

Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 14<sup>[1]</sup>

## Diimidokomplexe $[M(NR)_2(PMe_3)_2(L)]$ des vierwertigen Molybdäns und Wolframs: Struktur, Moleküldynamik und Aktivierung $\pi$ -acider Liganden

Udo Radius<sup>a</sup>, Jörg Sundermeyer<sup>\*a</sup> und Hans Pritzkow<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 30. März 1994

**Key Words:** Imido complexes, organometallic / Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Alkene complexes / Alkyne complexes

### Highervalent Derivatives of the d-Metal Acids, 14<sup>[1]</sup>. – Diimido Complexes $[M(NR)_2(PMe_3)_2(L)]$ of Tetravalent Molybdenum and Tungsten: Structure, Molecular Dynamics, and Activation of $\pi$ -Acidic Ligands

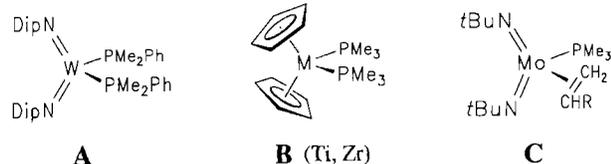
$[M(NMes)_2Cl_2(dme)]$  ( $M = Mo$  **1**,  $W$  **2**; Mes = mesityl) or the *trans*-phosphane complexes  $[M(NMes)_2(PMe_3)_2Cl_2]$  (**3**, **4**) are reduced by  $C_8K$  in the presence of  $PMe_3$  to give diamagnetic  $d^2$  complexes  $[Mo(NMes)_2(PMe_3)_3]$  (**5**) and  $[W(NMes)_2(PMe_3)_3]$  (**6**). At least one  $PMe_3$  ligand in **5** and **6** is readily substituted by more  $\pi$ -acidic substrates such as ethene, ethyne, 2-butyne, and  $P(OEt)_3$ . The reaction with ethene leads to  $[Mo(NMes)_2(\eta^2-C_2H_4)(PMe_3)_2]$  (**7**) and  $[W(NMes)_2(\eta^2-C_2H_4)(PMe_3)_2]$  (**8**). Furthermore, pentacoordinate complexes  $[Mo(NMes)_2(\eta^2-C_2Me_2)(PMe_3)_2]$  (**9**),  $[W(NMes)_2(\eta^2-C_2H_2)(PMe_3)_2]$  (**10**), and  $[W(NMes)_2(PMe_3)\{P(OEt)_3\}_2]$  (**11**)

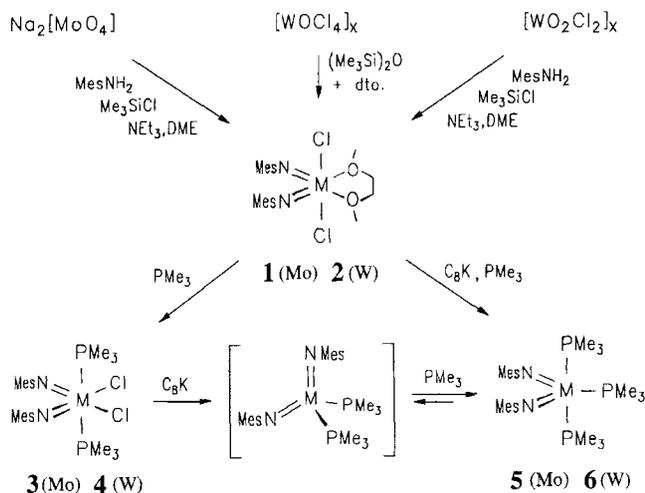
have been synthesized from **5** or **6**. The X-ray structure analysis of **8** reveals a trigonal-bipyramidal geometry about tungsten with both arylimido groups perfectly lying in the equatorial mirror plane. The ethene ligand is occupying the third equatorial position. The  $C_2$  vector is oriented perpendicular to the  $WN_2$  plane. Dynamic NMR studies are consistent with a *tbp* geometry being also present in solution at the low-temperature limit. At higher temperatures a rapid exchange of the  $PMe_3$  ligands with noncoordinated phosphane according to a dissociative mechanism is observed.

Metallorganische Verbindungen mit der Struktur-Einheit  $[Mo(NR)_2]$  oder  $[W(NR)_2]$  finden Interesse, da die beiden Imidometall-Fragmente isolobal zu Metallocen-Fragmenten  $[(\eta^5-C_5R_5)_2M]$  der 4. Gruppe sind<sup>[2]</sup>. Durch konsequente Entwicklungsarbeit von nunmehr 25 Jahren haben Metallocen-Komplexe des Typs  $[(\eta^5-C_5R_5)_2M(X)R']$  oder  $[(\eta^5-C_5R_5)_2M(L)L']$  ( $M = Ti, Zr$ , Elektronenkonfiguration  $d^0$  bzw.  $d^2$ ) große Bedeutung in der homogenen Katalyse sowie als selektive Synthesereagenzien erlangt<sup>[3]</sup>. Während die Chemie der Metallocendichloride schon sehr eingehend studiert wurde, haben Untersuchungen an elektronisch vergleichbaren Imidoylchloriden  $[M(NR)_2Cl_2]$  ( $M = Mo, W$ ) der Molybdän- und Wolframsäure erst begonnen<sup>[4]</sup>. Schrock et al. stellten kürzlich die Struktur des tetraedrischen Bis(arylimido)wolfram-Komplexes **A**<sup>[2b]</sup> vor, der sich strukturell und in seiner Reaktivität mit Bis(phosphan)-metallocen-Komplexen, z. B.  $[(\eta^5-C_5H_5)_2M(PMe_3)_2]$  ( $M = Ti, Zr$ ) **B**<sup>[5]</sup>, vergleichen läßt.

Die Koordinationszahl vier wird in **A** durch die sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenyl-Reste an den Stickstoffliganden und durch das zur Stabilisierung gewählte Dimethyl(phenyl)phosphan gewährleistet. Der von Gibson et al. kürzlich beschriebene Olefinkomplex **C**<sup>[6]</sup> gehört ebenfalls zu der bislang noch nicht auf breiter Basis untersuchten Klasse tetraedrischer Verbindungen vom Typ  $[M(NR)_2(L)L']$  ( $M = Mo, W$ ).

Sterische Unterschiede zwischen zwei Spezies mit Grenzorbitalen gleicher Anzahl, gleicher Valenzelektronenzahl, gleicher Symmetrie und ungefähr gleicher Energie werden im isolobalen Modell nicht berücksichtigt. Genau an diesem Punkt eröffnen sich attraktive Perspektiven in der Chemie von Diimidokomplexen der Elemente der 6. Gruppe. Es gilt eine Chemie zu realisieren, die bei Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen und im Kegelwinkel nach unten hin begrenzten Cyclopentadienylliganden nicht möglich ist. Vor diesem Hintergrund machten wir es uns zur Aufgabe, den Kegelwinkel des Arylimidoliganden und der Phosphane gezielt zu verringern, um auf diese Weise das LUMO der 16-VE-Komplexe  $[M(NR)_2(L)L']$  für den Angriff eines weiteren Liganden L besser zugänglich zu machen.





### Darstellung der Tris(phosphan)-Komplexe $[\text{M}(\text{NMe}_s)_2(\text{PMe}_3)_3]$

Um dieses Ziel zu erreichen, setzten wir den sterisch weniger anspruchsvollen Mesitylimidoliganden und das schlankere Phosphan  $\text{PMe}_3$  ein. Die Imidoylchloride  $[\text{M}(\text{NMe}_s)_2\text{Cl}_2]$  ließen sich in Form ihrer DME-Addukte in einem Eintopfverfahren ausgehend von  $\text{Na}_2[\text{MoO}_4]$  bzw.  $[\text{W}(\text{OC}_{14})_x]$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{MesNH}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  in 1,2-Dimethoxyethan synthetisieren. Für andere Arylimide hat sich diese Synthesestrategie bereits bewährt<sup>[6,7]</sup>.

Die Reaktion von **1** oder **2** mit zwei oder mehr Äquivalenten Trimethylphosphan liefert die oktaedrischen Bis(phosphan)-Komplexe **3** und **4**. Die IR-Spektren von **3** und **4** weisen zwei charakteristische, intensitätsstarke Banden im Bereich von 1200 bis 1350  $\text{cm}^{-1}$  auf (**3**: 1300 und 1270  $\text{cm}^{-1}$ ; **4**: 1336 und 1284  $\text{cm}^{-1}$ ), die den Gleich- und Gegentakt-Schwingungen  $\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C})$  des *cis*- $\text{M}(\text{NR})_2$ -Fragments zugeordnet werden<sup>[8]</sup>. Daneben sind die typischen Absorptionen der P-C-Valenzschwingung bei 956 (**3**) bzw. 960  $\text{cm}^{-1}$  (**4**) beobachtbar. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta = -9.9$  (**3**) und  $-11.1$  (**4**) für äquivalente Phosphorkerne. Die Resonanz von **4** zeigt erwartungsgemäß Satelliten mit  $^1J_{\text{WP}} = 310$  Hz ( $^{183}\text{W}$ ;  $I = 1/2$ ). Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Phosphanliganden als virtuelle Triplets. Dieser Befund spricht für die *trans*-Anordnung beider Phosphane. Hält man sich vor Augen, daß die am schwächsten gebundenen Liganden (Cl) in *trans*-Stellung zu den Liganden mit dem größten *trans*-Einfluß im Ligandenregime (NR) stehen, so ist die Dissoziation in einen kationischen  $d^0$ -Komplex  $[\text{M}(\text{NR})_2\text{L}_x]^{2+}$  oder die reduktive Eliminierung zu einem neutralen  $d^2$ -Komplex  $[\text{M}(\text{NR})_2\text{L}_x]$  bereits vorgezeichnet.

Die chlorfunktionellen  $d^0$ -Diimidokomplexe **1** und **2** lassen sich in Gegenwart von drei oder mehr Äquivalenten Trimethylphosphan mit  $\text{C}_8\text{K}$  zu den 18-Valenzelektronen-(VE)-Tris(phosphan)-Komplexen **5** und **6** reduzieren. Die besten Ausbeuten werden in Toluol unter Anwendung von Ultraschall erhalten. Als Intermediate können die Phosphanaddukte **3** und **4** nachgewiesen werden. Für den dunkelgrünen Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMe}_s)_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**5**) und die bordeauxrote Verbindung  $[\text{W}(\text{NMe}_s)_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**6**) gibt es keinen

elektronisch vergleichbaren 18-VE-Komplex „ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_3]$ “ aus der 4. Gruppe.

### Moleküldynamik von **5** und **6** in Lösung

Die NMR-Spektren von **5** und **6** sind temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die drei Phosphanliganden nur ein breites Signal bei  $\delta = 18.10$  (**5**) bzw. 19.06 (**6**) registriert. Bei Abkühlung auf 220 K spaltet diese Resonanz jeweils in ein virtuelles Triplett (**5**:  $\delta = 16.81$ ; **6**: 18.56) und ein Dublett (**5**:  $\delta = 25.01$ ; **6**: 28.77) auf. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Grenzspektrum von **6** bei 370 K (vgl. Abb. 1) zeigt ebenfalls ein verbreitertes Singulett bei  $\delta = -23.1$ . Bei Temperaturniedrigung auf 220 K wird eine Aufspaltung in ein Triplett bei  $\delta = -5.3$  (äquatorialer Phosphanligand) und eine Dublett bei  $\delta = -20.2$  (axiale Phosphanliganden) beobachtet. Beide  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen zeigen Satelliten aufgrund der skalaren Kopplung mit dem NMR-aktiven Kern  $^{183}\text{W}$  ( $I = 1/2$ ). Die Kopplungen  $^1J_{\text{WP}}$  betragen 344 Hz für das äquatoriale Phosphan und 312 Hz für die axialen Phosphoratome. Das Tieftemperatur-Grenzspektrum der analogen Molybdänverbindung **5** zeigt ebenfalls eine Aufspaltung in äquatoriale und axiale Phosphanliganden, deren Kopplung  $^2J_{\text{pp}}$  bei 213 K jedoch noch nicht vollständig aufgelöst ist.

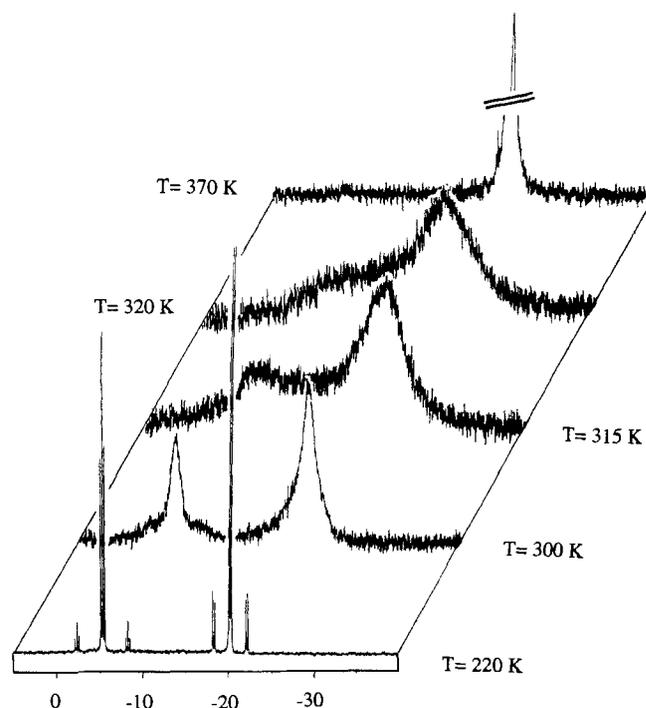


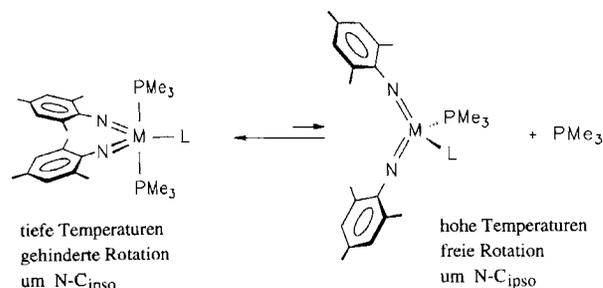
Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **6** bei variabler Temperatur ( $\delta$ -Skala)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** werden bei 370 K Resonanzen bei  $\delta = 7.04$ , 2.47 und 2.40 für die Mesitylliganden und ein Dublett ( $\delta = 1.41$ ) für drei äquivalent erscheinende Phosphanliganden beobachtet. Bei Temperaturniedrigung auf 220 K kommt es zu einer Aufspaltung in ein nicht vollständig aufgelöstes Multiplett für die axialen Phosphanliganden bei  $\delta = 1.15$  und ein Dublett bei  $\delta = 1.70$  für den äquatorialen Phosphanliganden. Weiterhin wird eine Auf-

spaltung der Resonanzen der *ortho*-Methylgruppen und *meta*-Ringprotonen der Mesitylreste beobachtet. Das einzige Signal, das sich invariant gegenüber Temperaturänderungen verhält, ist das der *para*-Methylgruppe. Der doppelte Signalsatz für die *ortho*-Methylgruppen und *meta*-Ringprotonen im Tieftemperatur-Grenzspektrum läßt auf zwei inäquivalente Sphären rotationsgehemdeter Mesitylimidoliganden schließen. Die Spektren bei tiefen Temperaturen sind vereinbar mit einer trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden, wobei beide Imidoliganden und eine Trimethylphosphan-Einheit die Äquatorialebene definieren, die gleichzeitig eine Spiegelebene des Moleküls darstellt. Die beiden anderen Phosphanliganden befinden sich in axialer Position und bilden mit dem äquatorialen Phosphanliganden eine zweite Spiegelebene. Im Tieftemperatur-Grenzfall ist die Rotation um die N-C<sub>ipso</sub>-Bindungsachse eingestellt. Die beiden Mesitylgruppen scheinen sich coplanar zur Äquatorialebene auszurichten. Die Spiegelebene durch die drei Phosphoratomte läßt die beiden „inside“- und „outside“-Hälften des Mesitylliganden paarweise inäquivalent werden. Ein quadratisch-pyramidaler Koordinationspolyeder mit zwei inäquivalenten Imidofunktionen ist weniger wahrscheinlich, da hier in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auch die Resonanzen der *para*-Methylprotonen und in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren insbesondere die der *ipso*-C-Atome der Imidoliganden aufspalten müßten. Ähnliche NMR-Spektren bei variabler Temperatur mit nur leicht verschobenen Signallagen lassen sich auch bei dem Molybdän-Analogon **5** beobachten.

Für die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren sind bis zu drei dynamische Prozesse zu diskutieren: zunächst die Berry-Pseudorotation der Liganden, des weiteren ein rascher intermolekularer Phosphanaustausch, der durch Dissoziation der pentakoordinierten 18-VE- in eine tetraedrische 16-VE-Spezies eingeleitet wird. Gekoppelt mit diesem Austausch sollte das „Einrasten“ der Rotation des Mesitylimidoliganden um die N-C<sub>ipso</sub>-Bindungsachse sein, das immer dann beobachtet wird, wenn der dritte Phosphanligand keiner raschen Dissoziation zu einer nicht mehr rotationsgehemderten tetrakoordinierten Spezies unterliegt.

Der rasche Austauschprozeß von koordiniertem und freiem Liganden kann durch sukzessive Zugabe von Trimethylphosphan zu NMR-Proben von **5** und **6** nachgewiesen werden. Die <sup>31</sup>P-NMR-Hochtemperatur-Grenzspektren zeigen weiterhin nur ein Signal, das sich bei vermehrter Phosphanzugabe zunehmend verbreitert und nach höherem Feld in Richtung der Resonanz des freien PMe<sub>3</sub> bei δ = -62,0 verschiebt. Die Resonanz des freien PMe<sub>3</sub> wird nicht beobachtet. Damit ist die Pseudorotation nicht widerlegt, doch es bietet sich eine energetisch nicht allzu aufwendige Alternative für einen Platztausch der Liganden. Ein ähnliches Austauschphänomen beobachten Schrock et al. bei [W(NDip)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] in Gegenwart von Phosphan<sup>[2b]</sup>. In diesem Fall ist jedoch ein assoziativer Mechanismus über ein instabiles pentakoordiniertes Intermediat mit 18 VE anzunehmen, während für **5** und **6** ein dissoziativer Mechanismus über eine reaktive, tetraedrische 16-VE-Zwischenstufe plausibel erscheint.



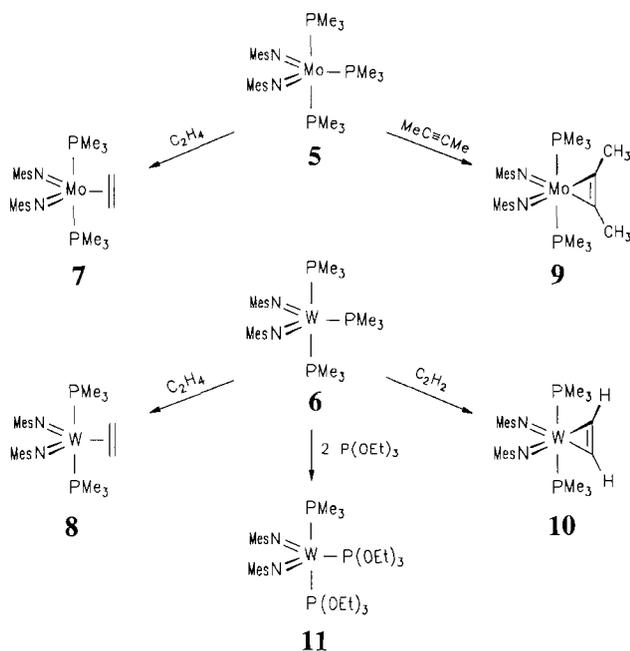
### Reaktivität der Komplexe [M(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 5 (M = Mo) und 6 (M = W)

Die PMe<sub>3</sub>-Liganden in **5** und **6** lassen sich typischerweise durch weniger basische, dafür aber π-acidere Liganden L verdrängen. Sofern der sterische Anspruch von L gering ist, werden die in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe [M(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L] mit trigonal-bipyramidalen Umgebung der Metallzentren isoliert. Der neu eingetretene Ligand L nimmt grundsätzlich eine äquatoriale Position im Komplex ein. Ist L ein sterisch anspruchsvolles Substrat, unterliegt die pentakoordinierte Spezies dem Zerfall in einen pseudo-tetraedrischen Komplex<sup>[9]</sup>. Folglich verläuft die Substitution des Phosphanliganden sehr wahrscheinlich nach einem dissoziativen Mechanismus über eine reaktive, tetraedrische Zwischenstufe vom Typ [M(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Dies scheint plausibel, da auf der NMR-Zeitskala ein rasches Gleichgewicht zwischen tetraedrischen und trigonal-bipyramidalen Spezies nachweisbar ist, und da bei gesteigertem sterischen Anspruch des Ligandenregimes tetraedrische 16-VE-Komplexe isolierbar sind<sup>[2b,9]</sup>.

Die Reaktion von **5** mit Ethen erfolgt spontan unter Farbumschlag von Dunkelgrün nach Violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trimethylphosphans im Vakuum läßt sich der Ethenkomplex **7** mit 83% Ausbeute isolieren. In gleicher Weise reagiert **6** zu dem orangefarbenen (Ethen)wolfram-Komplex **8**. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen **7** und **8** erfahren die Ethylen-Resonanzen durch die Komplexierung eine Hochfeldverschiebung um annähernd 100 ppm nach δ = 28,51 (**7**) bzw. 21,97, <sup>1</sup>J<sub>WC</sub> = 27,7 Hz (**8**), ein deutliches Indiz für einen Metallacyclopropan-artigen Charakter der [M(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]-Einheit. Diese Interpretation bestätigt sich auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, in denen die Methylenprotonen hochfeldverschoben bei δ = 1,94 (**7**) bzw. 1,66 (**8**) auftreten. Eine Rotation des Ethenliganden um die Metall-Ligand(zentroid)-Achse kann weder bei Raumtemperatur noch in den Tieftemperatur-Grenzspektren beobachtet werden. Die magnetische Äquivalenz der Alken-Kohlenstoffkerne oder-Protonen ist ein Indiz für die Ausrichtung dieses Liganden in einer der beiden Spiegelebenen des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders.

Ebenso spontan reagiert **5** mit 2-Butin zu [Mo(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-MeC≡CMe)] (**9**) oder **6** mit Ethin zu [W(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-HC≡CH)] (**10**). Während der Ethin-komplex in Lösung und als Feststoff stabil ist, zerfällt der violette 2-Butinkomplex **9** bereits beim Entfernen des Lösungsmittels Toluol unter vermindertem Druck in einen

orangefarbenen, pseudotetraedrischen Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMe}_2)_2(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})]$ , der jedoch bei Zugabe von  $\text{PMe}_3$  wieder **9** liefert<sup>[9]</sup>. Die Signallagen und Kopplungskonstanten des koordinierten Ethenliganden in **10** ( $\delta_{\text{H}} = 9.86$ ,  ${}^2J_{\text{WH}} = 5.8$  Hz und  $\delta_{\text{C}} = 156.8$ ,  ${}^1J_{\text{WC}} = 26.6$  Hz) weisen auf hohe Rückbindungsanteile (Metallacyclopropen-Charakter)<sup>[10]</sup> und auf ein Donorvermögen im Grenzbereich zwischen einem Zwei- und einem Vier-Elektronen-Ligand hin<sup>[11]</sup>. Dies wird im IR-Spektrum durch die Absorption der C–C-Valenzschwingung des koordinierten Alkins bei  $1584\text{ cm}^{-1}$  unterstrichen. Auch in diesem Komplex steht die beobachtete magnetische Äquivalenz der Signale der Alkinkohlenstoffatome und -protonen im Einklang mit einer Ausrichtung des  $\text{C}_2$ -Bausteins coplanar zu einer der beiden Spiegelebenen des Moleküls.



Die spektroskopischen Daten von **7–10** sprechen für eine formale Reduktion des Alkens bzw. Alkins infolge hoher Rückbindungsanteile durch ein elektronenreiches Metallzentrum. Die organischen Liganden können ebenso gut als dianionische  $\text{C}_2$ -Einheiten eines  $\text{d}^0$ -Metallacyclopropans bzw.  $\text{d}^0$ -Metallacyclopropens betrachtet werden. Für ein ausgesprochen elektronenreiches Metallzentrum spricht auch die Verdrängung von  $\text{PMe}_3$  durch  $\text{P(OR)}_3$ . Während mit einem Überschuß an Ethen und Ethin die Substitution lediglich eines Phosphanliganden beobachtet wird, zeigen erste Untersuchungen mit Phosphiten, daß sich der stärkere  $\sigma$ -Donor  $\text{PMe}_3$  in *stöchiometrischer* Reaktion (1:2) durch den schwächeren Donor und besseren Akzeptor  $\text{P(OEt)}_3$  ersetzen läßt, ein Reaktivitätsmuster, daß für Metallbasen charakteristisch ist. So reagiert **6** mit zwei Äquivalenten Triethylphosphit spontan zum Substitutionsprodukt  $[\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\text{PMe}_3)\{\text{P(OEt)}_3\}_2]$  (**11**), in dem die negative Ladungsdichte am Metallzentrum besser kompensiert ist. Während das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **11** bei Raumtemperatur ebenfalls breite Signale aufweist, kann bei 220 K ein scharfes Dublett bei  $\delta = -22.0$  ( ${}^2J_{\text{PPtrans}} = 485$ ,  ${}^1J_{\text{WP}} =$

293 Hz) für das Phosphan und ein Dublett bei  $\delta = 129.7$  ( ${}^2J_{\text{PPtrans}} = 485$ ,  ${}^1J_{\text{WP}} = 484$  Hz) sowie ein Singulett bei  $\delta = 182.1$  ( ${}^1J_{\text{WP}} = 747$  Hz) für die beiden Phosphitliganden beobachtet werden. Die *trans*-Kopplung zwischen dem Phosphit- und dem Phosphanliganden beträgt 485 Hz, die *cis*-Kopplungen zum äquatorialen Phosphitliganden sind bei 220 K nicht aufgelöst. Die stark tieffeldverschobene Resonanz des äquatorialen Phosphitliganden zeigt eine ungewöhnlich große Kopplung zwischen den Kernen  ${}^{183}\text{W}$  und  ${}^{31}\text{P}$ .

#### ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **7–11** bei variabler Temperatur

Die NMR-Spektren von **7–11** weisen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie **5** und **6** auf. Die beiden miteinander gekoppelten moleküldynamischen Prozesse des intermolekularen Phosphan austausches und der Rotationshinderung des Mesitylimidoliganden lassen sich folglich bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen vom Typ  $[\text{M}(\text{NMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_2\text{L}]$  beobachten. Die Grenzspektren bei tiefer Temperatur sprechen für die trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden, wobei die Liganden L zunächst die äquatoriale Position besetzen. Die axialen Phosphanliganden unterliegen einem dissoziativen Gleichgewicht mit freiem Phosphan und einer tetraedrischen Spezies, die immer dann isolierbar ist, wenn der sterische Anspruch und die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit von L besonders hoch sind<sup>[9]</sup>.

Im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** werden bei 370 K Signale bei  $\delta = 2.01$  für die *para*-, 2.10 für die *ortho*-Methylprotonen und 6.62 für die *meta*-Ringprotonen des Imidoliganden beobachtet. Ähnlich wie bei  $[\text{M}(\text{NMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**5** und **6**) spalten die Signale unterhalb von 295 K in je zwei Sätze für *ortho*-Methylgruppen (a, a') und *meta*-Ringprotonen (b, b') auf. Im Einklang mit der Betrachtung des Ethenliganden als Teil eines Metallacyclopropans kann über den untersuchten Temperaturbereich keine Rotation des  $\text{C}_2$ -Bausteins um die Metall-Ligand(zentroid)-Bindungsachse beobachtet werden.

Auch das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **8** bestätigt das bisher gewonnene Bild eines dissoziativen Gleichgewichts der Phosphanliganden in Lösung. Während bei 225 K ein Singulett bei  $\delta = -15.9$  mit  ${}^{183}\text{W}$ -Satelliten ( ${}^1J_{\text{WP}} = 237$  Hz) beobachtet wird, verschiebt sich dieses Signal bei Temperaturerhöhung auch ohne Zugabe von freiem Phosphan unter Verbreiterung und Verlust der Satelliten zu höherem Feld in Richtung des unkomplexierten Phosphans. Bei 370 K wird eine recht scharfe Phosphorresonanz bei  $\delta = -21.0$  beobachtet, die bei Zugabe von ca. 0.3 Moläquivalenten Phosphan zu noch höherem Feld wandert, ohne daß die Resonanz des freien Liganden beobachtet werden kann.

#### Molekülstruktur des (Ethen)wolfram-Komplexes **8**

Da Strukturdaten von Komplexen  $[\text{M}(\text{NR})_2\text{L}_2\text{L}']$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ , L = Phosphan, L' = Alken, Alkin) mit trigonal-bipyramidaler Umgebung der Metallatome bislang fehlten, galt es Einkristalle eines repräsentativen Vertreters zu gewinnen. Einen Einblick in die Bindungsverhältnisse und die Orientierung des Alkenliganden bietet die Kristallstruktur-

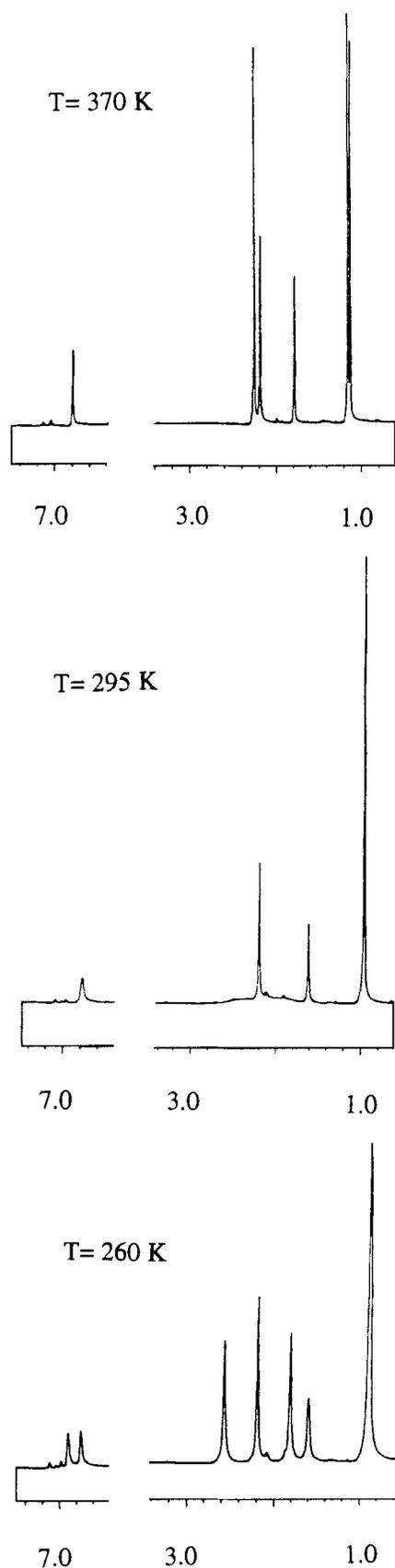


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8** bei variabler Temperatur ( $\delta$ -Skalen)

analyse des (Ethen)wolfram-Komplexes **8**. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind

in Abb. 3 gezeigt. **8** besitzt nahezu ideale  $C_{2v}$ -Symmetrie, wobei die beiden zueinander coplanaren Mesitylimidoliganden sich in der Äquatorebene der Bipyramide anordnen. Die beiden Phosphoratome in den axialen Positionen weichen von der streng linearen Anordnung ab, indem sie der koordinierten Ethen-Einheit in Richtung der Imidoliganden ausweichen [Winkel  $\text{P}(1)-\text{W}-\text{P}(2)$   $163.9(6)^\circ$ ]. Die  $\text{W}-\text{P}$ -Bindungslängen liegen mit  $252.3(2)$  bzw.  $252.1(2)$  pm im Erwartungsbereich<sup>[12]</sup>. Die Bindungsachsen beider Imidogruppen sind annähernd linear [Winkel  $\text{W}-\text{N}(1)-\text{C}(1)$   $175.9(5)$ ,  $\text{W}-\text{N}(2)-\text{C}(4)$   $171.2(5)^\circ$ ]. Die Bindungsabstände  $\text{W}-\text{N}(1)$   $181.9(5)$  und  $\text{W}-\text{N}(2)$   $183.6(5)$  pm sind deutlich länger als die typischen Bindungslängen einer  $\text{W}-\text{N}$ -Dreifachbindung (ca.  $164-174$  pm)<sup>[13]</sup>. Nimmt man eine Bindungsordnung von 2.5 für beide Imidoeinheiten an, so erhält **8** eine 18-VE-Konfiguration, und zwar unabhängig davon, ob man der Betrachtung des Moleküls als  $d^2$ -Olefin-komplex oder als  $d^0$ -Metallacyclopropan den Vorzug geben möchte.

Die  $C_2$ -Einheit des Ethenliganden befindet sich nahezu ideal in der Spiegelebene, die durch  $\text{P}(1)$ ,  $\text{P}(2)$  und  $\text{W}$  definiert ist. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen  $\text{W}/\text{N}(1)/\text{N}(2)$  und  $\text{W}/\text{C}(1)/\text{C}(2)$  beträgt  $87.7(5)^\circ$ , der zwischen den Ebenen  $\text{W}/\text{C}(1)/\text{C}(2)$  und  $\text{W}/\text{P}(1)/\text{P}(2)$   $2.5(6)^\circ$ . Letztere Ebene halbiert den Winkel  $\text{N}(1)-\text{W}-\text{N}(2)$   $140.2(2)^\circ$ , der im Vergleich zum Winkel  $\text{N}-\text{Re}-\text{N}$   $110.7(7)^\circ$  im strukturell verwandten  $d^0$ -Komplex  $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_3]$ <sup>[14]</sup> stark aufgeweitet ist, jedoch nicht ganz an den Winkel  $\text{N}-\text{Os}-\text{N}$   $151.2(3)^\circ$  im isoelektronischen  $d^2$ -Komplex  $[\text{Os}(\text{NAr})_2\text{I}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ <sup>[15]</sup> heranreicht. Der  $\text{C}-\text{C}$ -Bindungsabstand  $141.5(12)$  pm ist erwartungsgemäß deutlich größer als im unkomplexierten Ethen ( $133.7$  pm)<sup>[16]</sup>. Dies läßt auf einen hohen Rückbindungsanteil schließen, ähnlich wie er bei  $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{PMe}_3)(\eta^2-\text{H}_2\text{C}=\text{CHMe})]$  ( $\text{C}-\text{C}$   $141.8$  pm)<sup>[6]</sup> oder bei  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$  ( $\text{C}-\text{C}$   $148.6$  pm)<sup>[17]</sup> gefunden wurde.

### Schlußfolgerungen

Die hier geschilderten Ergebnisse zeigen, daß das Reaktionsverhalten von Imidoxylderivaten der Molybdän- und Wolframsäure extrem von der formalen Oxidationsstufe abhängt, die durch die Liganden vorgegeben wird. Die Imidoxychloride  $[\text{M}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) stellen Prototypen der d-Metallsäuren dar. Sie sind Lewis-acid, verfügen über unbesetzte Metall-Akzeptororbitale und gehen folglich Addukte mit Lewis-Basen ein, wobei die stärkere Base (z. B.  $\text{PMe}_3$ ) typischerweise die jeweils schwächere (z. B. DME) verdrängt. Bei der Reduktion dieser Metallimide läßt sich eine *Umpolung der Reaktivität* des Metallzentrums beobachten. Zwei Elektronen und drei Phosphanliganden sind nötig, um ein  $\pi$ -acides  $d^0$ -Metallzentrum in ein  $\pi$ -basisches  $d^2$ -Metallzentrum zu überführen. Die elektronenreichen Verbindungen  $[\text{M}(\text{NMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**5** und **6**) verhalten sich in vielerlei Hinsicht wie Metallbasen. Nicht der stärkere  $\sigma$ -Donor-, sondern der bessere  $\pi$ -Akzeptorligand setzt sich im Verdrängungswettbewerb der Liganden durch. Die stärkeren  $\pi$ -aciden Liganden (z. B. Alkene und Alkine) nehmen dabei über  $d \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungsanteile Elektronendichte

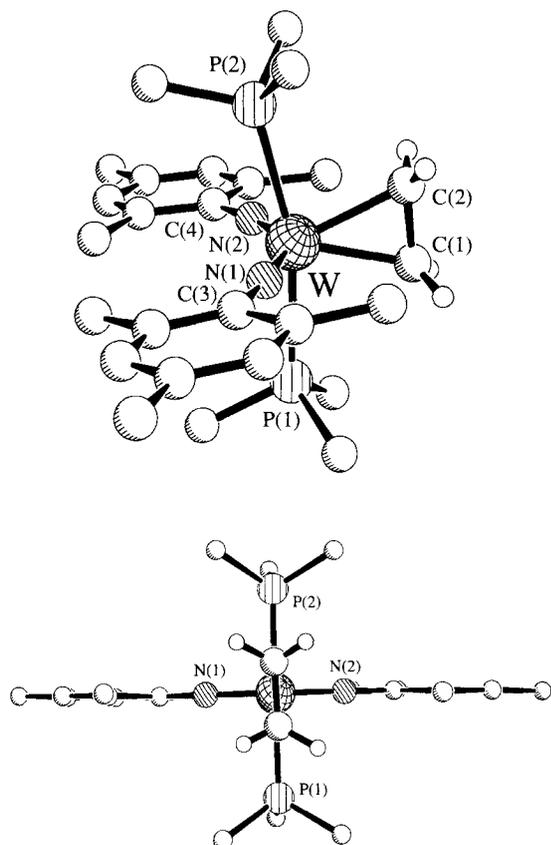


Abb. 3. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Gesamtansicht und Projektion als SCHAKAL-Darstellung<sup>[18c]</sup>. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]<sup>[19]</sup>: W–N(1) 181.9(5), W–N(2) 183.6(5), W–C(1) 216.7(7), W–C(2) 219.6(8), W–P(1) 252.3(2), W–P(2) 252.1(2), N(1)–C(3) 138.6(8), N(2)–C(4) 136.7(8), C(1)–C(2) 141.5(12); P(1)–W–P(2) 163.89(6), P(1)–W–C(1) 79.1(3), P(1)–W–C(2) 116.9(3), P(1)–W–N(1) 87.0(2), P(1)–W–N(2) 87.4(2), P(2)–W–N(1) 87.0(2), P(2)–W–N(2) 87.7(2), N(1)–W–N(2) 140.2(2), W–N(1)–C(3) 175.9(5), W–N(2)–C(4) 171.2(5), W–C(1)–C(2) 72.2(4), W–C(2)–C(1) 70.0(5), C(1)–W–P(2) 117.0(3), C(1)–W–N(1) 109.3(3), C(1)–W–C(2) 37.9(3), C(1)–W–N(2) 108.2(3), C(2)–W–P(2) 79.2(3), C(2)–W–N(1) 107.8(3), C(2)–W–N(2) 109.8(3); Diederwinkel der Ebenen [W/N(1)/N(2)] und [W/C(1)/C(2)] 87.7(5)°, Diederwinkel der Ebenen [W/C(1)/C(2)] und [W/P(1)/P(2)] 2.5(6)°

vom Metallzentrum auf und werden in diesem Sinne reduziert und aktiviert. Über Folgereaktionen der in dieser Arbeit beschriebenen Imidokomplexe mit trigonal-bipyramidaler Struktur werden wir in Kürze berichten<sup>[9]</sup>.

Herrn Prof. H. Werner danken wir für die Förderung dieser Arbeit, die im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 347 „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“ durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und durch ein Stipendium des *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell unterstützt wurde. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen sowie an Herrn Dr. W. Buchner, Frau M. L. Schäfer und Herrn B. Stempfle für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die präparativen Arbeiten wurden unter trockenem Argon (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) durchgeführt. Die Standard-Schlenk-Gefäße wurden i. Vak. (10<sup>-2</sup> mbar) ausgeheizt und Lösungsmittel nach üblichen Me-

thoden getrocknet, entgast und frisch destilliert. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Verschlossene Kapillaren (Büchi-SMP 20) oder Differential-Thermoanalyse (duPont 9000). – IR (Nujol-Verreibung zwischen KBr-Fenstern, KBr gegenkompensiert): Bruker IFS 25. – NMR: Bruker AC 200, Bruker AMX 400. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

*Anmerkung:* In den Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren in [D<sub>8</sub>]Toluol (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) sind die Signale der *o*-, *m*- und *p*-C-Atome sowie der *o*- und *p*-Methylgruppen des Mesitylrestes zum Teil von Lösungsmittelsignalen verdeckt. Der komplette Datensatz findet sich dagegen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösungsmittel.

*Dichloro(1,2-dimethoxyethan)bis(mesitylimido)molybdän(VI) (1):* Eine Suspension von 8.04 g (39.0 mmol) Natriummolybdat in 250 ml DME wird mit 100 ml (0.79 mol) Chlortrimethylsilan, 60.0 ml (0.43 mol) Triethylamin und 10.6 g (78.4 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin versetzt. Nach 8 h bei 85°C wird das dunkelrote Reaktionsgemisch über eine Schicht von ausgeheiztem Celite filtriert. Es wird solange mit Diethylether nachgewaschen, bis die Waschlösung farblos ist (ca. 250 ml). Das Filtrat wird i. Vak. vollständig eingedampft und der feine, dunkelrote Rückstand mit 50 ml Hexan unter Anwendung von Ultraschall digeriert. Der dunkelrote Feststoff wird abfiltriert, mit 10 ml kaltem Pentan (ca. –50°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Aus der auf 10 ml eingeeengten Mutterlauge kann durch Kristallisation bei –30°C eine Nachfraktion von ca. 1.00 g gewonnen werden; Ausb. 19.4 g (95%), Schmp. 157°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1600 cm<sup>-1</sup> m  $\nu$ (C=C), 1280 vs  $\nu$ (Mo=N–C), 1184 w, 1084 m, 1040 vs, 980 m, 936 w, 860 vs, 823 w, 728 m, 616 w, 596 w, 492 w, 468 w, 428 w. – <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.03 (s, 6H, Mes-*p*-CH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 12H, Mes-*o*-CH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 4H, DME-CH<sub>2</sub>), 3.51 (s, 6H, DME-CH<sub>3</sub>), 6.56 (s, 4H, Mes-*H*). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 18.84 (s, Mes-*o*-CH<sub>3</sub>), 21.02 (s, Mes-*p*-CH<sub>3</sub>), 62.89 (s, DME-CH<sub>3</sub>), 70.96 (s, DME-CH<sub>2</sub>), 128.83 (s, Mes-C-3), 134.49 (s, Mes-C-4), 136.58 (s, Mes-C-2), 155.43 (s, Mes-C-1). – C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (523.4): ber. C 50.49, H 6.16, N 5.35; gef. C 50.66, H 6.49, N 5.59.

*Dichloro(1,2-dimethoxyethan)bis(mesitylimido)wolfram(VI) (2).* – *Variante A:* Die rote Lösung von 22.0 g (64.5 mmol) [WOCl<sub>4</sub>] in 250 ml DME wird mit 12.65 g (16.56 ml, 77.4 mmol) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O versetzt. Nach 6 h bei 20°C werden zur nunmehr blaßgelben Lösung von [W(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] nacheinander 85.7 ml (0.68 mol) Me<sub>3</sub>-SiCl, 50.0 ml (0.36 mol) Triethylamin und 17.4 g (0.13 mol) 2,4,6-Trimethylanilin gegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird 6 d auf 85°C erhitzt und anschließend über eine Schicht von ausgeheiztem Celite filtriert. Es wird solange mit Diethylether nachgewaschen, bis die Waschlösung farblos ist (ca. 150 ml). Das Filtrat wird i. Vak. vollständig eingedampft und der orangefarbene Rückstand in 100 ml Hexan unter Anwendung von Ultraschall digeriert. Der gelbe Feststoff wird bei 0°C abfiltriert, mit 20 ml kaltem Pentan (ca. –50°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 35.9 g (91%), Schmp. 146°C.

*Variante B:* Statt [WOCl<sub>4</sub>] und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O kann auch direkt eine Suspension von 18.5 g (64.5 mmol) [WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in 250 ml DME wie unter Variante A beschrieben verarbeitet werden. Die Ausbeute schwankt je nach Qualität des eingesetzten [WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] zwischen 60 und 80%. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1604 cm<sup>-1</sup> m  $\nu$ (C=C), 1324 vs, 1288 vs  $\nu$ (W=N–C), 1248 w, 1164 w, 1080 m, 1032 vs, 992 m, 892 w, 860 vs, 828 w, 732 m, 616 w. – <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.16 (s, 6H, Mes-*p*-CH<sub>3</sub>), 2.72 (s, 12H, Mes-*o*-CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, 4H, DME-CH<sub>2</sub>), 3.47 (s, 6H, DME-CH<sub>3</sub>), 6.70 (s, 4H, Mes-*H*). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 18.77 (s, Mes-*o*-CH<sub>3</sub>), 20.75 (s, Mes-*p*-CH<sub>3</sub>), 63.70 (s, DME-CH<sub>3</sub>), 71.00 (s, DME-CH<sub>2</sub>), 128.35 (s, Mes-C-3), 134.64 (s, Mes-C-4), 134.86 (s, Mes-C-2), 152.51 (s, Mes-C-1,

$^2J_{WC} = 34.2$  Hz). –  $C_{22}H_{32}Cl_2N_2O_2W$  (611.3): ber. C 43.23, H 5.27, N 4.58; gef. C 43.15, H 5.17, N 4.58.

*Dichlorobis(mesitylimido)bis(trimethylphosphan)molybdän(VI)* (3): Eine Suspension von 300 mg (0.57 mmol) **1** in 15 ml Pentan wird mit 109 mg (1.43 mmol) Trimethylphosphan versetzt, wobei sich die Reaktionsmischung spontan von Dunkelrot nach Blau verfärbt. Nach 10 min bei Raumtemp. werden leichtflüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein lilafarbener Feststoff, der spektroskopisch sauber ist. Das Produkt kann aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden; Ausb. 330 mg (99%), Schmp.  $126^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1600$  s  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1300 s und 1272 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1032 m, 956 vs  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 856 s, 736 s, 676 w, 616 m, 584 w, 560 m, 492 w, 460 m, 428 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (vt, 18H,  $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PH}} = 9.2$  Hz), 2.09 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 6.64 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9.9$  (s,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.71$  (vt,  $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PC}} = 28.8$  Hz), 18.98 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.11 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 128.90 (s, Mes-*C*-3), 135.14 (s, Mes-*C*-2), 137.18 (s, Mes-*C*-4), 152.83 (s, Mes-*C*-1). –  $C_{24}H_{40}Cl_2MoN_2P_2$  (585.4): ber. C 49.24, H 6.89, N 4.79; gef. C 48.91 H 7.21 N 5.00.

*Dichlorobis(mesitylimido)bis(trimethylphosphan)wolfram(VI)* (4): Eine Suspension von 300 mg (0.49 mmol) **2** in 15 ml Pentan wird mit 112 mg (1.47 mmol) Trimethylphosphan versetzt, wobei sich die Reaktionsmischung spontan von Orangefarben nach Bordeauxrot verfärbt. Nach 10 min bei Raumtemp. werden leichtflüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein rotvioletter Feststoff, der spektroskopisch sauber ist. Das Produkt kann aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden; Ausb. 327 mg (99%), Schmp.  $132^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1600$  w  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1416 m, 1336 s und 1284 vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1032 w, 960 vs  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 852 m, 752 m, 456 w, 428 w. –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.68$  (vt, 18H,  $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PH}} = 9.6$  Hz), 2.31 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.46 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 6.05 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -11.1$  (s,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{WP}} = 310$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.62$  (vt,  $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PC}} = 32.4$  Hz), 18.86 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 20.92 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 128.53 (s, Mes-*C*-3), 134.67 (s, Mes-*C*-2), 135.51 (s, Mes-*C*-4), 151.63 (s, Mes-*C*-1,  $^2J_{\text{WC}} = 33.4$  Hz). –  $C_{24}H_{40}Cl_2N_2P_2W$  (673.3): ber. C 42.81, H 5.99, N 4.16; gef. C 42.37, H 5.94, N 4.11.

*Bis(mesitylimido)tris(trimethylphosphan)molybdän(IV)* (5): Zu einem Gemenge von 1.50 g (2.87 mmol) **1** und 1.15 g (8.51 mmol)  $\text{C}_8\text{K}$  werden 50 ml Toluol und 1.09 g (14.3 mmol) Trimethylphosphan gegeben. Sofort nach Zugabe des Phosphans färbt sich der rote Reaktionsansatz blau. Nach 4stdg. Behandlung mit Ultraschall wird das nun dunkelrote Reaktionsgemisch über eine Schicht von ausgeheiztem Celite filtriert, flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit 10 ml Pentan gewaschen. Der spektroskopisch reine, schwarze, mikrokristalline Feststoff kann unter Ausbeuteverlust aus Toluol/Pentan (1:2) bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden, Rohausb. 1.27 g (75%), Ausb. 897 mg (53%), Schmp.  $178^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1600$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1404 m, 1336 m, 1300 vs und 1276 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1160 w, 960 s und 940 vs und 900 s  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 856 m, 728 m, 664 w, 560 w, 492 vw, 460 vw, 428 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 213 K):  $\delta = 1.02$  (br, 18H, ax.- $\text{PMe}_3$ ), 1.45 (d, 9H, äq.- $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 7.8$  Hz), 2.53, 2.75 (s, je 6H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.57 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 7.18, 7.31 (s, je 2H, Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 1.00$  (br, 27H,  $\text{PMe}_3$ ), 2.28 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 6.98 (s, 4H, Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 370 K):  $\delta = 1.02$  (d, 27H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 1.6$  Hz), 2.23 (s, 6H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 6.87 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$

(162.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 213 K):  $\delta = 26.9$  (s, äq.- $\text{PMe}_3$ ),  $-13.5$  (s, ax.- $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 25.7$  (br, äq.- $\text{PMe}_3$ ),  $-15.1$  (br, ax.- $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 370 K):  $\delta = -20.8$  (br,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 213 K):  $\delta = 16.81$  (vt, ax.- $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PC}} = 16.8$  Hz), 21.34 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 22.11 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 25.01 (d, äq.- $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 23.8$  Hz), 156.77 (s, Mes-*C*-1), restliche C-Atome des Mesitylrestes von  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  verdeckt;  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 18.10$  (br,  $\text{PMe}_3$ ), 21.21 (s, Mes- $\text{CH}_3$ ), 124.30 (br, Mes-*C*-2), 124.47 (s, Mes-*C*-3), 129.27 (s, Mes-*C*-4), 156.77 (s, Mes-*C*-1). –  $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{MoN}_2\text{P}_3$  (590.6): ber. C 54.91, H 8.36, N 4.74; gef. C 54.38, H 8.45, N 4.76.

*Bis(mesitylimido)tris(trimethylphosphan)wolfram(IV)* (6): Zu einem Gemenge von 2.10 g (3.44 mmol) **2** und 1.40 g (10.4 mmol)  $\text{C}_8\text{K}$  werden 80 ml Toluol und 1.50 g (19.7 mmol) Trimethylphosphan gegeben. Sofort nach Zugabe des Phosphans färbt sich der orangefarbene Reaktionsansatz bordeauxrot. Nach 4stdg. Behandlung mit Ultraschall wird das dunkelrote Reaktionsgemisch über eine Schicht ausgeheizten Celites filtriert, flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit 10 ml Pentan gewaschen. Der spektroskopisch reine, schwarze, mikrokristalline Feststoff kann unter Ausbeuteverlust aus Toluol/Pentan (1:2) bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden; Rohausb. 1.76 g (75%), Ausb. 1.12 g (48%), Schmp.  $188^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1603$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1350 w, 1309 vs und 1279 vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1162 m, 959 vs und 939 vs und 903 s  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 854 m, 849 m, 815 w, 728 m, 714 m, 696 w, 659 w, 571 w, 554 w, 419 w. –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 220 K):  $\delta = 1.15$  (vt, 18H, ax.- $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PH}} = 4.4$  Hz), 1.70 (d, 9H, äq.- $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 8.3$  Hz), 2.44, 2.77 (s, je 6H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 7.20, 7.33 (s, je 2H, Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 300 K):  $\delta = 1.25$  (br, 27H,  $\text{PMe}_3$ ), 2.47 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.52 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 7.15 (s, 4H, Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 370 K):  $\delta = 1.41$  (d, 27H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 5.4$  Hz), 2.40 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.47 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 7.04 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 220 K):  $\delta = -5.3$  (d, äq.- $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{WP}} = 344$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 13.2$  Hz),  $-20.2$  (d, ax.- $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{WP}} = 312$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 13.2$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = -6.7$  (br, äq.- $\text{PMe}_3$ ),  $-22.2$  (br, ax.- $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 370 K):  $\delta = -23.1$  (br,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 220 K):  $\delta = 18.56$  (vt, ax.- $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PC}} = 21.0$  Hz), 21.25 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.95 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 28.77 (d, äq.- $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 28.5$  Hz), 156.77 (s, Mes-*C*-1), restliche C-Atome des Mesitylrestes von  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  verdeckt;  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 19.06$  (br,  $\text{PMe}_3$ ), 21.15 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.20 (br, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 123.35 (br, Mes-*C*-3), 129.24 (br, Mes-*C*-2), 129.24 (s, Mes-*C*-4), 159.49 (s, Mes-*C*-1). –  $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{P}_3\text{W}$  (678.5): ber. C 47.80, H 7.28, N 4.13; gef. C 47.40, H 6.96, N 4.20.

*( $\eta^2$ -Ethen)bis(mesitylimido)bis(trimethylphosphan)molybdän(IV)* (7): In eine Lösung von 150 mg (0.25 mmol) **5** in 15 ml Toluol wird bei Raumtemp. 3 min Ethen eingeleitet. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei spontan von Dunkelgrün nach Violett. Nach 15 min bei Raumtemp. werden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der fast schwarze Rückstand wird in 2 ml Toluol aufgenommen und die Lösung mit 5 ml Pentan versetzt, wobei bereits ein geringer Teil des Produktes ausfällt. Nach 3 d bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die überstehende Lösung abpipettiert, der Niederschlag mit 1 ml kaltem Pentan (ca.  $-70^\circ\text{C}$ ) gewaschen und der violette Feststoff i. Vak. getrocknet; Ausb. 114 mg (83%), Schmp.  $145^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3052$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$ , 1600 s  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1408 s, 1308 vs und 1280 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1160 m, 1145 m, 1100 w, 1036 w, 1008 w, 948 vs und 912 vs  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 876 w, 852 s, 820 m, 728 s, 564 m, 520 w, 492 w, 460 w, 424 w. –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 230 K):  $\delta = 1.01$  (vt, 18H,  $\text{PMe}_3$ ,  $N_{\text{PH}} = 2.2$  Hz), 1.95 (br, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.05, 2.81 (s, je 6H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.43 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 6.94, 7.10 (s, je 2H,

Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 295 K):  $\delta = 1.03$  (br, 18H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.94 (s, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.39 (br, 18H, Mes- $\text{CH}_3$ ), 6.99 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 220 K):  $\delta = -5.9$  (s,  $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 300 K):  $\delta = -6.4$  (br,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.93$  (br,  $\text{PMe}_3$ ), 19.37 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.12 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 28.51 (s,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 125.79 (s, Mes-*C*-2), 126.44 (s, Mes-*C*-4), 128.30 (s, Mes-*C*-3), 155.31 (s, Mes-*C*-1). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{MoN}_2\text{P}_2$  (542.5): ber. C 57.56, H 8.17, N 5.16; gef. C 57.58, H 7.54, N 5.06.

( $\eta^2$ -Ethen)bis(mesitylimido)bis(trimethylphosphan)wolfram(IV) (8): In eine Lösung von 150 mg (0.22 mmol) **6** in 15 ml Toluol wird bei Raumtemp. 3 min Ethen eingeleitet. Die Reaktionslösung verfärbt sich spontan Bordeauxrot nach Rotorange. Nach 5 min bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vollständig eingedampft und der orangefarbene Rückstand in 10 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert, und das Filtrat wird auf 5 ml eingeeengt. Innerhalb von 4 d kristallisiert bei  $-30^\circ\text{C}$  das orangefarbene Produkt aus. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das Produkt mit 1 ml kaltem Pentan (ca.  $-70^\circ\text{C}$ ) gewaschen. Einkristalle werden aus Diethylether/Pentan (4:1) bei  $-30^\circ\text{C}$  gewonnen. Ausb. 111 mg (80%), Schmp.  $145^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3024\text{ cm}^{-1}$  w  $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1600 w  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1416 m, 1316 vs und 1284 vs  $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$ , 1160 m, 1140 m, 1104 w, 1072 w, 1036 w, 1004 w, 948 vs und 916 vs  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 852 m, 820 w, 732 m, 688 w, 620 w, 588 w, 560 m, 528 w, 492 w, 460 m, 424 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 260 K):  $\delta = 0.84$  (br, 18H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.55 (s, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.76, 2.52 (s, je 6H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.14 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 6.69, 6.83 (s, je 2H, Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 285 K):  $\delta = 0.86$  (br, 18H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.51 (s, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.80–2.50 (br, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 6.72 (br, 4H, Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 370 K):  $\delta = 0.98$  (d, 18H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 6.14$  Hz), 1.66 (s, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{WH}} = 5.0$  Hz), 2.01 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 6.62 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 225 K):  $\delta = -15.9$  (s,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{WP}} = 237$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 330 K):  $\delta = -20.2$  (br,  $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 370 K):  $\delta = -21.0$  (s,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.67$  (br,  $\text{PMe}_3$ ), 19.22 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.10 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.97 (s,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{WC}} = 27.7$  Hz), 125.97 (s, Mes-*C*-4), 128.74 (s, Mes-*C*-2,3), 155.31 (s, Mes-*C*-1,  $^2J_{\text{WC}} = 32.0$  Hz). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{W}$  (630.5): ber. C 49.53, H 7.03, N 4.44; gef. C 49.69, H 7.19, N 4.25.

( $\eta^2$ -2-Butin)bis(mesitylimido)bis(trimethylphosphan)molybdän(IV) (9): 30.0 mg (0.05 mmol) **5** in 0.40 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden mit 4.00  $\mu\text{l}$  (2.76 mg, 0.05 mmol) 2-Butin versetzt. Die zunächst dunkelgrüne Lösung färbt sich spontan violett.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch läßt sich die quantitative Bildung von **9** nachweisen. Beim Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entsteht der orangefarbene pseudotetraedrische Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})]^{19}$ , der durch Zugabe von  $\text{PMe}_3$  wieder in die violette Verbindung **9** übergeführt werden kann. Aufgrund des labilen Gleichgewichts beschränkt sich die Charakterisierung auf den NMR-spektroskopischen Nachweis. –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.86$  (br, 18H,  $\text{PMe}_3$ ), 2.21 (s, 6H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.51 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 6.85 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -43.0$  (s,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.68$  (br,  $\text{PMe}_3$ ), 16.41 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 19.69 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.18 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 126.55 (s, Mes-*C*-2), 127.36 (s, Mes-*C*-4), 128.60 (s, Mes-*C*-3), 137.72 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 155.60 (s, Mes-*C*-1). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{MoN}_2\text{P}_2$  (628.4): ber. C 49.69, H 6.74, N 4.46; gef. C 49.38, H 7.40, N 4.48.

( $\eta^2$ -Ethin)bis(mesitylimido)bis(trimethylphosphan)wolfram(IV) (10): In eine Lösung von 150 mg (0.22 mmol) **6** in 15 ml Toluol

wird bei Raumtemp. 3 min Ethin eingeleitet. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei spontan von Bordeauxrot nach Violett. Nach 10 min bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch i. Vak. vollständig eingedampft. Das verbleibende violette Pulver wird in 2 ml Toluol aufgenommen und die Lösung mit 5 ml Pentan versetzt. Innerhalb von 5 d bei  $-78^\circ\text{C}$  hat sich ein violetter Niederschlag gebildet. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Rückstand mit 1 ml kaltem Pentan (ca.  $-70^\circ\text{C}$ ) gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 99 mg (71%), Schmp.  $119^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$  w  $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$ , 1584 w, 1560 w  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1320 vs und 1288 vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1160 w, 1004 m, 978 s und 948 vs  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 864 vw, 852 s, 732 m, 648 w, 588 m, 560 m, 516 w, 492 w, 460 m, 424 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.95$  (br, 18H,  $\text{PMe}_3$ ), 2.23 (s, 18H, Mes- $\text{CH}_3$ ), 6.90 (s, 4H, Mes-*H*), 9.86 (s, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $^2J_{\text{WH}} = 5.8$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -30.3$  (br,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.96$  (br,  $\text{PMe}_3$ ), 20.04 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 20.14 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 126.75 (s, Mes-*C*-2), 128.58 (s, Mes-*C*-3), 129.23 (s, Mes-*C*-4), 148.57 (s, Mes-*C*-1), 156.80 (s,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $^1J_{\text{WC}} = 26.6$  Hz). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{MoN}_2\text{P}_2$  (628.4): ber. C 49.69, H 6.74, N 4.46; gef. C 49.38, H 7.40, N 4.48.

Bis(mesitylimido)bis(triethylphosphit)(trimethylphosphan)wolfram(IV) (11): Zu einer Lösung von 150 mg (0.22 mmol) **6** in 10 ml Toluol werden 71.3  $\mu\text{l}$  (68.4 mg, 0.41 mmol) Triethylphosphit gegeben. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. werden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der rote, wachsartige Rückstand wird in 5 ml Hexan aufgenommen. Innerhalb von 7 d bei  $-78^\circ\text{C}$  ist ein roter Feststoff aufgefallen. Die Mutterlauge wird abgetrennt und das Produkt i. Vak. getrocknet; Ausb. 112 mg (65%). – Zers.  $> 98^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1604\text{ w cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1348 m, 1308 vs und 1284 vs  $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$ , 1160 w, 1096 w, 1028 vs und 932 vs  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , 852 m, 812 w, 784 m, 760 m, 724 m, 668 w, 620 vw, 580 w, 556 w. –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 220 K):  $\delta = 0.97$  (m, 18H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  und  $\text{PMe}_3$ ), 1.12 (t, 9H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 2.23 (s, 6H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.71 (s, 6H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 3.76 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.88 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.99 (s, 4H, Mes-*H*);  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 1.09$  (t, 18H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz), 1.17 (br, 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 2.24 (s, 6H, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 12H, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 3.89 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.99 (s, 4H, Mes-*H*). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 220 K):  $\delta = -22.0$  (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PPtrans}} = 485$ ,  $^1J_{\text{WP}} = 293$  Hz), 129.7 [d,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $^2J_{\text{PPtrans}} = 485$ ,  $^1J_{\text{WP}} = 484$  Hz], 182.1 [s,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $^1J_{\text{WP}} = 747$  Hz];  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = -24.4$  (br,  $\text{PMe}_3$ ), 131.5 [br,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ], 182.2 [br,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 220 K):  $\delta = 15.70$  (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 20.1$  Hz), 16.18 (d,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 7.2$  Hz), 16.25 (d,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.1$  Hz), 20.97 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.30 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 59.81 (br,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 61.94 (d,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz), 129.07 (s, Mes-*C*-3), 158.98 (s, Mes-*C*-1,  $^2J_{\text{WC}} = 22.8$  Hz). Restliche C-Atome des Mesitylrestes von  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  verdeckt;  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 16.48$  (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz), 18.05 (br,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.41 (s, Mes-*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.26 (s, Mes-*o*- $\text{CH}_3$ ), 60.59 (br,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.73 (s, Mes-*C*-3), 129.16 (s, Mes-*C*-2), 129.21 (s, Mes-*C*-4), 159.23 (s, Mes-*C*-1,  $^2J_{\text{WC}} = 22.9$  Hz). –  $\text{C}_{33}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_3$  (858.6): ber. C 46.16, H 7.16, N 3.26; gef. C 45.99, H 7.62, N 3.83.

Kristallstrukturanalyse von **8**<sup>[19]</sup>: Kristalldaten:  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{W}$ ,  $M = 630.5$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.941(6)$ ,  $b = 11.615(8)$ ,  $c = 15.384(10)$  Å,  $\alpha = 78.43(5)$ ,  $\beta = 89.49(5)$ ,  $\gamma = 71.81(5)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $V = 1484.5$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{calc}} = 1.41$  g cm<sup>-3</sup>. – Intensitätsmessung: Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -scan,  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ,  $hkl$ -Bereich:  $\pm 10$ ,  $\pm 13$ , 18, 5237 gemessene Reflexe, davon 4308 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma_I$ ), empirische Absorptionskorrektur, Kristallgröße  $0.1 \times 0.2 \times 0.4$  mm,  $\mu = 40.1$  cm<sup>-1</sup>,

Transmissionskoeffizient 0.60–1.00. – Strukturbestimmung: Strukturlösung mit der Schweratommethode, Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen  $F^{2(18b)}$ , Nichtwasserstoffatome anisotrop, die H-Atome des Ethen-Liganden wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert, Methylgruppen wurden als starre Gruppen behandelt, die übrigen Wasserstoffatome in berechneten Lagen eingegeben mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren.  $R_1 = 0.039$  (für beobachtete Reflexe),  $wR_2 = 0.093$  ( $\{wR_2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\Sigma(w(F_o^2)^2)]^{1/2}$  (für alle Reflexe), 313 Variable, Restelektronendichte  $-1.0, +1.4 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  (in der Nähe des Wolframatoms). – Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELXS86<sup>[18a]</sup> und SHELXL93<sup>[18b]</sup> durchgeführt.

- [1] 13. Mitteilung: J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J. S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1201–1212.
- [2] [2a] D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728–6729. – [2b] D. S. Williams, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 4560–4571. – [2c] J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 1328–1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1255–1257. – [2d] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [3] Ausgewählte Beispiele: [3a] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402–409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333–340. – [3b] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611–3613. – [3c] F. W. Hartner, J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640–641. – [3d] S. M. Clift, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8300–8301. – [3d] K. C. Ott, J. M. de Boer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, *3*, 223–230. – [3e] W. Kaminski, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507–508. – [3f] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111–4113. – [3g] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047–1058. – [3h] R. F. Jordan, *J. Chem. Educ.* **1988**, *4*, 285–289. – [3i] G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411–550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397–436. – [3j] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728–2729. – [3k] W. A. Nugent, D. F. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6435–6439. – [3l] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–3625. – [3m] T. Takahashi, T. Seki, Y. Nitto, M. Saburi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6266–6268. – [3n] K. S. Knight, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6268–6270. – [3o] S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460–5462. – [3p] H. G. Alt, J. S. Han, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 89–95.
- [4] Ausgewählte Beispiele: [4a] J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979. – [4b] U. Radius, J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2183–2186. – [4c] J. Sundermeyer, U. Radius, Ch. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2379–2384. – [4d] J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1631–1633. – [4e] M. B. Hursthouse, M. Motevalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1398–1399. – [4f] G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062–1063. – [4g] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Eviitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262–2275. – [4h] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- [5] [5a] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 425–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 394–395. – [5b] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37–45.
- [6] P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1666–1668.
- [7] [7a] H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287–2289. – [7b] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185–198.
- [8] W. P. Griffith, A. J. Nielson, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 647–649.
- [9] J. Sundermeyer, U. Radius, B. Windmüller, Publikation in Vorbereitung.
- [10] Höhervalente Alkinkomplexe mit Metallacyclopropen-Charakter: [10a] K. H. Theopold, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1012–1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 1010–1011. – [10b] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **1983**, *70*, 41–42. – [10c] H. G. Alt, H. I. Hayen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 506–507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 506–507. – [10d] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 18–24. – [10e] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 25–38. – [10f] K. Stahl, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 85–93. – [10g] M. Kersting, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 279–285. – [10h] I. Pauls, K. Dehnicke, D. Fenske, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 481–483. – [10i] F. Weller, I. Pauls, P. Hofacker, K. Dehnicke, *Chem.-Ztg.* **1990**, *114*, 363–365.
- [11] [11a] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1–100. – [11b] H. G. Alt, J. S. Han, R. D. Rogers, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 209–217. – [11c] U. Rosenthal, G. Oehme, V. V. Burlakov, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 119–122.
- [12] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [13] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York **1988**, S. 182f.
- [14] A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2657–2670.
- [15] M. H. Schofield, T. P. Kee, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, K. H. Johnson, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3595–3604.
- [16] L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2683–2686.
- [17] H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C83–C85.
- [18] [18a] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**. – [18b] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**. – [18c] E. Keller, *Schakal 88B*, Universität Freiburg, **1990**.
- [19] Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400826, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[133/94]