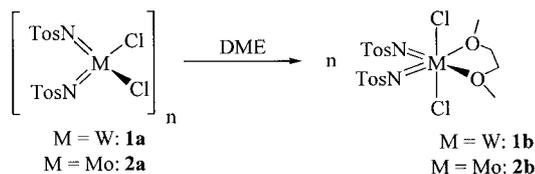


Die Verbindung  $\mathbf{1a}$  läßt sich, wenn auch mit größerem Aufwand, auf dem von uns dargelegten Weg [5] der oxidativen Addition von  $\text{N,N}$ -Dichlortoluolsulfonamid an  $\text{W}(\text{CO})_6$  darstellen [6].

Für die Präparation der entsprechenden Molybdänverbindung steht  $\text{MoCl}_6$  nicht zur Verfügung und auch die oxidative Addition an  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  verläuft weniger selektiv als bei Wolfram [5]. Folglich mußte eine andere Synthesestrategie gefunden werden. In der bislang noch nicht beschriebenen Sulfonylamid-Metathese an  $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_n$  fanden wir nun einen effizienten Zugang zu  $[\text{Mo}(\text{NSO}_2\text{R})_2\text{Cl}_2]_n$  ( $\mathbf{2}$ ). Bei dieser Metathese wird durch Reaktion eines Oxokomplexes mit Toluolsulfonylsulfonylamid  $\text{TosNSO}$  der Tosylimido-Komplex und  $\text{SO}_2$  gebildet. Vermutlich werden Vierring-Übergangszustände durchlaufen, möglicherweise auch Zwischenstufen, die jedoch bislang noch nicht spektroskopisch erfaßt werden konnten. Die Metathese eines Oxokomplexes mit einem Arylsulfonylamin zum Imidokomplex konnte bereits durch Reaktionen von  $[\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [7] und  $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{acac}$ ) [8] mit  $\text{Ar-NSO}$  belegt werden.

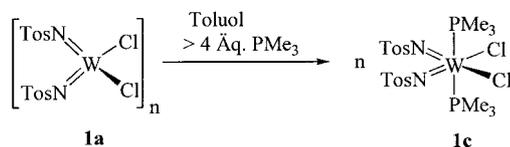


Beide Koordinationspolymere  $\mathbf{1a}$  und  $\mathbf{2a}$  lösen sich in DME. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisieren die Solvensaddukte  $[\text{M}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  ( $M = \text{W } \mathbf{1b}$ ,  $\text{Mo } \mathbf{2b}$ ) in nahezu quantitativer Ausbeute aus.

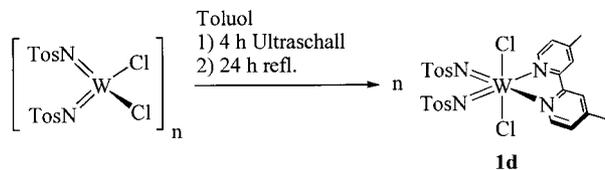


$[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})] \mathbf{2b}$  kann auch direkt durch Umsetzung des DME-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  mit  $\text{TosNSO}$  in guter Ausbeute und hoher Reinheit synthetisiert werden. Die Sulfonylamid-Metathese gelingt prinzipiell auch mit  $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ , ein reineres Produkt in besseren Ausbeuten wird jedoch auf dem oben beschriebenen Protolyseweg erhalten. Die Komplexe  $\mathbf{1b}$  und  $\mathbf{2b}$  sind bezüglich der Abspaltung des koordinierten Etherliganden sehr stabil. So zersetzt sich  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})] \mathbf{1b}$  unter Normaldruck erst bei  $205^\circ\text{C}$ .

Auch durch andere Donorliganden lassen sich  $\mathbf{1a}$  und  $\mathbf{2a}$  in molekulare Komplexverbindungen überführen. So reagiert  $\mathbf{1a}$  mit zwei oder mehr Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  zum Bisphosphankomplex  $\mathbf{1c}$ , der in guter Ausbeute als gelber kristalliner Feststoff isoliert wird. Aufgrund der Beobachtung eines virtuellen Triplets im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Methylgruppen ist eine trans-Anordnung der Phosphanliganden anzunehmen [9]. Im Einklang mit der für  $d^0$ -konfigurierte Komplexe typischen cis-Anordnung der stärksten  $\pi$ -Donorliganden läßt sich der Verbindung  $\mathbf{1c}$  folgender Strukturvorschlag zuordnen:

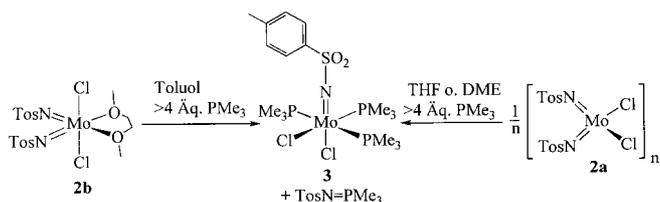


$\mathbf{1c}$  wurde bereits von *Leung* et al. spektroskopisch nachgewiesen, konnte jedoch nicht als Reinstoff isoliert werden [6]. Die gleichen Autoren berichten über eine Nitren-Abstraktion an  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{bipy})]$  durch  $\text{PMe}_3$ . Für eine mechanistische Studie zur Eingrenzung des bislang ungeklärten Mechanismus dieser Nitren-Übertragung (s. u.) wurde deshalb das Derivat  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})] \mathbf{1d}$  synthetisiert.



Wir fanden weiterhin, daß der Molybdänkomplex  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})] \mathbf{2b}$  im Gegensatz zum Wolf-

ramanalogon **1b** unter sonst vergleichbaren Bedingungen mit überschüssigem Trimethylphosphan sehr selektiv zum diamagnetischen d<sup>2</sup>-Molybdänkomplex [Mo(NTos)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**3**) reagiert. Die Reaktion verläuft exotherm unter Abspaltung des Iminophosphorans Me<sub>3</sub>P=NTos, das sich bei 100 °C/10<sup>-3</sup> mbar durch Sublimation von **3** abtrennen läßt. Ebenso selektiv verläuft die Reaktion, wenn **2a** in THF gelöst mit PMe<sub>3</sub> umgesetzt wird, wesentlich unselektiver dagegen, wenn das Koordinationspolymer **2a** in Toluol suspendiert mit PMe<sub>3</sub> umgesetzt wird. Unter den Bedingungen, die selektiv zu **1c** führen, entsteht für M=Mo ein brauner Feststoff, der neben [Mo(NTos)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**3**) und TosN=PMe<sub>3</sub> einen großen Anteil paramagnetischer Molybdänverbindungen enthält. Ein Bisphosphankomplex [Mo(NTos)<sub>2</sub>·Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] analog zu **1c** läßt sich nicht nachweisen.

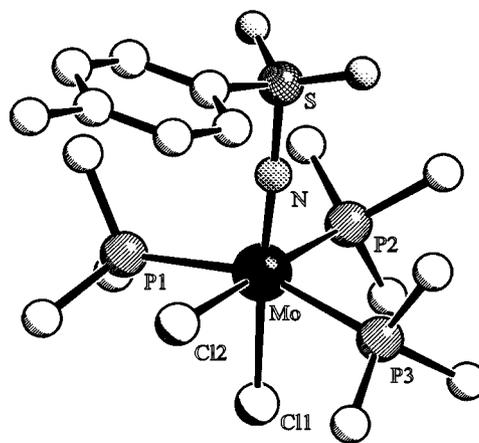


**3** bildet Büschel grüner, nahezu luft- und hydrolysestabiler nadelförmiger Kristalle, die in Lösungsmitteln wie Chloroform, Toluol, Acetonitril oder THF gut, in weniger polaren Solventien wie Diethylether mäßig und in Hexan schlecht löslich sind. Die NMR-spektroskopischen Daten weisen auf die oben angegebene oktaedrische Koordination des Metallzentrums mit meridionaler Anordnung der drei Phosphanliganden hin. So erscheint die Resonanz der beiden zueinander trans-ständigen PMe<sub>3</sub>-Gruppen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum als Dublett. Der dritte, zu diesen beiden magnetisch äquivalenten Trimethylphosphan-Liganden cis-ständige PMe<sub>3</sub>-Ligand, offenbart sich als Triplet mit einer Kopplungskonstante <sup>2</sup>J(PP) = 18 Hz. Im <sup>13</sup>C-NMR-

Spektrum erscheint für die Methylgruppen der trans-ständigen PMe<sub>3</sub>-Liganden das virtuelle Triplet eines XAA'X'-Spinsystems [9]. Die zu den anderen beiden cis-ständige dritte Trimethylphosphangruppe erscheint als Dublett mit <sup>1</sup>J(PC) = 25.6 Hz, da die Kopplung <sup>3</sup>J(PC) zu den cis-ständigen PMe<sub>3</sub>-Liganden zu gering ist, um zu einer weiteren Aufspaltung zu führen.

### Kristallstrukturanalyse der Verbindung [Mo(NTos)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**3**)

Um näheren Einblick in die Bindungsverhältnisse von **3** zu bekommen, wurden Einkristalle durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Acetonitril gewonnen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Z = 4). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Formeleinheiten **3A** und **3B** mit geringfügig differierenden Bindungslängen und -winkeln. Zwei unabhängige Moleküle wurden auch in der Kristallpackung der entsprechenden Oxoverbindung [Mo(O)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [10] nachgewiesen. In Tabelle 1



**Abb. 1** Struktur der Verbindung [Mo(NTos)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**3A**) im Kristall.

**Tabelle 1** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle A und B der Verbindung **3** mit den Komplexen [Mo(X)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (X = O: [10b], X = N<sup>t</sup>Bu: [12], X = NTol: [11]) und dem kationischen Komplex [Mo(NPMe<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> [13]:

	X = NTos		X = O		N <sup>t</sup> Bu	NTol	NPMe <sub>3</sub>
	A	B	A	B			
Mo–X	174.9(6)	177.0(6)	170.7(4)	169.1(4)	171.7(5)	173.9(2)	177.5(4)
Mo–Cl1	247.5(2)	248.3(2)	255.4(2)	254.3(2)	255.2(2)	249.7(1)	248.2(2)
Mo–Cl2	247.7(2)	246.5(2)	249.5(2)	248.5(2)	250.8(2)	252.5(1)	252.2(2)
∠(Mo–Cl)	247.6	247.4	252.5	251.4	253.0	251.1	250.2
∠(Mo–Cl)	–0.2	1.8	5.9	4.6	4.4	–2.8	–4.0
Mo–P1	251.4(2)	253.1(2)	253.6(2)	253.1(2)	255.2(2)	250.9(1)	253.0(2)
Mo–P2	248.8(2)	246.4(2)	250.4(2)	251.1(2)	247.5(2)	247.1(1)	248.9(2)
Mo–P3	251.2(2)	252.8(2)	252.4(2)	252.9(2)	255.2(2)	250.9(1)	251.6(1)
∠(Mo–P)	250.5	250.8	252.1	252.4	252.6	249.6	251.2
N–E	163.3(6)	162.1(6)			145.9(9)		163.6(4)
Mo–N–E	177.6(4)	175.5(4)				175.4(2)	167.6(3)

Die Numerierung der einzelnen Atome der verschiedenen Verbindungen wurde vereinheitlicht und an das Strukturbild in Abb. 1 angepaßt. Das zum π-Donorliganden trans-ständige Cl-Atom wird als Cl1 das cis-ständige als Cl2 bezeichnet.

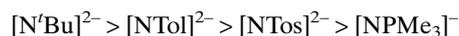
sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **3A** und **3B** strukturell eng verwandten Verbindungen gegenübergestellt. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3A**) im Kristall.

Es bestätigt sich die verzerrt oktaedrische Struktur von **3** mit meridionaler Anordnung der drei äquatorialen Phosphanliganden. Der Chloroligand Cl1 befindet sich in axialer Position trans zum Tosylimido-Liganden, Cl2 in der Äquatorialebene.

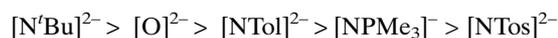
Eine ähnliche räumliche Anordnung der Liganden wurde auch in anderen kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen vom Typ  $[\text{Mo}(\text{E})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (E = O [10], NTol [11], N<sup>t</sup>Bu [12]) sowie in dem kationischen Phosphoraniminato-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NPMe}_3)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$  [13] gefunden. Dies nehmen wir als Anlaß, die Donorstärke des axialen Imidoliganden durch Vergleich der Strukturparameter zu evaluieren (vgl. Tabelle 1).

Interessanterweise korreliert in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen **3A** und **3B** die längere Mo–N-Bindung mit der kürzeren N–S-Bindung und dem kleineren Winkel Mo–N–S. Dies ist plausibel mit zwei unterschiedlichen Gewichtungen der Stabilisierung der negativen Ladung am Nitridobrückenatom  $[\text{N}]^{3-}$  durch die beiden Säurereste  $[\text{SO}_2\text{Ar}]^+$  und  $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$  erklärbar. Für eine Evaluierung der relativen Donorstärke der Liganden  $[\text{TosN}]^{2-}$ ,  $[\text{O}]^{2-}$ ,  $[\text{Me}_3\text{PN}]^-$ ,  $[\text{TolN}]^{2-}$  und  $[\text{tBuN}]^{2-}$  können neben der M–N-Bindungslänge auch die Bindungsabstände vom Metallzentrum zu weiteren, sterisch nicht besonders anspruchsvollen Liganden, etwa der durchschnittliche Abstand  $\varnothing(\text{Mo}–\text{Cl})$  herangezogen werden. Folgt man dieser Betrachtung, so wird aus Tabelle 1 deutlich, daß der  $\sigma, \pi$ -Donorcharakter von X basierend auf verschiedenen Strukturkriterien wie folgt abnehmen sollte:

$\sigma, \pi$ -Donorcharakter basierend auf Trends in der M–N-Bindungslänge:

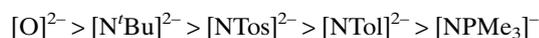


Für den  $\sigma, \pi$ -Donorcharakter basierend auf Trends in der durchschnittlichen M–Cl-Bindungslänge ergibt sich dagegen:



Schließlich läßt sich der thermodynamische trans-Einfluß des Liganden X als Differenz  $\Delta(\text{Mo}–\text{Cl})$  der Bindungslängen Mo–Cl1 (axial) und Mo–Cl2 (äquatorial) abschätzen (vgl. Tabelle 1). Sollten hier Packungseffekte zu vernachlässigen sein, so ergibt sich eine etwas andere Abstufung der  $\sigma, \pi$ -Donorstärke der Liganden, wobei hier die  $\pi$ - gegenüber der  $\sigma$ -Donorkomponente besonders gewichtet sein sollte.

Gewichtung der Liganden nach Abnahme des trans-Einflusses:



Ein Vergleich dieser auf Bindungslängen basierenden Trends zeigt, daß das Ergebnis einer Abschätzung der Donorstärke von Liganden in strukturell verwandten Komplexen vom Bemessungskriterium abhängt, ein genereller Trend folglich nur statistisch unter Einbeziehung weiterer Strukturvergleiche ermittelt werden kann.

### Zum Mechanismus des Nitren-Transfers

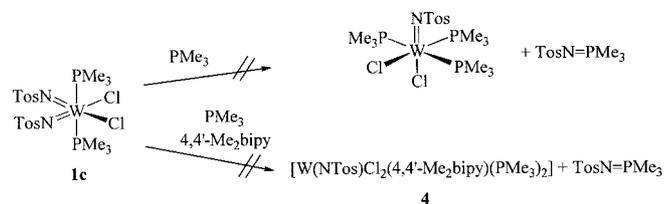
Für die Übertragung eines Nitrens von einem Imidokomplex auf ein Phosphan sind zwei grundsätzliche Wege denkbar (vgl. Abb. 2):

**Weg A:** Eine Präkoordination des Phosphans an das Lewis-acide Übergangsmetallzentrum, gefolgt von einer 1,2-Wanderung der  $[-\text{PR}_3^+]$ -Gruppe auf das Nitren-Stickstoffatom. Ein analoger Mechanismus wurde von *Sharpless et al.* für die Oxen-Übertragung von einem Übergangsmetall-Oxokomplex auf ein Phosphan formuliert [14].

**Weg B:** Alternativ dazu ist der direkte Angriff des Phosphans auf das Stickstoffatom des Imidoliganden zu diskutieren, wie er beispielsweise von *Shapley et al.* im Fall der Reaktion des Komplexes  $[\text{CpOs}(\text{NMe})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$  mit  $\text{PPh}_3$  angenommen wird [15]. Hierbei erfolgt der Angriff des HOMO's des Reduktans in das LUMO der  $[\text{M}=\text{N}-\text{R}]$  Funktion, das den Charakter des  $\pi^*$ -Orbitals der M=N-Bindung besitzt. Diese Argumentation wird auch von *Holm et al.* für die entsprechende Oxen-Übertragung von Oxokomplexen auf Phosphane vertreten [16].

Insbesondere unsere Beobachtung einer teilweise inhibierten Nitren-Abstraktion bei den weniger leicht reduzierbaren Wolfram-Tosylimidokomplexen lassen den zweiten Mechanismus (Weg B) wahrscheinlicher erscheinen:

Der Phosphankomplex  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**1c**) ist nicht in der Lage, eine der beiden Nitren-Funktionen oxidativ auf das im Überschuß eingesetzte Trime-thylphosphan zu übertragen. Die oxidative Übertragung von  $[\text{TosN}]$  scheint sogar durch koordiniertes  $\text{PMe}_3$  inhibiert zu werden. Auch durch Zugabe des Chelatliganden 4-4'-Me<sub>2</sub>bipy läßt sich eine 1,2-Wanderung des koordinierten Phosphans nicht induzieren.



Im krassen Gegensatz zu **1a** und **1c** reagiert der Komplex  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})]$  (**1d**), in dem der

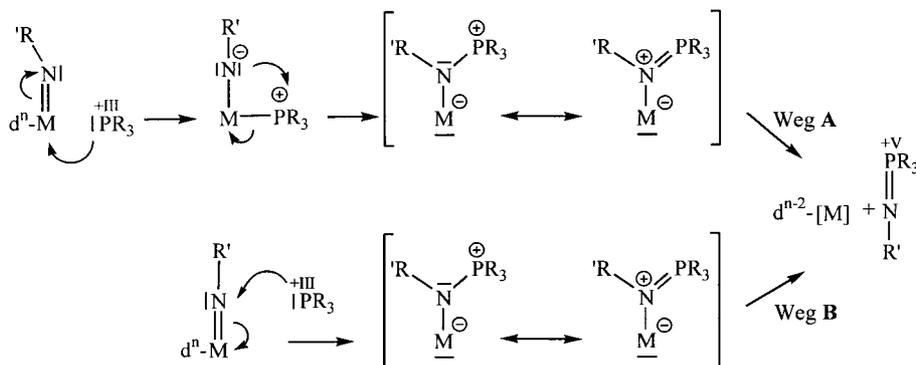
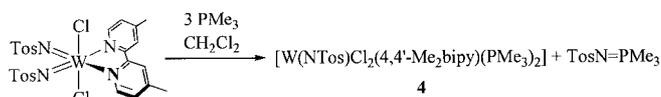


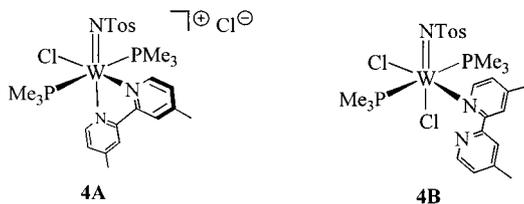
Abb. 2 Alternative Wege des Nitren-Transfers von Imidokomplexen auf Phosphane.

Primärangriff des Phosphans am Metallzentrum durch Koordination eines starken Chelatliganden blockiert ist, bereitwillig unter Abstraktion des Nitrens mit  $\text{PMe}_3$ . Es wird ein  $d^2$ -Wolframkomplex **4** isoliert.



Die NMR-spektroskopischen Daten von **4** weisen auf einen Komplex mit zwei trans-ständigen Phosphanliganden hin. Die Beobachtung zweier chemisch nicht äquivalenter Pyridinringe im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist konsistent mit der  $C_s$ -symmetrischen Struktur entweder eines Neutralkomplexes mit monodentatem 4,4'-Me<sub>2</sub>Bipy-Liganden oder einer ionischen Verbindung mit chelatisierendem 4,4'-Me<sub>2</sub>Bipy Liganden, in der der axiale Chloridligand verdrängt ist und als Gegenion vorliegt. Ein Anionenaustausch mit  $\text{NaBF}_4$  gelang bisher nicht. Aufgrund der Löslichkeit von **4** in Toluol und der recht großen Unterschiede in der chemischen Verschiebung korrespondierender Kerne in beiden Ringen des 4,4'-Me<sub>2</sub>Bipy-Liganden geben wir deshalb dem Strukturvorschlag **4B** den Vorzug.

Strukturvorschläge für **4**:



Aus den oben dargelegten experimentellen Befunden kann darauf geschlossen werden, daß der Nitren-Transfer durch direkten Angriff des Phosphans am Stickstoffatom von **1d** eingeleitet wird.

### 3 Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum (ca.  $10^{-2}$  mbar) abgekühlten Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) unter einer Schutzgasatmosphäre

von nachgereinigtem Argon 4.8 (Trocknung mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Granulat) durchgeführt. Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie, die Einwaage sowie die längerfristige Lagerung von luftempfindlichen Ausgangsverbindungen erfolgte in einer Glovebox (Typen MB150B-G-II und LabMaser 130, Fa. M. Braun) unter einer nachgereinigten Argonatmosphäre. Die Lösungsmittel wurden durch gebräuchliche Methoden unter Schutzgasatmosphäre gereinigt und getrocknet sowie über aktiviertem Molekularsieb (Fluka 3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

$[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$  [17] und  $\text{TosNSO}$  [18] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

#### $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ (**1a**)

Ein Gemenge von 1.54 g (3.88 mmol)  $\text{WCl}_6$  und 1.33 g (7.77 mmol)  $\text{TosNH}_2$  wird in 30 ml Toluol suspendiert und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich zunächst eine rote Lösung, im Laufe der Reaktion fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Nach 2 h wird unter weiterem Erhitzen das entstandene  $\text{HCl}$ -Gas durch Einleiten von Argon aus dem Reaktionskolben verdrängt. Das Produkt wird heiß abfiltriert, dreimal mit je 10 ml heißem Toluol gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.16 g (3.64 mmol, 94% d. Th.) hellgelber amorpher Feststoff, Schmelzpunkt (Zers.): 282 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{W}$  (593.16); C 28.45 (28.35); H 2.51 (2.38); N 4.83 (4.72)%.

$^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 2.48 (s, 6 H,  $\text{Tos-CH}_3$ ), 7.44, 7.76 (je m, inges. 8 H,  $\text{Tos-H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50.33 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 21.65 ( $\text{Tos-CH}_3$ ), 128.54 ( $\text{Tos-C}_o$ ), 130.88 ( $\text{Tos-C}_m$ ), 136.39 ( $\text{Tos-C}_p$ ), 145.73 ( $\text{Tos-C}_i$ ).

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1594  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1289 s, 1173 m, 1111 vs, 1059 vs, 1011 vs, 810 m, 689 s, 610 m, 565 m, 558 m, 525 w, 471  $\text{cm}^{-1}$ .

#### $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (**1b**)

Durch Kristallisation von 2.05 g (3.46 mmol) **1a** aus DME wird bei  $-30$  °C das DME-Addukt **1b** erhalten.

Ausbeute: 1.84 g (2.83 mmol, 81% d. Th.) gelbe Kristalle, Schmelzpunkt (Zers.): 205 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{W}$  (651.28); C 31.43 (31.64); H 3.56 (3.54); N 4.19 (4.10)%.

$^1\text{H}$ -NMR (300.14 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 2.48 (s, 6 H,  $\text{Tos-CH}_3$ ), 3.33 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.49 (s, 4 H,  $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 7.42 (d, 4 H,  $^3J(\text{HH}) = 8.8$  Hz,  $\text{Tos-H}_{\text{ar}}$ ), 7.76 (d, 4 H,  $^3J(\text{HH}) = 8.5$  Hz,  $\text{Tos-H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.47 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 21.70 ( $\text{Tos-CH}_3$ ), 58.88 ( $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 72.49 ( $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 128.61 ( $\text{Tos-C}_m$ ), 130.57 ( $\text{Tos-C}_p$ ), 130.94 ( $\text{Tos-C}_o$ ), 145.78 ( $\text{Tos-C}_i$ ).

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1595 m ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1325 s, 1298 m, 1182 m, 1163 vs br, 1119 m, 1072 br vs, 1045 vs, 862 vs, 814 s, 704 m, 673 vs, 606 vs, 594 vs, 563 vs, 554 vs, 525 m, 413 m  $\text{cm}^{-1}$ .

### [W(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1c)

Eine Suspension von 204 mg (0.344 mmol) [W(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1a**) in 10 ml Toluol wird mit einem Überschuß (0.150 ml, 111 mg, 1.46 mmol) PMe<sub>3</sub> versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung nimmt langsam eine grüne Farbe an. Es wird 18 h auf 60 °C erhitzt. Aus der nunmehr olivgrünen Lösung fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird nach Abpipettieren der überstehenden Lösung im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in 5 ml THF aufgenommen, von wenig blauem ungelösten Feststoff abfiltriert und die Lösung mit Diethylether überschichtet. Bei 30 °C wird das Produkt in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 183 mg (0.246 mmol, 71% d. Th.) gelbe Kristalle, Schmelzpunkt (Zers.): 190 °C.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W (745.31); C 32.00 (32.23); H 4.60 (4.33); N: 3.57 (3.76)%.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.76 (vt, 18H, N(PH)) = 10.5 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2.41 (s, 6H, TosCH<sub>3</sub>), 7.30 und 7.78 (je d, je 4H <sup>3</sup>J(HH) = 8.50 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.35 (vt, N(PC) = 33.40 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.64 (Tos-CH<sub>3</sub>), 127.48 (Tos-C<sub>o</sub>), 129.84 (Tos-C<sub>m</sub>), 136.49 (Tos-C<sub>p</sub>) 144.04 (Tos-C<sub>i</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (81.01 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -1.28 (s, <sup>1</sup>J(WP) = 272.1 Hz).

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1595 w ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1414 m, 1327 vs, 1290 s, 1182 m, 1161 vs, 1130 vs, 1022 vs, 1007 vs, 953 vs, 855 w, 826 w, 754 w, 706 w, 665 vs, 598 s, 544 vs, 433 w  $\text{cm}^{-1}$ .

### [W(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(4,4'-Me<sub>2</sub>bipy)] (1d)

Ein Gemenge von 368 mg (0.620 mmol) [W(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1a**) und 118 mg (0.640 mmol) 4,4'-Me<sub>2</sub>bipy wird in 40 ml Toluol suspendiert, 4 h mit Hilfe von Ultraschall digeriert sowie 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand mit 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen, es wird von Ungelöstem abfiltriert, im Vakuum auf 10 ml eingengt und das Produkt bei -30 °C zur Kristallisation gebracht.

Die CHN-Analyse des aus Methylenchlorid erhaltenen Produktes läßt darauf schließen, daß zwischen einem und zwei Äquivalenten Lösungsmittel in das Kristallgitter eingebaut werden. Bei Kristallisation aus THF wird pro Formeleinheit des Komplexes eine Formeleinheit THF in das Kristallgitter eingelagert, wie aus den NMR-Spektren und der Elementaranalyse zu schließen ist:

Ausbeute: 356 mg (0.458 mmol, 74% d. Th.) gelbe Kristalle.

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>W (777.39); C 42.19 (42.42); H 4.09 (3.37); N 6.64 (6.60)%.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br):  $\delta$  = 1.98 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6H, Me<sub>2</sub>bipy-CH<sub>3</sub>), 6.58 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH) = 5.5 Hz, Me<sub>2</sub>bipy-H<sup>β</sup>) 7.00 (d, 4H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.3 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>), 7.36 (s, 2H, Me<sub>2</sub>bipy-H<sup>β</sup>), 7.99 (d, 4H, Tos-H<sub>ar</sub>), 9.51 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH) = 5.7 Hz, Me<sub>2</sub>bipy-H<sup>α</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.83 (m, 4H, THF), 2.41 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 6H, Me<sub>2</sub>bipy-CH<sub>3</sub>), 3.72 (m, 4H, THF), 7.25 (d, 4H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.1 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>), 7.46 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH) = 5.1 Hz, Me<sub>2</sub>bipy-H<sup>β</sup>), 7.73 (d, 4H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.1 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>), 8.03 (s, 2H, Me<sub>2</sub>bipy-H<sup>β</sup>), 9.45 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 5.9 Hz, Me<sub>2</sub>bipy-H<sup>α</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.15 (Tos-CH<sub>3</sub>), 21.67 (Me<sub>2</sub>bipy-CH<sub>3</sub>), 25.59 (THF), 67.94 (THF), 123.65 (Me<sub>2</sub>bipy-C(5)), 127.76 (Tos-C<sub>o</sub>), 128.60 (Me<sub>2</sub>bipy-C(3)), 129.62 (Tos-C<sub>m</sub>), 136.46 (Tos-C<sub>p</sub>), 143.78 (Me<sub>2</sub>bipy-C(4)), 150.72 (Tos-C<sub>i</sub>), 152.99 (Me<sub>2</sub>bipy-C(6)), 153.75 (Me<sub>2</sub>bipy-C(2)).

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1618 m, 1595 w ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1325 m, 1300 m, 1159 vs ( $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ ), 1055 vs ( $\nu_{\text{as}}(\text{WNS})$ ), 1017 s, 928 w, 835 w, 814 w, 704 w, 679 s, 594 m, 551 m, 519 w  $\text{cm}^{-1}$ .

### [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2a)

Ein Gemenge von 1.50 g (7.54 mmol) [Mo(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und 3.29 g (15.1 mmol) TosNSO wird in 20 ml Toluol suspendiert und die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erhitzt bis die SO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet ist. Nach Abkühlen im Argonstrom wird der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit 20 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.67 g (7.26 mmol, 96% d. Th.) hellgelber amorpher Feststoff, Schmelzpunkt (Zers.): 196 °C.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (505.25); C 33.33 (33.28); H 2.99 (2.79); N 5.50 (5.54)%.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.49 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 7.48 und 7.79 (je d, je 4H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.27 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 21.73 (Tos-CH<sub>3</sub>), 129.35 (Tos-C<sub>o</sub>), 131.09 (Tos-C<sub>m</sub>), 133.93 (Tos-C<sub>p</sub>), 146.86 (Tos-C<sub>i</sub>).

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1582 m ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1461 vs, 1378 s, 1318 m, 1293 s, 1094 vs, 1065 vs, 994 vs, 808 m, 685 s, 606 m, 556 s, 517 w, 469 w, 436 w  $\text{cm}^{-1}$ .

### [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] (2b)

Unter analogen Bedingungen kann [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] (**2b**) direkt aus dem DME-Addukt [Mo(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] und TosNSO erhalten werden. Die Umsetzung von 2.03 g (7.03 mmol) [Mo(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] und 3.09 g (14.5 mmol) TosNSO ergibt nach 4 h Erhitzen in Toluol unter Rückfluß 3.45 g des Produktes als gelben, mikrokristallinen Feststoff. **2b** ist weiterhin durch Kristallisation des solvensfreien Komplexes **2a** aus DME/Et<sub>2</sub>O in analysenreiner Form erhältlich.

Ausbeute: 3.45 g (5.79 mmol, 82% d. Th.) gelber mikrokrist. Feststoff, Schmelzpunkt: 158 °C.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (595.38); C 36.36 (36.31); H 3.95 (4.06); N 4.43 (4.71)%.

<sup>1</sup>H-NMR (300.14 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.45 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 6H, H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.45 (s, 4H, H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 7.49 und 7.79 (je d, je 4H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.10 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 21.79 (Tos-CH<sub>3</sub>), 58.89 (H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 72.49 (H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 129.45 (Tos-C<sub>o</sub>), 129.82 (Tos-C<sub>m</sub>), 131.18 (Tos-C<sub>p</sub>).

IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1595 m ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1335 vs, 1298 w, 1186 w, 1167 vs, 1157 vs, 1100 s, 1032 vs, 982 br vs, 862 s, 812 m, 702 w, 671 vs, 602 m, 592 m, 561 s, 550 vs, 517 w, 480 w, 455 w, 412 m  $\text{cm}^{-1}$ .

### [Mo(NTos)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (3)

Zu einer Lösung von 9.15 g (18.1 mmol) [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2a**) in 50 ml THF werden 8 ml (5.90 g, 77.6 mmol) PMe<sub>3</sub> getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich hierbei und nimmt eine grüne Farbe an. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h auf 60 °C erhitzt. Die grüne Lösung wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur, mit 25 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Hierbei fällt das als Nebenprodukt gebildete TosN=PMe<sub>3</sub> in Form eines hellgelben Pulvers aus. Dieses wird durch Filtration über eine Schicht ausgeheiztes Celite abgetrennt, das Lösungsmittel aus dem Filtrat im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Bei 4 °C wird das Produkt in Form großer grüner Kristalle erhalten.

Ausbeute: 5.32 g (9.43 mmol, 52% d. Th.) grüne Kristalle, Schmelzpunkt (Zers.): 152 °C.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>MoNO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>S (564.28); C 34.48 (34.06); H 6.18 (6.07); N 2.48 (2.48)%.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.37 (vt, 18 H, N(PH) = 7.75 Hz, P(1/3)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.50 (d, 9 H, <sup>2</sup>J(PH) = 8.51 Hz, P(2)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3 H, Tos-CH<sub>3</sub>), 6.77 und 7.91 (je d, je 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.25 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50.33 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 16.43 (vt, N(PC) = 24.33 Hz, P(1/3)·(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.15 (Tos-CH<sub>3</sub>), 22.61 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 25.57 Hz, P(2)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 127.32 (Tos-C<sub>o</sub>), 129.63 (Tos-C<sub>m</sub>), 137.89 (Tos-C<sub>p</sub>), 143.57 (Tos-C<sub>i</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (81.01 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.79 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 17.80 Hz, P(1/3)·(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.53 (t, <sup>2</sup>J(PP) = 17.80 Hz, P(2)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

IR (KBr, Nujol): ν̄ = 1316 m, 1292 w, 1285 w, 1156 s (ν<sub>as</sub>(SO)), 1076 vs (ν<sub>as</sub>(MoNS)), 951 s, 735 w, 727 w, 703, 679 m, 598 m, 561 w cm<sup>-1</sup>.

Die NMR-Daten des zuerst ausgefällten, hellgelben Pulvers stimmen mit denen des Iminophosphorans TosN=PMe<sub>3</sub> überein. Dieses konnte auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen an PMe<sub>3</sub> und TosN<sub>3</sub> in Benzol bei Raumtemperatur dargestellt werden:

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.98 (d, 9 H, <sup>2</sup>J(PH) = 14.1 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3 H, Tos-CH<sub>3</sub>), 6.87 und 8.10 (je d, je 2 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.0 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 15.06 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 68.5 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.04 (Tos-CH<sub>3</sub>), 126.35 (Tos-C<sub>o</sub>), 129.01 (Tos-C<sub>m</sub>), 130.05 (Tos-C<sub>p</sub>), 140.21 (Tos-C<sub>i</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (81.01 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 24.4.

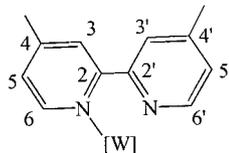
**Tabelle 2** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung<sup>a)</sup> von **3**

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> MoNO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S
Gitterkonstanten	a = 1441.1(1) b = 959.1 (1) c = 1855.8(2) pm β = 92.337(12)° V = 2562.8(4) · 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> Z = 4
Zellvolumen	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	
Dichte (ber.)	ρ = 1.462 g/cm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P <sub>2</sub> /n
Meßgerät	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung	MoKα
Meßtemperatur	208 K
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2.20° < θ < 25.98°, ω-scan
Zahl der gemessenen Reflexe	11019
Zahl der unabhängigen Reflexe	10054 [R <sub>int</sub> = 0.0415]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I < 2σ(I)	8862
Absorptionskorrektur	keine
Bemerkungen	Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Formeleinheiten mit geringfügig differierenden Bindungslängen und Winkeln. H-Atomlagen in berechneten Positionen
Strukturaufklärung	Direkte Methoden, Differenzfouriertransformation
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	488
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [19], SHELXL-97 [20], SCHAKAL-92 [21].
Atomfaktoren, Af', Af''	Internationale Tabellen, Vol C, 1992
R = Σ  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>o</sub>	0.0536
wR <sub>2</sub> (sämtliche Daten)	0.1354
Restelektronendichte	1.102 · 10 <sup>-30</sup> /0.615 · 10 <sup>-30</sup> e/m <sup>3</sup>

<sup>a)</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur werden als „supplementary publication no CCDC-132478“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int.+1223/336033; E-mail: teched@chem-crys.cam.ac.uk).

### Darstellung von [W(N Tos)Cl<sub>2</sub>(4,4'-Me<sub>2</sub>bipy)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**)

Eine Lösung von 194 mg (0.250 mmol) [W(N Tos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(4,4'-Me<sub>2</sub>bipy)] (**1d**) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 70 μl (53 mg, 0.702 mmol) PMe<sub>3</sub> versetzt. Die gelbe Lösung wird innerhalb von 5 min grün. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird ein grünes Öl erhalten, das neben dem Produkt das Iminophosphoran TosN=PMe<sub>3</sub> enthält. Die Kristallisation aus Methylchlorid/Toluol (3:1) liefert einen grünen Feststoff.



Numerierung der C-Atome des 4,4'-Me<sub>2</sub>bipy-Liganden in Verbindung **4**.

C<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SW (760.35); C 40.80 (39.49); H 5.31 (4.90); N 5.57 (5.53)%.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.14 (vt, 18 H, N(PH) = 8.75 Hz, W-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.66 (d, 9 H, <sup>2</sup>J(PH) = 13.3 Hz, TosN=P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3 H, Me<sub>3</sub>P=N Tos-CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, W=N Tos-CH<sub>3</sub>), 2.74 (s, 6 H, Me<sub>2</sub>bipy-C(4')CH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 6 H, Me<sub>2</sub>bipy-C(4)CH<sub>3</sub>), 7.06 (dd, 1 H, Me<sub>2</sub>bipy-C(5')H), 7.23 (d, 2 H, Me<sub>3</sub>P=N Tos-H<sub>ar</sub>), 7.25 (dd, 1 H, Me<sub>2</sub>bipy-C(5)H), 7.36 (dm, 2 H, W=N Tos-H<sub>ar</sub>), 7.70 (dm, 2 H, W=N Tos-H<sub>ar</sub>), 7.74 (d, 2 H, Me<sub>3</sub>P=N Tos-H<sub>ar</sub>), 8.62 (d, 1 H, <sup>2</sup>J(HH) = 6.00 Hz, Me<sub>2</sub>bipy-C(6')H), 8.89 (d, 1 H, <sup>2</sup>J(HH) = 6.50 Hz, Me<sub>2</sub>bipy-C(6)H), 9.15 (s, 1 H, Me<sub>2</sub>bipy-C(3')H), 9.27 (s, 1 H, Me<sub>2</sub>bipy-C(3)H).

<sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 14.58 (vt, N(PC) = 29.6 Hz, W-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 16.20 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 68.2 Hz, TosN=P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.64 (W=N Tos-CH<sub>3</sub>), 21.64 (Me<sub>2</sub>bipy-C(4')CH<sub>3</sub>), 21.75 (Me<sub>3</sub>P=N Tos-CH<sub>3</sub>), 22.20 (Me<sub>2</sub>bipy-C(4)CH<sub>3</sub>), 122.62, 123.87, 125.45, 126.24, 126.54, 127.95, 129.73, 130.86, 137.31, 141.83, 144.70, 146.18, 147.40, 148.30, 148.76, 150.22, 153.18, 153.45.

<sup>31</sup>P-NMR (81.01 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 27.02 (s, TosN=PMe<sub>3</sub>), -27.18 (s, <sup>1</sup>J(WP) = 292 Hz, W-PMe<sub>3</sub>).

Diese Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Nitridobrücken“ und durch den SFB 260 gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung, der Firma H. C. Starck für eine Spende von Metallhalogeniden.

### Literatur

- [1] M. Ludwig, O. Pytela, K. Kalfus, M. Vecera, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1182.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter Verlag, Berlin, **1988**, S. 302.
- [3] a) S.-M. Au, W.-H. Fung, M.-C. Cheng, C.-M. Che, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1655; b) J.-P. Mahy, G. Bedi, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1988**, 1517; c) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2742; d) Z. Li, W. Quan, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5889; e) S. Minakata, T. Ando, M. Nishimura, I. Ryu, M. Komatsu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3392.
- [4] a) E. W. Harlan, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 186; b) P. J. Pérez, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6050.
- [5] H. W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, P. G.

- Jones, M. Noltemeyer, T. Schroeder, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40 b, 736.
- [6] W.-H. Leung, M.-C. Wu, J. L. C. Chim, W.-T. Wong, *Polyhedron* **1998**, 17, 457.
- [7] G. La Monica, S. Cenini, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 29, 183.
- [8] S. Cenini, M. Pizzotti, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 42, 65.
- [9] a) R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 2275; b) D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 727.
- [10] a) K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2210; b) C. Limberg, M. Büchner, K. Heinze, O. Walter, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 872.
- [11] C. Y. Chou, D. D. Devore, S. C. Hockett, E. A. Maatta, J. C. Huffman, F. Takusagawa, *Polyhedron* **1986**, 5, 301.
- [12] M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2851.
- [13] V. C. Gibson, D. N. Williams, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1863.
- [14] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3120.
- [15] P. A. Shapley, J. M. Shusta, J. L. Hunt, *Organometallics* **1996**, 15, 1622.
- [16] M. S. Reynolds, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3057.
- [17] V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1990**, 9, 2293.
- [18] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla, A. Trede, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 135; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 89.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen **1997**.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen **1997**.
- [21] SCHAKAL-92, E. Keller, Program for the Graphic Representation of Molecule and Crystallographic Models, Universität Freiburg, **1992**.