

Spaltungen ($\Delta G_0^* \approx 3 \text{ kcal mol}^{-1}$). In dieser Beschreibung würden Fehler bei der Bestimmung von ΔG_m zu einer Verschiebung der Kurve nach links oder rechts führen; kleinere Abweichungen der experimentellen Daten vom theoretischen Kurvenverlauf sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß unterschiedliche Arten der Bindungsspaltung gemeinsam betrachtet werden. Die Arten werden sich im Ausmaß der Ladungsdelokalisierung im Übergangszustand unterscheiden und daher einen unterschiedlich stark stabilisierten Übergangszustand aufweisen^[2-4]. Eine detailliertere Untersuchung dieser Beschreibung deutet an, daß vier Datensätze vorliegen, die in der Reihenfolge abnehmender intrinsischer Aktivierungsbarrieren den vier möglichen Bindungsspaltungen zugeordnet werden können: homolytische Radikal-Anion-Spaltung [1; Gl. (a)], homolytische Radikal-Kation-Spaltung [2, 4d, e, 5; Gl. (c)], heterolytische Radikal-Anion-Spaltung [3; Gl. (b)] und heterolytische Radikal-Kation-Spaltung [4a, c; Gl. (d)]. Wir arbeiten zur Zeit an der Überprüfung dieser Hypothese und erforschen den inversen Bereich, um die Parabelform der Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von Einfachbindungen zu bestätigen.

Eingegangen am 24. Juli 1993 [Z 6232]

- [1] P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 283.
- [2] P. Maslak, R. D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2628, 2637.
- [3] P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8260; P. Maslak, W. H. Chapman, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1809; *Tetrahedron* **1990**, 46, 2715; *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6334; W. H. Chapman, Jr., Ph. D. Dissertation, The Pennsylvania State University, **1992**.
- [4] P. Maslak, J. N. Narvaez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 138; P. Maslak, J. N. Narvaez, J. Kula, D. Malinski, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4550; P. Maslak, J. Kula, J. N. Narvaez, *ibid.* **1990**, 55, 2277; P. Maslak, J. Kula, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 194, 293; P. Maslak, J. Kula, J. E. Chateaufort, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2304; J. N. Narvaez, Ph. D. Dissertation, The Pennsylvania State University, **1993**.
- [5] Der Diederwinkel zwischen der Benzolringebene und der Ebene, in der die spaltende Bindung liegt, beträgt fast 90°. P. Maslak, J. N. Narvaez, M. Parvez, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 602.
- [6] D. D. M. Wayner, V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 287.
- [7] Beispiele: D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 132; D. D. M. Wayner, B. A. Sim, J. J. Dannenberg, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4853; E. M. Arnett, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6967; S. Venimadhavan, K. Amarnath, N. G. Harvey, J.-P. Cheng, E. M. Arnett, *ibid.* **1992**, 114, 221; F. G. Bordwell, A. V. Satish, *ibid.* **1992**, 114, 10173; X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, *ibid.* **1992**, 114, 9787; V. D. Parker, K. Handoo, F. Roness, M. Tilset, *ibid.* **1991**, 113, 7493; V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 307.
- [8] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 429; *ibid.* **1985**, 24, 529; *Top. Curr. Chem.* **1986**, 130, 1; G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1748; G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlohr, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **1983**, 62, 279; X. L. Huang, J. J. Dannenberg, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6367.
- [9] R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4186; *ibid.* **1981**, 103, 5839.
- [10] Neuere Übersicht zur Redoxaktivierung: M. Chanon, M. Rajzmann, F. Chanon, *Tetrahedron* **1989**, 46, 6193.
- [11] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259; A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **1968**, 16, 115.
- [12] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, 29, 21; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155; *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679; L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, New York, **1987**; R. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265; P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 163, 95.
- [13] J. R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2159.
- [14] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6788; *ibid.* **1992**, 114, 10595; C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, D. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 107.

Untersuchung der thermischen Zersetzung von Silberoxid mit Raman-Spektroskopie: von AgO-Einheiten zu chemisorbierten O-Atomen auf einer Ag-Oberfläche

Bruno Pettinger, Xinhe Bao, Ian Wilcock, Martin Muhler, Robert Schlögl und Gerhard Ertl*

Bei der Untersuchung der partiellen katalytischen Oxidation von Methanol an Silberoberflächen stellte sich kürzlich heraus, daß die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silber bei Atmosphärendruck und bei erhöhter Temperatur ($> 700 \text{ K}$) zur Bildung sehr stabiler Spezies führt. Diese wurden als O-Atome identifiziert, die an der Oberfläche eines modifizierten Ag-Gitters chemisorbiert und auch an der katalytischen Oxidation beteiligt sind^[1, 2]. Um diese O-Spezies, die mit metallischem Silber eine Verbindung eingehen, mit bekannten Silberoxiden zu vergleichen, wurde die vorliegende Raman-spektroskopische Untersuchung über die thermische Zersetzung von Silberoxiden in Sauerstoff-freier Atmosphäre im Temperaturbereich von 300 bis 930 K durchgeführt. Als Ausgangsverbindung wurde $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ **1** eingesetzt, das offensichtlich stabil gegenüber der Einwirkung von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen in der Gasphase ist, im Gegensatz zu normalem Silberoxid, das mit diesen Verunreinigungen stark zur Carbonatbildung im Oberflächenbereich neigt^[3].

Stahlgraues pulverförmiges **1** wurde durch anodische Oxidation in einem Handschuhkasten hergestellt^[4]. Die Experimente wurden in einer selbstkonstruierten Reaktionszelle durchgeführt, die mit der Meßapparatur, die aus einem Raman-Spektrometer (SPEX Triplemate) und einem Diodenarray-Detektor (OMA II von EG & G) bestand, verbunden wurde^[5, 6]. Um Temperaturgradienten zu minimieren, wurde das Pulver als dünne Scheibe auf eine Silberunterlage in einen Edelstahlträger gepreßt, der dann an die Frontseite des zylindrischen Ofens montiert wurde. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement, das mit dem Träger Kontakt hatte, kontrolliert.

Silberoxide sind relativ empfindlich in bezug auf photochemische Reduktions- und Reoxidationsprozesse. Diese Effekte erschweren Raman-spektroskopische Untersuchungen, insbesondere an Ag_2O ^[7-9]. Deshalb wurde bei unseren Untersuchungen die Laserintensität ($\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$) auf etwa 20 mW reduziert; erkennbare lichtinduzierte Veränderungen der Probe wurden unter diesen Bedingungen nicht mehr beobachtet.

Abbildung 1 zeigt Raman-Spektren von **1**, die die chemischen Veränderungen der Probe in Abhängigkeit von der schrittweise erhöhten Temperatur widerspiegeln. Um $T = 300 \text{ K}$ weist das Spektrum im wesentlichen nur eine Bande bei 410 cm^{-1} auf, die charakteristisch für die AgO-Gruppe in **1** ist, sowie eine zusätzliche Schulter bei 450 cm^{-1} . Die Zuordnung der Bande bei 410 cm^{-1} folgt aus früheren IR- und Raman-Untersuchungen entsprechender Verbindungen ($410 \leq \tilde{\nu} \leq 430$)^[7, 9].

Wird die Temperatur auf 380 K erhöht, so nimmt die Intensität der Bande bei 410 cm^{-1} ab und gleichzeitig die der Schulter bei ca. 450 cm^{-1} zu. Zusätzlich treten neue spektrale Strukturen zwischen 800 und 1040 cm^{-1} auf. Letztere wird den NO_3^- -Ionen zugeordnet, die sich nun vom ursprünglichen Gitter trennen und somit einen erhöhten Beitrag zur Raman-Streuung liefern. Die Zuordnung der an Intensität zunehmenden Bande bei etwa 803 cm^{-1} wird später diskutiert. Die Erhöhung der Proben-tem-

[*] Prof. G. Ertl, Dr. B. Pettinger, Dr. X. Bao, Dr. I. Wilcock, Dr. M. Muhler, Prof. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/832 75 95

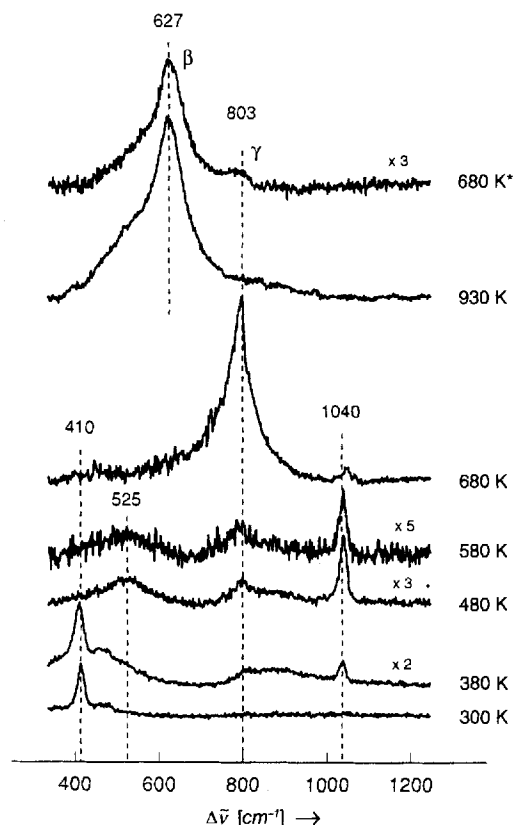


Abb. 1. Raman-Spektren, die während der Zersetzung von $\text{Ag}_2\text{O}_3\text{NO}_3$ I bei unterschiedlichen Temperaturen in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre (1 bar N_2) aufgenommen wurden. Das mit 680 K* gekennzeichnete Spektrum wurde bei 680 K mit einer Probe von I aufgenommen, die zuerst auf 930 K erhitzt und anschließend auf 680 K abgekühlt wurde.

peratur auf 480 K hat zur Folge, daß die Raman-Bande bei 410 cm^{-1} vollständig verschwindet und sich gleichzeitig der breite Peak bei ca. 450 cm^{-1} kontinuierlich zu höheren Wellenzahlen bis zu 525 cm^{-1} verschiebt. Parallel dazu werden die anderen spektralen Strukturen intensiver. Erhöht man die Temperatur auf 580 K, ändert sich das Spektrum kaum.

Die Literaturangaben bezüglich der spektroskopischen Daten von Ag_2O sind widersprüchlich. So wird über Banden im Bereich von 200 bis 2000 cm^{-1} berichtet^[10–12]. In einer IR-Untersuchung, durchgeführt im Vakuum, kamen Allen und Scaife^[11] zum Schluß, daß nur eine einzige Bande bei 530 cm^{-1} Ag_2O zugeordnet werden kann. Da sich die O-Atome im Ag_2O -Gitter auf Positionen mit Inversionssymmetrie befinden, ist Raman-Streuung erster Ordnung verboten; daher sollten diese Banden sehr schwach sein^[7]. Darüber hinaus wird Ag_2O unter Laserbestrahlung sehr leicht photochemisch reoxidiert. Das Fehlen der 410-cm^{-1} -Bande in den bei 480 und 580 K aufgenommenen Spektren legt nahe, daß die Bande bei 525 cm^{-1} von Ag_2O herrührt. Sie verliert an Intensität, wenn die Temperatur auf etwa 600 K erhöht wird; dies ist die typische Zersetzungstemperatur für die Umwandlung von Ag_2O zu metallischem Silber^[4, 13, 14]. Die vergleichsweise hohe Stabilität dieser Einheit in der vorliegenden Studie ist vermutlich auf die spezifische geometrische und elektronische Struktur zurückzuführen, die durch die Gegenwart der NO_3^- -Ionen im Gitter des Silberoxids bedingt ist.

Die kontinuierliche Verschiebung des Peaks von ursprünglich 450 cm^{-1} nach 525 cm^{-1} mit fortschreitender thermischer Zersetzung wird der zunehmenden Anzahl an Sauerstoff-Fehlstellen im AgO -Gitter und der damit verbundenen Änderung der

Koordinationszahl der Ag^+ -Ionen zugeschrieben. Dies widerspricht einer früheren Zuordnung dieser Schulter als Satellitenpeak von AgO ^[7]. Unsere Schlußfolgerung stimmt mit jüngsten Berichten über die Bedeutung von Sauerstoff-Fehlstellen für die Eigenschaften dieser Verbindung überein^[15, 16].

Die thermische Zersetzung von Silberoxid zu metallischem Silber in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre ist bei ca. 680 K weitgehend abgeschlossen. Dies zeigt sich im Raman-Spektrum an der ausgeprägten Intensitätszunahme des Peaks bei 803 cm^{-1} . Die gleiche Raman-Bande wurde in früheren Untersuchungen an $\text{Ag}(111)$ -Einkristalloberflächen beobachtet, die bei erhöhten Temperaturen Sauerstoff über längere Zeit ausgesetzt waren^[1, 2]. Die Kombination verschiedener Untersuchungstechniken führte zum Schluß, daß diese Bande einer atomaren Sauerstoff-Spezies zugeordnet werden muß, die auf der rekonstruierten Silberoberfläche chemisorbiert ist.

Die thermische Zersetzung des Silberoxids erzeugt offensichtlich einen Zustand der Oberfläche, der dem bei der Wechselwirkung von O_2 mit metallischem Ag bei hohen Temperaturen ähnelt. Zusätzlich zur Rekonstruktion der obersten Atomlage zu einer ausgedehnten Überstruktur wird die Oberfläche in der μm -Skala durch Bildung von Facetten „aufgeraut“^[1]. Die Folge davon ist eine massive Vergrößerung des Raman-Streuquerschnitts der chemisorbierten Sauerstoffatome (um den Faktor $\approx 10^3$). Deshalb führt diese als O_γ bezeichnete Spezies zu einer derart intensiven Bande, obwohl sie lediglich in begrenzter Konzentration auf der Oberfläche und daher in viel kleineren Mengen als die O-Spezies in einer Volumeneinheit vorliegen.

O_γ -Spezies können an der Ag-Oberfläche nur dann chemisorbieren, wenn unterhalb der Oberfläche lokalisierte O_β -Spezies vorhanden sind. Letztere sind durch die Bande bei ca. 630 cm^{-1} im Raman-Spektrum charakterisiert^[2, 6]. Hohe Oberflächenkonzentrationen der O_γ -Atome vermindern den Raman-Streuquerschnitt der O_β -Spezies, so daß im bei 680 K aufgenommenen Spektrum die entsprechende Bande nicht beobachtbar ist. Sie tritt jedoch im Spektrum nach weiterem Erhitzen der Probe auf 930 K und bei der wieder auf 680 K abgekühlten Probe auf. Bei diesen Temperaturen rekombinieren und desorbieren die chemisorbierten O_γ -Atome vollständig. Verglichen mit der Raman-Bande der O_β -Spezies von einkristallinen Silberoberflächen weist diese Bande eine signifikant größere Halbwertsbreite und Asymmetrie auf der niederfrequenten Seite auf. Diese spektralen Unterschiede müssen den amorphen/polykristallinen Strukturen der nun metallisierten Probe zugeschrieben werden, d. h. die Umgebung der O_β -Spezies ist weniger geordnet als in einkristallinem Silberproben. Die Sauerstoffatome, die sich unterhalb der Oberfläche befinden, stellen ein Reservoir für die O_γ -Atome an der Oberfläche dar: mit der Erniedrigung der Temperatur auf 680 K findet eine Diffusion der O-Atome zur Oberfläche hin statt, und die Bande bei 803 cm^{-1} tritt mit zunächst geringer, aber kontinuierlich steigender Intensität wieder auf.

Die Bande der O_β -Spezies bei ca. 630 cm^{-1} unterscheidet sich deutlich von der für AgO und für Ag_2O bei 410 bzw. 530 cm^{-1} . Chemisorbierte O-Atome an der ungestörten Ag-Oberfläche, d. h. wenn keine O_β -Spezies unterhalb der Oberfläche vorhanden sind, zeigen eine Raman-Bande bei ca. 950 cm^{-1} . Diese O-Atome sind thermisch relativ instabil, da sie bei Temperaturen um 600 K rekombinieren und desorbieren. Sehr viel stabilere O_γ -Spezies sind an der rekonstruierten Oberfläche während der katalytischen Reaktion von Methanol zu Formaldehyd vorhanden; dieser industrielle Prozeß wird bei etwa 900 K durchgeführt^[17].

Die schrittweise thermische Zersetzung von $\text{Ag}_2\text{O}_3\text{NO}_3$ I verläuft also über die Umwandlung von AgO - über Ag_2O -Einheit

ten zu metallischem Silber, das eine rekonstruierte Oberfläche bildet, auf der O-Atome (γ -Zustand) stark chemisorbiert vorliegen. Diese stehen mit den O-Atomen (β -Zustand), die unterhalb der Ag-Oberfläche lokalisiert sind, in Verbindung. Alle Zustände ergeben Ag-O-Schwingungen, deren Raman-Banden bei deutlich unterschiedlichen Wellenzahlen zu beobachten sind. So konnte die entsprechende Bande von Ag_2O erstmals identifiziert werden.

Eingegangen am 18. August 1993 [Z 6293]

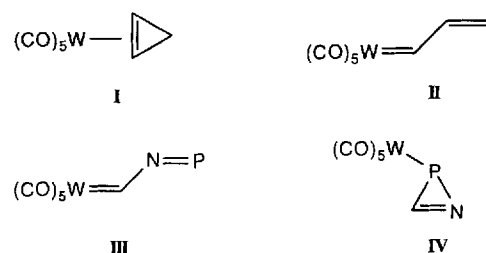
- [1] X. Bao, J. V. Barth, G. Lehmppfuhl, R. Schuster, Y. Uchida, R. Schlögl, G. Ertl, *Surg. Sci.* **1993**, 284, 14.
- [2] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1993**, im Druck.
- [3] I. Náray-Szabó, G. Argay, D. Szabó, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 180.
- [4] I. Náray-Szabó, K. Popp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 322, 286.
- [5] B. Pettinger, A. Friedrich, U. Tiedemann, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, 280, 49.
- [6] X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 322.
- [7] J. C. Hamilton, J. C. Farmer, R. J. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 739.
- [8] N. Iwaraki, Y. Sasaki, Y. Nishina, *Surf. Sci.* **1988**, 198, 524.
- [9] H. Matsuta, K. Hirokawa, *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 239.
- [10] S. S. Nandra, J. Bandekar, A. L. Cholli, *Appl. Spectrosc.* **1991**, 45, 1183.
- [11] J. A. Allen, P. H. Scaife, *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 715.
- [12] T. L. Slager, B. J. Lindgren, A. J. Mallmann, R. G. Greenler, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 940.
- [13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**, S. 1099.
- [14] M. Schmalz, Ph. D. Thesis, Technische Universität Berlin, **1992**.
- [15] A. N. Mansour, S. Dallek, C. R. Anderson, *Physica B* **1989**, 158, 519.
- [16] A. N. Mansour, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1006.
- [17] *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.* 4. Aufl. 1972–1984, **1982**, 21, 311.

Synthese der ersten 2H-1-Aza-2-phosphiren-Wolframkomplexe**

Rainer Streubel*, Jörg Jeske, Peter G. Jones und Regine Herbst-Irmer

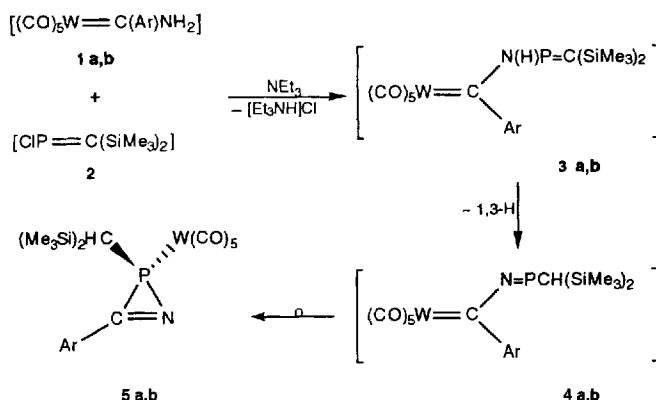
Die mechanistische Klärung präparativ wichtiger Reaktionen ist faszinierend, aber auch häufig sehr langwierig. So gelang es erst kürzlich, die Umlagerung **I** \rightarrow **II** eines η^2 -Cyclopropen- in einen Vinylcarben-Komplex im Verlauf der Insertion eines Alkins in die Metall-Carben-C-Bindung eines Aryliden(pentacarbonyl)wolfram(0)-Komplexes nachzuweisen^[1], obgleich diese Reaktionsfolge präparativ viel genutzt wird^[2]. Beim Versuch, die ersten Derivate des mit **II** isolobalen 2-Aza-1-phospha-4-wolframa-1,3-butadiens **III** zu synthetisieren, haben wir nun überraschenderweise ausschließlich zu **III** isomere 2H-1-Aza-2-phosphiren-Wolframkomplexe des Typs **IV** erhalten (Schema 1).

Unseres Wissens sind weder 2H-1-Aza-2-phosphiren noch dessen cyclische Isomere bekannt, auch über Komplexe mit diesen Dreiringen als Liganden ist bislang noch nicht berichtet worden^[3]. Die Umsetzung der Amino(aryl)carben-Wolfram-



Schema 1.

komplexe **1a**, **b**^[4] mit Chlor[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **2**^[5] in Gegenwart von Triethylamin ergibt unter milden Bedingungen die 2H-1-Aza-2-phosphiren-2-pentacarbonyl-Wolframkomplexe **5a**, **b** (Schema 2). Diese werden aus Pentan als gelbe, kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert.



Schema 2. Vorgeschlagene Reaktionssequenz zur Bildung der 2H-1-Aza-2-phosphiren-Wolframkomplexe **5a**, **b**. **1a**, **3a**–**5a**: Ar = *p*-Tolyl; **1b**, **3b**–**5b**: Ar = *p*-Anisyl.

Wenn auch keines der Intermediate isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, so erscheint doch die in Schema 2 zusammengefaßte Reaktionssequenz für die Bildung der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **5a**, **b** plausibel. Im Primärschritt der Reaktion wird unter Abspaltung von Triethylammoniumchlorid die P-N-Bindung zu den 3-Aza-2-phospha-5-wolframa-1,4-pentadien-Derivaten **3a**, **b** geknüpft. Eine nachfolgende 1,3-Wasserstoffverschiebung in **3a**, **b** führt zur Bildung der P-N-Doppelbindung der Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2-Aza-1-phospha-4-wolframa-1,3-butadiene **4a**, **b** – ähnliche 1,3-Wasserstoffverschiebungen sind bereits zur Synthese eines Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Iminophosphans^[6] und zur Synthese von (1-Dialkylaminopropyliden)-aminocarben-Komplexen^[7] genutzt worden. Eine sich unmittelbar anschließende Valenzisomerisierung der Verbindung **4a**, **b**, möglicherweise über eine metallacyclische Zwischenstufe unter Bildung der C-N-Doppelbindung und eine nachfolgende Verschiebung des Pentacarbonylwolfram-Fragments zum Phosphoratom, liefert die 2H-Azaphosphiren-Komplexe **5a**, **b**. Die Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **5a**, **b** sind durch Elementaranalysen, massenspektrometrische sowie IR-^[8] und NMR-spektroskopische Untersuchungen (Tabelle 1) belegt. Die Phosphoratome in **5a**, **b** ergeben jeweils ein Resonanzsignal im Hochfeldbereich des ³¹P-NMR-Spektrums (**5a**: $\delta = -111.19$ (¹J(P,W) = 293.09 Hz), **5b**: $\delta = -115.1$ (¹J(P,W) = 292.5 Hz)), wobei die großen Beträge der ¹J(P,W)-Kopplungskonstanten charakteristisch für eine direkte Bindung des [W(CO)₅]-Fragments an das Phosphoratom sind. Das ¹³C-NMR-Signal des Iminkohlenstoffatoms (**5a**: $\delta = 191.44$

[*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387

Dr. R. Herbst-Irmer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.