

Über den Phosphandiyl-Transfer von invers-polarisierten Phosphaalkenen $R^1P=C(NMe_2)_2$ ($R^1 = tBu, Cy, Ph, H$) auf Phospheniumkomplexe $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2M=P(R^2)R^3]$ ($R^2 = R^3 = Ph; R^2 = tBu, R^3 = H; R^2 = Ph, R^3 = N(SiMe_3)_2$)

Phosphanediyl Transfer from Inversely Polarized Phosphaalkenes $R^1P=C(NMe_2)_2$ ($R^1 = tBu, Cy, Ph, H$) onto Phosphenium Complexes $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2M=P(R^2)R^3]$ ($R^2 = R^3 = Ph; R^2 = tBu, R^3 = H; R^2 = Ph, R^3 = N(SiMe_3)_2$)

L. Weber*, G. Noveski, H.-G. Stammler und B. Neumann

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 2007.

Abstract. Reaction of the freshly prepared phosphenium tungsten complex $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W=PPh_2]$ (**3**) with the inversely polarized phosphaalkenes $RP=C(NMe_2)_2$ (**1**) (**a**: $R = tBu$; **b**: Cy ; **c**: Ph) led to the η^2 -diphosphanyl complexes $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W-P(R)-PPh_2]$ (**9a-c**) which were isolated by column chromatography as yellow crystals in 24–30 % yield. Similarly, phosphenium complexes $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2M=P(H)tBu]$ ($M = W$ (**6**); Mo (**8**)) were converted into $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2MP(tBu)P(H)tBu]$ ($M = W$ (**11**); Mo (**12**)) by the formal abstraction of the phosphanediyl $[P^tBu]$ from **1a**.

Treatment of $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W=P(Ph)N(SiMe_3)_2]$ (**4**) with $HP=C(NMe_2)_2$ (**1d**) gave rise to the formation of yellow crystalline $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W-P(H)-P(Ph)N(SiMe_3)_2]$ (**10**). The products were characterized by elemental analyses and spectra (IR, 1H , ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS). The molecular structure of compound **10** was elucidated by an X-ray diffraction analysis.

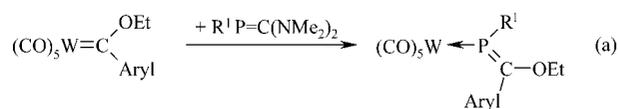
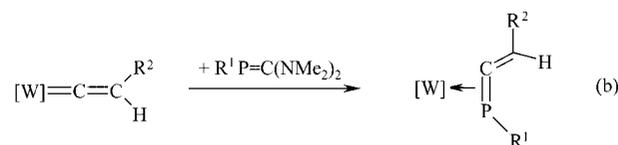
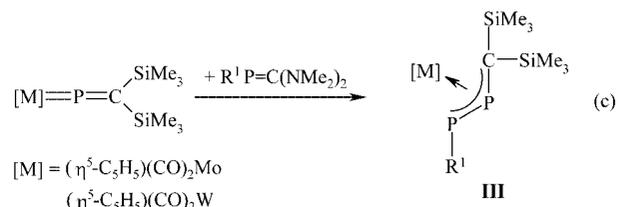
Keywords: Molybdenum; Tungsten; Phosphaalkenes; Phosphanediyl; Phosphenium complexes

1 Einleitung

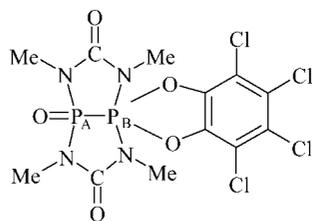
Mit der Einführung von zwei Aminosubstituenten an das dreifach-koordinierte Kohlenstoffatom der $P=C$ -Doppelbindung in Phosphaalkenen geht eine Umpolung der π -Elektronendichte einher, wobei das Phosphoratom nucleophilen Charakter gewinnt [1]. Es konnte gezeigt werden, dass bei Reaktionen mit geeigneten Elektrophilen die Phosphanediylgruppe auf das Elektrophil übertragen wird. So hat die Umsetzung von Fischer-Carben-Komplexen mit einer Reihe von invers-polarisierten Phosphaalkenen zur Bildung von neuartigen Phosphaalkenkomplexen **I** geführt [2] (Schema 1a).

Bei der Reaktion der Phosphaalkene mit Vinylidenwolframkomplexen entstehen η^2 -Phosphaalkenkomplexe **II** [3] (Schema 1b) während 1,2-Diphosphaallylkomplexe **III**

bequem aus Phosphavinylidenkomplexen und den Phosphaalkenen zugänglich sind [4] (Schema 1c).

**I****II****III**

* Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25
D-33615 Bielefeld
Fax: 0521/106 6146
E-Mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de



13

Es ist anzumerken, dass nur das vierfach-koordinierte Phosphoratom P_A mit dem ^{183}W -Kern ($I = 1/2$) koppelt ($^1J_{\text{PW}} = 182\text{--}261.6$ Hz). Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Komplexe **9–12** zeigen im Bereich der Carbonylgruppen zwei deutlich separierte Resonanzen, von denen wir das Singulett bei höherem Feld ($\delta = 222.2\text{--}236.2$) dem CO-Liganden C_AO zuordnen, der der PR_2 -Einheit gegenüber steht. Im Einklang mit dem stärkeren Donorvermögen des Bausteins $P_B R_1$ beobachtet man die Resonanz für den ihm *trans*-positionierten $C_B O$ -Liganden als Dublett bei signifikant tieferem Feld ($\delta = 231.7\text{--}242.6$) mit Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{PC}} = 20.7\text{--}29.6$ Hz).

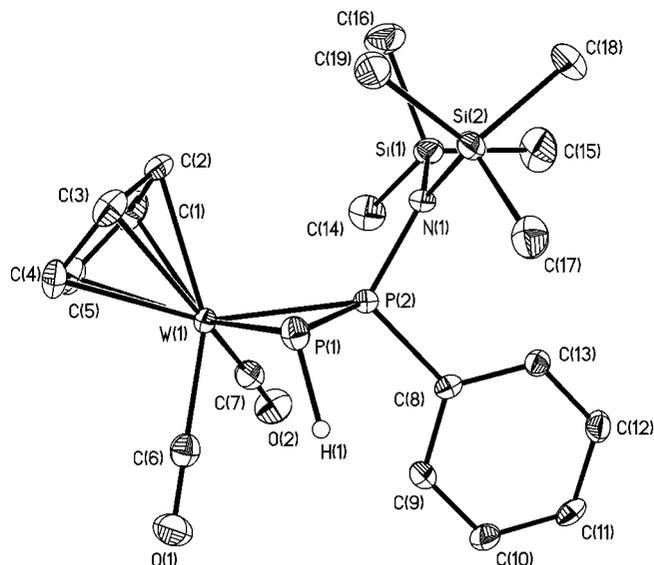
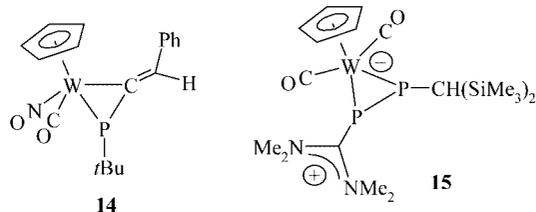
In den ^1H -NMR-Spektren von **10** ordnen wir ein Doppeldublett bei $\delta = -0.29$ ($^1J_{\text{PH}} = 159.5$, $^2J_{\text{PH}} = 5.65$ Hz) der $P_B\text{H}$ -Funktion zu. Entsprechende Doppeldubletts für das Proton der $P_A(t\text{Bu})\text{H}$ -Einheiten in **11** und **12** werden bei $\delta = 5.16$ ($^1J_{\text{PH}} = 404.4$, $^2J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz) und 4.59 ($^1J_{\text{PH}} = 393.4$, $^2J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz) registriert.

Die $\text{M}(\text{CO})_2$ -Einheit gibt sich im Carbonylbereich der IR-Spektren durch zwei intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 1918\text{--}1933$ und $1837\text{--}1849$ cm^{-1} für die symmetrischen und asymmetrischen CO-Valenzschwingungen zu erkennen. Die $\nu(\text{PH})$ -Schwingung in **11** und **12** wird als scharfe, schwache Bande bei 2330 bzw. 2329 cm^{-1} beobachtet, während die PH-Bande von **10** bei deutlich geringeren Wellenzahlen ($\nu = 2239$ cm^{-1}) auftritt.

3 Röntgenstrukturanalyse von 10

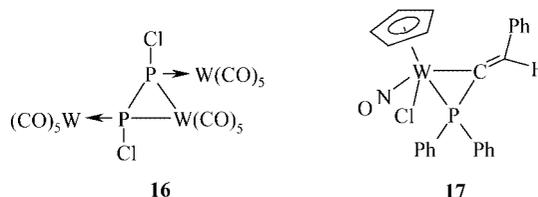
Gelbe stäbchenförmige Einkristalle von Verbindung **10** wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei -30 °C gezüchtet.

Die Analyse (Abb. 1, Tabelle 3, 4) zeigt ein Molekül mit einer verzerrten Klavierstuhlanordnung [$\text{C}(6)\text{--W}(1)\text{--C}(7)$ $79.34(16)^\circ$, $\text{C}(6)\text{--W}(1)\text{--P}(1)$ $79.44(13)^\circ$, $\text{P}(1)\text{--W}(1)\text{--P}(2)$ $50.53(3)^\circ$, $\text{P}(2)\text{--W}(1)\text{--C}(7)$ $82.77(11)^\circ$] und zwei linearen Carbonylliganden [$\text{W}(1)\text{--C}(6)\text{--O}(1)$ $179.4(4)^\circ$, $\text{W}(1)\text{--C}(7)\text{--O}(2)$ $178.1(4)^\circ$]. Der interessanteste Teil des Moleküls ist der η^2 -Diphosphanligand, der unsymmetrisch über die Bindungen $\text{W}(1)\text{--P}(1)$ [$2.5747(11)$ Å] und $\text{W}(1)\text{--P}(2)$ [$2.4209(9)$ Å] mit dem Metallatom verknüpft ist. Dabei ist der längere W–P-Abstand gut mit jenem im η^2 -1-Phosphaallenkomplex **14** [$\text{W}(1)\text{--P}(1)$ $2.568(1)$ Å] [3] oder mit den endocyclischen W–P-Bindungslängen in den Komplexen **15** [$2.5352(7)$ und $2.5695(7)$ Å] [4] und **16** [$2.573(4)$ und $2.582(4)$ Å] [19] zu vergleichen.

Abb. 1 Molekülstruktur von **10** im Kristall

14

15

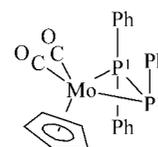


16

17

Demgegenüber ist die Bindung $\text{W}(1)\text{--P}(2)$ deutlich verkürzt und stimmt gut mit jener in Komplex **17** [$2.434(2)$ Å] überein [20].

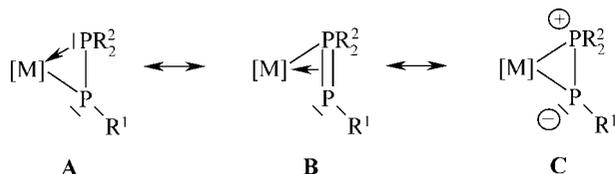
Die endocyclische Bindungslänge $\text{P}(1)\text{--P}(2)$ [$2.1368(13)$ Å] kann als π -gebundene Mehrfachbindung interpretiert werden. In Komplex **16** wurden für diese Bindung $2.140(6)$ Å gemessen. Diese Bindung ist deutlich kürzer als die Einfachbindung im weißen Phosphor (2.21 Å) [21], aber wesentlich länger als im Diphosphen $\text{Mes}^*\text{P}=\text{P}\text{Mes}^*$ [$2.034(6)$ Å] [22]. Ähnliche Verhältnisse wurden früher im Komplex **18** angetroffen [$\text{Mo}\text{--P}(1)$ $2.395(1)$, $2.405(1)$ Å; $\text{Mo}\text{--P}(2)$ $2.578(1)$, $2.569(1)$ Å; $\text{P}(1)\text{--P}(2)$ $2.114(2)$, $2.125(2)$ Å] [6a].



18

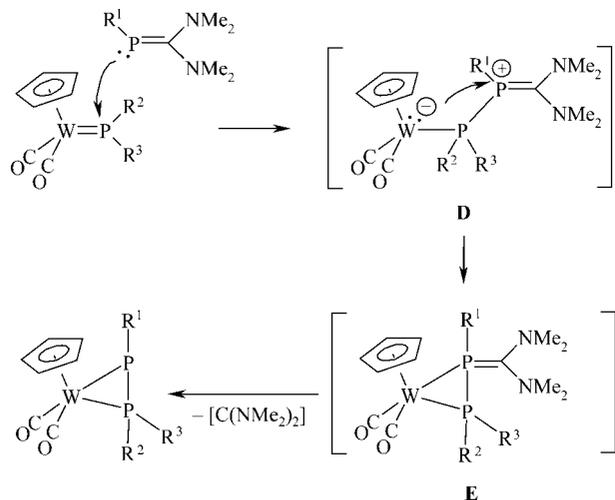
Für die endocyclischen Winkel im Wolframadiphosphacyclopropanring von **10** werden $50.53(3)^\circ$ [P(1)–W(1)–P(2)], $61.00(3)^\circ$ [W(1)–P(1)–P(2)] und $68.47(4)^\circ$ [P(1)–P(2)–W(1)] gemessen. Die Winkelsumme am Atom P(1) beträgt 258° . Dort nehmen das H-Atom und die trigonal-planare Aminogruppe die *trans*-Position an der P–P-Bindung zueinander ein. An der Bindung W(1)–P(2) sind der Cyclopentadienylligand und die Phenylgruppe zueinander *trans*-orientiert.

Zur Beschreibung des elektronischen Grundzustandes lassen sich in Anlehnung an die kristallographischen Ergebnisse drei Grenzformen A–C angeben.



Wegen der verkürzten P–P Abstände käme einer Struktur gemäß **B** das größte Gewicht zu.

Es ist naheliegend, dass die hier vorgestellte Reaktion durch den nucleophilen Angriff des Phosphoratoms am Phosphaalken auf das elektrophile Phospheniumzentrum eingeleitet wird. Das zwitterionische Intermediat **D** cyclisiert unter Bildung des Komplexes **E**, welcher sich durch Abspaltung des elektronenreichen Carbens [C(NMe₂)₂] zum Endprodukt stabilisiert. Zwischenprodukte wie **D** und **E** konnten allerdings auf spektroskopischem Wege nicht nachgewiesen werden (Schema 4).



Zusammenfassend ist festzustellen, dass wir mit der Reaktion von Phospheniumkomplexen und invers-polarisierten Phosphaalkenen den synthetischen Zugang zu η^2 -Diphosphanylkomplexen in wertvoller Weise ergänzt haben. Inverse Phosphaalkene RP=C(NMe₂)₂ sind im großen Umfang bequem zugänglich und übertragen den Phosphinidenrest unter erstaunlich milden Bedingungen auf die M=P-Doppelbindung.

4 Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Schutzgas (N₂ oder Ar) in Schutzgas-gesättigten, absolut wasserfreien Lösemitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten: *t*BuP=C(NMe₂)₂ (**1a**) [2b], CyP=C(NMe₂)₂ (**1b**) [4], PhP=C(NMe₂)₂ (**1c**) [11], HP=C(NMe₂)₂ (**1d**) [12], [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂ClWP(H)Ph₂] (**2**) [8], [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂W=P(Ph)N(SiMe₃)₂] (**4**) [13], [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂ClWP(H)₂*t*Bu] (**5**) [9], [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂ClMoP(H)₂*t*Bu] (**7**) [10]. ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR Spektren: Bruker Avance DRX500 (¹H, 500.13 MHz; ¹³C, 127.75 MHz; 200.46 MHz; Standards: SiMe₄ (¹H, ¹³C), 85 % H₃PO₄(³¹P); C₆D₆ als Solvenz, wenn nicht anders vermerkt; Massenspektren EI (70 eV): Autospec sector-field mass spectrometer (Micromass).

[(η^5 -C₅H₅)(CO)₂WP(*t*Bu)PPh₂] (**9a**). Eine Lösung von [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂ClWP(H)Ph₂] (**2**) (0.85 g, 1.61 mmol) in 40 mL Toluol wird unter starkem Rühren bei 0 °C mit 0.25 g (1.61 mmol) Diazabicycloundecen (DBU) versetzt. Zu der erhaltenen blauen Lösung gibt man sofort unverdünntes *t*BuP=C(NMe₂)₂ (**1a**) (0.30 g, 1.61 mmol), läßt den Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 20 h nach. Toluol und flüchtige Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird in 12 mL Diethylether aufgenommen, mit wenig Florisil versetzt und zur Trockene eingengt. Das rieselfähige Pulver wird dann auf eine Florisilsäule aufgebracht (l = 6 cm, Ø = 2 cm). Mit 180 mL eines 60:2 Hexan-Ethergemisches wird eine gelbe Zone eluiert. Man konzentriert das Eluat auf ca. 15 mL. Nach Lagerung bei –30 °C (48 h) isoliert man 0.28 g an **9a** als gelbe Kristalle (30 % Ausbeute). C₂₃H₂₄O₂P₂W (577.08); C 47.91 (ber. 47.78), H 4.07 (4.18) %.

¹H-NMR: δ = 1.15 (d, ³J_{PH} = 13.2 Hz, 9H, *t*Bu), 4.64 (s, 5H, Cp), 6.94 (m, 6H, Ph), 7.63 (m, 2H, Ph), 7.91 (m, 2H, Ph). ¹³C{¹H}-NMR: δ = 30.9 [dd, ¹J_{PC} = 52.2, ²J_{PC} = 5.3 Hz, C(CH₃)₃], 32.3 [dd ²J_{PC} = 17.5, ³J_{PC} = 4.1 Hz, C(CH₃)₃], 90.1 (s, Cp), 130.9 (s, Ph), 133.0 (m, Ph), 136.5 (s, Ph), 136.6 (s, Ph), 137.6 (dd, ¹J_{PC} = 55.2, ²J_{PC} = 6.7 Hz, Ph), 224.7 (s, C_AO), 233.8 (d, ²J_{CP} = 21.6 Hz, C_BO). ³¹P{¹H}-NMR: δ = –24.6 (d, ¹J_{PP} = 479.6 Hz, ¹J_{WP} = 99.8 Hz, P_APh₂), –168.9 (d, ¹J_{PP} = 479.6 Hz, P_B*t*Bu) (Lit [6b]: δ = –27.3 d, –176.0 d, ¹J_{PP} = –476 Hz in CH₂Cl₂). MS/EI (*m/z*): 578 (M⁺), 521 (M⁺–*t*Bu), 493 (M⁺–*t*Bu–CO), 465 (M⁺–*t*Bu–2 CO). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1918 vs [v (CO)], 1844 vs [v (CO)] cm^{–1}.

[(η^5 -C₅H₅)(CO)₂WP(Cy)PPh₂] (**9b**). Analog wird eine Lösung von 0.92 g (1.75 mmol) [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂ClWP(H)Ph₂] (**2**) in 45 mL Toluol bei 0 °C nacheinander mit DBU (0.27 g, 1.75 mmol) und 0.38 g (1.75 mmol) CyP=C(NMe₂)₂ (**1b**) versetzt. Zur Reinigung wird der ölige Reaktionsrückstand mittels einer mit Florisil besckichten Säule chromatographiert. Mit 150 mL eines Hexan-Diethylethergemisches (60:2) wird eine gelbe Zone eluiert. Einengen des Eluats auf 10 mL und Lagerung bei –30 °C führt zur Abscheidung von gelbem kristallinen **9b** (0.25 g, 23 % Ausbeute). C₂₅H₂₆O₂P₂W (604.26); C 49.90 (ber. 49.90), H 4.63 (4.34) %.

¹H-NMR: δ = 0.72–2.32 (m, 11H, Cy), 4.67 (s, 5 H, Cp), 6.92–6.99 (m, 6H, Ph), 7.57 (m, 2H, Ph), 7.74 (m, 2H, Ph). ¹³C{¹H}-NMR: δ = 26.4 (s, Cy), 27.3 (m, Cy), 32.6 (m, Cy), 35.1 (m, Cy), 36.7 (m, Cy), 89.3 (s, Cp), 128.8 (m, Ph), 129.5 (d, ¹J_{CP} = 49.4 Hz, *i*-Ph), 130.1 (s, Ph), 134.2 (dd, ¹J_{PC} = 55.2 Hz, ¹J_{PC} = 5.8 Hz, *i*-Ph), 134.3 (m, Ph), 222.2 (s, C_AO), 232.0 (d, ²J_{PC} = 20.7 Hz, C_BO). ³¹P{¹H}-NMR: δ = –13.7 (d, ¹J_{PP} = 432.6 Hz, ¹J_{WP} = 206.5 Hz, P_APh₂), –226.8 (d, ¹J_{PP} = 432.6 Hz, P_BCy) (Lit [6b] δ = –15.7 d, –228.8 d, ¹J_{PP} = –428 Hz). MS/EI (*m/z*): 604 (M⁺), 521 (M⁺–Cy), 493 (M⁺–Cy–CO), 465 (M⁺–Cy–2 CO). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1926 vs [v (CO)], 1837 vs [v (CO)] cm^{–1}.

[(η^5 -C₅H₅)(CO)₂WP(Ph)PPh₂] (**9c**). Wie vorstehend beschrieben wird die Toluollösung (35 mL) von 0.81 g (1.54 mmol) [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂ClWP(H)Ph₂] (**2**) bei 0 °C nacheinander mit DBU (0.23 g, 1.54 mmol) und 0.32 g (1.54 mmol) PhP=C(NMe₂)₂ (**1c**)

versetzt. Der ölige orangerote Feststoff wird mittels Säulenchromatographie an Florisil gereinigt. Eine gelbe Zone wird zunächst mit 120 mL einer 30:2 Mischung und dann einer 60:5 Mischung von Hexan/ Ether eluiert. Aus dem Eluat werden 0.22 g (24 % Ausbeute) an gelben, pulverigen **9c** gewonnen.

$C_{25}H_{20}O_2P_2W$ (598.21); C 51.06 (ber. 50.19), H 3.71 (3.37) %.

1H -NMR: δ = 4.71 (s, 5H, Cp), 6.78–7.76 (m, 15H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 129.0 (s, Ph), 129.9 (s, Ph), 130.3 (s, Ph), 133.9 (dd, $^1J_{PC}$ = 54.8 Hz, $^2J_{PC}$ = 5.9 Hz, *i*-Ph), 134.4 (m, Ph), 134.7 (s, Ph), 134.8 (s, Ph), 135.8 (dd, $^1J_{CP}$ = 9.0 Hz, $^2J_{PC}$ = 4.2 Hz, *i*-Ph), 136.2 (m, Ph), 222.7 (s, C_AO), 231.7 (d, $^2J_{CP}$ = 24.5 Hz, C_BO). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: δ = -14.7 (d, $^1J_{PP}$ = 442.9, $^1J_{WP}$ = 206.5 Hz, P_APh₂), -213.9 (d, $^1J_{PP}$ = 442.9 Hz, P_BPh) (Lit [6b] δ = -159 d, -216.8 d, $^1J_{PP}$ = -442 Hz). MS/EI (*m/z*): 598 (M⁺), 570 (M⁺-CO), 542 (M⁺-2 CO). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1929 [v (CO)], 1846 [v (CO)] cm⁻¹.

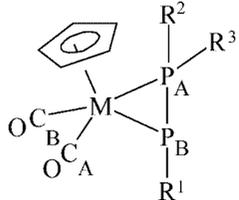
$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\overline{WP(H)P(Ph)N(SiMe_3)_2}]$ (**10**). Eine Lösung von $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W=P(Ph)N(SiMe_3)_2]$ (0.63 g, 1.10 mmol) in 20 mL Methylcyclohexan wird bei -30 °C tropfenweise mit der Lösung von 0.15 g (1.10 mmol) HP=C(NMe₂)₂ in 10 mL Methylcyclohexan versetzt. Man erwärmt den Ansatz auf Raumtemperatur und rührt weitere 48 h. Nach dem Einengen auf ca. 10 mL wird filtriert. Weiteres Einengen auf ca. 5 mL führt zur beginnenden Kristallisation des Produkts. Nach 4 h bei 20 °C wird von gelben stäbchenförmigen Kristallen abfiltriert (Ausbeute 0.23 g, 35 %).

$C_{19}H_{29}NO_2P_2Si_2W$ (605.39); C 37.50 (ber. 37.69), H 4.89 (4.83), N 2.34 (2.31) %.

1H -NMR (CDCl₃): δ = -0.29 (dd, $^1J_{PH}$ = 159.5, $^2J_{PH}$ = 5.7 Hz, 1H, PH), 0.34 (s, SiMe₃), 0.36 (s, SiMe₃), 5.38 (s, Cp), 7.28 (m, 3H, Ph), 7.35 (m, 2H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 4.6 (d, $^3J_{CP}$ = 9.9 Hz, SiCH₃), 4.9 (d, $^3J_{CP}$ = 4.9 Hz, SiCH₃), 89.4 (s, Cp), 223.2 (s, $^1J_{CW}$ = 168.9 Hz, C_AO), 233.1 (d, $^2J_{PC}$ = 23.4 Hz, C_BO). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: δ = 17.3 (d, $^1J_{PP}$ = 379.8 Hz, P_APhN), -282.8 (d, $^1J_{PP}$ = 379.8 Hz, P_BH). MS/EI (*m/z*): 605.1 (M⁺), 577 (M⁺-CO). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2239 w [v (PH)], 1933 vs [v (CO)], 1848 vs [v (CO)], 1253 m [δ (SiMe₃)], 866 m [ρ (SiMe₃)] cm⁻¹.

$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\overline{WP(tBu)P(H)tBu}]$ (**11**). Zu einer Lösung von 0.29 g (0.67 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2ClWP(H)tBu]$ (**7**) in 20 mL Toluol wird bei -78 °C die Lösung von 0.11 g (0.67 mmol) Triethylamin und 0.13 g (0.67 mmol) *t*BuP=C(NMe₂)₂ in 10 mL Toluol getropft. Die Temperatur wird für 2 h bei -78 °C gehalten, dann wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 20 h gerührt. Man engt zur Trockene ein, nimmt den öligen Rückstand in 5 mL Pentan auf und chromatographiert über eine mit Al₂O₃ (Aktivitätsstufe 1) (l = 2.5 cm, \varnothing = 2 cm). Nach dem Eluieren der gelben Zone mit ca. 100 mL Pentan wird das Eluat auf ca 10 mL konzentriert und

Tabelle 1 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten der Diphosphanylkomplexe **9a-c** und **10–12** (in C₆D₆)



Verb.	$\delta^{31}P_A$	$\delta^{31}P_B$	$^1J(P_A P_B)$ / Hz	$^1J_{PW}$ / Hz
9a	-24.6	-168.0	479.6	199.6
9b	-13.7	-226.8	432.6	206.5
9c	-14.7	-213.9	442.9	206.5
10	17.3	-282.8	379.8	261.6
11	-25.4	-190.7	490.0	182.5
12	9.6	-157.4	516.3	

bei -30 °C gelagert. Hierbei scheidet sich Produkt **11** in Form gelber Kristalle ab (Ausbeute: 0.12 g, 37 %).

$C_{15}H_{24}O_2P_2W$ (482.13); C 37.36 (ber. 37.37), H 5.02 (5.02) %.

1H -NMR: δ = 0.91 (d, $^3J_{PH}$ = 18.8 Hz, 9H, PH₂Bu), 1.20 (dd, $^3J_{PH}$ = 13.2 Hz, 9H, PrBu), 4.83 (s, 5H, Cp), 5.16 (dd, $^1J_{PH}$ = 404.4 Hz, $^2J_{PH}$ = 4.7 Hz, 1H, PH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 27.6 (m, C(CH₃)₃PH), 29.2 [d, $^1J_{CP}$ = 2.5 Hz, PC(CH₃)₃], 30.1 [s, PC(CH₃)₃], 31.8 [dd, $^1J_{CP}$ = 16.0, $^2J_{PC}$ = 4.9 Hz, P(H)C(CH₃)₃], 87.9 (s, Cp), 224.6 (s, C_AO), 231.9 (d, $^1J_{PC}$ = 23.4 Hz, C_BO). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: δ = -25.4 [d, $^1J_{PP}$ = 490 Hz, P_A(H)*t*Bu], $^1J_{WP}$ = 182.5 Hz], -190.7 (d, $^1J_{PP}$ = 490 Hz, P_B*t*Bu).

MS/EI (*m/z*): 483.2 (M⁺ + H⁺). IR (KBr): = 2330 m [v (PH)], 1923 vs [v (CO)], 1839 vs [v (CO)] cm⁻¹.

$[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\overline{MoP(tBu)P(H)tBu}]$ (**12**). Wie vorstehend werden 0.52 g (1.52 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2ClMoP(H)tBu]$ mit 0.31 g (3.04 mmol) Triethylamin und 0.29 g (1.52 mmol) *t*BuP=C(NMe₂)₂ (**1a**) in 40 mL Toluol bei -78 °C umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei -78 °C wird auf 20 °C erwärmt und weitere 20 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird an einer mit Florisil gepackten Säule chromatographiert. Mit 150 mL Hexan wird eine gelbe Zone eluiert. Aus den auf ca. 10 mL eingengten Eluat scheidet sich bei -30 °C gelbe Kristalle von **12** ab (0.20 g, 33 % Ausbeute).

$C_{15}H_{24}MoO_2P_2$ (394.22); C 45.70 (ber. 45.70), H 6.06 (6.14) %.

1H -NMR: δ = 0.92 (d, $^3J_{PH}$ = 18.8 Hz, 9H, PH₂Bu), 1.19 (dd, $^3J_{PH}$ = 12.6 Hz, $^4J_{PH}$ = 1.3 Hz, 9H, PrBu), 4.59 (dd, $^1J_{PH}$ = 393.4 Hz, $^2J_{PH}$ =

Tabelle 2 Valenzschwingungen und ^{13}C -NMR-Daten der CO-Liganden in **9a-c** und **10–12**

Verb.	$\tilde{\nu}(CO)$ / cm ⁻¹ (KBr)	$\delta^{13}C$ (CO) (in C ₆ D ₆)	J_{PC} / Hz
9a	1918, 1844	224.7 s, 233.8 d	21.6
9b	1926, 1837	222.2 s, 232.0 d	20.7
9c	1929, 1840	222.7 s, 231.7 d	24.5
10	1933, 1848	223.2 s, 233.1 d	23.4
11	1923, 1839	224.6 s, 231.9 d	23.4
12	1932, 1849	236.2 s, 242.6 d	29.6

Tabelle 3 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **10**

	10
Summenformel	C ₁₉ H ₂₉ NO ₂ P ₂ Si ₂ W
Molmasse/ g mol ⁻¹	605.40
Messtemperatur/ K	100
Kristallgröße/ mm ³	0.24 x 0.14 x 0.14
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna21
Zellparameter	
<i>a</i> / Å	17.1328(13)
<i>b</i> / Å	11.3529(7)
<i>c</i> / Å	12.3289(9)
Zellvolumen/ Å ³	2398.1(3)
<i>Z</i>	4
$d_{ber}/ g cm^{-3}$	1.677
MoK α , λ / Å	0.71073
μ/ mm^{-1}	5.064
Messgerät	Nonius Kappa CCD
Messbereich	3.30 < θ < 30.00
gemessene Reflexe	63185
unabhängige Reflexe (R _{int})	6969 (0.0378)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5289
Absorptionskorrektur	multi-scan
Zahl der Parameter	255
R ₁ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	0.0224
wR ₂ für alle Daten	0.0461
min/max Restelektronendichte/ eÅ ⁻³	1.602/ -0.540
Strukturlösung und Verfeinerungsprogramm	SHELXS-97 / SHELXL-97

6.0 Hz, 1H, PH), 4.85 (s, Cp). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 28.3$ [dd, $^1J_{\text{PC}} = 50.5$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 29.5 [d, $^2J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, $\text{P}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.8 [d, $^1J_{\text{PC}} = 28.3$ Hz, $\text{P}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.2 [dd, $^2J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 89.6 (s, Cp), 236.2 (s, C_αO), 242.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 29.6$ Hz, C_βO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 9.6$ [d, $^1J_{\text{PP}} = 516.3$ Hz, $\text{P}(\text{H})\text{tBu}$], -157.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 516.3$ Hz, PtBu). MS/EI (m/z): 396 (M^+), 339 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$), 311 ($\text{M}^+ - \text{tBu} - \text{CO}$). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2329$ [v (PH)], 1932 vs [v (CO)], 1849 vs [v (CO)] cm^{-1} .

Die kristallographischen Daten der Struktur wurden auf einem Bruker Nonius KappaCCD mit Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å) bei 100 K gesammelt. Zur Strukturbestimmung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXTL PLUS und SHELXL-97 benutzt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome gegen F^2 verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden an den berechneten Positionen fixiert [23]. Die max. Restelektronendichte liegt im Abstand von 0.8 Å zum W(1).

Die Daten zu der Struktur sind beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei unter den Nummer CCDC 634035 (10) beim Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden (oder bei folgender Adresse in Großbritannien: Cambridge Crystallographic Data Center, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von 10

Bindungslängen	Bindungswinkel		
W(1)–C(6)	1.952(4)	C(6)–W(1)–C(7)	79.34(16)
W(1)–C(7)	1.956(4)	C(6)–W(1)–P(1)	79.44(13)
W(1)–C(1) bis C(5)	2.306(5)–2.371(4)	C(6)–W(1)–P(2)	102.32(12)
W(1)–P(1)	2.5747(11)	C(7)–W(1)–P(1)	121.76(11)
W(1)–P(2)	2.4209(9)	C(7)–W(1)–P(2)	82.77(11)
P(1)–P(2)	2.1368(13)	P(1)–W(1)–P(2)	50.53(3)
P(1)–H(1)	1.35(5)	P(2)–P(1)–W(1)	61.00(3)
P(2)–N(1)	1.688(3)	P(2)–P(1)–H(1)	95(2)
N(1)–Si(1)	1.780(4)	W(1)–P(1)–H(1)	102(2)
N(1)–Si(2)	1.784(4)	W(1)–C(6)–O(1)	179.4(4)
P(2)–C(8)	1.828(3)	W(1)–C(7)–O(2)	178.1(4)
O(1)–C(6)	1.163(5)	N(1)–P(2)–C(8)	105.60(14)
O(2)–C(7)	1.158(5)	N(1)–P(2)–P(1)	114.60(14)
		C(8)–P(2)–P(1)	112.76(16)
		N(1)–P(2)–W(1)	125.86(11)
		C(8)–P(2)–W(1)	123.32(10)
		P(1)–P(2)–W(1)	68.47(4)
		P(2)–N(1)–Si(1)	118.3(2)
		P(2)–N(1)–Si(2)	119.2(2)
		Si(1)–N(1)–Si(2)	122.45(16)

Literatur

- [1] Übersicht: L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425–2441.
 [2] (a) L. Weber, B. Quasdorff, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 469–475; (b) L. Weber, M. Meyer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5401–5408; (c) L. Weber, M. Meyer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2003**, *22*, 5063–5068.
 [3] L. Weber, G. Noveski, T. Braun, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, in press DOI:10.1002/ejic200600922.
 [4] L. Weber, G. Noveski, U. Lassahn, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1940–1946.
 [5] A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, G. J. Thomas, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1651–1653.
 [6] (a) E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 823–827; (b) E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2171–2179.
 [7] (a) W. Malisch, K. Hindahl, R. Schemm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2027–2029; (b) B. K. Schmiedeskamp, J. G. Reising, W. Malisch, K. Hindahl, R. Schemm, W. S. Sheldrick, *Organometallics* **1995**, *14*, 4446–4448.
 [8] W. Malisch, K. Grün, A. Fried, W. Reich, M. Schmeußer, U. Weis, C. Abd El Baky, C. Krüger, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1506–1510.
 [9] W. Malisch, U.-A. Hirth, K. Grün, M. Schmeußer, O. Fey, U. Weis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2717–2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2685–2687.
 [10] W. Malisch, K. Grün, O. Fey, C. Abd El Baky, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 285–291.
 [11] H. Oehme, E. Leißring, H. Meyer, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 407–408.
 [12] M. I. Povolotskii, V. V. Negrebetskii, V. D. Romanenko, V. I. Ivanchenko, T. V. Sarina, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 2238–2244; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 8934w.
 [13] H. U. Reisacher, W. F. Mc Namara, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1997**, *16*, 449–455.
 [14] L. Weber, P. Bayer, G. Noveski, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2299–2305.
 [15] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1305–1310.
 [16] Übersicht: L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839–1906.
 [17] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Chem. Commun.* **1998**, 1585–1586.
 [18] H. W. Roesky, D. Amirzadeh-Asl, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 460–464.
 [19] V. Vogel, G. Stößer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1476–1478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1443–1445.
 [20] J. Ipaktschi, T. Klotzbach, A. Dülmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 5281–5286.
 [21] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235–1249.
 [22] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
 [23] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany.