

## Preliminary Communication

### Substitutionsreaktionen an 1-Metalla-1,1-dicarbonyl-2,3,4-triazol-Komplexen von Molybdän und Wolfram \*

J. Ostermeier, C. Ogric, W. Hiller und F.R. Kreißl

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching (Germany)

(Eingegangen den 7. Oktober 1993)

#### Abstract

In the presence of trimethylamine-*N*-oxide 3*H*-1,2,3,4-triazametalole complexes of molybdenum and tungsten react with trimethylphosphine to give the corresponding substitution products in high yields. The new compounds were identified by X-ray structure analysis (**4b**), elemental analysis, NMR, IR and mass spectra

*Key words:* Molybdenum; Tungsten; Phosphorus; Carbene

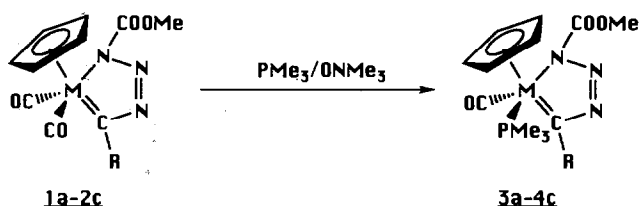
#### 1. Einleitung

Cyclopentadienyl-substituierte Übergangsmetall-carbinkomplexe  $\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}=\text{C}-\text{R}$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PMe}_3$ ;  $\text{M}=\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ;  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Tol}$ ,  $\text{NEt}_2$ ) [1–6] reagieren mit Azidocarbonsäuremethylestern [7] ( $\text{N}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOMe}$ ,  $n=0, 1$ ) in einer (2 + 3)-Cycloaddition unter Bildung entsprechender 3*H*-1,2,3,4-Triazametalol-Komplexe [8,9]. In ähnlicher Weise setzen sich kationische trimethylphosphin-substituierte  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_3\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$  [10,11] mit Azidoameisensäuremethylester zu Thiatriazabicyclo[3.1.0]hexen-Verbindungen [12] um.

#### 2. Ergebnisse und Diskussion

Dicarbonyl-substituierte 3*H*-1,2,3,4-Triazametalol-Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{NNN}-\text{COOMe}$  **1a–2c** ( $\text{M}=\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ;  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Tol}$ ) [8,9] zeigen gegenüber Trimethylphosphin in Dichlormethan in einem Temperaturbereich von  $-78^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$  keine erkennbare Reaktion. Erst nach Zusatz von Trimethylamin-*N*-oxid, welches sich bei der Bestimmung von Borfunktionen

[13], oxidativen Silicium-Kohlenstoff-Bindungsbrüchen [14] sowie bei der oxidativen Decarboxylierung an Komplexverbindungen [15] als wertvolles Co-Reagens erwiesen hat, erfolgt ein rascher Austausch eines Carbonylliganden durch Trimethylphosphin unter Bildung grüner, diamagnetischer Kristalle **3a–4c**.



$\text{M} = \text{Mo}: 1, 3; \text{W}: 2, 4; \text{R} = \text{a}: \text{Me}, \text{b}: \text{Ph}, \text{c}: \text{Tol}$

Die neuen Verbindungen weisen in ihren IR-Lösungsmittelspektren im  $\nu\text{CO}$ -Bereich jeweils eine sehr intensive Bande für den verbleibenden Carbonylliganden ( $1917\text{--}1891\text{vs cm}^{-1}$ ) auf, welche gegenüber den Edukten aufgrund des stärkeren Donorliganden  $\text{PMe}_3$  um *ca.*  $80\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben vorliegt. Für die Esterfunktion findet sich eine Schwingung bei  $1716\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$ .

In den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Komplexe **3a–4c** (Tabelle 1) erfahren alle Protonen gegenüber in **1a–2c** eine geringe zusätzliche magnetische Abschirmung und infolge des neu eintretenden  $\text{PMe}_3$ -Liganden teilweise eine Aufspaltung in ein Dublett.

Im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 2) bewirkt die Einführung des Trimethylphosphinliganden neben einer geringfügigen Veränderung der chemischen Verschiebungen der bereits im Edukt vorhandenen Kohlenstoffatome die teilweise Aufspaltung der Carbonyl-, Carben- und Carboxy-Signale in Dubletts. Für das Carbenkohlenstoffatom der Wolframverbindungen **4a** findet sich außerdem noch die  $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ -Kopplung mit  $84.6\text{ Hz}$ .

In den protonenrauschenkoppelten  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (JEOL-JNM-GX 270,  $109.37\text{ MHz}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , relat.  $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4(\text{extern}) = 0\text{ ppm}$ ) findet man jeweils ein Singulett, welches bei **4a–4c** zusätzlich von Wolframsatelliten begleitet wird (**3a**:  $\delta = 4.2\text{ ppm}$ , **3b**:  $\delta = 6.2\text{ ppm}$ , **3c**:  $\delta = 6.6\text{ ppm}$ , **4a**:  $\delta = -27.5\text{ ppm}$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 272.6\text{ Hz}$ ; **4b**:  $\delta = -26.7\text{ ppm}$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 285.4\text{ Hz}$ ; **4c**:  $\delta = -26.7\text{ ppm}$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 282.6\text{ Hz}$ ).

Die Massenspektren der Verbindungen **3a–4c** zeigen

Correspondence to: Prof. Dr. F.R. Kreißl.

\* Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

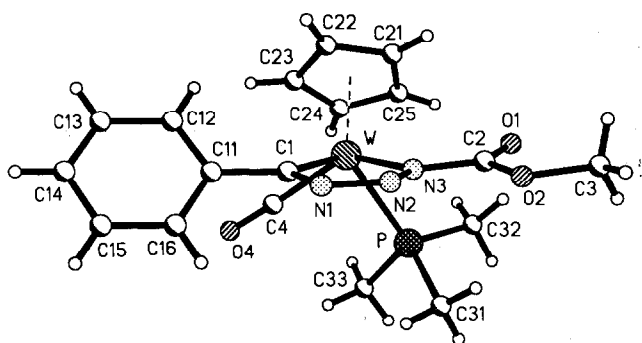


Abb. 1. Struktur von 4b.

mit der FAB-Technik (Matrix: Nitrobenzylalkohol) jeweils das Pseudomolekülion  $[M + 1]^+$  ( $m/z = 3a: 396, 3b: 458, 3c: 472, 4a: 482, 4b: 544, 4c: 558$ ).

Die pseudoquadratisch-pyramidale Struktur von 4b (Abb. 1) ist durch einen  $W-C(1)$ -Abstand von 207.0(3)

pm gekennzeichnet, der eindeutig im Bereich von  $M=C$ -Doppelbindungen [16] liegt. Die Winkelsumme von  $360^\circ$  am Carbenkohlenstoff belegt dessen  $sp^2$ -Charakter. Innerhalb des planaren Metallatriazolrings hat die  $N2-N3$ -Bindung 128.8(4) pm einen Doppelbindungscharakter, während  $N1-N2$  exakt einer aromatischen  $N-N$ -Bindung entspricht.

### 3. Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Perkin Elmer FT1600 mit  $CaF_2$ -Küvetten.  $^1H$ -NMR- (270 MHz),  $^{13}C$ -NMR- (67.94 MHz) und  $^{31}P$ -NMR- (109.37 MHz) Spektren: FT-NMR-Spektrometer JEOL JNM-GX 270. Massenspektren: Finnigan MAT90. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Technischen Universität München.

TABELLE 1.  $^1H$ -NMR-Spektren der Komplexe 3a–4c in  $CD_2Cl_2$  (Chemische Verschiebungen relat.  $CDHCl_2 = 5.32$  ppm, relative Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	$C_6H_{4/5}$	$C_5H_5$	$OCH_3$	$CH_3$	$P(CH_3)_3$
3a		5.11 (5, d, 2.0 <sup>b</sup> )	3.97 (3, s)	3.11 (3, s)	1.44 (9, d, 8.8 <sup>a</sup> )
3b	7.51 (5, m)	5.29 (5, d, 1.0 <sup>b</sup> )	4.02 (3, s)		1.26 (9, d, 8.8 <sup>a</sup> )
3c	7.47 (5, m)	5.34 (5, d, 1.5 <sup>b</sup> )	3.96 (3, s)	2.38 (3, s)	1.23 (9, d, 9.3 <sup>a</sup> )
4a		5.15 <sup>c</sup> (5, d, 1.0 <sup>b</sup> )	3.95 (3, s)	3.23 (3, d, 1.0 <sup>c</sup> )	1.36 (9, d, 8.8 <sup>a</sup> )
4b	7.41 (5, m)	5.33 (5, d, 1.5 <sup>b</sup> )	4.01 (3, s)		1.34 (9, d, 9.3 <sup>a</sup> )
4c	7.39 (5, m)	5.35 (5, d, 2.0 <sup>b</sup> )	4.00 (3, s)	2.41 (3, s)	1.34 (9, d, 9.8 <sup>a</sup> )

<sup>a</sup>  $^2J(^{31}P-^1H)$ ; <sup>b</sup>  $^3J(^{31}P-^1H)$ ; <sup>c</sup>  $^4J(^{31}P-^1H)$ .

TABELLE 2.  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Komplexe 3 und 4 in  $CD_2Cl_2$  (Chemische Verschiebungen relat.  $CD_2Cl_2 = 53.8$  ppm, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	$M=C$	$CO$	$CO_2$	$C_6H_{4/5}$	$C_5H_5$	$OCH_3$	$CH_3$	$P(CH_3)_3$
3a	273.3	246.9 (d, 19.3 <sup>b</sup> )	162.8 (d, 2.7 <sup>c</sup> )	–	92.4	54.5	37.8	19.9 (d, 26.7 <sup>a</sup> )
3b	264.9	248.0 (d, 18.4 <sup>b</sup> )	163.0 (d, 2.8 <sup>c</sup> )	152.5, 128.7	92.9	54.6	–	19.9 (d, 26.7 <sup>a</sup> )
3c	265.0	248.1 (d, 19.3 <sup>b</sup> )	163.0 (d, 2.8 <sup>c</sup> )	149.7, 138.1	93.0	54.6	21.3	19.6 (d, 26.7 <sup>a</sup> )
4a	254.8 (d, 3.7 <sup>b</sup> )	239.6 (d, 10.1 <sup>b</sup> )	163.8 (d, 1.8 <sup>c</sup> )	–	90.3	45.8	38.1	20.4 (d, 31.3 <sup>a</sup> )
4b	249.6 (d, 1.8 <sup>b</sup> )	240.6 (d, 9.2 <sup>b</sup> )	164.0	154.5, 129.2 127.8, 127.1	90.6	67.0	–	20.2 (d, 32.2 <sup>a</sup> )
4c	249.2	240.6 (d, 9.2 <sup>b</sup> )	163.8 (d, 1.8 <sup>c</sup> )	151.3, 137.2 129.3, 128.5	90.7	54.6	21.2	20.2 (d, 31.3 <sup>a</sup> )

<sup>a</sup>  $^2J(^{31}P-^{13}C)$ ; <sup>b</sup>  $^3J(^{31}P-^{13}C)$ ; <sup>c</sup>  $^4J(^{31}P-^{13}C)$ .

TABELLE 3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4b

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PW
Molmasse	628.13
Temperatur	273 K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	a = 11.182(1) Å b = 15.908(1) Å c = 14.336(1) Å β = 110.24(1)
Zellvolumen	2.3927(3) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Berechnete Dichte	1.744 Mg m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	5.142 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1224
Gemessener θ-Bereich	2.33 bis 27.95
Anzahl der gemessenen Reflexe	6009
Unabhängige Reflexe	5738 (R <sub>int</sub> = 0.0173)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten/Parameter	5738/267
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.051
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0568
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0596
Extinktionskoeffizient	0.0000(1)
Größtes Maximum und Minimum	656 und -411 e·nm <sup>-3</sup>

### 3.1. 1-Carbonyl-1-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-methyl-1-trimethylphosphan-1-molybda-2-3-4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (3a)

Zu 0.65 g (1.88 mmol) 1a in 20 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur 1.50 ml (1.95 mmol) Trimethylphosphin und anschließend 0.29 g (2.61 mmol) Trimethylamin-N-Oxid. Es tritt augenblicklich Gasentwicklung ein. Nach 2 h filtriert man die Lösung ab und fällt einige Male aus Dichlormethan/Pentan um. Durch Trocknen des Produkts am Hochvakuum erhält man 3a als intensiv grün gefärbtes Kristallpulver. Ausbeute: 0.70 g (94%). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>(CO)</sub> 1897vs, ν<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub> 1711m cm<sup>-1</sup>. Gef.: C, 39.37; H, 5.22; N, 10.59. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P (393.2) ber.: C, 39.71; H, 5.13; N, 10.69%.

### 3.2. 1-Carbonyl-1-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-phenyl-1-trimethylphosphan-1-molybda-2-3-4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (3b)

Analog zu 3.1. setzt man 0.30 g (0.73 mmol) 1b in 20 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 0.10 ml (1.30 mmol) Trimethylphosphin und 0.09 g (0.81 mmol) Trimethylamin-N-oxid um. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhält man durch Filtration eine grüne

Lösung. Aus dieser gewinnt man durch Umfällen und Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan 3b als grüne Kristalle. Ausbeute: 0.31 g (93%). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>(CO)</sub> 1917vs, ν<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub> 1715m cm<sup>-1</sup>. Gef.: C, 47.89; H, 4.93; N, 8.97. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P (455.3) ber.: C, 47.48; H, 4.87; N, 9.23%.

### 3.3. 1-Carbonyl-1-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphan-1-molybda-2-3-4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (3c)

Wie unter 3.1. beschrieben wird eine Lösung von 0.32 g (0.76 mmol) 1c in 20 ml Dichlormethan 2 h mit 0.09 ml (1.17 mmol) Trimethylphosphin und 0.10 g (0.90 mmol) Trimethylamin-N-Oxid umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Nach Trocknen am Hochvakuum erhält man 3c als grün gefärbtes Pulver. Ausbeute: 0.33 g (93%). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν<sub>(CO)</sub> 1910vs, ν<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub> 1716m cm<sup>-1</sup>. Gef.: C, 47.49; H, 5.12; N, 8.74. C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P (469.3) (Analyse berechnet auf C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P · 0.2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ber.: C, 47.42; H, 5.12; N, 8.74%.

TABELLE 4. Lageparameter (×10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) für 4b. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
W	516(1)	1880(1)	1168(1)	43(1)
P	1118(1)	3399(1)	1346(1)	53(1)
O(1)	3627(2)	2196(2)	1531(2)	79(1)
O(2)	3570(3)	1967(2)	-16(2)	73(1)
O(4)	-2242(2)	2546(2)	657(3)	90(1)
N(1)	140(3)	1332(2)	-912(2)	53(1)
N(2)	1322(3)	1537(2)	-615(2)	54(1)
N(3)	1738(2)	1839(1)	334(2)	48(1)
C(1)	-472(3)	1391(2)	-225(2)	48(1)
C(2)	3040(3)	2013(2)	686(3)	57(1)
C(3)	4931(4)	2112(4)	322(4)	95(1)
C(4)	-1206(3)	2315(2)	825(3)	62(1)
C(12)	-2275(3)	504(2)	-127(3)	69(1)
C(13)	-3513(4)	193(3)	-541(4)	86(1)
C(14)	-4265(4)	426(3)	-1463(5)	99(2)
C(15)	-3809(4)	974(4)	-2005(4)	101(2)
C(16)	-2580(4)	1286(3)	-1609(3)	78(1)
C(11)	-1792(3)	1066(2)	-651(2)	56(1)
C(21)	1970(4)	1019(2)	2385(3)	68(1)
C(22)	791(4)	606(2)	2008(2)	61(1)
C(23)	-98(4)	1109(2)	2259(2)	65(1)
C(24)	540(5)	1824(2)	2770(3)	70(1)
C(25)	1824(4)	1760(2)	2859(3)	72(1)
C(31)	1416(5)	3844(2)	290(3)	89(1)
C(32)	2459(4)	3753(2)	2394(3)	77(1)
C(33)	-117(5)	4097(2)	1453(4)	84(1)
C(40)	6031(6)	1499(4)	3508(4)	115(2)
Cl(1)	5654(2)	722(2)	4185(2)	169(1)
Cl(2)	7343(2)	1250(1)	3210(2)	157(1)

TABELLE 5. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 4b

W-C(4)	194.2(3)	W-C(1)	207.0(3)
W-N(3)	210.5(2)	W-C(23)	227.3(3)
W-C(24)	228.9(3)	W-C(22)	232.3(3)
W-C(25)	236.6(3)	W-C(21)	236.7(3)
W-P	249.71(8)	P-C(31)	180.4(4)
P-C(32)	180.7(4)	P-C(33)	182.0(4)
O(1)-C(2)	119.6(4)	O(2)-C(2)	133.6(4)
O(2)-C(3)	144.7(5)	O(4)-C(4)	115.9(4)
N(1)-N(2)	128.2(4)	N(1)-C(1)	138.4(4)
N(2)-N(3)	136.3(3)	N(3)-C(2)	139.3(4)
C(1)-C(11)	148.2(4)	C(12)-C(11)	139.1(5)
C(12)-C(13)	139.5(5)	C(13)-C(14)	135.0(7)
C(14)-C(15)	137.7(8)	C(15)-C(16)	138.4(6)
C(16)-C(11)	139.6(5)	C(21)-C(25)	139.8(5)
C(21)-C(22)	140.3(5)	C(22)-C(23)	141.6(5)
C(23)-C(24)	140.6(5)	C(24)-C(25)	140.0(6)
C(40)-Cl(2)	171.1(6)	C(40)-Cl(1)	171.1(7)
C(4)-W-C(1)	74.82(13)	C(4)-W-N(3)	130.46(13)
C(1)-W-N(3)	71.05(11)	C(4)-W-C(23)	81.8(2)
C(1)-W-C(23)	105.88(12)	N(3)-W-C(23)	141.65(11)
C(4)-W-C(24)	86.2(2)	C(1)-W-C(24)	140.37(14)
N(3)-W-C(24)	141.62(14)	C(23)-W-C(24)	35.90(12)
C(4)-W-C(22)	112.53(14)	C(1)-W-C(22)	95.93(11)
N(3)-W-C(22)	105.80(11)	C(23)-W-C(22)	35.86(12)
C(24)-W-C(22)	59.47(12)	C(4)-W-C(25)	119.7(2)
C(1)-W-C(25)	153.17(11)	N(3)-W-C(25)	106.66(14)
C(23)-W-C(25)	58.55(14)	C(24)-W-C(25)	35.0(2)
C(22)-W-C(25)	58.29(12)	C(4)-W-C(21)	139.5(2)
C(1)-W-C(21)	119.67(12)	N(3)-W-C(21)	89.18(12)
C(23)-W-C(21)	58.28(14)	C(24)-W-C(21)	58.06(14)
C(22)-W-C(21)	34.80(13)	C(25)-W-C(21)	34.37(13)
C(4)-W-P	83.69(10)	C(1)-W-P	119.81(8)
N(3)-W-P	83.29(6)	C(23)-W-P	125.91(9)
C(24)-W-P	91.48(9)	C(22)-W-P	143.92(9)
C(25)-W-P	85.64(9)	C(21)-W-P	113.11(10)
C(31)-P-C(32)	103.6(2)	C(31)-P-C(33)	101.3(2)
C(32)-P-C(33)	100.1(2)	C(31)-P-W	114.52(13)
C(32)-P-W	120.23(14)	C(33)-P-W	114.45(14)
C(2)-O(2)-C(3)	115.4(3)	N(2)-N(1)-C(1)	116.9(2)
N(1)-N(2)-N(3)	112.3(2)	N(2)-N(3)-C(2)	112.6(2)
N(2)-N(3)-W	120.8(2)	C(2)-N(3)-W	126.1(2)
N(1)-C(1)-C(11)	110.5(2)	N(1)-C(1)-W	118.8(2)
C(11)-C(1)-W	130.7(2)	O(1)-C(2)-O(2)	123.0(3)
O(1)-C(2)-N(3)	123.7(3)	O(2)-C(2)-N(3)	113.4(3)
O(4)-C(4)-W	176.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.6(5)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(4)	C(15)-C(16)-C(11)	120.8(4)
C(12)-C(11)-C(16)	117.5(3)	C(12)-C(11)-C(1)	121.3(3)
C(16)-C(11)-C(1)	121.1(3)	C(25)-C(21)-C(22)	109.2(4)
C(25)-C(21)-W	72.8(2)	C(22)-C(21)-W	70.9(2)
C(21)-C(22)-C(23)	106.7(3)	C(21)-C(22)-W	74.3(2)
C(23)-C(22)-W	70.1(2)	C(24)-C(23)-C(22)	108.3(4)
C(24)-C(23)-W	72.7(2)	C(22)-C(23)-W	74.0(2)
C(25)-C(24)-C(23)	108.0(3)	C(25)-C(24)-W	75.5(2)
C(23)-C(24)-W	71.4(2)	C(21)-C(25)-C(24)	107.8(3)
C(21)-C(25)-W	72.9(2)	C(24)-C(25)-W	69.5(2)
Cl(2)-C(40)-Cl(1)	112.1(4)		

### 3.4. 1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-methyl-1-trimethylphosphan-1-wolframa-2-3-4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**4a**)

Zu einer Lösung von 0.45 g (1.04 mmol) **2a** in 15 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur 0.10 ml (1.30 mmol) Trimethylphosphin und anschließend 0.12 g (1.07 mmol) Trimethylamin-*N*-Oxid. Die Lösung färbt sich allmählich grün. Nach abgeschlossener Gasentwicklung filtriert man die Lösung ab und fällt das Produkt aus Dichlormethan/Pentan. Trocknen am Hochvakuum ergibt **4a** als intensiv grün gefärbtes Pulver. Ausbeute: 0.46 g (92%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1891vs,  $\nu(\text{CO}_2)$  1716m  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 32.47; H, 4.54; N, 8.04.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{WN}_3\text{O}_3\text{P}$  (481.1) ber.: C, 32.45; H, 4.19; N, 8.73%.

### 3.5. 1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-phenyl-1-trimethylphosphan-1-wolframa-2-3-4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**4b**)

Zu 0.30 g (0.61 mmol) **2a** in 15 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur 0.08 ml (1.04 mmol) Trimethylphosphin und anschließend 0.07 g (0.62 mmol) Trimethylamin-*N*-Oxid. Die Lösung färbt sich allmählich grün. Nach abgeschlossener Gasentwicklung filtriert man die Lösung ab und fällt das Produkt aus Dichlormethan/Pentan. Trocknen am Hochvakuum ergibt **4b** als intensiv grün gefärbtes Pulver. Ausbeute: 0.31 g (91%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1914vs,  $\nu(\text{CO}_2)$  1709m  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 36.63; H, 3.91; N, 6.77; W, 30.60.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{WN}_3\text{O}_3\text{P}$  (543.21) (Analyse berechnet auf  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{WN}_3\text{O}_3\text{P} \cdot 0.9 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ber.: C, 36.63; H, 3.87; N, 6.78; W, 29.66%.

### 3.6. 1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-methoxy-carbonyl-5-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphan-1-wolframa-2-3-4-triaza-cyclopenta-3,5-dien (**4c**)

Entsprechend 3.4. wird eine Lösung von 0.22 g (0.42 mmol) **2c** in 22 ml Dichlormethan mit 0.07 ml (0.91 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt und mit 0.05 g (0.45 mmol) Trimethylamin-*N*-Oxid versetzt. Nach ca. 2.5 h wird analog aufgearbeitet. Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan ergibt **4c** als dunkelgrüne Kristalle. Ausbeute: 0.22 g (94%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1910 vs,  $\nu(\text{CO}_2)$  1707m  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 41.04; H, 4.74; N, 6.82; W, 31.22.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{WN}_3\text{O}_3\text{P}$  (557.24) ber.: C, 40.95; H, 4.34; N, 7.54; W, 32.99%.

## 4. Kristallstrukturanalyse von **4b**

Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten findet sich in der Tabelle 3. Die Reflexintensität

ten wurden auf einem CAD4-Turbo der Fa. ENRAF-NONIUS registriert. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte mit dem Programm SHELXTL-PLUS.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4 aufgelistet, Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 5. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57803, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Wir danken Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Deutschen Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 2 E.O. Fischer, T.L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreißl und J.O. Besenhard, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3397.
- 3 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 4 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlag, Weinheim, 1988.
- 5 F.R. Kreißl (Hrsg.), *Transition Metal Carbyne Complexes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1993.
- 6 C. Stegmair, *Dissertation*, Technische Universität, München, 1992.
- 7 E. Müller, (Hrsg.), *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 4. Auflage, Band 10/3, S. 796.
- 8 C.M. Stegmair, W. Schütt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 251.
- 9 C.M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schütt, P. Kiprof und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1571.
- 10 F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 89 (1986) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 11 J. Ostermeier, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- 12 F.R. Kreißl, W. Schütt, J. Ostermeier, C.M. Stegmair, W. Ullrich und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch.*, im Erscheinen.
- 13 R. Köster und Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.*, 704 (1967) 70.
- 14 H. Sakurai, M. Ando, N. Kawada, K. Sato und A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 75.
- 15 Y. Shvo und E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 794.
- 16 U. Schubert in K.-H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73.