

Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato-substituierte Alkyl(dioxo)-, Methylenphosphoranyl(dioxo)- und σ -Allyl(dioxo)-Komplexe des Molybdäns und Wolframs

Jörg Sundermeyer^{*a}, Jürgen Putterlik^a und Hans Pritzkow^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 3. Juli 1992

Key Words: Oxo complexes, organometallic / Borato, hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-, complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

Organometallic Oxo Complexes – Highvalent Derivatives of the d-Metal Acids, 6. – Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borato-Substituted Alkyl(dioxo)-, Methylenphosphoranyl(dioxo)-, and σ -Allyl(dioxo) Complexes of Molybdenum and Tungsten

$\text{Tp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ (**1**) and $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ (**2**) [$\text{Tp}^* = \kappa^3\text{-HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$] react with trimethyl aluminium to form the corresponding dioxo(methyl) complexes $\text{Tp}^*\text{MO}_2(\text{CH}_3)$, M = Mo (**3**), W (**4**). An X-ray crystal structure analysis of **3** is performed. The less oxidizing tungsten complex **2** is alkylated by Grignard reagents to yield alkyl complexes of the type $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{R}$ **5–7** [R =

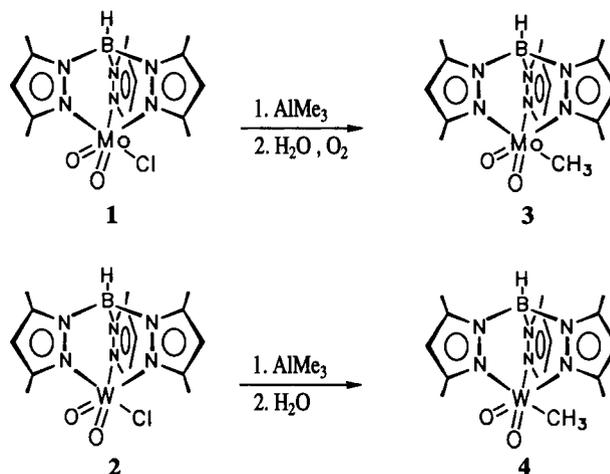
CH_2SiMe_3 , CH_2tBu and $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{Ph}_2$] and the σ -2-methylallyl complex $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2)$ **8**. Reactions of **2** with methylenephosphoranes $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (R = *i*Pr, Ph) give transylidation products $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CHPiPr}_3)$ (**9**) and $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH-PPh}_3)$ (**10**). Hydrolysis of **10** leads to a trioxotungstate [Tp^*WO_3]⁻ (**11**), stabilized by a hydroxyphosphonium cation.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an metallorganisch funktionalisierten Molybdän- und Wolframoxiden bzw. -imiden stellte sich die Frage, inwieweit die Chemie der Halbsandwich-Verbindungen vom Typ $\text{Cp}^*\text{MO}_2\text{R}$ (M = Mo, W; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit Reaktionen der bis vor kurzem unbekanntem koordinationschemischen Verwandten $\text{Tp}^*\text{MO}_2\text{R}$ [M = Mo, W; $\text{Tp}^* = \kappa^3\text{-HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$] vergleichbar ist. Eine soeben erschienene Kurzmitteilung der Arbeitsgruppe um Young veranlaßt uns, über unsere Ergebnisse der Organylierung von Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato-Derivaten der Molybdän- und Wolframsäure zu berichten. Während letztere Autoren über mißlungene Versuche zur Organylierung von $\text{Tp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ (**1**) berichten^[2], gelang ihnen in Übereinstimmung mit unseren Experimenten die Organylierung der analogen Grundkörper $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ (**2**) mit Grignard-Reagenzien zu diamagnetischen Produkten $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{R}$ (R = Me, Et, CH_2Ph und Ph)^[3]. Im folgenden berichten wir über die Methylierung des Molybdänkomplexes **1** und seine strukturelle Charakterisierung sowie über neue Alkyl-, 2-Methylallyl- und Methylenphosphoranyl-Oxo-Komplexe vom Typ $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{R}$. Für einige der im folgenden beschriebenen Organyl-Oxo-Komplexe gibt es bisher keine vergleichbaren Vertreter vom Halbsandwich-Typ.

Ergebnisse

Trimethylaluminium ist das gegenüber Methyl-Grignard-Verbindungen besser geeignete Reagenz, um eine Methylierung

der Molybdän- und Wolframsäurechloride **1** und **2** in hohen Ausbeuten zu erzielen.



Die Substitution des Chloroliganden mit AlMe₃ verläuft rasch in Toluol als Lösungsmittel. In THF ist die Reaktion inhibiert. Dieser Befund könnte als ein Hinweis gewertet werden, daß im ersten Reaktionsschritt wahrscheinlich nicht ein nucleophiler Angriff auf das Metallzentrum unter Erweiterung der Koordinationszahl oder unter Austritt einer Abgangsgruppe erfolgt, sondern daß die Reaktion primär durch einen elektrophilen Angriff der nicht durch THF blockierten Lewis-Säure AlMe₃ an der Chloro- oder Oxofunk-

tion eingeleitet wird. Fest steht, daß nach einem Chlor-Methyl-Austausch über ein vermutlich gebildetes Addukt **A** sich zunächst ein toluollösliches Lewis-Säure-Addukt **B** bildet, aus dem die beiden Methyl(dioxo)komplexe **3** und **4** erst durch hydrolytische Aufarbeitung freigesetzt werden können. Das Intermediat **B** konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet werden. Wie $^1\text{H-NMR}$ -Kontrollexperimente zeigen, erfährt die Methylresonanz $\delta(\text{WCH}_3)$ des isolierten Komplexes $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_3)$ (**4**) durch Koordination von hinzugefügtem AlMe_3 , AlMe_2Cl oder AlCl_3 an eine der Oxo-funktionen eine Tieffeld-Verschiebung um ca. 0.4 ppm, wie sie auch in dem Zwischenprodukt **B** vor der Hydrolyse beobachtet wird. Der induktive Effekt der oxo gebundenen Lewis-Säure $\text{AlMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0-3$) führt zu einer Verringerung der Elektronendichte am Übergangsmetall-Zentrum, was sich indirekt auf den $\delta(\text{WCH}_3)$ Wert auswirkt.



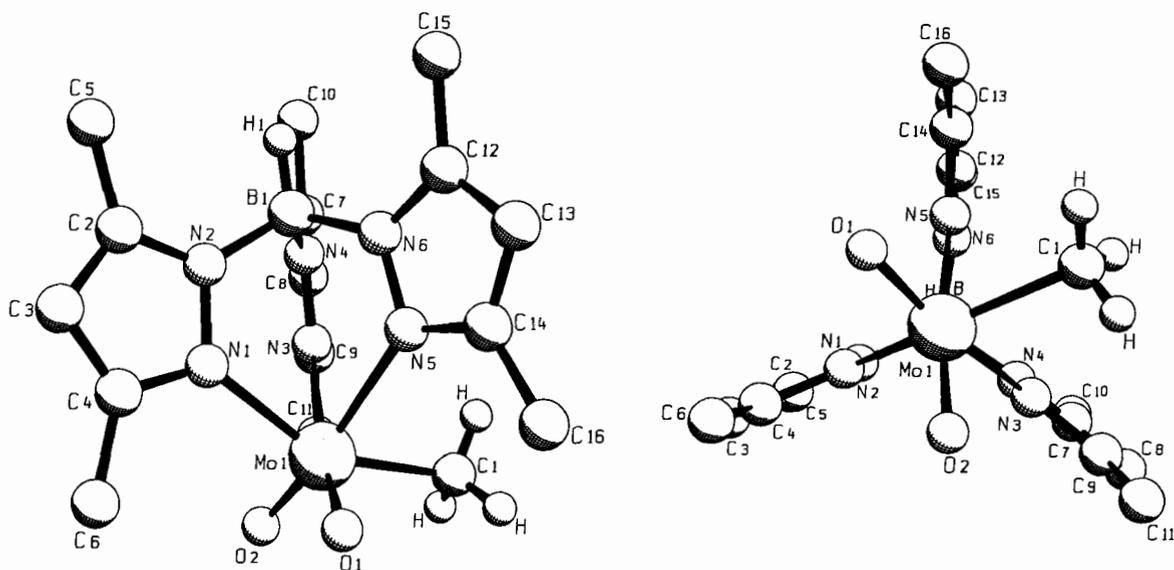
Die Isolierung und Charakterisierung von Zwischenstufen und Folgeprodukten bei derartigen Reaktionen funktionalisierter Metalloxide mit Aluminiumalkylen bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Sehr wahrscheinlich sind die Mechanismen, nach denen nucleophile Substitutionsreaktionen an höhervalenten Metalloxochloriden ablaufen, noch wesentlich komplexer als hier angedeutet und begleitet von SET-Schritten. Im Falle der Methylierung des Molybdänkomplexes **1** werden im Gegensatz zur Wolframverbindung **2** nicht näher charakterisierte rote paramagnetische Zwischenstufen durchlaufen, aus denen nach Behandlung mit Luftsauerstoff in recht passabler Ausbeute der gelbe diamagnetische Methyl(dioxo)molybdän(VI)-Komplex sukzessiv gewonnen werden kann.

Molekülstruktur von $\text{Tp}^*\text{MoO}_2(\text{CH}_3)$ **3**

Während von 2,2'-Bipyridyl-Komplexen des Molybdäns und Wolframs vom Typ $(\text{bipy})\text{MO}_2\text{R}_2$ durch langjährige Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Schrauzer et al.^[4] Strukturdaten zur Verfügung stehen, gab es bisher weder ein Syntheseverfahren, noch Strukturdaten zu Tris(1-pyrazolyl)boranato-substituierten Alkyl-Molybdänoxiden. Aus diesem Grund schien die Bestimmung der Molekülstruktur von **3** reizvoll. Einkristalle von **3** wurden aus THF erhalten. Sie zerfallen im Hochvakuum unter Abgabe des im Kristallgitter eingebauten Tetrahydrofurans.

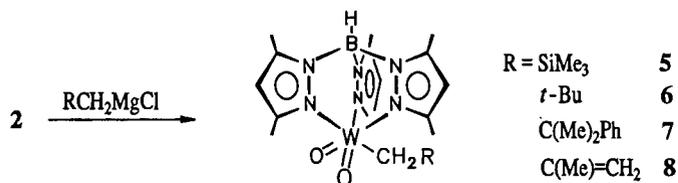
Wie bereits aufgrund des 2:1-Signalmusters jeweils magnetisch äquivalenter Pyrazolyrings im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu vermuten war, besitzt das Molekül C_s -Symmetrie. Das Molybdänatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die drei Pyrazolyrings eine faciale Anordnung einnehmen (Abb. 1). Die Verzerrung der idealen Oktaedergeometrie ergibt sich einerseits aus dem mit durchschnittlich 78° wesentlich kleineren Winkeln N-Mo-N gegenüber dem mit knapp 104° typisch aufgeweiteten O-Mo-O -Winkel, eine Konsequenz des Strebens *cis*-ständiger Oxogruppen nach maximaler $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -Wechselwirkung^[5a]. Beide Metall-Sauerstoff-Bindungsabstände [$1.736(5)$ und $1.713(5)$ Å] liegen am oberen Ende des Erwartungsbereichs (1.69 ± 0.04 Å), der als typisch für d^0 -Dioxomolybdän-Komplexe angesehen werden kann (durchschnittlicher Mo-O -Bindungsgrad 2.5)^[5b]. Verantwortlich für die vergleichsweise langen Mo-O -Bindungen ist die σ -Donorstärke des Methyl-Liganden wie auch der σ, π -Donorcharakter des Tripod-Liganden. Bei einem Vergleich der drei Metall-Stickstoff-Bindungen wird deutlich, daß beide zu den Oxogruppen *trans*-ständigen Mo-N -Bindungen um ca. 0.14 Å länger sind als die zur Mo-C -Bindung *trans*-ständige Bindung Mo-N1 . Diese Unterschiede werden typischerweise auch bei anderen Tris(1-pyrazolyl)boranato-Komplexen mit

Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Mo-N1 2.169(6), Mo-N3 2.344(6), Mo-N5 2.336(6), Mo-O1 1.736(5), Mo-O2 1.713(5), Mo-C1 2.168(8); O1-Mo-O2 103.8(2), C1-Mo-O2 98.8(3), N5-Mo-N1 77.5(2), N1-Mo-C1 152.6(2), N5-Mo-O2 168.8(2), N3-Mo-O1 167.7(2)



einem oder zwei unterschiedlich starken π -Donorliganden beobachtet^[6–8]. Sie sind Ausdruck des größeren „Trans-Einflusses“ der Oxofunktionen im Vergleich zur Methylgruppe. Insgesamt zeigen sich keine extremen Abweichungen gegenüber den nicht metallorganisch funktionalisierten, strukturell untersuchten Dioxokomplexen $\text{Tp}^*\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]$ ^[7] und $\text{Tp}^*\text{MoO}_2(\text{NCS})$ ^[8].

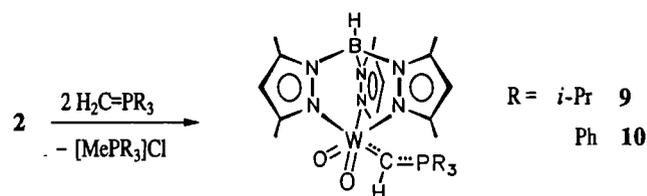
Versuche zur Einführung anderer Organylliganden in den Molybdänkomplex **1** sind im Gange. Wesentlich einfacher gestalten sich Organylligandierungen an dem verwandten Wolframkomplex **2**, da dieser aufgrund seiner etwas schwächer oxidierenden Wirkung auf metallorganische Reagenzien auch mit Grignard-Verbindungen in Alkyl-Wolframoxide übergeführt werden kann. Neben den bereits erwähnten, von Young et al. vorgestellten Komplexen ließen sich drei weitere Alkylderivate $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_2\text{R})$ [$\text{R} = \text{SiMe}_3$ **5**, $t\text{Bu}$ **6**, $\text{C}(\text{Me})_2\text{Ph}$ **7**] analysenrein isolieren. Die farblosen bis hellgelben, kristallinen Produkte werden in Ausbeuten um 20–40% erhalten. Der Restanteil metallhaltiger Reaktionsprodukte besteht aus einem Gemisch reduzierter, teilweise gemischtvalenter und paramagnetischer Spezies. Sämtliche Komplexe **3–7** weisen eine hohe thermische Stabilität auf, so daß beispielsweise $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ unzersetzt bei $160^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert werden kann.



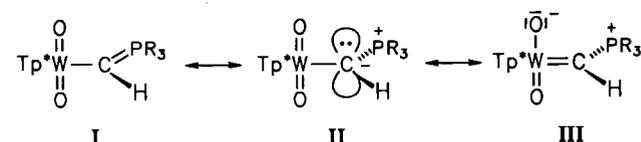
Wir sind auch an Allyl-Metalloxiden und Allyl-Metallimiden interessiert, da das Studium der Reaktivität dieser bisher wenig beachteten Substanzklasse^[9] möglicherweise einen Einblick in Elementarschritte der allylischen Propen-Oxidation bzw. -Ammonoxidation (SOHIO-Verfahren)^[10] erlauben könnte. Bis heute ungeklärt ist die Frage, ob bei der heterogenen Reaktion von Allylradikalen mit der $\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Katalysatoroberfläche kurzlebige metallorganische Spezies dieser Art durchlaufen werden. Der σ -2-Methallyl-wolfram-Komplex **8** bildet sich bei der Reaktion von **2** mit dem entsprechenden 2-Methallyl-Grignard-Reagenz. Die überraschend hohe Stabilität dieser Allylmetallverbindung gegenüber Sauerstoff oder Wasser spricht für den ausgesprochenen unpolaren Charakter der kovalenten Metall-Kohlenstoff σ -Bindung. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß der Allylsubstituent ausschließlich η^1 -gebunden ist. Es ergeben sich keinerlei Hinweise auf eine η^1/η^3 -Fluktuation, wie sie von uns beispielsweise in höhervalenten und niederkoordinierten Allyl-Molybdän- und Allyl-Wolframimiden vom Typ $\text{M}(\text{NtBu})_2(\text{allyl})\text{R}$ beobachtet wird^[11].

Wesentlich stärker polare und reaktivere Metall-Kohlenstoff-Bindungen weisen die Methylene phosphoranyl-Komplexe $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CHPr}_3)$ (**9**) und $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CHPh}_3)$ (**10**) auf. Ihre Synthese gelingt durch Umsetzung des Wolframsäurechlorids **2** mit jeweils zwei Äquivalenten der entsprechenden Methylene phosphorane. Selbst bei einer 1:1-Stöchiometrie dieser Reaktionen läßt sich die vermutliche

Zwischenstufe des kationischen Ylidkomplexes $[\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_2\text{PR}_3)]^+\text{Cl}^-$ nicht nachweisen. Die Folgereaktion mit freiem Ylid unter Dehydrohalogenierung zum Produkt der Umylidierung verläuft wahrscheinlich wesentlich rascher als der einleitende Reaktionsschritt.

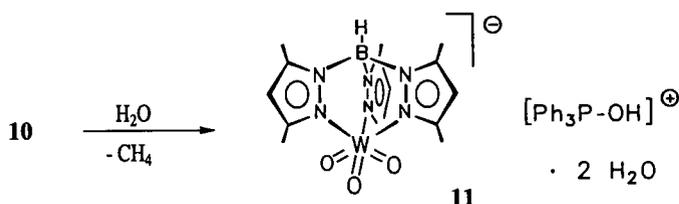


Je nach Grad der Einbindung des freien Elektronenpaares am ylidischen α -C-Atom in die Bindung zum Lewis-aciden und elektronisch ungesättigten Komplexfragment sollten sich Phosphoranyl-Anionen $[\text{CHPR}_3]^-$ entweder als Zweielektronen- oder als Vierelektronen-Donor-Liganden auffassen lassen^[15]. In oktaedrischen *cis*-Dioxokomplexen der Elektronenkonfiguration d^0 ist IR- und Raman-spektroskopischen sowie ^{17}O -NMR-Untersuchungen zufolge mit einer durchschnittlichen Bindungsordnung von 2.5 pro Oxoligand zu rechnen^[12]. Somit ist das Kation $[\kappa^3\text{-Tp}^*\text{WO}_2]^+$ als ein 16-Valenzelektronen-Fragment anzusehen, das keinen höheren Elektronenbedarf als den zweier zusätzlicher Elektronen aufweist. Diese Überlegungen finden ihre Bestätigung in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **9** und **10**. Die Substitution eines Protons in den Phosphoryliden $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ durch das d-Metall-Säure-Fragment $[\kappa^3\text{-Tp}^*\text{WO}_2]^+$ führt zu einer Verschiebung der α -C-Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum um rund 90 ppm und der dazugehörigen Protonenresonanz um ca. 3 ppm nach tieferem Feld im Vergleich zum unsubstituierten Methylene phosphoran. Verglichen mit dem Effekt der stärker π -aciden Metallfragmente $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ ^[13], $[\text{MoO}_2(\text{Mesityl})]^+$ ^[14] oder $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}]^+$ ^[15] ist die hier beobachtete Tieffeldverschiebung jedoch relativ gering und weit entfernt von den NMR-spektroskopischen Charakteristika der α -CH-Funktion des kürzlich beschriebenen Oxo(neopentyliden)-Komplexes $\text{Tp}^*\text{WO}(\text{CHtBu})\text{Cl}$ ^[16]. Mit anderen Worten, die hohe Elektronendichte am α -C-Atom wird nur unwesentlich durch Delokalisation zum Metallzentrum als vielmehr durch negativ-hyperkonjugative Wechselwirkung mit dem π^* -Molekülorbital der Phosphoniogruppe^[17] stabilisiert. Als Folge dessen besitzt das α -C-Atom in diesen metallsubstituierten Phosphoryliden einen deutlich ausgeprägten carbanoiden Charakter, der sich beispielsweise auch in der hohen Reaktivität und Empfindlichkeit von **9** und **10** gegenüber Feuchtigkeit oder chlorierten Lösungsmitteln äußert. Die ylidischen Resonanzformen **I** und **II** beschreiben daher die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen besser als die betainartige Grenzformulierung **III**.



Die orangefarbene Lösung von **10** in THF entfärbt sich bei Zugabe geringer Mengen Wasser. Es fällt ein farbloses Hy-

drollyseprodukt aus, bei dem es sich um ein Hydrat des Hydroxytriphenylphosphonium-Salzes $[\text{Ph}_3\text{POH}]^+[\text{Tp}^*\text{WO}_3]^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) handelt. Letzteres läßt sich auch als ein über Wasserstoffbrücken fixiertes Triphenylphosphanoxyd-Addukt an die monomere Wolframsäure $\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ betrachten. Vermutlich wird die Hydrolyse-reaktion durch Protonierung des carbanionischen α -C-Atoms eingeleitet. Die Zwischenstufe des kationischen Ylidkomplexes sollte für den nucleophilen Angriff eines Hydroxid-Ions am Metallzentrum aktiviert sein. Überraschenderweise wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weder die Bildung eines Methyltriphenylphosphoniumwolframs noch die bei der Hydrolyse des freien Methyltriphenylphosphorans bevorzugte Abspaltung von Benzol zu Methyl-diphenylphosphanoxyd beobachtet^[18], sondern es kommt zur Abspaltung von Methan (NMR-spektroskopischer Nachweis). Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren läßt sich die C_{3v} -Symmetrie des Komplexanions $[\text{Tp}^*\text{WO}_3]^-$ in Lösung ableiten. Die charakteristischen ^1H -NMR-Signale des Anions gleichen exakt denen des kürzlich beschriebenen Molybdän-Analogons $[\text{NEt}_4]^+[\text{Tp}^*\text{MoO}_3]^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ^[20]. Ein Vergleich der $\nu(\text{W}=\text{O})$ Valenzschwingungen mit strukturell verwandten Verbindungen, beispielsweise dem von Wieghardt und Mitarbeitern synthetisierten neutralen 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan-Komplex (triac*) $\text{WO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ^[19] oder dem von Kochi et al. strukturell charakterisierten $[\text{NEt}_4]^+[\text{Tp}^*\text{MoO}_3]^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ^[20] läßt die enge Beziehung von **11** zu letzteren Verbindungen ebenfalls deutlich werden (vgl. Tab. 1).



Tab. 1. Vergleich der $\nu(\text{M}=\text{O})$ -Valenzschwingungen (KBr, cm^{-1}) ähnlicher Trioxokomplexe (triac* = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)

	$\nu_{\text{S}}(\text{M}=\text{O})$	$\nu_{\text{AS}}(\text{M}=\text{O})$
$[\text{Tp}^*\text{WO}_3][\text{Ph}_3\text{P-OH}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 11	852	832
$[(\text{triac}^*)\text{WO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ^[19]	864	838
$[\text{Tp}^*\text{MoO}_3][\text{NEt}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ^[20]	924	898

Die ^1H - und ^{13}C -Resonanzen der Methylgruppen in 3,5-Stellung der facial fixierten Pyrazolyrings sind generell eine nützliche Sonde zur Erkennung des Substitutionsmusters am oktaedrisch koordinierten Metallzentrum und der daraus resultierenden Gesamtsymmetrie der Komplexe. Im Gegensatz zu dem in Lösung C_{3v} -symmetrischen Anion $[\text{Tp}^*\text{WO}_3]^-$ weisen die Verbindungen **1–10** aufgrund ihrer C_s -Symmetrie und ihres nicht fluktuierenden Ligandensy-

stems jeweils zwei Sorten magnetisch äquivalenter Pyrazolyrings A und B auf (vgl. Abb. 2). Bei der Zuordnung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gingen wir davon aus, daß das Ausmaß der magnetischen Inäquivalenz zwischen den Signalsätzen A und B in unmittelbarer Nachbarschaft zum Metallzentrum, also in C-3-Position, am größten sein sollte.

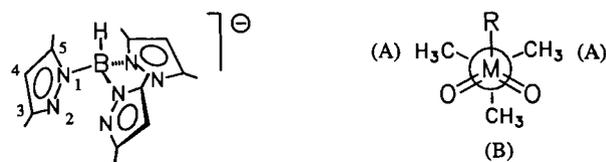


Abb. 2. Numerierung der Ligandatome und Newman-Projektion der oktaedrischen Komplexe **1–10**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der hier beschriebenen Organowolfram-Oxide mit der Bindungsfunktion $[\text{W}-\text{C}-\text{H}]$ zeigen charakteristische ^{183}W -Satelliten ($I = 1/2$, 14,4% natürliche Häufigkeit). Dabei fällt auf, daß die Werte $^2J_{\text{WH}}$ mit zunehmenden W-C-Mehrfachbindungsanteil abnehmen: $^2J_{\text{WH}} = 10.5 \pm 1.0 \text{ Hz}$ für **4–8**; $6.8 \pm 0.1 \text{ Hz}$ für **9** bzw. **10** und 2.9 Hz für $\text{Tp}^*\text{WO}(\text{CHtBu})\text{Cl}$ ^[16].

Die IR-Spektren der Verbindungen **1–10** weisen typische Banden für die B-H-Valenzschwingungen im Bereich $2520\text{--}2550 \text{ cm}^{-1}$ auf und lediglich eine C=N-Valenzschwingung im engen Bereich von $1540\text{--}1545 \text{ cm}^{-1}$, charakteristisch für den κ^3 -Koordinationsmodus des Tripod-Liganden^[21]. Das $[\text{cis-WO}_2]^{2+}$ -Metallfragment zeigt die typischerweise sehr intensiven Absorptionen der antisymmetrischen und symmetrischen W=O-Valenzschwingungen im engen Bereich $908\text{--}915$ bzw. $952\text{--}962 \text{ cm}^{-1}$. Im Molybdänkomplex **1** werden diese Banden bei 904 und 936 cm^{-1} beobachtet.

Vorläufiger Vergleich der Metallfragmente $[\text{Cp}^*\text{MO}_2]^+$ und $[\text{Tp}^*\text{MO}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

EHMO Rechnungen zufolge zeichnen sich beide Liganden $\text{Tp} = [\kappa^3\text{-HBpz}_3]^-$ und $\text{Cp} = [\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^-$ durch ihr gutes π -Donor- bzw. schwaches π -Akzeptorvermögen aus. Bei einer vergleichenden Betrachtung der Metallcarbonyl-Fragmente $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ und $[\text{TpMo}(\text{CO})_3]$ kommen Curtis et al. zum Ergebnis, daß der Tp-Ligand die gegenüber Cp bessere Donorfähigkeit aufweist^[22]. Dieser Trend läßt sich nicht ohne weiteres an den höhervalenten Metalloxo-Kationen $[\text{Cp}^*\text{MO}_2]^+$ und $[\text{Tp}^*\text{MO}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) nachvollziehen. Eher das Gegenteil scheint sich an diesen härter Lewis-aciden Komplexfragmenten abzuzeichnen. Als spektroskopische Sonden dienen bei dieser Einschätzung die ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen der metallgebundenen Methyl- bzw. Methylengruppen wie auch die Frequenzen der symmetrischen und antisymmetrischen M=O-Valenzschwingungen. Je elektronärmer das Metallzentrum in Abhängigkeit des σ, π -Donorvermögens der Liganden ist, desto stärker entschirmt sollten – Ringstrom- und Anisotropie-Effekte ausgeschlossen – die $\alpha\text{-CH}_2\text{R}$ Signale im NMR-Spektrum beobachtet werden^[23]. Gleichzeitig sollte

sich am elektronenärmeren Metallfragment ein höherer Dreifachbindungsanteil der Metall-Sauerstoff-Bindungen in den IR-Spektren widerspiegeln^[24]. Die in Tab. 2 zusammengestellten spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß die Metallfragmente $[\text{Tp}^*\text{MoO}_2]^+$ und $[\text{Tp}^*\text{WO}_2]^+$ eine verglichen mit ihren Cp^* -Analoge größere σ, π -Metallacidität besitzen, der Tp^* -Ligand folglich in diesen Komplexen das schlechtere Donorvermögen im Vergleich zu Cp^* aufweisen sollte.

Tab. 2. Vergleich spektroskopischer Charakteristika von $[\text{Cp}^*\text{MO}_2\text{R}]$ mit $[\text{Tp}^*\text{MO}_2\text{R}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{b)}	IR (cm ⁻¹) ^{c)}	
	$\delta(\text{MCH}_2)$	$\delta(\text{MCH}_2)$	$\nu_{\text{as/s}}(\text{M}=\text{O})$	
$\text{Cp}^*\text{MoO}_2(\text{CH}_3)$ [28a, 29]	0.98	15.8	918	877
$\text{Tp}^*\text{MoO}_2(\text{CH}_3)$ 1	1.49	28.7	936	904
$\text{Cp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_3)$ [28b, 29]	0.99	13.9	943	899
$\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_3)$ 2	1.26	29.5	955	914
$\text{Cp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ [28c, 29]	0.48	24.5	937	901
$\text{Tp}^*\text{WO}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ 3	1.26	47.5	954	910

^{a)} CDCl_3 . – ^{b)} Cp^* -Komplexe in C_6D_6 , Tp^* -Komplexe in CDCl_3 . – ^{c)} Nujol.

Weitere experimentelle Befunde, beispielsweise ein Vergleich der Redoxpotentiale oder vergleichende Reaktivitätsstudien, sollen in Zukunft diese Indizien erhärten. Daher entwickeln wir zur Vervollständigung der Reihe entsprechender Organomolybdän-Oxide $[\text{Tp}^*\text{MoO}_2\text{R}]$ derzeit Alternativen zur wenig selektiven Grignard-Syntheseroute und auch neue ergiebige Syntheserouten für Komplexe vom Typ $[\text{Cp}^*\text{MO}_2\text{R}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Herrn Prof. Dr. H. Werner danken wir sehr für seine stete Förderung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Universitätsbund Würzburg für finanzielle Unterstützung, Sachmittel und Stipendien. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen, an Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. W. Buchner sowie Frau M. L. Schäfer für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die präparativen Arbeiten wurden unter trockenem Argon (P_4O_{10}) durchgeführt. Die Standard-Schlenk-Gefäße wurden im Vakuum (10^{-2} mbar) ausgeheizt und Lösungsmittel nach üblichen Methoden getrocknet sowie frisch destilliert. – Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in verschlossenen Kapillaren (Büchi-SMP 20) oder durch Differential-Thermoanalyse (DuPont 9000) bestimmt. – IR (Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Fenstern oder als KBr-Preßling): Bruker IFS 25 oder Perkin-Elmer 283. – ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR: Bruker AMX 400. – EI-MS (70 eV): Finnigan MAT 90; die m/z -Werte beziehen sich immer auf Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit; das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils im Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung. – Elementaranalysen: Analy-

tisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg. – Röntgenstrukturanalyse: Siemens-Stoeckert-Diffraktometer, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

Die Ausgangsverbindungen $\text{Tp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ (1) und $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ (2) wurden aus den entsprechenden Dioxodichloriden $[\text{MO}_2\text{Cl}_2]_x$ und KTp^* dargestellt^[8,25], Grignardreagenzien wurden in ca. 0.5 M etherischer Lösung eingesetzt.

Methyldioxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]molybdän(VI) (3): 1.89 g (4.10 mmol) $\text{Tp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ werden in 70 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemp. innerhalb von 10 min mit 13.8 g (4.15 mmol) einer 0.34 M Lösung von AlMe_3 in Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 2 h unter Rückfluß erwärmt, die dunkelrote, auf Raumtemp. abgekühlte Lösung mit Sauerstoff gesättigt und schließlich mit 3 ml Wasser versetzt. Die Suspension wird im Ölpumpenvakuum vollständig eingedampft und das beigefarben-gelbe Produkt durch Sublimation bei $170-200^\circ\text{C}/8 \cdot 10^{-3}$ mbar isoliert. Die Kristallisation aus THF/Hexan liefert gelbe Einkristalle, die im Feinvakuum bei erhöhter Temp. im Kristallgitter eingeschlossenes THF verlieren. Ausb. 1.30 g (72%) beigefarbenes Pulver, Schmp. 238°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3127 \text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2544 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1544 vs $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 vs, 1416 s, 1368 vs, 1208 vs, 1072 vs, 1044 s, 936 vs und 904 vs $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, 860 s, 784 s, 692 w, 644 m, 504 w, 472 w. – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.49$ (s, 3H, MoCH_3), 2.36/2.39 (s, 3H/s, 6H; 5- CH_3), 2.56/2.69 (s, 3H/s, 6H; 3- CH_3), 5.85 (s br, 3H, 4-H). – ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyllringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 12.42$ (A)/12.61 (B) (5- CH_3), 14.45 (A)/15.20 (B) (3- CH_3), 28.71 (MoCH_3), 106.96 (B)/107.11 (A) (C-4), 143.58 (A)/146.74 (B) (C-3), 152.24 (A)/152.70 (B) (C-5). – EI-MS, m/z (%): 439 [$\text{M}^+ - \text{H}$] (3), 427 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BMoN}_6\text{O}_2$ (440.2) Ber. C 43.66 H 5.73 N 19.09
Gef. C 43.41 H 5.67 N 19.36

Methyldioxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI) (4): Zu einer Suspension von 1.08 g (1.97 mmol) $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ in 70 ml Toluol werden bei -60°C innerhalb von 10 min 13.2 g (4.0 mmol) einer 0.34 M Lösung von AlMe_3 in Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich spontan dunkelrot. Nach langsamem Erwärmen (20 min) auf Raumtemp. ist nach 2 h eine klare, dunkelgelbe Lösung entstanden. Diese wird mit 2 ml Methanol und anschließend mit 1.5 ml Wasser versetzt, wobei sich eine gelbbraune Suspension bildet, die i. Vak. vollständig eingedampft wird. Der zurückbleibende Feststoff wird mit 90 ml CHCl_3 extrahiert, das Filtrat auf 10 ml eingengt und mit 30 ml Hexan versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und bei $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar getrocknet. Ausb. 0.84 g (81%) farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. 232°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3128 \text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2544 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1543 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1447 vs, 1417 s, 1366 s, 1206 s, 1181 m, 1071 s, 1044 m, 955 s und 914 s $\nu(\text{W}=\text{O})$, 877 w, 860 m, 811 m, 788 w, 691 w, 641 w, 521 w, 472 w. – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.22$ (s, 3H, WCH_3), ² $J_{\text{WH}} = 9.5$ Hz), 2.36/2.38 (s, 3H/s, 6H; 5- CH_3), 2.63/2.69 (s, 3H/s, 6H; 3- CH_3), 5.87/5.88 (s, 2H/s, 1H; 4-H). – ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyllringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 12.43$ (A)/12.64 (B) (5- CH_3), 14.62 (A)/15.55 (B) (3- CH_3), 29.46 (WCH_3), ¹ $J_{\text{WC}} = 114.6$ Hz), 107.45 (B)/107.64 (A) (C-4), 143.93 (A)/147.05 (B) (C-3), 153.17 (A)/153.60 (B) [C-5]. – EI-MS, m/z (%): 527 [M^+] (3), 513 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100), 485 [$\text{M}^+ - 3 \text{CH}_3$] (29).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BN}_6\text{O}_2\text{W}$ (528.1) Ber. C 36.39 H 4.77 N 15.91
Gef. C 36.78 H 4.84 N 15.70

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Verbindungen 5–8: Nach der Umsetzung von $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ mit dem entsprechenden Grignardreagenz wird das organische Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Das zurückbleibende Produktgemisch wird an der Luft mit 15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mit 10–15 ml gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über eine Säule von 5 g Celite und 3 g wasserfreiem MgSO_4 filtriert. Die klare Lösung wird i. Vak. vollständig eingedampft und das zurückbleibende Rohprodukt mit den angegebenen Lösungsmitteln gewaschen oder kristallisiert.

Dioxo[trimethylsilylmethyl]tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI) (5): Zu einer Suspension von 490 mg (0.89 mmol) $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ in 20 ml THF werden bei Raumtemp. 8.4 ml (ca. 4.5 mmol) einer 0.54 M etherischen Lösung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ getropft. Anschließend wird 10 min auf 50°C erwärmt. Der Abdampfrückstand wird nach der allgemeinen Vorschrift wässrig aufgearbeitet und das Produkt aus der stark eingeeengten CH_2Cl_2 -Lösung mit MeCN bei –30°C ausgefällt. Die Kristallisation aus Ether/Pentan liefert die analysenreine Substanz, die bei 120°C/10⁻² mbar getrocknet wird. Ausb. 161 mg (30%) farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. 210°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3132 \text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2550 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1543 vs $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1449 vs, 1416 m, 1383 vs, 1367 vs, 1244 s, 1216 vs, 1190 m, 1075 vs, 1042 s, 980 s, 954 vs und 910 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 850 vs, 819 vs, 708 m, 644 m, 520 w, 471 w. – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.26$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.26 (s, 2H, WCH_2 , $^2J_{\text{WH}} = 8.6$ Hz), 2.35/2.39 (s, 3H/s, 6H; 5- CH_3), 2.65/2.72 (s, 3H/s, 6H; 3- CH_3), 5.86/5.89 (s, 1H/s, 2H; 4-H). – ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyllringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 1.31$ (SiCH_3 , $^1J_{\text{SiC}} = 50.4$ Hz), 12.43 (A)/12.62 (B) (5- CH_3), 14.94 (A)/15.58 (B) (3- CH_3), 47.49 (WCH_2 , $^1J_{\text{WC}} = 112.6$, $^1J_{\text{SiC}} = 41.8$ Hz), 107.28 (B)/107.67 (A) (C-4), 143.00 (A)/146.52 (B) (C-3), 152.60 (A)/153.41 (B) (C-5). – EI-MS, m/z (%): 600 [M^+] (5), 585 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (46), 513 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$] (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BN}_6\text{O}_2\text{SiW}$ (600.3) Ber. C 38.02 H 5.54 N 14.00
Gef. C 37.94 H 5.61 N 13.99

Neopentylidioxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI) (6): Eine Suspension von 530 mg (0.97 mmol) $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ in 20 ml THF wird bei –30°C mit 2.6 ml (ca. 1.5 mmol) einer 0.56 M etherischen Lösung von $t\text{BuCH}_2\text{MgCl}$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt (20 min) und nach 1.5 h i. Vak. vollständig zu einem violett gefärbten Rückstand abgedampft. Das nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Rohprodukt wird aus Acetonitril/Methanol (1:10, –30°C) kristallisiert, mit Methanol und wenig kaltem Pentan gewaschen und bei 80°C/10⁻² mbar von Lösungsmittelsuren befreit. Ausb. 132 mg (23%) farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. 160°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3128 \text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2552 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1544 vs $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 vs, 1415 w, 1383 vs, 1366 vs, 1216 vs, 1190 m, 1075 vs, 1041 s, 959 vs und 914 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 862 m, 815 m, 795 m, 696 w, 644 m, 475 w. – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.24$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.05 (s, 2H, WCH_2 , $^2J_{\text{WH}} = 9.2$ Hz), 2.32/2.37 (s, 3H/s, 6H; 5- CH_3), 2.62/2.75 (s, 3H/s, 6H; 3- CH_3), 5.84/5.88 (s, 1H/s, 2H; 4-H). – ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyllringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 12.52$ (A)/12.57 (B) (5- CH_3), 15.36 (A)/15.59 (B) (3- CH_3), 33.84 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.44 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 73.77 (WCH_2 , $^1J_{\text{WC}} = 118$ Hz), 107.32 (B)/107.80 (A) (C-4), 144.23 (A)/146.58 (B) (C-3), 152.93 (A)/153.47 (B) (C-5). – EI-MS, m/z (%): 584 [M^+] (5), 513 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2t\text{Bu}$] (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BN}_6\text{O}_2\text{W}$ (584.2) Ber. C 41.12 H 5.69 N 14.39
Gef. C 41.42 H 5.94 N 14.41

(2-Methyl-2-phenylpropyl)dioxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI) (7): 480 mg (0.88 mmol) $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ werden in 10 ml Diethylether suspendiert und mit 2.5 ml (1.15 mmol) einer etherischen Lösung von $\text{PhC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ (0.46 M) bei –30°C versetzt. Anschließend werden 5 ml THF zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 20 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach weiteren 90 min wird die ockerfarbene Suspension zur Trockene eingedampft und nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aufgearbeitet. Das orange-gelb gefärbte Rohprodukt wird mit MeCN gewaschen, anschließend mit 20 ml warmen THF aufgenommen und aus der stark eingeeengten Lösung mit Acetonitril bei –30°C ausgefällt. Ausb. 236 mg (41%) farbloses Pulver, Schmp. 218–220°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3138 \text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 3060 w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}})$, 2543 w $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1545 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1462 vs, 1452 vs, 1415 m, 1379 vs, 1367 vs, 1214 vs, 1184 m, 1068 vs, 1042 s, 962 s und 915 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 862 m, 818 m, 788 m, 706 m, 693 m, 643 m, 472 w. – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.72$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.22 (s, 2H, WCH_2 , $^2J_{\text{WH}} = 9.7$ Hz), 2.30/2.32 (s, 3H/s, 6H, 5- CH_3), 2.63/2.70 (s, 3H/s, 6H; 3- CH_3), 5.82/5.83 (s, 2H/s, 1H; 4-H), 7.25 (m, 5H, C_6H_5). – ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyllringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 12.50$ (A)/12.61 (B) (5- CH_3), 15.28 (A)/15.65 (B) (3- CH_3), 30.70 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 41.56 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 74.31 (WCH_2 , $^1J_{\text{WC}} = 119.1$ Hz), 107.36 (B)/107.81 (A) (C-4), 124.99 (*p*- C_{Ph}), 125.47 (*m*- C_{Ph}), 127.87 (*o*- C_{Ph}), 144.26 (A)/146.68 (B) (C-3), 152.91 (A)/153.49 (B) (C-5), 155.48 (*i*- C_{Ph}). – EI-MS, m/z (%): 646 [M^+] (6), 513 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{Ph}$] (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BN}_6\text{O}_2\text{W}$ (646.25) Ber. C 46.46 H 5.46 N 13.00
Gef. C 46.17 H 5.43 N 12.73

(2-Methylallyl)dioxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI) (8): 460 mg (0.83 mmol) $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ werden in 20 ml THF suspendiert und bei –10°C mit 6.5 ml (4.1 mmol) einer etherischen Lösung (0.64 M) von $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{MgCl}$ versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. (15 min) ist eine gelbgrüne Lösung entstanden, die nach weiteren 20 min mit Luftsauerstoff gesättigt wird. Das gelbe Reaktionsgemisch wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aufgearbeitet, das Rohprodukt aus Dichlormethan/Hexan kristallisiert und der mikrokristalline Feststoff bei 110°C/10⁻² mbar getrocknet. Ausb. 184 mg (39%) hellgelber, feinkristalliner Feststoff, Schmp. 209°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3124 \text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 3072 w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{allyl}})$, 2548 w $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1620 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{allyl}})$, 1544 vs $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 vs, 1416 vs, 1386 vs, 1264 vs, 1212 vs, 1184 sh, 1072 s, 1044 m, 956 vs und 912 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 860 vs, 808 vs, 784 vs, 696 m, 640 s, 472 w. – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.06$ [s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$], 2.34/2.39 (s, 3H/s, 6H, 5- CH_3), 2.58/2.83 (s, 3H/s, 6H, 3- CH_3), 2.61 (s, 2H, WCH_2 , $^2J_{\text{WH}} = 11.7$ Hz), 4.49 [m, 1H, $\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$], 4.75 [m, 1H, $\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$], 5.86/5.91 (s, 1H/s, 2H, 4-H). – ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyllringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 12.53$ (A)/12.63 (B) (5- CH_3), 15.22 (A)/15.59 (B) (3- CH_3), 24.16 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 62.86 (WCH_2 , $^1J_{\text{WC}} = 105.6$ Hz), 107.44 (B)/107.92 (A) (C-4), 109.35 [$\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$], 144.33 (A)/147.08 (B) (C-3), 152.38 [$\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$], 153.50 (A)/153.62 (B) (C-5). – EI-MS, m/z (%): 567 [$\text{M}^+ - \text{H}$] (3), 513 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$] (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BN}_6\text{O}_2\text{W}$ (568.1) Ber. C 40.17 H 5.15 N 14.79
Gef. C 39.95 H 5.20 N 14.52

Dioxo[triisopropylphosphoranyliden]methyl]tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI) (9): In 20 ml THF werden 380 mg (0.69 mmol) $\text{Tp}^*\text{WO}_2\text{Cl}$ suspendiert und 250 mg (1.42 mmol) $\text{CH}_2=\text{P}i\text{Pr}_3$, gelöst in 3 ml THF, bei Raumtemp. zugetropft. Die dunkelrote Suspension wird nach 3 h bei 45°C zur Trockene

eingedampft und der Rückstand mit 100 ml Methylcyclohexan heiß extrahiert. Aus der roten Lösung kristallisieren bei -30°C dunkelrote Kristalle, die mit Pentan gewaschen werden. Ausb. 193 mg (41%), Schmp. 151°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3120\text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2520 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1544 vs $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 vs, 1416 vs, 1377 vs, 1354 vs, 1212 vs, 1068 vs, 1042 s, 952 s und 908 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 876 br vs, 816 s, 796 m, 772 m, 680 m, 676 m, 644 m, 560 vw, 536 w, 472 w. – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.11$ [dd, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^3J_{\text{PH}} = 14.1$ Hz], 2.01/2.17 (s, 3H/s, 6H; 5- CH_3), 2.24 (d sept, 3H, PCHMe_2 , $^2J_{\text{PH}} = 12.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 2.47 (d, 1H, WCHP, $^2J_{\text{PH}} = 8.11$, $^2J_{\text{WH}} = 6.85$ Hz), 3.06/3.22 (s, 6H/s, 3H, 3- CH_3), 5.32/5.74 (s, 1H/s, 2H, 4-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 12.33$ (B)/12.49 (A) (5- CH_3), 15.55 (B)/16.36 (A) (3- CH_3), 18.11 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27.24 (d, P- CHMe_2 , $^1J_{\text{PC}} = 49$ Hz), 89.27 (d, WCHP, $^1J_{\text{PC}} = 55.3$, $^1J_{\text{WC}} = 60$ Hz), 106.81 (B)/106.94 (A) (C-4), 143.34 (A)/143.47 (B) (C-3), 152.36 (A)/153.01 (B) (C-5). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 38.0$ (s, $^2J_{\text{WP}} = 37.2$ Hz).

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{BN}_6\text{O}_2\text{PW}$ (686.3) Ber. C 43.75 H 6.46 N 12.25
Gef. C 43.32 H 6.27 N 12.27

Dioxo[(triphenylphosphoranylidene)methyl][tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI) (10): 400 mg (0.73 mmol) $\text{Tp}^*\text{-WO}_2\text{Cl}$ und 430 mg (1.74 mmol) $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ werden in 30 ml THF 5 h bei 50°C gerührt. Die sich bildende orangefarbene Suspension wird eingedampft, der Rückstand mit 15 ml Toluol/Hexan (1:1) gewaschen und anschließend mit 100 ml Toluol in der Wärme extrahiert. Aus der eingeeengten orangefarbenen Lösung fällt nach Zugabe von 5 ml Pentan das orangefarbene mikrokristalline Produkt aus. Es wird mit Pentan gewaschen und bei $105^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar getrocknet. Ausb. 220 mg (38%), Schmp. 194°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3125\text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 3052 w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}})$, 2544 w $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1544 m $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1556 vs, 1416 m, 1376 s, 1212 m, 1104 m, 1068 s, 952 s und 908 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 876 vs, 812 w, 792 w, 744 w, 712 w, 692 m, 520 m. – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.99/2.16$ (s, 3H/s, 6H, 5- CH_3), 2.75/3.02 (s, 6H/s, 3H; 3- CH_3), 3.28 (d, 1H WCHP, $^2J_{\text{PH}} = 6.3$, $^2J_{\text{WH}} = 6.65$ Hz), 5.31/5.65 (s, 1H/s, 2H, 4-H), 7.05–7.85 (br m, 15H, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): Die Signalmuster magnetisch inäquivalenter Pyrazolyringe erscheinen im Verhältnis 2:1 wie A:B; $\delta = 12.31$ (B)/12.45 (A) (5- CH_3), 15.61 (B)/16.02 (A) (3- CH_3), 87.62 (d, WCHP, $^1J_{\text{PC}} = 64.0$ Hz), 106.89 (A)/107.05 (B) (C-4), 128.51 (d, *m*- C_{Ph} , $^3J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz), 129.86 (d, *i*- C_{Ph} , $^1J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz), 131.13 (d, *p*- C_{Ph} , $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz), 134.21 (d, *o*- C_{Ph} , $^2J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz), 143.21 (A)/143.77 (B) (C-3), 153.01 (A)/153.18 (B) (C-5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 22.7$ (d, $^2J_{\text{WP}} = 35.3$ Hz).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{BN}_6\text{O}_2\text{PW}$ (788.35) Ber. C 51.80 H 4.86 N 10.66
Gef. C 51.47 H 4.84 N 10.48

Hydroxytriphenylphosphonium-[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)boranato]wolfram(VI)-Dihydrat (11): 180 mg (0.22 mmol) 10 werden in 5 ml THF suspendiert und mit 0.1 ml (6.25 mmol) Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die anfangs orangefarbene Suspension entfärbt sich dabei vollständig. Der voluminöse Niederschlag wird abgetrennt und mit je 5 ml THF, Benzol und Diethylether gewaschen. Nach Trocknen bei $90^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ mbar Ausb. 145 mg (82%), farblos mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 210°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3404$ br $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3096 br $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ph}})$, 2524 w $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1648 m, 1580 w, 1540 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 vs, 1440 vs, 1416 vs, 1384 s, 1344 m, 1208 vs, 1192 sh, 1116 s, 1068 vs, 1044 s, 996 w, 910 s, 903 s, 896 s, 852 vs und 832 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 792 vs, 752 s, 720 s, 692 vs, 644 m, 508 vs, 440 w. – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.26$ (s, 9H, 5- CH_3), 2.83 (s, 9H, 3- CH_3), 5.66 (s, 3H, 4-H), 7.65–7.84 (m, 15H, C_6H_5).

– $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 12.40$ (5- CH_3), 14.79 (3- CH_3), 106.02 (C-4), 120.07 (d, *i*- C_{Ph} , $^1J_{\text{PC}} = 88.2$ Hz), 130.33 (d, *m*- C_{Ph} , $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz), 133.43 (d, *o*- C_{Ph} , $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz), 134.65 (d, *p*- C_{Ph} , $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz), 142.10 (C-3), 151.39 (C-5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 22.9$ (s).

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{BN}_6\text{O}_6\text{PW}$ (844.4) Ber. C 46.94 H 5.01 N 9.95
Gef. C 47.11 H 4.58 N 9.46

Röntgenstrukturanalyse von 3^[26]: Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BN}_6\text{O}_2\text{Mo} \cdot 1/2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 476.22$ g mol $^{-1}$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.153(7)$, $b = 8.747(8)$, $c = 16.443(18)$ Å, $\alpha = 76.81(8)$, $\beta = 75.88(7)$, $\gamma = 76.96(7)^{\circ}$, $Z = 2$, $V = 1089$ Å 3 , $d_{\text{calc}} = 1.45$ g cm $^{-3}$. – Intensitätsmessung: Siemens-Stoe-AED 2-Diffraktometer, Mo- K_{α} -Strahlung, ω -Scan, $\Theta_{\text{max}} = 25^{\circ}$, *hkl*-Bereich: $\pm 9, \pm 10, 19$; 3839 unabhängige Reflexe gemessen, davon 2259 beobachtet, ($I > 2\sigma_I$), empirische Absorptionskorrektur, Kristallgröße $0.1 \times 0.1 \times 0.2$ mm, $\mu = 5.5$ cm $^{-1}$, Transmissionskoeffizient 0.90–1.00. – Strukturbestimmung: Lösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verbindung enthält pro Formeleinheit ein halbes THF-Molekül, das fehlgeordnet ist. Nichtwasserstoffatome (bis auf das THF-Molekül) wurden anisotrop, das Wasserstoffatom am Boratom isotrop verfeinert. Die restlichen Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen bzw. als Teil einer starren Gruppe (CH_3) eingegeben, wobei nur gruppenweise isotrope Temperaturfaktoren verfeinert wurden. $R = 0.069$, $R_w = 0.059$ ($w = 1/\sigma_f^2$), 282 Parameter, Restelektronendichte 0.6 e Å $^{-3}$ (in der Nähe des THF-Moleküls). Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86^[27] durchgeführt.

Tab. 3. Atomparameter von 3: \bar{U} [Å 2] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U

Atom	x	y	z	\bar{U}
Mo1	0.53460(11)	0.90277(11)	0.29015(6)	0.044
O1	0.3529(7)	1.0478(7)	0.2791(4)	0.062
O2	0.6203(8)	0.9606(7)	0.3611(4)	0.061
C1	0.7029(11)	0.9916(9)	0.1730(6)	0.058
B1	0.5497(11)	0.5072(11)	0.2839(6)	0.039
N1	0.4086(8)	0.7173(7)	0.3769(4)	0.041
N2	0.4296(8)	0.5607(7)	0.3655(4)	0.041
C2	0.3342(10)	0.4790(11)	0.4315(5)	0.048
C3	0.2472(11)	0.5803(11)	0.4874(6)	0.061
C4	0.2969(10)	0.7260(11)	0.4520(6)	0.052
C5	0.3248(11)	0.3074(10)	0.4405(6)	0.069
C6	0.2397(12)	0.8819(11)	0.4832(6)	0.073
N3	0.7557(8)	0.6788(8)	0.2885(4)	0.047
N4	0.7306(8)	0.5340(7)	0.2814(4)	0.043
C7	0.8807(11)	0.4284(10)	0.2791(5)	0.050
C8	1.0034(11)	0.5078(10)	0.2860(5)	0.054
C9	0.9218(10)	0.6629(10)	0.2910(5)	0.050
C10	0.8991(11)	0.2589(11)	0.2694(6)	0.071
C11	0.9991(11)	0.7944(11)	0.3033(6)	0.070
N5	0.4572(8)	0.7782(7)	0.1973(4)	0.043
N6	0.4835(8)	0.6139(8)	0.2068(5)	0.042
C12	0.4278(10)	0.5762(10)	0.1436(6)	0.049
C13	0.3647(11)	0.7150(10)	0.0945(6)	0.054
C14	0.3838(11)	0.8376(10)	0.1298(6)	0.050
C15	0.4367(12)	0.4060(10)	0.1344(6)	0.068
C16	0.3250(13)	1.0148(10)	0.0991(6)	0.076

^[1] 5. Mitteilung: J. Sundermeyer, K. Weber, H. Werner, N. Mahr, G. Bringmann, O. Schupp, *J. Organomet. Chem.* **1992**, im Druck.

^[2] A. A. Eagle, M. F. Mackay, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1425–1428.

^[3] A. A. Eagle, E. R. T. Tiekink, C. G. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1746–1748.

- [¹⁴] G. N. Schrauzer, E. L. Moorehead, J. H. Grate, L. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4760–4765; G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, P. R. Robinson, E. O. Schlemper, *Organometallics* **1982**, *1*, 44–47; G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 380–385; G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, F. Ross, D. Ross, E. O. Schlemper, *Organometallics* **1983**, *2*, 481–485; L. A. Hughes, L. N. Hui, G. N. Schrauzer, *ibid.* **1983**, *2*, 486–489; G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, E. O. Schlemper, F. Ross, D. Ross, *ibid.* **1983**, *2*, 1163–1166; G. N. Schrauzer, E. O. Schlemper, N. H. Liu, Q. Wang, K. Rubin, X. Zhang, X. Long, C. S. Chin, *ibid.* **1986**, *5*, 2452–2456; G. N. Schrauzer, X. Zhang, N. H. Liu, E. O. Schlemper, *ibid.* **1988**, *7*, 279–282; C. Zhang, X. Zhang, N. H. Liu, G. N. Schrauzer, E. O. Schlemper, *ibid.* **1990**, *9*, 1307–1311; C. Zhang, E. O. Schlemper, G. N. Schrauzer, *ibid.* **1990**, *9*, 1016–1020.
- [¹⁵] [^{15a}] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2656–2658. — [^{15b}] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 169 ff.
- [¹⁶] J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 255–259.
- [¹⁷] S. A. Roberts, C. G. Young, W. E. Cleland, R. B. Ortega, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3044–3051.
- [¹⁸] S. A. Roberts, C. G. Young, C. A. Kipke, W. E. Cleland, K. Yamanouchi, M. D. Carducci, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3650–3656.
- [¹⁹] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489–496; M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 256–259; L. M. Atagi, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1483–1484, und dort zitierte Literatur.
- [¹⁰] J. D. Burrington, R. K. Grasselli, *J. Catal.* **1979**, *59*, 79 ff.; R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Adv. Catal.* **1981**, *30*, 133 ff.; J. D. Burrington, C. Kartisek, R. K. Grasselli, *J. Catal.* **1984**, *87*, 363 ff.; R. K. Grasselli, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 216 ff.; Lit. [^{15b}], S. 288–319.
- [¹¹] J. Sundermeyer, K. Weber, Publikation in Vorbereitung.
- [¹²] F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 867–873; K. F. Miller, R. A. D. Wentworth, *ibid.* **1979**, *18*, 984–988.
- [¹³] Beispiele: J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 1289–1297; H. Schmidbaur, R. Pichl, *ibid.* **1985**, *40*, 352–356; G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Organometallics* **1985**, *4*, 1310–1312; G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 1177–1180; G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 91–108.
- [^{14a}] H. Arzoumanian, A. Baldy, R. Lai, J. Metzger, M.-L. Nkeng Peh, M. Pierrot, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1151–1152.
- [^{15j}] J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, im Druck.
- [^{16j}] L. L. Bloch, K. Abboud, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7066–7068.
- [^{17j}] H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331–1349.
- [^{18j}] G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorous Compounds*, Wiley-Interscience, New York **1972**, Bd. 3, S. 9; G. W. Fenton, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2342–2356.
- [^{19j}] P. Schreiber, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 174–192.
- [^{20j}] S. Wolowicz, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1215–1221.
- [^{21j}] E. Kime-Hunt, K. Spartalian, M. DeRusha, C. N. Nunn, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4392–4399.
- [^{22j}] M. D. Curtis, K.-B. Shiu, W. M. Butler, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335–3343.
- [^{23j}] Überblick über vergleichbare NMR-Studien an Methyltitanverbindungen: M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, **1986**, S. 54–55, und dort zitierte Literatur.
- [^{24j}] Überblick über vergleichbare IR-Studien an Oxokomplexen: W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 115–121, und dort zitierte Literatur.
- [^{25j}] J. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.
- [^{26j}] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56696, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [^{27j}] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen **1986**.
- [^{28j}] [^{28a}] J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 45–56. — [^{28b}] *Organometallics* **1988**, *7*, 559–561. — [^{28c}] J. W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 59–69.
- [^{29j}] P. Legzdins, E. C. Phillips, L. Sánchez, *Organometallics* **1989**, *8*, 940–949.

[270/92]