

# Phosphenium-Übergangsmetallkomplexe XXVIII. PH-funktionalisierte Phosphametallacyclen $C_5R_5(OC)_2\overline{W-PH(t-Bu)-X}$ (R = H, Me; X = S, Se, Te) mit Dreiringstruktur<sup>1,2</sup>

Wolfgang Malisch<sup>a,\*</sup>, Klaus Grün<sup>a</sup>, Ulrich-Andreas Hirth<sup>a</sup>, Mathias Noltemeyer<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, 37077 Göttingen, Deutschland

Eingegangen den 24. April 1995

## Abstract

The PH-functionalized phosphenium-complexes  $C_5R_5(OC)_2W=PH(t-Bu)$  [R = H (**2a**), Me (**2b**)] perform [2 + 1]-cycloaddition with sulfur, selenium and tellurium to generate the three-membered phosphametallacycles  $C_5R_5(OC)_2\overline{W-PH(t-Bu)-X}$  (R = H, Me; X = S, Se, Te) (**3a–f**). **3c** reacts with diazoacetic acid ethylester (**4**) via insertion into the PH-bond to give  $Cp(OC)_2\overline{W-P(N=NCH_2CO_2Et)(t-Bu)-Se}$  (**5**), which undergoes a 1,3-hydrogen shift to produce  $Cp(OC)_2\overline{W-P(NH-N=CHCO_2Et)(t-Bu)-Se}$  (**6**). Treatment of **3a** with  $CCl_4$  affords  $Cp(OC)_2\overline{W-PCl(t-Bu)-S}$  (**7**), which was characterized by X-ray diffraction analysis.

**Keywords:** Tungsten; Phosphorus; Phosphenium complexes; Phosphametallacycles; [2 + 1]-Cycloadditions; PH-bond

## 1. Einleitung

Die Chemie von Bis(organo)phosphenium-Komplexen  $Cp(OC)_2M=PR_2$  (M = Mo, W; R = Alkyl, Aryl) wird durch die Reaktivität der Metall-Phosphor-Doppelbindung bestimmt. In diesem Zusammenhang hat sich speziell deren Wechselwirkung mit Carbenen und dazu isovalenzelektronischen Teilchen als ein äußerst einfacher und universeller Zugang für dreigliedrige Phosphametallacyclen der Form  $Cp(CO)_2\overline{M-PR_2-X}$  (X =  $CH_2$ ,  $CH_2COEt$ , PMe, S, Se) erwiesen [1]. Derart gelagerte Studien wurden jetzt erstmals auf PH-funktionalisierte M=P-Komplexe ausgedehnt, da für deren Cycloaddukte eine leichte Abwandelbarkeit über den Austausch oder die Verschiebung des P-gebundenen Wasserstoffs denkbar ist, der im Zusammenhang mit weiteren, die Organophosphor-Einheit betreffenden

Kopplungsreaktionen entscheidende Bedeutung zukommt. Im Sinne eines übersichtlichen Reaktionsgeschehens galt das Interesse zunächst einer [2 + 1]-Cycloaddition mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur.

## 2. Ergebnisse

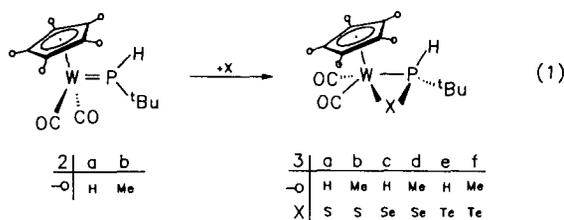
Zur Synthese der gewünschten Phosphametallacyclen wurde von den kürzlich beschriebenen Phospheniumkomplexen **2a,b** ausgegangen [2], deren stark eingeschränkte Existenzfähigkeit eine Darstellung durch Dehydrohalogenierung der tert.-Butylphosphan-Komplexe  $C_5R_5(OC)_2[(t-Bu)H_2P]W-Cl$  (**1a,b**) mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (**1a**) bzw. Kaliumtertiärbutilat (**1b**) in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von  $-78^\circ C$  (**1a**) bzw.  $-10^\circ C$  (**1b**) erforderlich macht.

Setzt man einer solchen tiefviolett gefärbten Lösung von **2a,b** bei der Bildungstemperatur die exakt äquimolare Menge an elementarem Schwefel, Selen (graue

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> XXVII. Mitteilung siehe Lit. [2a].

<sup>2</sup> Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation von K. Grün, Universität Würzburg.



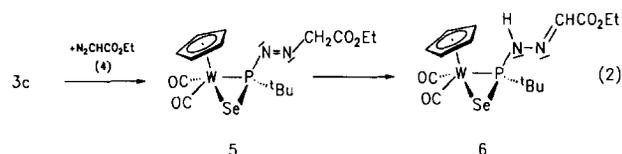
Modifikation) oder Tellur zu, so erfolgt unter raschem Farbumschlag nach orangerot die kontrollierte Addition eines Chalkogenatoms an die M=P-Bindung unter Bildung der dreigliedrigen Phosphametallacyclen **3a–f**, (Gl. (1)).

Im Vergleich zu den entsprechenden Reaktionen von Bis(organyl)phosphonium-Komplexen  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}=\text{PR}_2$ , die in der Regel mehrere Stunden beanspruchen [3], liegt die Reaktionszeit bei **2a,b** aufgrund der stark verminderten sterischen Abschirmung der W=P-Bindung von **2a,b** und deren erhöhter Polarität im Bereich von wenigen Minuten.

**3a–f** fallen nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Form oranger bis roter kurzfristig luftstabiler, in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslicher mikrokristalliner Pulver an. Die besten Ausbeuten (64–90%) werden durch in situ-Reaktion erzielt, bei der man **1a,b** bei Raumtemperatur zusammen mit dem Chalkogen in Toluol vorlegt und als Base Triethylamin (**1a**) bzw. DBU (**1b**) im Überschuß zusetzt.

Die Überführung des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Phosphonium-Phosphors von **2a,b** in ein tetravalentes Phosphoratom in **3a–f** bewirkt in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren eine charakteristische Hochfeldverschiebung der zugehörigen Signale um ca. 250 ppm. Aus der Abnahme der  $^1J(\text{WP})$ -Kopplung um über 200 Hz gegenüber **2a,b** auf Werte von 238.4 (**3c**) bis 246.3 Hz (**3f**) folgt die Umwandlung der W=P-Doppel- in eine W–P-Einfachbindung. Für die Seleno- und Tellurometallacyclen **3c–f** indizieren die signifikanten  $^1J(\text{SeP})$ - bzw.  $^1J(\text{TeP})$ -Kopplungskonstanten [443.0 (**3c**)/436.0 (**3d**) bzw. 1000.4 (**3e**)/979.7 (**3f**) Hz] partiellen Doppelbindungscharakter der Se–P- bzw. Te–P-Bindung [4], was auch eine Beschreibung von **3** als  $\eta^2$ -[t-Bu(H)P=X]-Metallkomplex zuläßt.

Erste Studien zur Reaktivität der Phosphametallacyclen **3** ergaben deutliche Hinweise auf die für Übergangsmetall-substituierte Phosphoratom typische hohe Reaktivität der P–H-Funktion [5]. So liefert die Umsetzung von **3c** mit Diazoessigsäureethylester in Toluol bei Raumtemperatur nach 12 Stunden das 1,3-Additionsprodukt **5** als rotviolettes Kristallpulver in sehr guter Ausbeute (Gl. (2)). **5** lagert in Chloroform innerhalb von sechs Tagen unter C → N-Verschiebung des



Wasserstoffs zum thermodynamisch stabileren Imin-Isomeren **6** um, das als Produkt einer 1,1-Addition des Diazoessigesters an die PH-Funktion von **3c** aufzufassen ist [6].

Strukturbeweisend für **6** ist das Dublett-Signal des NH- und des CH-Protons bei 10.11 [ $^2J(\text{PH}) = 16.8$  Hz] bzw. 6.74 ppm [ $^4J(\text{PH}) = 1.6$  Hz].

**3a** zeigt hohe Tendenz zum H/Cl-Austausch am Phosphor, aus dem in reinem Tetrachlorkohlenstoff bei 50°C nach 6 h nahezu quantitativ der chlorfunktionelle Heterocyclus **7** hervorgeht.

**3** und **7**, die mit dem Phosphor- und dem Metallatom über zwei stereogene Zentren verfügen, entstehen laut NMR-Spektroskopie nur in Form eines der beiden denkbaren diastereomeren Enantiomerenpaare, vermutlich dem mit der sterisch günstigeren Orientierung der P–H-Einheit zum Cyclopentadienyl-Liganden (vgl. Struktur von **7**).

Um Auskunft über die bevorzugte Stereochemie am Phosphoratom der hier vorgestellten Dreiringssysteme zu erhalten, wurde von **7** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Tabelle 1). Ihr Ergebnis (Abb. 1) [7], das auf **3** und **4** übertragbar ist, bestätigt die quadratisch pyramidale Koordination am Wolframat, bei der die  $\eta^5$ -gebundene Cyclopentadienyl-Einheit die apikale Position einnimmt und die Basis von der Einheit  $\eta^2$ -[(t-Bu)(Cl)P-S]- und den beiden Carbonyl-Liganden gebildet wird. Die Koordination des Thiophosphinitoliganden ist dergestalt, daß sich die sterisch anspruchsvolle tert-Butyl-Gruppe am Phosphor und der Cyclopentadienyl-Ligand am Metall auf unterschiedlichen Seiten der WPS-Ringebene ( $\text{Cp}(\text{Z})\text{--W--P--C2} = 163.3^\circ$ ) finden. Innerhalb des Dreirings spricht W–P (2.392(4) Å) für einen Einfachbindungsabstand [8], P–S (1.999(6) Å) für einen partiellen Doppelbindungscharakter [9], während W–S (2.569 Å) deutlich über dem Wert einer Wolfram–Schwefel-Einfachbindung ( $d(\text{W--S}) = 2.425$  Å) liegt [10]. Der P–Cl-Bindungsabstand (2.110(7) Å) zeigt die für Metallfragment-

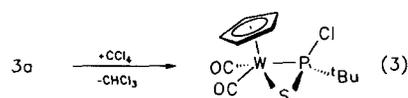


Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **7**;  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	1195(1)	1810(1)	1983(1)	51(1)
S	50(5)	-144(4)	2068(4)	75(1)
P	-1167(4)	1214(4)	2174(3)	59(1)
Cl	-2935(6)	1325(12)	1017(4)	204(5)
C(1)	-2640(32)	2358(23)	3277(17)	129(10)
C(2)	-1963(20)	1195(15)	3218(12)	70(5)
C(3)	-3045(29)	256(25)	3138(20)	134(10)
C(4)	-684(28)	1030(28)	4049(12)	131(10)
C(5)	2538(21)	1264(16)	3077(14)	80(5)
C(6)	1124(25)	3000(16)	2838(13)	79(5)
O(5)	3408(18)	1053(16)	3763(11)	124(6)
O(6)	1108(19)	3736(13)	3401(11)	112(5)
C(11)	2867(25)	1668(27)	1063(18)	110(9)
C(12)	2632(37)	2802(26)	1215(18)	111(9)
C(13)	1149(23)	3021(22)	766(22)	115(11)
C(14)	597(31)	2022(28)	354(13)	103(8)
C(15)	1648(31)	1293(24)	541(6)	94(7)

substituierte Chlor-Phosphorverbindungen charakteristische Verlängerung [11].

Von Bedeutung im Hinblick auf die synthetische Nutzung von **3** wird vor allem die Deprotonierung der PH-Einheit sein, die zu einem trivalenten, der Kopplung mit elektrophilen Reagentien zugänglichen Phosphoratom führt. In diesem Zusammenhang erzielte Ergebnisse, deren zentraler Aspekt eine Stereokontrolle durch das Metallfragment darstellt, werden Gegenstand zukünftiger Mitteilungen sein.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die

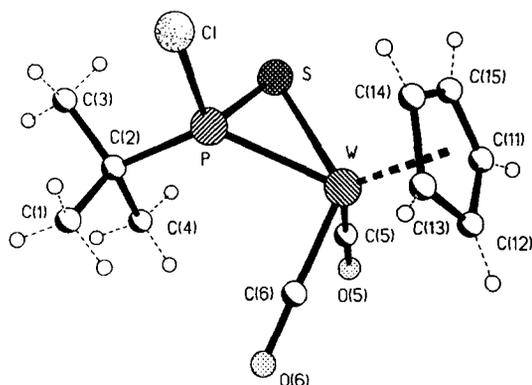


Abb. 1. Kristallstruktur von **7** [12]; Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel ( $^\circ$ ): W–S 2.569(5), W–P 2.392(4), S–P 1.999(6), P–Cl 2.110(7), P–C2 1.848(2); S–W–P 47.4(2), W–S–P 61.7(2), W–P–S 70.9(2), W–P–Cl 117.9(3), W–P–C2 130.5(6), S–P–Cl 110.3(4), S–P–C2 113.2(6), C5–W–C6 78.7(8), S–W–C5 81.9(6), P–W–C6 88.6(7); Cp(Z)–W–P–Cl 11.44, Cp(Z)–W–P–C2 163.3.

Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.): Bruker AMX 400, IR: Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283, Digitale Thermoanalyse: Du Pont 9000.

#### 3.1. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tert-butylthiophosphinito)wolfram(II) (**3a**)

Zu einer Lösung von 239 mg (0.55 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2[(^t\text{Bu})\text{H}_2\text{P}]\text{W}-\text{Cl}$  (**1a**) und 18 mg (0.55 mmol) Schwefel in 15 ml Toluol werden bei  $-78^\circ\text{C}$  85 mg (0.55 mmol) DBU, gelöst in 3 ml desselben Lösungsmittels, getropft. Das hellorange Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und von Unlöslichem befreit. Nach Eindampfen des Filtrats auf 2 ml wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule  $10 \times 2$  cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.-Stufe III, neutral; Cyclohexan). Aus der orangen Fraktion erhält man **3a** nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum. Ausbeute: 172 mg (74%). Oranges Kristallpulver. Schmp.  $102^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR (89.5 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):  $\delta = 4.81$  (d,  $^3J(\text{PH}) = 0.5$  Hz, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.03 (d,  $^1J(\text{PH}) = 380.4$  Hz, 1H, PH), 1.07 (d,  $^3J(\text{PH}) = 20.0$  Hz, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.2 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):  $\delta = 3.7$  (s,  $^1J(\text{WP}) = 223.3$  Hz) ppm. IR (Benzol):  $\nu$  (PH) = 2296;  $\nu$  (CO) = 1946 (vs), 1859 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 30.82; H, 3.58.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PSW}$  (426.13) ber.: C, 31.01; H, 3.55%.

#### 3.2. Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tert-butylthiophosphinito)wolfram(II) (**3b**)

Eine Lösung von 103 mg (0.21 mmol)  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2-[(^t\text{Bu})\text{H}_2\text{P}]\text{W}-\text{Cl}$  (**1b**) in 5 ml Toluol wird bei  $-10^\circ\text{C}$  mit 24 mg (0.21 mmol) Kaliumtertiärbutylat versetzt, wobei innerhalb von 2 min eine intensive Violettfärbung die Bildung von **2b** anzeigt. Bei Zugabe einer Lösung von 7 mg (0.21 mmol) Schwefel in 4 ml Toluol erfolgt ein spontaner Farbumschlag nach gelborange. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird Unlösliches abgetrennt, das Filtrat im Vakuum bis auf 1 ml eingedampft und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule  $10 \times 2$  cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.-Stufe III, neutral; Toluol). Aus der gelborangen Phase erhält man **3b** nach Abdampfen des Solvens im Vakuum. Ausbeute: 64 mg (62%). Gelboranges Kristallpulver. Schmp.  $115^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):  $\delta = 3.76$  (d,  $^1J(\text{PH}) = 402.0$  Hz, 1H, PH), 1.73 (d,  $^4J(\text{PH}) = 1.2$  Hz, 15H,  $\text{Me}_5\text{C}_5$ ), 1.09 (d,  $^3J(\text{PH}) = 20.0$  Hz, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):  $\delta = 25.4$  (s,  $^1J(\text{WP}) = 227.8$  Hz) ppm. IR (Benzol):  $\nu$  (PH) = 2277 (w);  $\nu$  (CO) = 1934 (vs), 1845 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 38.45;

H, 5.23. C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>PSW (496.26) ber.: C, 38.72; H, 5.08%.

### 3.3. Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tert-butylselenophosphinito)wolfram(II) (3c)

Zu einer Lösung aus 152 mg (0.35 mmol) Cp(OC)<sub>2</sub>[(t-Bu)H<sub>2</sub>P]W–Cl (**1a**) und 28 mg (0.35 mmol) Selen in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 36 mg (0.35 mmol) Triethylamin getropft. Nach 10 min Rühren trennt man unlösliches [Et<sub>3</sub>NH]Cl ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum bis auf 2 ml und arbeitet säulenchromatographisch auf (Säule 25 × 2.5 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-Stufe III, neutral; Toluol). Das Eindampfen des Eluats der roten Fraktion im Vakuum liefert **3c**. Ausbeute: 73%. Rotes Kristallpulver. Schmp. 109°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 4.92 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.69 (d, <sup>1</sup>J(PH) = 372.3 Hz, 1H, PH), 1.26 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 20.3 Hz, 9H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 235.5 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 12.8 Hz, cis(P)-CO), 224.3 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 5.8 Hz, trans(P)-CO), 88.9 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 29.8 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 29.3 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (d, <sup>2</sup>J(PCC) = 5.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 13.1 (s, <sup>1</sup>J(WP) = 238.4 Hz, <sup>1</sup>J(SeP) = 443.0 Hz). <sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-NMR (76.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = –1109.5 (d, <sup>1</sup>J(SeP) = 446.3 Hz) ppm. IR (Toluol):  $\nu$  (PH) = 2296 (w);  $\nu$  (CO) = 1943 (vs), 1858 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Gef.: C, 27.80; H, 3.13. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>PSeW (473.02) ber.: C, 27.93; H, 3.20%.

### 3.4. Dicarboxyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tert-butylselenophosphinito)wolfram(II) (3d)

Zu einer Lösung von 774 mg (1.55 mmol) C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>[(t-Bu)H<sub>2</sub>P]W–Cl (**1b**) in 30 ml Toluol werden bei 0°C 235 mg (1.55 mmol) DBU, gelöst in 4 ml Toluol, getropft und im Anschluß 122 mg (1.55 mmol) Selen zugegeben. Man erwärmt auf Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum bis auf 2 ml und arbeitet säulenchromatographisch auf (Säule 25 × 3 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-Stufe III, neutral; Toluol). Das Eluat der tiefroten Fraktion wird im Vakuum bis zur Trockne eingedampft und zurückbleibendes **3d** zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Ausbeute 90%. Orangerotes Kristallpulver. Schmp. 67°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 3.99 (d, <sup>1</sup>J(PH) = 358.4 Hz, 1H, PH), 1.88 (s, 15H, Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 1.27 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 20.0 Hz, 9H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 238.8 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 17.5 Hz, cis(P)-CO), 228.5 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 3.3 Hz, trans(P)-CO), 101.5 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 30.1 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 27.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.1 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 5.7 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 9.45 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 35.1 (s, <sup>1</sup>J(WP) = 241.4 Hz, <sup>1</sup>J(SeP) = 436.0 Hz). <sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-NMR (76.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  =

–962.5 (d, <sup>1</sup>J(SeP) = 439.7 Hz) ppm. IR (Toluol):  $\nu$  (PH) = 2282 (w);  $\nu$  (CO) = 1935 (vs), 1846 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Gef.: C, 35.67; H, 4.82. C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>PSeW (543.16) ber.: C, 35.38; H, 4.64%.

### 3.5. Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tert-butyltellurophosphinito)wolfram(II) (3e)

Analog 3.3 aus 281 mg (0.65 mmol) Cp(OC)<sub>2</sub>[(t-Bu)H<sub>2</sub>P]W–Cl (**1a**), 83 mg (0.65 mmol) elementarem Tellur und 70 mg (0.65 mmol) Triethylamin. **3e** fällt zusammen mit einer weiteren WPTe-Verbindung (3:1) an, deren Struktur und Zusammensetzung unbekannt ist. Aufgrund gleicher Lösungseigenschaften ist eine Abtrennung des Nebenprodukts weder bei Variation des Säulenmaterials (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-Stufe III bzw. V; Florisil) noch des Eluatiionsmittels (Cyclohexan, Toluol, Chloroform) nicht möglich. <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 5.43 (d, <sup>1</sup>J(PH) = 366.2 Hz, 1H, PH), 4.83 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 0.98 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 16.4 Hz, 9H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 0.0 (s, <sup>1</sup>J(WP) = 244.8 Hz, <sup>1</sup>J(TeP) = 1000.4 Hz) ppm. IR (Toluol):  $\nu$  (PH) = 2274 (w);  $\nu$  (CO) = 1934 (vs), 1856 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 3.6. Dicarboxyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^2$ -tert-butyltellurophosphinito)wolfram(II) (3f)

Analog 3.4 aus 220 mg (0.51 mmol) C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>[(t-Bu)H<sub>2</sub>P]W–Cl (**1b**), 78 mg (0.51 mmol) DBU und 65 mg (0.51 mmol) elementarem Tellur. Das Eluat der violetten Fraktion liefert nach Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum **3f**. Ausbeute: 76%. Violettes Kristallpulver. Schmp. 63°C. <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 4.66 (d, <sup>1</sup>J(PH) = 371.1 Hz, 1H, PH), 1.69 (d, <sup>4</sup>J(PH) = 1.0 Hz, 15H, Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 20.0 Hz, 9H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 235.7 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 15.7 Hz, cis(P)-CO), 226.3 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 2.7 Hz, trans(P)-CO), 101.0 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 29.5 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 25.3 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.9 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 5.5 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 9.9 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 20.9 (s, <sup>1</sup>J(WP) = 246.3 Hz, <sup>1</sup>J(TeP) = 979.7 Hz) ppm. IR (Toluol):  $\nu$  (PH) = 2287 (w);  $\nu$  (CO) = 1944 (vs), 1859 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Gef.: C, 32.88; H, 4.26. C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>TeW (591.80) ber.: C, 32.47; H, 4.26%.

### 3.7. Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^2$ -(diazoniumessigsäureethylester)tert-butylselenophosphinito]wolfram(II) (5)

Eine Lösung von 90 mg (0.19 mmol) Cp(OC)<sub>2</sub>W–PH(t-Bu)–Se (**3c**) in 3 ml Toluol wird mit 22 mg (0.19 mmol) Diazoessigsäureethylester (**4**) versetzt und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bis auf

2 ml arbeitet man säulenchromatographisch auf (Säule  $5 \times 1.5$  cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.-Stufe V; Toluol). Aus der orangen Fraktion erhält man **5** nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum. Ausbeute: 92 mg (81%). Rotviolettes Kristallpulver. Schmp.  $95^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_1]$ -Chloroform):  $\delta = 5.61$  (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 4.19 (q,  $^3J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 1H,  $\text{HCH}$ ), 4.17 (q,  $^3J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 1H,  $\text{HCH}$ ), 4.05 (m,  $\text{H}_2\text{C}$ ), 1.30 (d,  $^3J(\text{PH}) = 19.3$  Hz, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 1.25 (t,  $^5J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_1]$ -Chloroform):  $\delta = 235.8$  (d,  $^2J(\text{PC}) = 19.8$  Hz, *cis*(P)-CO), 224.3 (s, *trans*(P)-CO), 163.0 (s, C=O), 131.7 (d,  $^3J(\text{PC}) = 15.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 91.6 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 61.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 38.5 (d,  $^1J(\text{PC}) = 36.2$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.5 (d,  $^2J(\text{PC}) = 6.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 14.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $[\text{D}_1]$ -Chloroform):  $\delta = 110.8$  (s,  $^1J(\text{WP}) = 300.8$  Hz,  $^1J(\text{SeP}) = 489.8$  Hz) ppm. IR (Toluol):  $\nu$  (CO) = 1951 (vs), 1869 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 32.01; H, 4.17; N, 4.35.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{PSeW}$  (601.15) ber.: C, 31.97; H, 3.86; N, 4.66%.

### 3.8. Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^2$ -(*N,N*,aminoiminoessigsäureethylester)tert-butyl-selenophosphinitolwolfram(II) (**6**)

Eine Lösung von 43 mg (0.73 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\overline{\text{W}}\text{-P}(\text{t-Bu})(\text{N}=\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{-Se}$  (**5**) in 2 ml Chloroform wird 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt **6**. Ausbeute: 42 mg (97%). Rotviolettes Kristallpulver. Schmp.  $108^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_1]$ -Chloroform):  $\delta = 10.11$  (d,  $^2J(\text{PH}) = 16.8$  Hz, 1H, HN), 6.74 (d,  $^4J(\text{PH}) = 1.6$  Hz, 1H, HC), 5.51 (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 4.21 (q,  $^3J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 1H,  $\text{HCH}$ ), 4.17 (q,  $^3J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 1H,  $\text{HCH}$ ), 1.32 (d,  $^3J(\text{PH}) = 19.4$  Hz, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ), 1.26 (t,  $^3J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{H}_3\text{C}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_1]$ -Chloroform):  $\delta = 236.2$  (d,  $^2J(\text{PC}) = 20.8$  Hz, *cis*(P)-CO), 224.4 (s, *trans*(P)-CO), 162.8 (s, C=O), 125.6 (d,  $^3J(\text{PC}) = 12.6$  Hz, CH), 91.0 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 60.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 38.6 (d,  $^1J(\text{PC}) = 35.0$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.6 (d,  $^2J(\text{PC}) = 4.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 14.0 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $[\text{D}_1]$ -Chloroform):  $\delta = 108.5$  (s,  $^1J(\text{WP}) = 292.2$  Hz,  $^1J(\text{SeP}) = 493.4$  Hz).  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_1]$ -Chloroform):  $\delta = -995.3$  (d,  $^1J(\text{SeP}) = 496.0$  Hz) ppm. IR (Toluol):  $\nu$  (CO) = 1951 (vs), 1869 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 32.21; H, 4.28; N, 4.20.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{PSeW}$  (601.15) ber.: C, 31.97; H, 3.86; N, 4.66%.

### 3.9. Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^2$ -tert-butyl(chloro)thiophosphinitolwolfram(II) (**7**)

107 mg (0.25 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\overline{\text{W}}\text{-PH}(\text{t-Bu})\text{-S}$  (**3a**) werden in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren 6 h auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Entfernen des Solvens im

Vakuum wird der Rückstand in 2 ml Toluol aufgenommen und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule  $10 \times 2$  cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.-Stufe III, neutral; Toluol). Aus der ersten dunkelroten Fraktion erhält man **7** nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum. Ausbeute: 83 mg (72%). Dunkelrotes Kristallpulver. Schmp.  $125^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):  $\delta = 4.89$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.25 (d,  $^3J(\text{PH}) = 22.7$  Hz, 9H,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):  $\delta = 125.0$  (s,  $^1J(\text{WP}) = 290.5$  Hz) ppm. IR (Benzol):  $\nu$  (CO) = 1953 (vs), 1874 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 28.21; H, 3.20; Cl, 7.45.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClO}_2\text{PSW}$  (460.57) ber.: C, 28.69; H, 3.06; Cl, 7.70%.

### 3.10. Röntgenstrukturanalyse von **7**

Geeignete Einkristalle wurden durch langsame Tieftemperaturkristallisation aus einer gesättigten Lösung von **7** in Methylcyclohexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClO}_2\text{PSW}$ ;  $M = 460.55$ ; Kristallgröße:  $0.60 \times 0.40 \times 0.40$  mm<sup>3</sup>; Kristallklasse: monoklin; Raumgruppe:  $P2_1/n$  mit  $a = 9.343(5)$  Å,  $b = 11.860(6)$  Å,  $c = 14.744(7)$  Å,  $\beta = 102.48(2)^\circ$ ;  $V = 1595.1(14)$  Å<sup>3</sup>;  $D_{\text{ber}} = 1.918$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z = 4$ . Im Bereich von  $3.45^\circ < \theta < 22.50^\circ$  wurden bei 293 K 2077 unabhängige Reflexe gemessen und davon 1748 beobachtet; Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Wellenlänge 0.71072 Å, Absorptionskoeffizient:  $\mu = 76.28$  cm<sup>-1</sup>. Die Verfeinerung nach FMLS-System liefert  $R = 0.0597$  und  $R_w = 0.0699$ .

### Dank

Diese Arbeiten wurden im Rahmen des SFB 347 ("Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle") von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

### Literatur und Bemerkungen

- [1] W. Malisch, K. Jörg, U. Hofmocker, M. Schmeusser, R. Schemm und W.S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur*, **30** (1987) 205–208; W. Malisch, M. Märkl, S. Amann, U. Hirth und M. Schmeußer, *Phosphorus Sulfur*, **49–50** (1990) 441–444; A. Spörl, K. Hindahl, A. Fried, H. Pfister und W. Malisch, in H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann und W. Kiefer (Eds.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg-Verlag Braunschweig, 1992, p. 195–196; E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 705–706; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **23** (1984) 738–739; W. Malisch, K. Hindahl und R. Schemm, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 2027–2029.
- [2] (a) W. Malisch, K. Grün, U.-A. Hirth, M. Schmeußer und U. Weis, *Angew. Chem.*, im Druck; (b) W. Malisch, K. Grün, N. Gunzelmann, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, M. Neumayer und O. Fey, in H. Werner und J. Sundermeyer (Eds.), *Selective Reactions of Metal Activated Molecules*, Vieweg, Braunschweig, 1995, pp. 183–190.

- [3] C. Hahner, Dissertation Universität Würzburg, 1994.
- [4] J.G. Verkade und J.A. Mosbo, in J.G. Verkade und L.D. Quin (Eds.), *Phosphorus <sup>31</sup>P-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Florida, 1987, S. 453.
- [5] H. Schaefer, J. Zipfel, B. Gutekunst und U. Lemmert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529 (1985) 157–172.
- [6] I.F. Lutsenko, M.V. Proskurnina und N.B. Karlstedt, *Zh. Obshch. Khim.*, 48 (1978) 765–767.
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein - Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD59166 angefordert werden.
- [8] A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson und R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989) S1.
- [9] E. Lindner, K. Auch, G.A. Weiß, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3076–3078; R. Hussong, H. Heydt, G. Maas und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1263–1264.
- [10] T.R. Kreißl, W. Schütt, C.M. Stegmaier, N. Ullrich, H. Keller, J. Ostermeier und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1609–1614.
- [11] W. Malisch, W. Angerer, A.H. Cowley und N.C. Norman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 1811–1813.
- [12] Werte mit Cp(Z) wurden im Program SCHA-KAL93 ermittelt.