



ELSEVIER

Koordinationschemie funktioneller Phosphane VIII. Tetracarbonylkomplexe des Wolframs und Molybdäns mit 2-(Diphenylphosphanyl)anilin-Liganden[☆]

Lutz Dahlenburg^{a,*}, Konrad Herbst^a, Heinz Berke^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-91058 Erlangen, Germany

^b Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurer Strasse 190, CH-8057 Zürich, Switzerland

Eingegangen am 17 Dezember 1998

Abstract

The chelate complexes $[\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{R}')] (R = R' = \text{H}: \mathbf{1}; R = \text{H}, R' = \text{Me}: \mathbf{2}; R = R' = \text{Me}: \mathbf{3})$ and $[\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)] (\mathbf{4})$ were prepared and characterized by X-ray structure analysis. Treatment of $\mathbf{1}$ and $\mathbf{2}$ with $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ provided seven-coordinate ionic tungsten hydrides $[\text{WH}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4] (\mathbf{5})$ and $[\text{WH}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{Me})][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4] (\mathbf{6})$. Compounds $\mathbf{3}$ and $\mathbf{4}$ reacted with $\text{NO}[\text{BF}_4]$ to form $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NO})(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)][\text{BF}_4] (\mathbf{7})$ for $\text{M} = \text{W}$ but $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{FBF}_3] (\mathbf{8})$ for $\text{M} = \text{Mo}$.

Zusammenfassung

Die Chelatkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{R})\text{R}')] (R = R' = \text{H}: \mathbf{1}; R = \text{H}, R' = \text{Me}: \mathbf{2}; R = R' = \text{Me}: \mathbf{3})$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)] (\mathbf{4})$ wurden dargestellt und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Umsetzungen von $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ führten zu siebenfach koordinierten ionischen Wolframhydriden, $[\text{WH}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4] (\mathbf{5})$ und $[\text{WH}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{Me})][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4] (\mathbf{6})$. Die Verbindungen $\mathbf{3}$ und $\mathbf{4}$ reagierten mit $\text{NO}[\text{BF}_4]$ unter Bildung von $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NO})(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)][\text{BF}_4] (\mathbf{7})$ für $\text{M} = \text{W}$ aber ergaben $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{FBF}_3] (\mathbf{8})$ für $\text{M} = \text{Mo}$. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: P,N ligands; Molybdenum; Tungsten; X-ray structure analysis; Dynamic NMR Spectra

1. Einleitung

Unsere der vorliegenden Arbeit vorausgegangenen Untersuchungen zur Koordinationschemie einbasiger P,N-, P,O- und P,S-Hybridliganden $2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{XH}$ ('PXH': X = NH, NMe, O, S) hatten gezeigt, dass diese

in Komplexen des Molybdäns [1c], Wolframs [1a,d,e], Rhodiums [1b,f] und Iridiums [1b,f,g] in überaus flexibler Weise als anionische Chelatbildner (' $\eta^2\text{-PX}^-$ '), als zweizählige protonierte Liganden (' $\eta^2\text{-PXH}$ ') sowie als einzählige Phosphane (' $\eta^1\text{-PXH}$ ') auftreten können. An den entsprechenden Koordinationsverbindungen hatte uns insbesondere ihr Verhalten gegenüber Brønsted-Säuren interessiert, da es möglich erschien, die in den Molekülen der Komplexe unmittelbar benachbarten basischen Metall- und Nichtmetallzentren sukzessive zu protonieren und auf diese Weise Verbindungen mit $\text{M}-\text{H}^\delta-\cdots\text{H}^{\delta+}-\text{X}$ -Wasserstoffbrückenbindungen [2–9] aufzubauen. Im Fall des aus

[☆] Parts V–VII: [1a–c].

* Corresponding author. Tel.: +49-9131-8527353; fax: +49-9131-8527387.

E-mail address: dahlbg@anorganik.chemie.uni-erlangen.de (L. Dahlenburg)

[Ir(CO)(PPh₃)(η^2 -PO')] und HCl bei -60°C erhaltenen Iridiumderivats [IrHCl₂(CO)(PPh₃)(η^1 -POH')] war dies auch gelungen [1f]. In Fortführung dieser Arbeiten berichten wir nun über Tetracarbonylkomplexe des Wolframs und Molybdäns mit 2-(Diphenylphosphanyl)anilin-Liganden des Typs 2-Ph₂PC₆H₄N(R)-R' (PN(R)R' : R = R' = H; R = H, R' = Me; R = R' = Me) und einige ihrer Reaktionen mit Elektrophilen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Tetracarbonylwolframkomplexe [W(CO)₄(η^2 -PNH₂')] (**1**), [W(CO)₄(η^2 -PN(H)Me')] (**2**) und [W(CO)₄(η^2 -PNMe₂')] (**3**) erfolgte nach Schenk [10] durch Umsetzung des substitutionslabilen Penta-carbonylchlorowolframs [NEt₄][W(CO)₅Cl] mit dem jeweiligen P,N-Liganden in Diethylenglycoldimethylether bei 50°C . Bei Einsatz des am Stickstoffatom nicht substituierten 2-(Diphenylphosphanyl)anilins führt dieser Weg—wie schon früher gezeigt [1d]—zunächst zu [NEt₄][W(CO)₄(η^1 -PNH₂')Cl], dessen Anion in Na[BF₄]-haltiger ethanolischer Lösung den Chloroliganden unter Bildung des Chelatkomplexes **1** langsam eliminiert [11]. Bei den ganz entsprechend durchgeführten Darstellungen der Verbindungen **2** und **3** erfolgte die zum Ringschluss führende Abspaltung von Chlorid hingegen so rasch, dass die ionischen Primärprodukte der Substitution mit einzähnigen *N*-Methyl- oder *N,N*-Dimethyl-2-(diphenylphosphanyl)anilin-Liganden '[W(CO)₄(η^1 -PN(H)Me')Cl][−]' bzw. '[W(CO)₄(η^1 -PNMe₂')Cl][−]', weder isoliert noch nachgewiesen werden konnten. Der Molybdänkomplex [Mo(CO)₄(η^2 -PNMe₂')] (**4**) wurde ähnlich wie [Mo(CO)₄(η^2 -PNH₂')] [1c] durch direkte Umsetzung des Hexacarbonyls mit dem P,N-Chelatliganden in siedendem Toluol erhalten. Die neu dargestellten Tetracarbonylderivate sind als trockene Feststoffe an Luft über einen begrenzten Zeitraum stabil. Sie sind gut löslich in THF und Aceton, hingegen nur mässig löslich in Alkoholen. Lösungen in halogenierten Kohlenwasserstoffen zersetzen sich unter Abscheidung dunkelgrüner Oxidationsprodukte.

Die Komplexe **1–4** wurden spektroskopisch (s. Experimenteller Teil) sowie durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1–4) vollständig charakterisiert. Die vier Carbonylliganden und das jeweilige Chelatphosphan bauen um das Zentralmetall die erwartete *cis*-oktaedrische Koordinationsgeometrie auf, die infolge des nur ca. $75 \pm 1^\circ$ messenden Griffwinkels der P,N-Liganden deutlich verzerrt ist. In der Reihe der drei Wolframverbindungen weisen die Abstände zwischen den Metall- und Phosphoratom mit Werten zwischen 2.478(3) und 2.494(2) Å eine nur geringe Schwankungs-

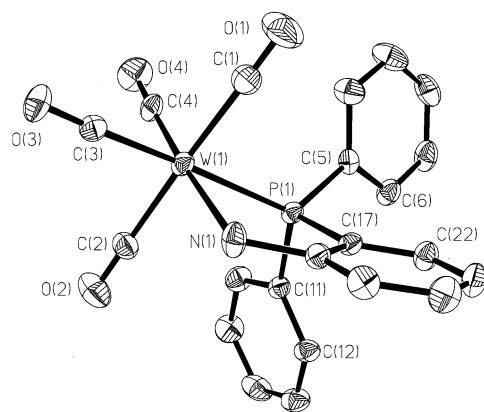


Abb. 1. Strukturmodell von [W(CO)₄(η^2 -PNH₂')] (**1**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): W(1)–C(1), 2.035(8); W(1)–C(2), 2.015(7); W(1)–C(3), 1.976(7); W(1)–C(4), 1.951(7); W(1)–P(1), 2.494(2); W(1)–N(1), 2.318(5). C(1)–W(1)–C(2), 177.2(3); C(1)–W(1)–C(3), 89.8(3); C(1)–W(1)–C(4), 93.8(3); C(2)–W(1)–C(3), 90.8(3); C(2)–W(1)–C(4), 89.0(3); C(3)–W(1)–C(4), 89.4(3); P(1)–W(1)–C(1), 88.5(2); P(1)–W(1)–C(2), 90.6(2); P(1)–W(1)–C(3), 171.7(2); P(1)–W(1)–C(4), 98.7(2); P(1)–W(1)–N(1), 76.6(1); N(1)–W(1)–C(1), 85.2(3); N(1)–W(1)–C(2), 92.1(3); N(1)–W(1)–C(3), 95.2(2); N(1)–W(1)–C(4), 175.2(2).

breite auf. Hingegen erfährt die Länge der Wolfram–Stickstoff-Bindung mit zunehmendem Methylierungsgrad der Anilinfunktion eine stetige Aufweitung von 2.318(5) Å in **1** über 2.339(9) Å in **2** auf 2.400(8) Å in **3**. Auch im Molybdänderivat **4** ist die Mo–N-Bindung mit 2.429(3) Å erwartungsgemäss deutlich länger als der

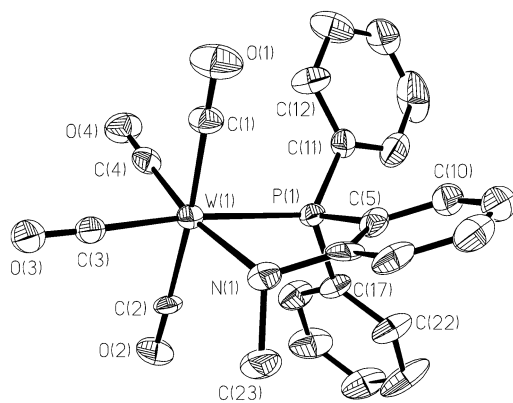


Abb. 2. Strukturmodell von [W(CO)₄(η^2 -PN(H)Me')] (**2**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): W(1)–C(1), 2.04(1); W(1)–C(2), 2.03(1); W(1)–C(3), 1.99(1); W(1)–C(4), 1.97(1); W(1)–P(1), 2.478(3); W(1)–N(1), 2.339(9); N(1)–C(23), 1.47(1). C(1)–W(1)–C(2), 176.2(5); C(1)–W(1)–C(3), 90.2(5); C(1)–W(1)–C(4), 87.1(5); C(2)–W(1)–C(3), 87.1(5); C(2)–W(1)–C(4), 90.2(5); C(3)–W(1)–C(4), 90.7(5); P(1)–W(1)–C(1), 92.1(4); P(1)–W(1)–C(2), 91.0(3); P(1)–W(1)–C(3), 171.6(3); P(1)–W(1)–C(4), 97.5(3); P(1)–W(1)–N(1), 75.4(2); N(1)–W(1)–C(1), 87.0(5); N(1)–W(1)–C(2), 96.1(5); N(1)–W(1)–C(3), 96.7(4); N(1)–W(1)–C(4), 170.5(4).

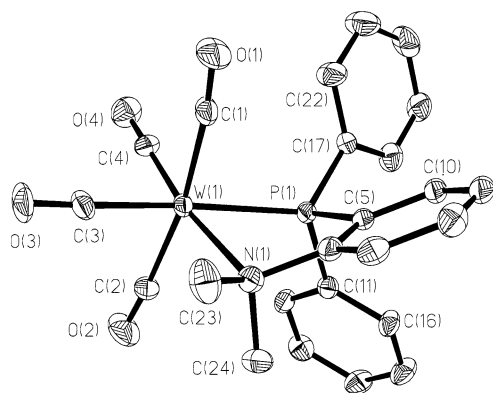


Abb. 3. Strukturmodell von $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-PNMe}_2)]$ (**3**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): W(1)–C(1), 2.027(10); W(1)–C(2), 2.044(9); W(1)–C(3), 1.983(9); W(1)–C(4), 1.929(10); W(1)–P(1), 2.486(2); W(1)–N(1), 2.400(8); N(1)–C(23), 1.49(1); N(1)–C(24), 1.51(1). C(1)–W(1)–C(2), 171.7(4); C(1)–W(1)–C(3), 86.0(4); C(1)–W(1)–C(4), 88.1(4); C(2)–W(1)–C(3), 87.0(4); C(2)–W(1)–C(4), 87.5(4); C(3)–W(1)–C(4), 90.4(4); P(1)–W(1)–C(1), 92.0(2); P(1)–W(1)–C(2), 95.5(3); P(1)–W(1)–C(3), 171.8(3); P(1)–W(1)–C(4), 97.6(3); P(1)–W(1)–N(1), 75.0(2); N(1)–W(1)–C(1), 88.4(3); N(1)–W(1)–C(2), 96.8(4); N(1)–W(1)–C(3), 97.0(4); N(1)–W(1)–C(4), 171.7(3).

nur 2.326(2) Å messende entsprechende Atomabstand des am N-Atom nicht alkylierten Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-PNH}_2)]$ [**1c**].

Die in den *N,N*-dimethylierten Komplexen besonders ausgeprägt zutage tretende Dehnung der M–N-Bindungen liess ringöffnende Reaktionen dieser Verbindungen als nicht ausgeschlossen erscheinen. Besonders interessierte hier eine hydrogenolytische Spaltung der

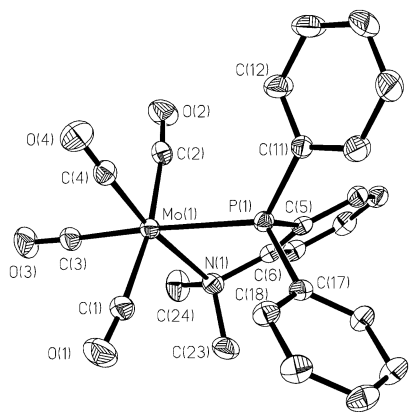
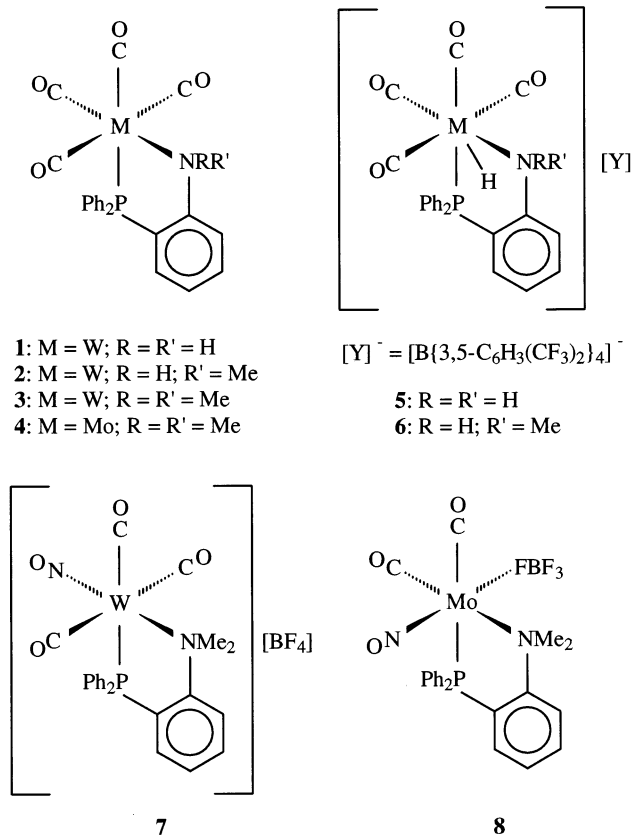


Abb. 4. Strukturmodell von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-PNMe}_2)]$ (**4**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Mo(1)–C(1), 2.045(4); Mo(1)–C(2), 2.035(4); Mo(1)–C(3), 1.987(3); Mo(1)–C(4), 1.962(4); Mo(1)–P(1), 2.513(8); Mo(1)–N(1), 2.429(3); N(1)–C(23), 1.496(4); N(1)–C(24), 1.498(4). C(1)–Mo(1)–C(2), 171.4(1); C(1)–Mo(1)–C(3), 86.8(1); C(1)–Mo(1)–C(4), 87.3(1); C(2)–Mo(1)–C(3), 86.1(3); C(2)–Mo(1)–C(4), 87.9(1); C(3)–Mo(1)–C(4), 89.6(1); P(1)–Mo(1)–C(1), 92.34(9); P(1)–Mo(1)–C(2), 92.36(9); P(1)–Mo(1)–C(3), 172.05(10); P(1)–Mo(1)–C(4), 98.11(9); P(1)–Mo(1)–N(1), 74.61(6); N(1)–Mo(1)–C(1), 96.6(1); N(1)–Mo(1)–C(2), 89.1(1); N(1)–Mo(1)–C(3), 97.6(1); N(1)–Mo(1)–C(4), 172.0(1).

Metall–Stickstoff-Bindung, da sie im Ergebnis auf die Reaktion $\text{M-X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{M}(\text{H}^\delta-) \cap (\text{H}^\delta+)\text{X}$ und damit auf eine heterolytische H_2 -Aktivierung hinauslaufen würde. Eine solche Hydrogenolyse einer in eine Chelatstruktur eingebundenen M–N-Bindung wurde unlängst für das Ru(II)-Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)\text{-Ru}^{(+) }(\text{dppm})]^+$ beschrieben, welches unter 60 bar H_2 in reversibler Weise das Ringöffnungsprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+) } \text{HMe}_2)\text{HRu}(\text{dppm})]^+$ bildet [9]. Versuche, die Wolframverbindung **3** mit Wasserstoff unter Autoklavenbedingungen (~ 50 bar H_2) im entsprechenden Sinne zur Reaktion zu bringen, führten allerdings zu keinem erkennbaren Umsatz.

Die Einwirkung von HCl-Gas oder wasserfreier Trifluoressigsäure auf THF-Lösungen der Komplexe **1–3** ergab viskose Öle, deren spektroskopische Charakterisierung keine eindeutige Strukturzuweisung erlaubte. Hingegen liessen sich durch Reaktion von **1** und **2** mit der Oxoniumsäure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ [**12**] kristalline und unter Inertgas stabile Produkte der Zusammensetzung $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-PN(R)R}')][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (**5**) ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) und **6** ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Me}$), isolieren. In deren ^1H -NMR-Spektren treten die Hydridoliganden bei $\delta = -4.29$ (**5**) bzw. $\delta = -4.53$ (**6**) als P-gekoppelte Dubletts ($^2J(\text{P,H}) \cong 20$ Hz) auf. Die ^{31}P -Verschiebungen der Phosphanliganden beider Komplexe liegen mit Werten von 25.5 bzw. 31.6 ppm im gleichen Bereich wie die der Ausgangsverbindungen **1** ($\delta = 38.3$) und **2** ($\delta = 34.1$). Sie zeigen dadurch an, dass die Protonierung zu keiner Öffnung der Chelatringe geführt hat und die Komplexsalze **5** und **6** folglich mit siebenfach koordinierten Kationen existieren (Schema 1). Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit acider N–H-Funktionen und hydridisch polarisierter W–H-Bindungen in den kationischen Komplexen lag es nahe, diese auf denkbare intramolekulare $\text{W-H}^\delta \cdots \text{H}^\delta+ \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu überprüfen. Dazu wurde für den Hydridoliganden von **5** die Temperaturabhängigkeit seiner Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt [13,14]. Die bei 300 MHz zwischen -95 und -60°C durchgeführten Messungen ergaben bei -65°C ein T_1 -Minimum von 4.6 s. Dieser Wert übersteigt die $T_{1(\text{min})}$ -Zeiten verschiedener $(\text{F}_3\text{C})_2\text{CHOH} \cdots \text{HW}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$ -Addukte, für welche attraktive $\text{W-H}^\delta \cdots \text{H}^\delta+ \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen mit $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abständen in dem dafür typischen Bereich von 1.7–1.9 Å nachgewiesen wurden [6a], um etwa eine Größenordnung, so dass solche $\text{H}^\delta \cdots \text{H}^\delta+$ -Kontakte in den Kationen von **5** und **6** keine Rolle spielen dürften.

Carbonyl/Nitrosyl-Substitutionsreaktionen, die an den Tetracarbonylderivaten **3** und **4** unter Verwendung von $\text{NO}[\text{BF}_4]$ exemplarisch durchgeführt wurden, führten zum erwarteten CO/NO $^+$ -Austausch. Mit Wolfram als Zentralatom wurde dabei das von drei Carbonylliganden meridional koordinierte Komplexsalz



Schema 1.

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\eta^2\text{-PNMe}_2')][\text{BF}_4]$ (**7**) erhalten, dessen Koordinationsgeometrie aus den im Experimentellen Teil zusammengestellten $\nu(\text{CO})$ -IR- und ^{13}CO -NMR-Spektren eindeutig abzulesen war. Das hier beobachtete Reaktionsmuster ist für die Substitution *cis*-konfigurierter Tetracarbonylwolframkomplexe durch Nitrosylsalze offenbar typisch, denn kationische Tricarbonylverbindungen wie **7** wurden schon früher auch bei Anwesenheit von N,N- oder P,P-Chelatliganden [15–17] sowie von monotertiären Phosphanen [18] oder Phosphiten [19] in der Koordinationssphäre des Wolframatoms erhalten.

Während das Kation **7**⁺ gegen die weitere Verdrängung von CO durch den nur schwach koordinierenden FBF_3^- -Liganden in an sich vorhersehbarer Weise inert ist, liegt im homologen Nitrosylmolybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NO})(\eta^2\text{-PNMe}_2')][\text{BF}_4]$ ein in dieser Hinsicht wesentlich labileres System vor. Dies äusserte sich darin, dass die Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-PNMe}_2')]$ (**4**) mit Nitrosyltetrafluoroborat in glatter Reaktion bis zum Dicarbonyl $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-PNMe}_2')\text{FBF}_3]$ (**8**) als letztendlich stabilem Produkt führte. Dessen in Schema 1 angegebene Koordinationsgeometrie ist in Übereinstimmung mit den $\nu(\text{CO})$ -IR- und ^{13}CO -NMR-Daten, die ein *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Fragment mit einem zur Ph_2P -Gruppe *cis*-ständigen und einer dazu *trans*-gebun-

denen Carbonylgruppe erkennen lassen (s. Experimenteller Teil). Von der dann noch möglichen wechselseitigen *cis*- oder *trans*-Anordnung der NO^+ und FBF_3^- -Liganden wurde die letztere als die plausible bevorzugt, zumal sie für mehrere Verbindungen des Typs $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)\text{FEF}_n]$ ($\text{EF}_n = \text{BF}_3, \text{PF}_5, \text{SbF}_5$) auch strukturanalytisch gesichert ist [20].

Das in CD_2Cl_2 bei 282.4 MHz aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum von **8** zeigt bei 188 K sowohl für das koordinierte Fluoratom als auch für die terminale BF_3 -Einheit des FBF_3^- -Liganden aufgelöste Signale. Wie Abb. 5 verdeutlicht, enthält es unter diesen Bedingungen zwei bei -153.0 und -153.1 ppm zentrierte Dubletts ($^2J(\text{F},\text{F})$ jeweils 90.8 Hz) im Intensitätsverhältnis 1:4, welche den drei endständigen Fluoratomen der ^{10}B - und ^{11}B -Isotopomere des Komplexes zuzuordnen sind, sowie ein vom $\text{Mo}(\mu\text{-F})\text{B}$ -Fragment herrührendes Dublett von Quartetts bei $\delta = -204.6$ ($^2J(\text{F},\text{F}) = 90.8$, $^2J(\text{P},\text{F}) = 24.5$ Hz), dessen ersichtliche Verbreiterung auf überlappende Signale der ^{10}B - und ^{11}B -Isotopomere sowie auf eine Quadrupol-Kopplung zum ^{14}N -Kern des *trans*-ständigen Nitrosylliganden zurückgehen dürfte [20,21]. Kleinere bei -147.2 und -150.1 auftretende Fremdsignale rühren von freien $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen her und haben ihren wahrscheinlichen Ursprung in isomeren Formen solvatisierter Ionenpaare des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-PNMe}_2')\text{CD}_2\text{Cl}_2][\text{BF}_4]$ [22,23]. Der beim Erwärmen der Probe mit zunehmender Geschwindigkeit einsetzende Platzwechsel der Fluoratome des FBF_3^- -Liganden [20,21,23] bedingt zunächst Signalverbreiterung und dann Koaleszenz zu einer breiten Resonanz, deren chemische Verschiebung von etwa -163 ppm recht genau dem gewichteten Mittel (-166.0 ppm) der bei tiefer Temperatur gemessenen δ -Werte entspricht.

In Übereinstimmung mit den ^{19}F -NMR-Daten von **8** besteht das Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum ($T = 188$ K) aus einem Dublett, dem eine P,F-Kopplung von 25.1 Hz zu entnehmen ist. Beim Erwärmen der Lösung geht das Dublett über verbreiterte Signale ($198 < T < 233$ K) schliesslich in eine ab 263 K als binominales Quintett auftretende Resonanz über, deren Aufspaltung von 6.4 Hz dem Durchschnittswert der bei 188 K beobachteten Kopplungskonstanten $^2J(\text{PMoFBF}_3)$ (25.1 Hz) und $^4J(\text{PMoFBF}_3)$ (~ 0 Hz) entspricht. Gleichzeitig verschiebt sich die Resonanzfrequenz leicht zu tiefem Feld ($\delta_{188} = 30.5$, $\delta_{298} = 32.1$). Die in Abb. 6 dargestellten spektralen Veränderungen während des Temperaturgangs sind weitgehend identisch mit denen der von anderer Seite eingehend untersuchten dynamischen ^{31}P -NMR-Spektren des Tricarbonylwolframkomplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)\text{FBF}_3]$ [20,21]. Die durch entsprechende Linienformanalyse extrahierbaren Geschwindigkeitskonstanten des Platzwechsels der Fluoratome im FBF_3^- -Liganden führen für diese 'Anion-Rotation' am Zentralatom von **8** über ein Arrhenius-Diagramm zu einer Aktivierungsenergie E_a

von $8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ —in guter Übereinstimmung mit der für den intramolekularen F-Austausch in $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)\text{FBF}_3]$ ermittelten Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ von $8.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ [21].

3. Experimenteller Teil

3.1. Arbeitstechnik, apparatives Instrumentarium und Ausgangsverbindungen

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösemitteln durchgeführt.—IR-Spektren: Mattson PolarisTM. —NMR-Spektren: Jeol FT-JNM-GX 270 und Jeol FT-JNM-EX 270 (269.6 MHz für ^1H , 67.7 MHz für ^{13}C , 109.4 MHz für ^{31}P), Bruker DPX 300 (300.1 MHz für ^1H , 282.4 MHz für ^{19}F , 75.5 MHz für ^{13}C , 121.5 MHz für ^{31}P),

Varian Gemini-300 ($T_{1(\text{min})}$ -Messung bei 300 MHz); ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen relativ zu einem internen TMS-Standard; Referenzierung der ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren gegen CFCl_3 bzw. H_3PO_4 extern (Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen). —Röntgenstrukturanalysen auf Vierkreisdiffraktometern der Fabrikate Nicolet R3, Philips PW 1100 und Enraf-Nonius CAD-4. —Die Synthesen von 2- $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{Me}$ [24], $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ -2 [25] und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ [12] erfolgten nach den zitierten, z.T. leicht modifizierten Literaturvorschriften.

3.2. Synthese der Komplexe

3.2.1. $[\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$ (**1**)

Die Verbindung bildete sich in einer Ausbeute von ca. 50%, wenn eine Mischung aus $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CO})_4(\eta^1\text{-PNH}_2)\text{Cl}]$ [1d] und Natriumtetrafluoroborat im mo-

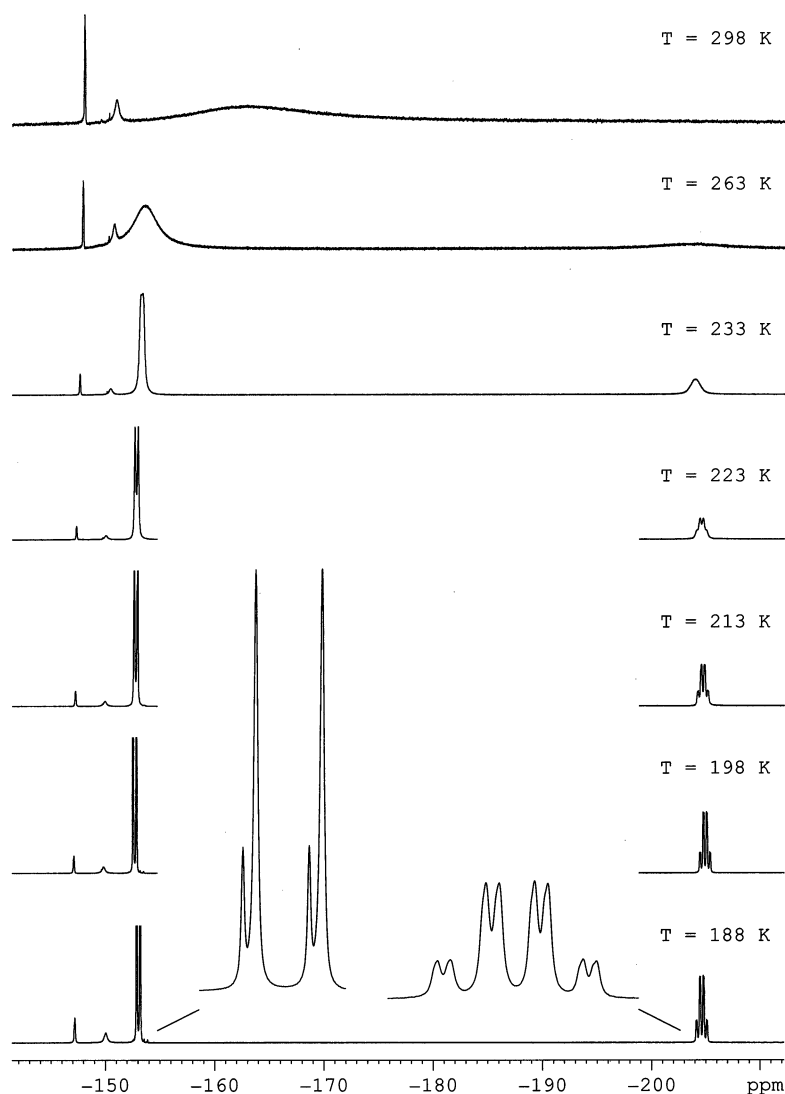


Abb. 5. Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (282.4 MHz, CD_2Cl_2) von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-PNMe}_2)\text{FBF}_3]$ (**8**). Die Fremdsignale bei -147.2 und -150.1 ppm rühren von freiem Tetrafluoroborat her (vgl. Text).

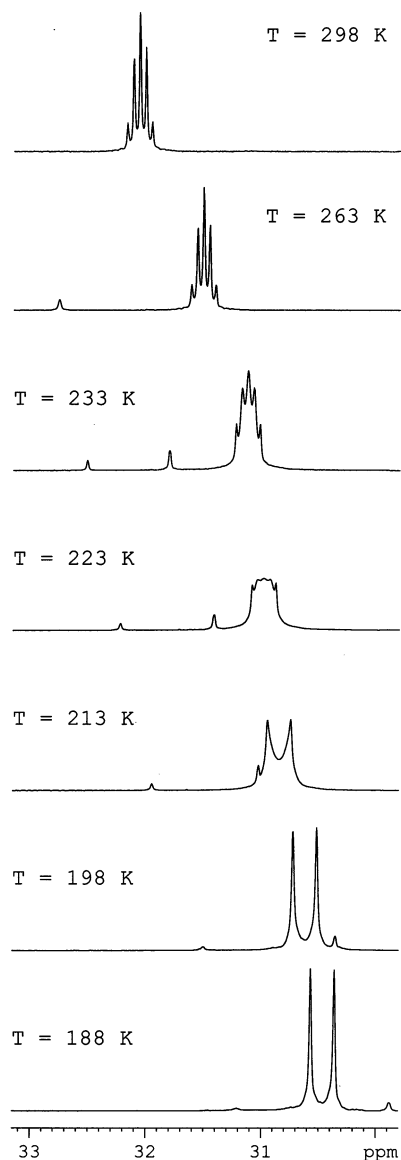


Abb. 6. Dynamische $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121.5 MHz, CD_2Cl_2) von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-PNMe}_2')\text{FBF}_3]$ (**8**). Die in ihren chemischen Verschiebungen stark temperaturabhängigen intensitätsschwachen Fremdsigale sind unbekannten Ursprungs. Sie gehen möglicherweise auf isomere Formen des Solvatkomplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-PNMe}_2')\text{CD}_2\text{Cl}_2][\text{BF}_4]$ zurück (vgl. [22,23]).

laren Verhältnis 2:3 in Ethanol 2 h bei 50°C gerührt wurde. Der Komplex wurde aus dem nach Entfernen des Lösemittels verbleibenden Rückstand durch Extraktion mit 4×10 ml THF isoliert und verblieb nach erneutem Eindampfen als hellgelbes mikrokristallines Pulver.—Anal. Gef.: C, 46.64; H, 2.88; N, 2.30. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{PW}$ (573.18) ber.: C, 46.10; H, 2.81; N, 2.44%. —IR (KBr): $\nu = 1821, 1871, 1888, 2006$ (CO), 3267, 3305 (NH_2) cm^{-1} .— ^1H -NMR (THF- d_8): $\delta = 6.35$ (br; NH_2).— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 204.2$ (d, $^2J(\text{P,C}) = 6.9$, $^1J(\text{W,C}) = 128.9$ Hz; 2CO_{ax}), 210.6

(d, $^2J(\text{P,C}) = 4.4$, $^1J(\text{W,C}) = 161.7$ Hz; CO *trans* N), 211.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 32.0$, $^1J(\text{W,C}) = 156.1$ Hz; CO *trans* P).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 38.3$ ($^1J(\text{W,P}) = 240.3$ Hz) [11].

3.2.2. $[\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{Me})]$ (**2**)

Eine Suspension von 2.16 g (6.14 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und 1.02 g (6.16 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ in 30 ml Diethylen glycoldimethylether wurde 2 h auf 120°C erhitzt. Die entstandene tiefgelbe Lösung wurde noch heiss filtriert und nach Abkühlung auf 50°C mit 2.15 g (7.38 mmol) *N*-Methyl-2-(diphenylphosphanyl)anilin versetzt, wobei eine lebhaft Gasentwicklung auftrat, die durch Anlegen eines geringen Unterdrucks begünstigt wurde. Nach 30 min Rühren und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde langsam mit 30 ml Diethylether und 60 ml *n*-Pentan versetzt. Der sich abscheidende gelbe Niederschlag wurde nach Filtration mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Abtrennung des im Produkt noch vorliegenden Tetraethylammoniumchlorids wurde das Gemisch portionsweise mit 25 ml THF extrahiert. Der nach Eindampfen der vereinigten Extrakte im Vakuum als zitronengelber Rückstand verbleibende Komplex **2** wurde zur endgültigen Reinigung mit 20 ml Ethanol ausgerührt, dann abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.—Ausb.: 2.96 g (82%).—Anal. Gef.: C, 47.02; H, 2.79; N, 1.56. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{PW}$ (587.20) ber.: C, 47.04; H, 3.09; N, 2.39%.—IR (KBr): $\nu = 1840, 1858, 1883, 2010$ (CO), 3289 (NH) cm^{-1} .— ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 3.08$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz; CH_3), 5.35 (br; NH).— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 53.7$ (s; CH_3), 204.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 6.8$, $^1J(\text{W,C}) = 128.9$ Hz; 1 CO_{ax}), 204.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 8.1$, $^1J(\text{W,C}) = 127.2$ Hz; 1 CO_{ax}), 210.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 30.8$, $^2J(\text{W,C}) = 159.4$ Hz; CO *trans* P), 211.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4.1$, $^1J(\text{W,C}) = 157.9$ Hz; CO *trans* N).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 34.1$ ($^1J(\text{W,P}) = 244.0$ Hz).

3.2.3. $[\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]$ (**3**)

Darstellung und Isolierung erfolgten in Analogie zu **2** aus 3.59 g (10.20 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$, 1.69 g (10.20 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ und 3.73 g (12.23 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-(diphenylphosphanyl)anilin in 50 ml Diethylen glycoldimethylether.—Ausb.: 5.21 g (85%).—Anal. Gef.: C, 47.56; H, 3.06; N, 1.60. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{PW}$ (601.25) ber.: C, 47.94; H, 3.35; N, 2.33%.—IR (KBr): $\nu = 1848, 1873, 1894, 2008$ (CO) cm^{-1} .— ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 3.41$ (s; CH_3).— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 62.8$ (s; CH_3), 205.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 7.9$, $^1J(\text{W,C}) = 131.7$ Hz; 2 CO_{ax}), 211.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 31.8$, $^1J(\text{W,C}) = 158.9$ Hz; CO *trans* P), 211.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4.7$, $^1J(\text{W,C}) = 165.6$ Hz; CO *trans* N).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 32.3$ ($^1J(\text{W,P}) = 251.8$ Hz).

3.2.4. $[Mo(CO)_4(2-Ph_2PC_6H_4NMe_2)]$ (**4**)

Eine Lösung von 277 mg (1.05 mmol) $[Mo(CO)_6]$ und 305 mg (1.00 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-(diphenylphosphanyl)anilin in 25 ml Toluol wurde 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 25 ml *n*-Pentan ausgerührt, wobei das Produkt als hellgelbes Pulver verblieb, aus dem das noch anhaftende überschüssige Hexacarbonyl im Vakuum herausublimiert wurde.—Ausb.: 478 mg (93%).—Anal. Gef.: C, 55.71; H, 4.04; N, 2.78. $C_{24}H_{20}MoNO_4P$ (513.34) ber.: C, 56.15; H, 3.93; N, 2.73%.—IR (KBr): $\nu = 1853, 1887, 1905, 2014$ (CO) cm^{-1} .— 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 3.20$ (s; CH_3).— $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 60.1$ (s; CH_3), 208.8 (d, $^2J(P,C) = 9.0$ Hz; $2CO_{ax}$), 216.3 (d, $^2J(P,C) = 32.2$; CO *trans* P), 222.7 (d, $^2J(P,C) = 7.5$ Hz; CO *trans* N).— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 38.6$.

3.2.5. $[WH(CO)_4(2-Ph_2PC_6H_4NH_2)][B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4]$ (**5**)

Eine Lösung von 0.19 g (0.33 mmol) **1** und 0.33 g (0.33 mmol) $[H(OEt_2)_2][B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4]$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurde 20 h bei $-78^\circ C$ gehalten und dann langsam mit 30 ml *n*-Pentan versetzt. Die gebildete Suspension wurde noch 30 min gerührt und dann filtriert, wobei Komplex **5** als hellgelbes Pulver auf der Fritte verblieb.—Ausb. (nach Waschen mit *n*-Pentan): 0.44 g (93%).—Anal. Gef.: C, 45.62; H, 1.91; N, 0.96. $C_{54}H_{29}BF_{24}NO_4PW$ (1437.43) ber.: C, 45.12; H, 2.03; N, 0.97%.—IR (KBr): $\nu = 1123$ (CF_3), 1835, 1859, 1903, 1949, 1992, 2018, 2036, 2099 (CO und WH), 3254, 3306 (NH_2) cm^{-1} .— 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -4.29$ (d, $^2J(P,H) = 20.4$ Hz; WH), 5.62 (br; NH_2).— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 25.5$ ($^1J(W,P) = 274.1$ Hz).

3.2.6. $[WH(CO)_4(2-Ph_2PC_6H_4N(H)Me-2)][B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4]$ (**6**)

Die Darstellung erfolgte analog zu **5** aus 0.22 g (0.37 mmol) **2** und 0.38 g (0.37 mmol) $[H(OEt_2)_2][B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4]$ in 10 ml CH_2Cl_2 .—Ausb.: 0.48 g (89%).—Anal. Gef.: C, 45.34; H, 2.29; N, 1.09. $C_{55}H_{31}BF_{24}NO_4PW$ (1451.46) ber.: C, 45.51; H, 2.15; N, 0.97%.—IR (KBr): $\nu = 1125$ (CF_3), 1796, 1905, 1983, 2022, 2097 (CO und WH), 3236 (NH) cm^{-1} .— 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -4.53$ (d, $^2J(P,H) = 20.3$ Hz; WH), 3.01 (d, $^3J(H,H) = 6.0$ Hz; CH_3), 5.59 (br, NH).— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 31.6$ ($^1J(W,P) = 210.3$ Hz).

3.2.7. $[W(CO)_3(NO)(2-Ph_2PC_6H_4NMe_2)][BF_4]$ (**7**)

Eine Lösung von 280 mg (0.47 mmol) **3** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde mit 55 mg (0.47 mmol) Nitrosylte-

trafluoroborat bei geringem Unterdruck 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Filtration und Abkondensieren des Lösemittels verbleibende Rückstand wurde in 3 ml Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von 15 ml Diethylether umgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde mit Diethylether gewaschen und aus THF/*n*-Pentan umkristallisiert.—Ausb.: 250 mg (77%).—Anal. Gef.: C, 39.77; H, 2.83; N, 3.27. $C_{23}H_{20}BF_4N_2O_4PW$ (690.06) ber.: C, 40.03; H, 2.92; N, 4.06%.—IR (KBr): $\nu = 1709$ (NO), 2000, 2035, 2108 (CO) cm^{-1} .— 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 3.23$ (s; CH_3).— $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 59.2$ (s; CH_3), 200.1 (d, $^2J(P,C) = 6.7$, $^1J(W,C) = 137.4$ Hz; 2 CO *cis* P), 200.8 (d, $^2J(P,C) = 37.7$, $^1J(W,C) = 149.8$ Hz; CO *trans* P).— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 23.3$ ($^1J(W,P) = 272.2$ Hz).

3.2.8. $[Mo(CO)_2(NO)(2-Ph_2PC_6H_4NMe_2)F_2BF_3]$ (**8**)

Eine Gemisch aus 2.13 g (4.15 mmol) **4** und 0.62 g (5.31 mmol) $NO[BF_4]$ in 30 ml CH_2Cl_2 wurde bis zum Abklingen der CO-Entwicklung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde mit 70 ml *n*-Pentan versetzt, wobei sich ein dunkelbraunes Öl an der Wand des Reaktionsgefäßes absetzte. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Der dabei als gelber feinkristalliner Niederschlag ausfallende Komplex **8** wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.—Ausb.: 1.48 g (62%).—Anal. Gef.: C, 46.06; H, 3.57; N, 4.60. $C_{22}H_{20}BF_4MoN_2O_3P$ (574.13) ber.: C, 46.03; H, 3.51; N, 4.88%.—IR (KBr): $\nu = 1085$ (BF), 1659 (NO), 1959, 2043 (CO) cm^{-1} .— 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 3.14, 3.36$ (je s; je CH_3).— $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 55.6$ (d, $J = 2.2$ Hz; CH_3), 58.2 (s; CH_3), 209.7 (d, $^2J(P,C) = 54.3$ Hz; CO *trans* P), 222.2 (d, $^2J(P,C) = 8.6$ Hz; CO *cis* P).— ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten: s. Text.

4. Strukturanalytische Arbeiten

Züchtung von Einkristallen der Komplexe **1–4** aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan.—Kristallographische Messungen und Sammlung der Reflexintensitäten bei $20 \pm 2^\circ C$ unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) auf Diffraktometern der Fabrikate Nicolet R3 (**1**), Philips PW 1100 (**2**, **3**) und Enraf-Nonius CAD-4 (**4**).—Lösung der Strukturen durch Direkte Methoden (**1**: SHELXS 86 [26]; **2–4**: SIR 92 [27]).—Verfeinerung der Strukturmodelle nach Vollmatrix-LSQ-Verfahren mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-H-Atome; H-Atome mit isotropem Verhalten in geometrisch idealisierten Positionen ('riding model'; SHELXL 93 [28]).

4.1. $[W(CO)_4(2-Ph_2PC_6H_4NH_2)]$ (1)

Kristallgrösse $0.25 \times 0.25 \times 0.15$ mm; triklin $P\bar{1}$; $a = 9.191(4)$, $b = 10.781(4)$, $c = 10.840(4)$ Å, $\alpha = 75.73(3)$, $\beta = 85.75(3)$, $\gamma = 84.21(3)^\circ$, $V = 1034.3(7)$ Å³; $Z = 2$, $D_c = 1.840$ g cm⁻³; $\mu(Mo-K_\alpha) = 5.689$ mm⁻¹. $\omega/2\theta$ -Abtastung ($5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$; $0 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 15$); 6063 unabhängige Reflexe. Gütefaktoren: $wR_2 = 0.1023$ für alle Daten, $R_1 = 0.0480$ für 4043 Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$; $w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + [0.0497(F_o^2 + 2F_c^2)/3]^2\}$ (262 Parameter).

4.2. $[W(CO)_4(2-Ph_2PC_6H_4N(H)Me)]$ (2)

Kristallgrösse ca. $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm; monoklin $P2_1/n$; $a = 9.883(2)$, $b = 22.304(8)$, $c = 10.197(3)$ Å, $\beta = 101.68(2)^\circ$, $V = 2201(1)$ Å³; $Z = 4$, $D_c = 1.772$ g cm⁻³; $\mu(Mo-K_\alpha) = 5.349$ mm⁻¹. ω -Scan ($6 \leq 2\theta \leq 44^\circ$; $-10 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 23$, $-10 \leq l \leq 10$); 2710 unabhängige Reflexe. Gütefaktoren: $wR_2 = 0.1163$ für alle 2710 Daten, $R_1 = 0.0491$ für 2166 Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$; $w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) = [0.0546(F_o^2 + 2F_c^2)/3]^2 + 1.9185(F_o^2 + 2F_c^2)/3\}$ (272 Parameter).

4.3. $[W(CO)_4(Ph_2PC_6H_4NMe_2-2)]$ (3)

Kristallgrösse ca. $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm; monoklin $P2_1/n$; $a = 11.675(2)$, $b = 12.095(2)$, $c = 16.058(2)$ Å, $\beta = 99.50(8)^\circ$, $V = 2236.4(6)$ Å³; $Z = 4$, $D_c = 1.786$ g cm⁻³; $\mu(Mo-K_\alpha) = 5.267$ mm⁻¹. ω -Scan ($6 \leq 2\theta \leq 56^\circ$; $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 21$); 5418 unabhängige Reflexe. Gütefaktoren: $wR_2 = 0.1898$ für alle Daten, $R_1 = 0.0723$ für 4121 Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$; $w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + [0.1261(F_o^2 + 2F_c^2)/3]^2\}$ (282 Parameter).

4.4. $[Mo(CO)_4(Ph_2PC_6H_4NMe_2-2)]$ (4)

Kristallgrösse $0.48 \times 0.38 \times 0.25$ mm; monoklin $P2_1/n$; $a = 11.765(2)$, $b = 12.152(2)$, $c = 16.157(2)$ Å, $\beta = 99.22(1)^\circ$, $V = 2280.1(5)$ Å³; $Z = 4$, $D_c = 1.495$ g cm⁻³; $\mu(Mo-K_\alpha) = 0.675$ mm⁻¹. ω -Scan ($5 \leq 2\theta \leq 52^\circ$; $-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 14$, $-1 \leq l \leq 19$); 4462 unabhängige Reflexe. Gütefaktoren: $wR_2 = 0.0903$ für alle Daten, $R_1 = 0.0341$ für 3424 Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$; $w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) = [0.0338(F_o^2 + 2F_c^2)/3]^2 + 0.8633(F_o^2 + 2F_c^2)/3\}$ (282 Parameter).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-408908 (1), CSD-408907 (2), CSD-408906 (3) und CSD-408905 (4) angefordert werden.

Anerkennung

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie in grosszügiger Weise unterstützt. Den Herren Drs G. Liehr (Erlangen) und E. Bannwart (Zürich) gilt unser Dank für die Sammlung der Reflexintensitäten bzw. für ihre Mitwirkung bei der Durchführung der Strukturanalysen der Komplexe 1–3. Die $T_{1(\min)}$ -Messungen wurden freundlicherweise von Th. Fox (Zürich) durchgeführt.

Bibliographie

- [1] (a) L. Dahlenburg, K. Herbst, G. Liehr, Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 213 (1998) 209. (b) L. Dahlenburg, K. Herbst, Chem. Ber./Recueil 130 (1997) 1693. (c) L. Dahlenburg, K. Herbst, G. Liehr, Acta Crystallogr. Sect. C. 53 (1997) 1545. (d) J. Pietsch, A. Wolski, L. Dahlenburg, M. Moll, H. Berke, D. Veghini, I.L. Eremenko, J. Organomet. Chem. 472 (1994) 55. (e) J. Pietsch, L. Dahlenburg, A. Wolski, H. Berke, I.L. Eremenko, J. Organomet. Chem. 495 (1995) 113. (f) L. Dahlenburg, K. Herbst, M. Kühnlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997) 250. (g) L. Dahlenburg, M. Kühnlein, Acta Crystallogr. Sect. C. 53 (1997) 1190.
- [2] R.C. Stevens, R. Bau, D. Milstein, O. Blum, T.F. Koetzle, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1990) 1429.
- [3] (a) S. Park, R. Ramachandran, A.J. Lough, R.H. Morris, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 2201. (b) A.J. Lough, S. Park, R. Ramachandran, R.H. Morris, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 8356. (c) S. Park, A.J. Lough, R.H. Morris, Inorg. Chem. 35 (1996) 3001.
- [4] (a) J.C. Lee, Jr., A.L. Rheingold, B. Muller, P.S. Pregosin, R.H. Crabtree, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 1021. (b) J.C. Lee, Jr., E. Peris, A.L. Rheingold, R.H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 11014. (c) E. Peris, J.C. Lee, Jr., J.R. Rambo, O. Eisenstein, R.H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 3485. (d) E. Peris, J. Wessel, B.P. Patel, R.H. Crabtree, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 2175. (e) J. Wessel, J.C. Lee, Jr., E. Peris, G.P.A. Yap, J.B. Fortin, J.S. Ricci, G. Sini, A. Albinati, T.F. Koetzle, O. Eisenstein, L. Rheingold, R.H. Crabtree, Angew. Chem. 107 (1995) 2711; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 2507. (f) B.P. Patel, W. Yao, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, R.H. Crabtree, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1996) 991. (g) W. Yao, R.H. Crabtree, Inorg. Chem. 35 (1996) 3007. (h) R.H. Crabtree, P.E.M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. Rheingold, T.F. Koetzle, Acc. Chem. Res. 29 (1996) 348.
- [5] (a) J.A. Ayllon, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, S. Ulrich, H.-H. Limbach, Inorg. Chim. Acta 259 (1997) 1. (b) J.A. Ayllon, C. Gervaux, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, Organometallics 16 (1997) 5140. (c) Y. Guari, J.A. Ayllon, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, B. Hessen, Inorg. Chem. 37 (1998) 640.
- [6] (a) E.S. Shubina, N.V. Belkova, A.N. Krylov, E.V. Vorontsov, L.M. Epstein, D.G. Gusev, M. Niedermann, H. Berke, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 1105. (b) N.V. Belkova, E.S. Shubina, A.V. Ionidis, L.M. Epstein, H. Jacobsen, A. Messmer, H. Berke, Inorg. Chem. 36 (1997) 1522. (c) E.S. Shubina, N.V. Belkova, A.V. Ionidis, N.S. Golubev, S.N. Smirnov, P. Shakh-Mokhammedi, L.M. Epstein, Russ. Chem. Bull. (Transl. of Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.) 46 (1997) 1349.
- [7] S. Aime, R. Gobetto, E. Valls, Organometallics 16 (1997) 5140.
- [8] M.G. Basallote, J. Durán, M.J. Fernández-Trujillo, M.A. Máñez, J.R. de la Torre, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1998) 745.

- [9] H.S. Chu, C.P. Lau, K.Y. Wong, W.T. Wong, *Organometallics* 17 (1998) 2768.
- [10] (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.
- [11] J. Pietsch, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1994.
- [12] M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe Jr., *Organometallics* 11 (1992) 3920.
- [13] D.G. Hamilton, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4126.
- [14] P.J. Desrosiers, L. Cai, Z. Lin, R. Richards, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4173.
- [15] N.G. Connelly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 2183.
- [16] D. Condon, M.E. Deane, F.J. Lalor, N.G. Connelly, A.C. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1977) 925.
- [17] J.A. Connor, P.I. Riley, C.J. Rix, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1977) 1317.
- [18] G.L. Hillhouse, B.L. Haymore, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1876.
- [19] H. Berke, P. Kundel, *Z. Naturforsch. Teil B* 41 (1986) 527.
- [20] R.V. Honeychuck, W.H. Hersch, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2869.
- [21] R.V. Honeychuck, W.H. Hersch, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6065.
- [22] W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch. Teil B* 33 (1978) 1214.
- [23] K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 187.
- [24] A. Bart van Oort, P.H.M. Budzelaar, J.H.G. Frijns, A.G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* 396 (1990) 33.
- [25] H.P. Fritz, I.R. Gordon, K.E. Schwarzhans, L.M. Venzani, *J. Chem. Soc.* (1965) 5210.
- [26] G.M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, Germany, 1986.
- [27] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIR 92*, Program Package for Solving Crystal Structures by Direct Methods, Bari, Perugia, Roma, 1992.
- [28] G.M. Sheldrick, *SHELXL 93*, Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, Germany, 1993.