

Synthese und Strukturen von *N*-Bis(diisopropylamino)phosphanyl-substituierten Aminocarbenkomplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram ¹

Rainer Streubel ^{*}, Markus Hobbold, Jörg Jeske, Frank Ruthe, Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Eingegangen 26 März 1996; Angenommen 29 April 1996

Abstract

Aminocarben complex anions $[(CO)_5M\{C(NH)R\}]^-$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = Me, Ph$) (**1a–f**), generated in situ by reaction of their conjugate acids with *n*-BuLi or MeLi, react with bis(diisopropylamino)chlorophosphane (**2**) to give lithium chloride and *N*-phosphanyl-substituted metal–carbene complexes $[(CO)_5M\{C(N(H)PR'_2)R\}]$ ($R' = n\text{-}Pr_2$; $R = Me, Ph$) (**3a–f**), the first derivatives of this class of compounds. X-ray structure analysis of the chromium derivatives (**3a**: $R = Me$; **3d**: $R = Ph$) and of the molybdenum complex (**3b**: $R = Me$) reveal $M-C(R)-N$ units with structural data typical of both aminocarben and iminiumacylmetallate complexes.

Keywords: Aminocarben complex; Group 6; Isomerism; Crystal structure; Phosphine; Fzaphosphirene

1. Einführung

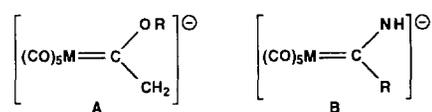
Über synthetische Anwendungen von Carbenkomplex-Anionen **A**, **B** ($M = Cr, Mo, W$) ist mehrfach berichtet worden (Review: siehe Lit. [1]) (Schema 1). Entsprechende Lithium-Derivate von **A** und **B** sind durch Deprotonierung der korrespondierenden Methyl(alkoxy)carben- (**A**) und Aminocarben-Metallkomplexe (**B**) mittels starker Basen wie *n*-Butyllithium [2] und Methylolithium [3] einfach zugänglich. Sie sind vielseitig einsetzbare Edukte für Carbenseitenketten-Transformationen, die unter C–C- (im Fall von **A**) [2] oder N–C-Bindungsknüpfung (im Fall von **B**) [3] verlaufen. Auch durch Reaktion von Methyl(alkoxy)carben- oder Amino(aryl)carben-Metallkomplexen mit dem System $POCl_3/NEt_3$ in Gegenwart von Aldehyden gelingt die C–C- [4] und N–C-Bindungsknüpfung [5]. Ob im letztgenannten Beispiel eine vorgelagerte Bildung von Phosphor–Stickstoff-Verbindungen stattfindet, ist nicht bekannt.

Bemerkenswerterweise ist über den Einsatz komplexer Anionen des Typs **A**, **B** zum Aufbau von Metall-

carben-Komplexen mit funktionellen Elementorganyl-Baueinheiten, die nicht direkt an das Zentralatom koordiniert sind, fast nichts bekannt. Während für die α -C-Phosphanylierung von Alkyl(alkoxy)carben-Komplexen der Chromtriade bereits Beispiele existieren [6,7], ist über eine Synthese der hierzu verwandten *N*-Bis(diorganylamino)phosphanyl-substituierten Carbenkomplexe bislang nicht berichtet worden (vgl. Lit. [8]).

Die Perspektive, möglicherweise einen neuen Zugang zu 2*H*-Azaphosphiren-Komplexen [8] zu eröffnen, war für uns ein wichtiger Anreiz für die Synthese von *N*-Bis(diorganylamino)phosphanyl-substituierten Carbenkomplexen. Ausgehend von diesen könnte, durch eine Amin-Eliminierung (Iminophosphane via 1,1-Amin-Eliminierung: siehe Lit. [9]) und nachfolgende Umlagerung, die Bildung des Heterocyclus erreicht werden (Schema 2).

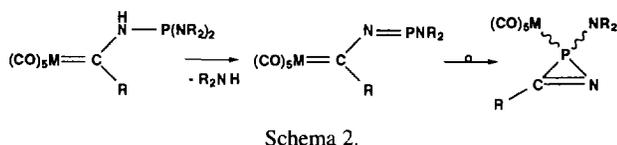
2*H*-Azaphosphiren-Komplexe sind insbesondere für die Synthese von Phosphor-Heterocyclen mit kleinen Ringsystemen [10] präparativ hochinteressant [11]. Wir



Schema 1.

^{*} Corresponding author.

¹ Diese Arbeit widmen wir Frau Professor Marianne Baudler zu Ihrem 75. Geburtstag.

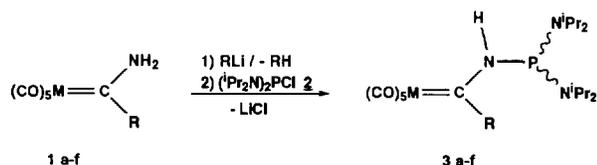


berichten im folgenden über die Synthese der ersten *N*-Bis(diorganylamino)phosphanyl-substituierten Aminocarbenkomplexe der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram.

2. Ergebnisse und Diskussionen

Setzt man Pentacarbonyl[amino(methyl)(oder phenyl)carben]metall(0)-Komplexe **1a–f** mit *n*-BuLi oder MeLi in Ether und nachfolgend mit Bis(diisopropylamino)chlorphosphan **2** um, so beobachtet man einen nahezu quantitativen Umsatz (^{31}P -NMR-Kontrolle) unter Bildung der *N*-Bis(diisopropylamino)phosphanyl-substituierten Komplexe **3a–f** (Schema 3).

Die Produkte werden in der Kälte bei stetiger Konzentrationserhöhung aus Pentanlösungen abgetrennt, von der Restlösung befreit und zwei- bis dreimal gewaschen. Da einige der Verbindungen überraschend hohe Löslichkeiten aufweisen, erklärt sich der Ausbeuteverlust. Versuche, die Rohprodukte mittels Chromatographie zu reinigen, hatten keinen Erfolg. Die Verbindungen **3a–f** sind hell bis intensiv gelbe Feststoffe, die unter Stickstoff und Kühlung auch über einen längeren Zeitraum keine Zersetzung zeigen. Deutlich anders ist die Situation hinsichtlich der Beständigkeit der Verbindungen **3a–f** in Lösung, z.B. sind die der Molybdänkomplexe **3b**, **3e** nur etwa einen Tag bei RT stabil. Dies ist jedoch im Vergleich zu der Vorstufen Pentacarbonyl[ethoxy(methyl)carben]molybdän(0) und Pentacarbonyl[amino(methyl)carben]molybdän(0) ein beachtlicher Stabilitätsgewinn. Die Zusammensetzung der Komplexe **3a–f** ist durch Elementaranalyse und EI-Massenspektrometrie (korrekte Isotopenmuster der Molekül-Radikalkationen) gesichert. In den meisten Fällen ist unter massenspektrometrischen Bedingungen die Abspaltung von $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}$ ($(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}$) als Haupt-



1a, 3a: R = Me, M = Cr
 1b, 3b: R = Me, M = Mo
 1c, 3c: R = Me, M = W
 1d, 3d: R = Ph, M = Cr
 1e, 3e: R = Ph, M = Mo
 1f, 3f: R = Ph, M = W

Schema 3.

Tabelle 1
 Ausgewählte NMR-Daten (^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR) der Verbindungen **3a–f**^a

	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$ (=CR ₂)	$^2(\text{C,P})$	$\delta^1\text{H}$ (NH)
3a	79.5	288.5	#	9.54
3b	76.8	281.0	2.0	9.59
3c	78.3	265.3	2.1	9.38
3d	80.8	288.1	2.0	10.22
3e	79.4	281.1	1.9	10.08
3f	83.4	265.6	3.9	9.93

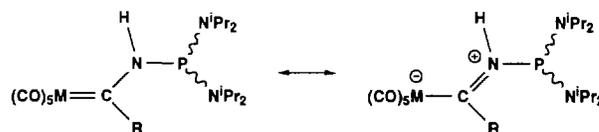
^a δ (ppm), J (Hz); **3a,c**: CDCl_3 , **3b,d,e**: C_6D_6 , **3f**: CD_2Cl_2 ; #: nicht aufgelöstes breites Signal.

fragmentierung festzustellen. Als Basispeak tritt entweder $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NP}^+$ oder PhCN^+ auf. Der Konstitutionsbeweis der Komplexe **3a–f** gelingt anhand der spektroskopischen Daten (Tabelle 1). Strukturdiagnostisch wertvoll sind die Carbenkohlenstoff-Resonanzen im Bereich von 265–290 ppm, mit $J_{\text{C-P}}$ -Kopplungskonstanten von etwa 2–4 Hz. Ebenfalls bestätigend für die Aminocarbenkomplex-Teilstruktur ist die Resonanzlage des N–H-Protons zwischen 9.4 und 10.2 ppm. Die Lage der Phosphorresonanzen bei etwa 80 ppm ist im Erwartungsbereich für Tris(diorganylphosphane) [12], wobei die große Linienbreite die Bindung zu mehreren Stickstoffatomen anzeigt [12].

Die deutliche Tieffeldlage der Resonanz des N–H-Protons weist auf eine Beteiligung einer Iminiumacylmetall-Grenzstruktur im Grundzustand der Komplexe **3a–f** hin. Das Phosphoratom scheint hierbei jedoch nicht als π -Donor beteiligt zu sein. Zwischen der *E*- oder *Z*-Konfiguration des Pentacarbonylmetall-Fragments und der Phosphanylgruppe kann spektroskopisch nicht unterschieden werden, wengleich eine *E*-Anordnung aus sterischen Gründen vorteilhaft erscheint [1] (Schema 4).

Es gelang uns, die Komplexe **3a,b,d** einkristallin zu erhalten und strukturanalytisch zu bestimmen.

Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abb. 1): $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{CrN}_3\text{O}_5\text{P}$, $M = 465.45$; monoklin, $C2/c$, $a = 2586.5(3)$, $b = 1076.58(10)$, $c = 1877.9(2)$ pm; $\beta = 107.000(10)^\circ$; $V = 5.0007(3)$ nm³, $Z = 8$, $\mu = 0.55$ mm⁻¹, $T = -130^\circ\text{C}$. Ein gelbes Prisma ($0.80 \times 0.70 \times 0.60$ mm³) wurde in Inertöl auf einem Glasfaden montiert. Die Intensitäten von 4702 Reflexen ($2\theta_{\text{max}} 50^\circ$) wurden auf einem Siemens P4 Diffraktometer mit Mo K α -Strahlung gemessen, davon waren 4398 unabhängig ($R_{\text{int}} 0.0136$) und wurden für alle Berechnungen benutzt (Programm SHELXL-93). Die Struktur



Schema 4.

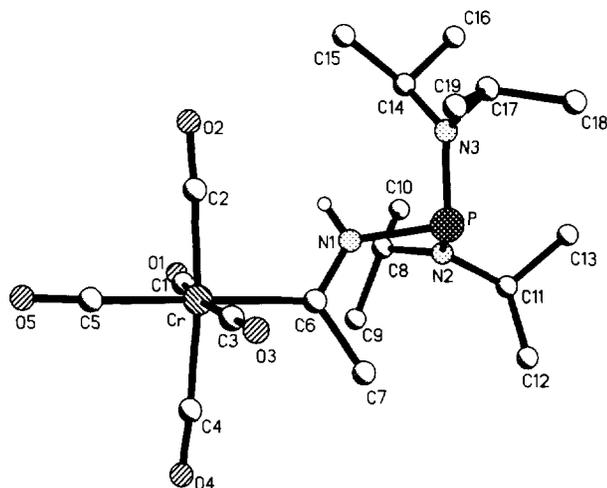


Abb. 1. Röntgenstrukturanalyse von **3a**; ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): Cr–C(6) 208.4(2), C(6)–N(1) 131.1(2), N(1)–P 180.7(2); C(7)–C(6)–Cr 122.51(1), N(1)–C(6)–C(7) 114.0(2), N(1)–C(6)–Cr 123.44(1).

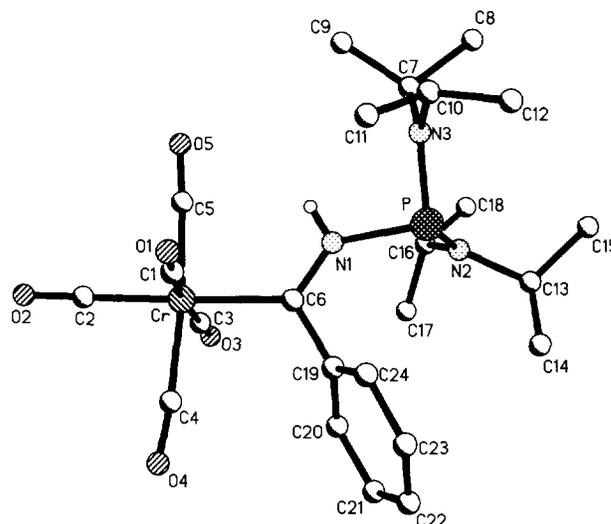


Abb. 3. Röntgenstrukturanalyse von **3d**; ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): Cr–C(6) 209.0(3), C(6)–N(1) 130.9(4), N(1)–P 182.3(2); C(19)–C(6)–Cr 121.6(2), N(1)–C(6)–C(19) 114.4(2), N(1)–C(6)–Cr 123.8(2).

wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert (275 Parameter). Der endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.0825, der konventionelle $R(F)$ 0.0319.

Röntgenstrukturanalyse von **3b** (Abb. 2): $C_{19}H_{32}^- MoN_3O_5P$, $M = 509.39$; monoklin, $C2/c$, $a = 2609.9(3)$, $b = 1089.85(10)$, $c = 1887.8(2)$ pm, $\beta = 107.476(8)^{\circ}$; $V = 5.1218(9)$ nm 3 ; $Z = 8$; $\mu = 0.60$ mm $^{-1}$, $T = -100^{\circ}C$. Ein farbloses Prisma ($0.64 \times 0.40 \times 0.22$ mm 3) wurde in Inertöl auf einem Glasfaden montiert. Die Intensitäten von 4629 Reflexen ($2\theta_{max}$ 50°) wurden auf einem Siemens P4 Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung gemessen, wovon 4482 unabhängig (R_{int} 0.0105) waren und 4474 für alle Berechnungen benutzt wurden. Die Struktur wurde mit der Patterson Methode gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert (275

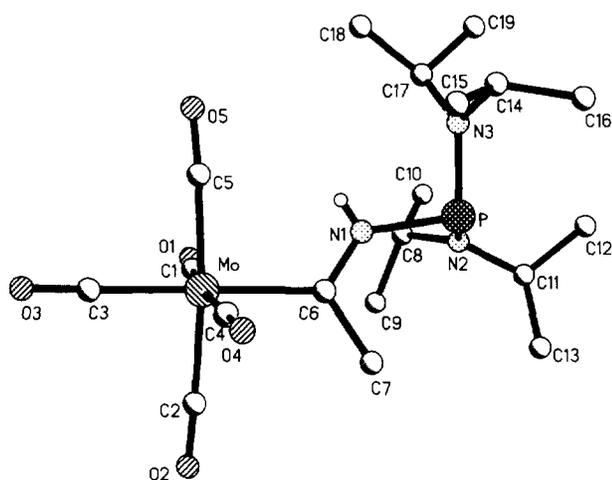


Abb. 2. Röntgenstrukturanalyse von **3b**; ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): Mo–C(6) 220.4(3), C(6)–N(1) 130.3(3), N(1)–P 180.3(2); C(7)–C(6)–Mo 122.1(2), N(1)–C(6)–C(7) 113.8(2), N(1)–C(6)–Mo 124.1(2).

Parameter, 160 Restraints). Der endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.0725, der konventionelle $R(F)$ 0.0297.

Röntgenstrukturanalyse von **3d** (Abb. 3): $C_{24}H_{34}^- CrN_3O_5P$, $M = 527.51$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 1689.2(3)$, $b = 1023.1(2)$, $c = 1746.8(4)$ pm, $\beta = 113.75(2)^{\circ}$; $V = 2.7632(10)$ nm 3 ; $Z = 4$; $\mu = 0.51$ mm $^{-1}$, $T = -130^{\circ}C$. Ein farbloses Prisma ($0.64 \times 0.40 \times 0.22$ mm 3) wurde in Inertöl auf einem Glasfaden montiert. Die Intensitäten von 9136 Reflexen ($2\theta_{max}$ 50°) wurden auf einem Stoe STADI4 Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung gemessen, wovon 4878 unabhängig (R_{int} 0.0465) waren und 4868 für alle Berechnungen benutzt wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert (319 Parameter). Der endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.1091, der konventionelle $R(F)$ 0.0429. Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, erhalten werden unter Angabe von CSD-404997 (**3a**), CSD-404998 (**3b**) bzw. CSD-404999 (**3d**), den Autorennamen und des Zeitschriftenzitats.

Komplexe **3a,b** sind isostrukturell. In den drei Verbindungen ist das Zentralatom von den Liganden geringfügig verzerrt oktaederisch umgeben. Der Carbenligand weist neben der *E*-Konfiguration des Pentacarbonylmetall-Fragments und der Phosphanylgruppe folgende Merkmale auf, die an Komplex **3d** stellvertretend vorgestellt und diskutiert werden. Die Metall–Carbenkohlenstoffbindung ist mit 209.0(3) pm verhältnismäßig gedehnt sowie der Carbenkohlenstoff–Stickstoff-Abstand mit 130.9(4) pm deutlich verkürzt [1]. Dies geht mit einer, insbesondere im direkten Vergleich mit der

N(2)–P- und N(3)–P-Bindung (168.3(2) bzw. 166.6(2) pm), auffällig langen N(1)–P-Bindung mit 182.3(2) pm einher. Vergleichbare Bindungslängen sind auch von Pentacarbonyl[methylamino(methyl)carben]chrom(0) bekannt (Cr–C 209(2), C–N 133(3), N–C(Me) 151 pm) [13].² Der geringe Torsionswinkel der Cr–C(6)–N(1)–P-Struktureinheit (14.4°) und die Winkelsumme von ungefähr 360° für C(6) zeigen zusammen mit der kurzen C(6)–N(1)-Bindung eine Iminiumacylmetallat-Struktur der Verbindung **3d** im Festkörper an.

Wie bereits erwähnt, sind die Komplexverbindungen **3a–f** in Lösung nicht unbegrenzt stabil. Einen ersten spektroskopischen Hinweis auf eine umgelagerte P–H-funktionelle Phosphorverbindung erhielten wir im Fall von **3d**. Das Umlagerungsprodukt zeigt charakteristische NMR-Parameter ($\delta_p = -1.8$ ppm, $^1J(\text{H,P}) = 533$ Hz). Vergleichbare Daten wurden für das P–H-funktionelle $\sigma^4\lambda^5$ -Iminophosphan ($\text{R–N}=\text{P}(\text{H})\text{–}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$; $\text{R} = \text{Ar}^* \text{N}=\text{P–}$ ($\text{Ar}^* = 2,4,6\text{-(}^t\text{Bu)}_3\text{C}_6\text{H}_2$); $\delta_p = -7$ ppm, $^1J(\text{H,P}) = 542$ Hz [14]) berichtet. Da ein stark elektronegativer Substituent am sp^2 -Stickstoffatom des N–P- π -Bindungssystems die Ausbildung der P–H-Iminophosphan-Form begünstigt [9,15], werden wir versuchen, durch den Einsatz von Aminocarbenkomplexen mit σ/π -Akzeptor-Substituenten an der Phenylgruppe elektronischen Einfluß auf das Carbenkohlenstoffatom und damit auch auf das Stickstoffatom zu nehmen, um so gezielt zu P–H-funktionellen Verbindungen aus N-Bis(diisopropylamino)phosphanyl-substituierten Amino(aryl)carbenkomplexen zu gelangen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas (N_2) ausgeführt, Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Die NMR-spektroskopischen Aufnahmen wurden mit einem AC 200 der Firma Bruker durchgeführt; Meßfrequenzen: ^1H - (200.1 MHz), ^{13}C - (50.3 MHz) und ^{31}P - (81.0 MHz). Die Messungen wurden an Lösungen (ca. 20%, 5 mm Quarzglasröhrchen) durchgeführt; Lösungsmittel: Benzol- d_6 , Chloroform- d_1 , Methylenchlorid- d_2 . Als interner Standard diente TMS als externer 85%ige H_3PO_4 .

Kieselgel (70–230 mesh Merck) und Organolithium-Lösungen (Aldrich) wurden wie gekauft bzw. geschenkt (Metallgesellschaft) eingesetzt.

Pentacarbonyl[amino(methyl)carben]chrom(0) [16]

1a, Pentacarbonyl[amino(methyl)carben]wolfram(0) [17]
1c, Pentacarbonyl[amino(phenyl)carben]chrom(0) [18]
1d, -molybdän(0) [19] **1e** und -wolfram(0) [17] **1f** wurden entsprechend den Literaturangaben synthetisiert.

3.1. Pentacarbonyl[amino(methyl)carben]molybdän(0) **1b**

Zu einer Suspension von 1.4 g (5.29 mmol) Molybdänhexacarbonyl in 100 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 3.31 ml MeLi-Lösung (1.6 M, 5.29 mmol) getropft und 20 min gerührt. Es bildet sich eine gelbbraune Lösung, die im Vakuum (0.1 mbar) bis zur Trockne eingeengt wird. Der Rückstand wird bei 0°C in 23 ml N_2 -gesättigtem Wasser aufgenommen und mit 57 ml *n*-Pentan überschichtet. Unter Lichtausschluß werden unter heftigem Rühren portionsweise 1.30 g (6.85 mmol) Triethyloxoniumtetrafluorborat [20] zugegeben. Die organische Phase sowie die nachfolgenden *n*-Pentanextrakte (3 mal je 50 ml) werden einer Flashchromatographie an Kieselgel unterworfen. Durch die so erhaltene Lösung von Pentacarbonyl[ethoxy(methyl)carben]molybdän(0) wird bei –20°C und unter Lichtausschluß ein gleichmäßiger Ammoniakgasstrom geleitet. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum (0.1 mbar) aus der jetzt hellgelben Reaktionslösung entfernt. Der Rückstand wird in 2 ml Diethylether aufgenommen und bei –5°C an Kieselgel mit *n*-Hexan–Diethylether (5:1) chromatographiert. Das gelbe Eluat wird aufgefangen und im Vakuum (0.1 mbar) von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es werden 0.59 g (2.11 mmol, 40%) **1b** als gelber Feststoff erhalten, der sich in Lösung wie auch in Substanz bei Raumtemperatur zersetzt.

1b: Elementaranalyse: Gef.: C, 34.63; H, 2.56; N, 4.64%. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Mo}_5\text{NO}$ (279.06). Ber.: C, 30.13; H, 1.81; N, 5.02%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$: 3433 (w), 3290 (vw); $\nu(\text{CO})$ 2065 (s), 1946 (vs), 1899 (vs), 1919 (vs). ^1H -NMR (C_6D_6 ; 20°C): $\delta = 1.85$ (s, 3H, CH_3), 6.35–7.10 (br, 2H, NH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 20°C): $\delta = 43.2$ (s, CH_3), 206.9 (s, *cis*-CO), 213.6 (s, *trans*-CO), 278.8 (s, $\text{Mo}=\text{CR}_2$). MS (EI, ^{98}Mo , m/z (%)): 281 (76, M^+), 253 (24, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 225 (38, $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 197 (38, $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$), 169 (100, $\text{M}^+ - 4 \text{CO}$), 141 (78, $\text{M}^+ - 5 \text{CO}$).

3.2. Pentacarbonyl{N-[bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino(methyl)carben}chrom(0) **3a** und -wolfram(0) **3c**

1.90 mmol Pentacarbonyl[amino(methyl)carben]chrom(0) **1a** (0.45 g) bzw. -wolfram(0) **1c** (0.70 g) werden in 11 ml Diethylether gelöst und unter Rühren bei –78°C mit 1.18 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M, 1.90 mmol) versetzt. Nach 45-minütigem Rühren werden weitere 11 ml Diethylether zugegeben. Zur hellgelben Lösung

² Die Standardabweichung für die N–C(Me)-Bindungslänge wurde nicht angegeben.

wird nach 30 min bei -78°C eine Suspension von 0.51 g (1.9 mmol) Bis(diisopropylamino)chlorphosphan **2** [21] in 12 ml Diethylether zügig zugetropft. Die sich augenblicklich eintrübende Reaktionsmischung wird langsam auf -30°C erwärmt und anschließend im Vakuum (0.1 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Man versetzt den Rückstand mit 80 ml *n*-Hexan, läßt 20 min bei Raumtemperatur rühren und filtriert das entstandene Lithiumchlorid ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein Feststoff, der bei -50°C zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum (0.1 mbar) getrocknet wird. Es werden 0.61 g (1.31 mmol, 69% bez. auf **1a**) **3a** bzw. 0.83 g (1.39 mmol, 73% bez. auf **1c**) **3c** als gelbe Feststoffe erhalten.

3a: Elementaranalyse: Gef.: C, 48.62; H, 7.07; N, 8.63%. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{CrN}_3\text{O}_5\text{P}$ (465.41). Ber.: C, 49.03; H, 6.93; N, 9.03%. Fp.: 71°C . IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$: 3327 (w); $\nu(\text{CO})$: 2053 (s), 1972 (s), 1930 (vs), 1903 (vs). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 20°C): $\delta = 1.23$ (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (s, 3H, CH_3), 3.55 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 9.54 (br, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 ; 20°C): $\delta = 23.9$ (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 39.1 (d, $^3J(\text{CP}) = 30.7$ Hz, $\text{Cr}=\text{CCH}_3$), 46.8 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 218.3 (s, *cis*-CO), 223.2 (s, *trans*-CO), 288.5 (br, $\text{Cr}=\text{CR}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 ; 20°C): $\delta = 79.5$ (br). MS (EI, m/z (%)): 465 (3, M^+), 437 (1, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 231 (74, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NP}^+$), 132 (100, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NP}^+$).

3c: Elementaranalyse: Gef.: C, 37.05; H, 5.22; N, 6.60%. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_5\text{PW}$ (597.29). C, 38.21; H, 5.40; N, 7.04%. Fp.: 70°C . IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$: 3324 (vw); $\nu(\text{CO})$: 2061 (m), 1970 (s), 1930 (vs), 1901 (vs). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 20°C): $\delta = 1.24$ (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.92 (s, 3H, CH_3), 3.58 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 9.38 (br, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 ; 20°C): $\delta = 23.9$ (d, $^3J(\text{CP}) = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41.0 (d, $^3J(\text{CP}) = 28.8$ Hz, $\text{W}=\text{CCH}_3$), 46.9 (d, $^2J(\text{CP}) = 12.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 199.2 (d, $^1J(\text{CW}) = 127.6$ Hz, *cis*-CO), 203.9 (s, *trans*-CO), 265.3 (d, $^2J(\text{CP}) = 2.1$ Hz, $\text{W}=\text{CR}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 ; 20°C): $\delta = 78.3$ (br). MS (EI, ^{184}W , m/z (%)): 597 (4, M^+), 283 (68, $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P} - 3\text{CO}$), 255 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P} - 4\text{CO}$), 227 (76, $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P} - 5\text{CO}$), 132 (100, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NP}^+$).

3.3. Pentacarbonyl[*N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino(methyl)carben]molybdän(0) **3b**

0.53 g (1.90 mmol) Pentacarbonyl[amino(methyl)carben]molybdän(0) **1b**, gelöst in 11 ml Diethylether, werden unter Lichtausschluß und Rühren bei -78°C mit 1.18 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M, 1.90 mmol) versetzt. Zur gelben Lösung werden nach 45 min weitere 11 ml Diethylether gegeben. Zu dieser Lösung gibt man nach 30 min bei -78°C eine Suspension von 0.51 g (1.9 mmol) Bis(diisopropylamino)chlorphosphan **2** in

12 ml Diethylether. Die sich augenblicklich eintrübende Reaktionsmischung wird innerhalb von 160 min auf -10°C erwärmt und anschließend im Vakuum (0.1 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Unter Lichtausschluß wird der Rückstand bei 0°C in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen und Lithiumchlorid abfiltriert. Unter gleichbleibenden Bedingungen entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum (0.1 mbar) und versetzt das zurückbleibende Öl bei -60°C mit 5 ml *n*-Pentan. Der ausgefallene Feststoff wird mit 2 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum (0.1 mbar) werden 0.58 g (1.14 mmol, 60% bez. auf **1b**) **3b** als gelber Feststoff erhalten. Verbindung **3b** erweist sich, wie bereits **1b**, bei Raumtemperatur als nicht stabil.

3b: Elementaranalyse: Gef.: C, 43.79; H, 6.21; N, 7.48%. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{MoN}_3\text{O}_5\text{P}$ (509.35). Ber.: C, 44.80; H, 6.33; N, 8.25%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$: 3325 (vw); $\nu(\text{CO})$: 2062 (m), 1976 (m), 1910 (s, sh). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 20°C): $\delta = 0.98$ (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.73 (s, 3H, CH_3), 3.24 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 9.59 (br, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 ; 20°C): $\delta = 23.8$ (d, $^3J(\text{CP}) = 5.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 39.7 (d, $^3J(\text{CP}) = 29.3$ Hz, $\text{Mo}=\text{CCH}_3$), 47.0 (d, $^2J(\text{CP}) = 12.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 207.8 (s, *cis*-CO), 219.0 (s, *trans*-CO), 281.0 (d, $^2J(\text{CP}) = 2.0$ Hz, $\text{Mo}=\text{CR}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 ; 20°C): $\delta = 76.8$ (br). MS (EI, ^{98}Mo , m/z (%)): 511 (1, M^+), 231 (74, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NP}^+$), 132 (100, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NP}^+$).

3.4. Pentacarbonyl[*N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyl]amino(phenyl)carben]chrom(0) **3d**, -molybdän(0) **3e** und -wolfram(0) **3f**

Zu 1.80 mmol Pentacarbonyl[amino(phenyl)carben]chrom(0) **1d** (0.53 g), (-molybdän(0) **1e** (0.61 g) bzw. -wolfram(0) **1f** (0.80 g)) in 11 ml Diethylether werden unter Rühren bei 0°C 1.15 ml MeLi-Lösung (1.6 M, 1.80 mmol) tropfenweise hinzugefügt und ca. 10 min gerührt. Nach erneuter Zugabe von 11 ml Diethylether zur gelben Reaktionslösung wird 5 min gerührt und die Lösung bei 0°C mit einer Suspension von 0.48 g (1.8 mmol) Bis(diisopropylamino)chlorphosphan **2** in 10 ml Diethylether versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 0°C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum (0.1 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Man nimmt den Rückstand in 60 ml *n*-Hexan auf, läßt 10 min bei Raumtemperatur rühren und filtriert das entstandene Lithiumchlorid ab. Die Reaktionslösung wird im Vakuum (0.1 mbar) bis auf ein Volumen von 5 ml eingengt, wobei ein Feststoff ausfällt, der bei -20°C zweimal mit je 3 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Nach Trocknung im Vakuum (0.1 mbar) werden 0.16 g (0.30 mmol, 17% bez. auf **1d**) **3d** als zitronengelber Feststoff, 0.26 g (0.45 mmol, 25% bez. auf **1e**) **3e** als gelboranger Feststoff und 0.47 g (0.72 mmol, 40% bez. auf **1f**) **3f** als gelber Feststoff erhalten.

3d: Elementaranalyse: Gef.: C, 53.62; H, 6.41; N, 7.73%. $C_{24}H_{34}CrN_3O_5P$ (527.58). Ber.: C, 54.63; H, 6.51; N, 7.97%. Fp.: 91–92 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(NH)$: 3430 (br), 3316 (vw); $\nu(CO)$: 2052 (s), 1977 (s), 1943 (vs), 1921 (vs), 1907 (vs), 1882 (vs). 1H -NMR (C_6D_6 ; 20 °C): δ = 0.90 (d, 12H, $^3J(HH)$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 0.99 (d, 12H, $^3J(HH)$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.26 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 6.84–6.97 (m, 2H, Ph), 7.00–7.11 (m, 3H, Ph), 10.22 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 ; 20 °C): δ = 23.5 (d, $^3J(CP)$ = 8.3 Hz, $CH(CH_3)_2$), 23.8 (d, $^3J(CP)$ = 6.2 Hz, $CH(CH_3)_2$), 46.9 (d, $^2J(CP)$ = 13.0 Hz, $CH(CH_3)_2$), 120.9 (s, Ph), 121.0 (s, Ph), 127.1 (s, Ph), 152.2 (d, $^3J(CP)$ = 8.7 Hz, Ph-C1), 218.2 (s, *cis*-CO), 223.9 (s, *trans*-CO), 288.1 (d, $^2J(CP)$ = 2.0 Hz, $Cr=CR_2$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 ; 20 °C): δ = 80.8 (br). MS (EI, m/z (%)): 527 (2, M^+), 499 (4, $M^+ - CO$), 295 (8, $M^+ - C_{12}H_{29}NP$), 232 (12, $C_{12}H_{29}NP^+$), 231 (88, $C_{12}H_{28}NP^+$), 132 (100, $C_6H_{15}NP^+$), 103 (60, $PhCN^+$).

3e: Elementaranalyse: Gef.: C, 49.20; H, 5.90; N, 7.02%. $C_{24}H_{34}MoN_3O_5P$ (571.52). Ber.: C, 50.43; H, 6.01; N, 7.35%. Fp.: 88–89 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(NH)$: 3422 (br), 3315 (vw); $\nu(CO)$: 2062 (s), 1983 (s), 1950 (s), 1924 (vs), 1907 (s), 1884 (vs). 1H -NMR (C_6D_6 ; 20 °C): δ = 0.90 (d, 12H, $^3J(HH)$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 0.98 (d, 12H, $^3J(HH)$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.25 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 6.85–6.98 (m, 2H, Ph), 7.01–7.11 (m, 3H, Ph), 10.08 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 ; 20 °C): δ = 23.5 (d, $^3J(CP)$ = 8.6 Hz, $CH(CH_3)_2$), 23.8 (d, $^3J(CP)$ = 6.4 Hz, $CH(CH_3)_2$), 46.9 (d, $^2J(CP)$ = 12.9 Hz, $CH(CH_3)_2$), 121.5 (s, Ph), 121.6 (s, Ph), 127.2 (s, Ph), 152.1 (d, $^3J(CP)$ = 8.7 Hz, Ph-C1), 207.3 (s, *cis*-CO), 214.3 (s, *trans*-CO), 281.1 (d, $^2J(CP)$ = 1.9 Hz, $Mo=CR_2$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 ; 20 °C): δ = 79.4 (br). MS (EI, ^{98}Mo , m/z (%)): 573 (1, M^+), 545 (1, $M^+ - CO$), 232 (12, $C_{12}H_{29}NP^+$), 231 (88, $C_{12}H_{28}NP^+$), 132 (100, $C_6H_{15}NP^+$), 103 (84, $PhCN^+$).

3f: Elementaranalyse: Gef.: C, 43.00; H, 5.04; N, 6.13%. $C_{24}H_{34}N_3O_5PW$ (659.37). Ber.: C, 43.72; H, 5.20; N, 6.37%. Fp.: 91–92 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(NH)$: 3423 (w), 3314 (vw); $\nu(CO)$: 2062 (s), 1976 (s), 1945 (vs), 1918 (vs), 1899 (vs), 1876 (vs). 1H -NMR (CD_2Cl_2 ; 20 °C): δ = 1.09 (d, 12H, $^3J(HH)$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.16 (d, 12H, $^3J(HH)$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.54 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 7.04–7.10 (m, 2H, Ph), 7.29–7.32 (m, 2H, Ph), 9.93 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 ; 20 °C): δ = 23.7 (d, $^3J(CP)$ = 8.6 Hz, $CH(CH_3)_2$), 24.1 (d, $^3J(CP)$ = 5.9 Hz, $CH(CH_3)_2$), 47.2 (d, $^2J(CP)$ = 12.9 Hz, $CH(CH_3)_2$), 121.9 (s, Ph), 122.0 (s, Ph), 127.9 (s, Ph), 152.8 (d, $J(CP)$ = 7.7 Hz, Ph-C1), 199.4 (d,

$^1J(CW)$ = 128.7 Hz, *cis*-CO), 204.9 (s, *trans*-CO), 265.6 (d, $^2J(CP)$ = 3.9 Hz, $W=CR_2$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 ; 20 °C): δ = 83.4 (br). MS (EI, ^{184}W , m/z (%)): 659 (2, M^+), 429 (18, $M^+ - C_{12}H_{27}N_2P$), 231 (58, $C_{12}H_{28}NP^+$), 132 (48, $C_6H_{15}NP^+$), 103 (100, $PhCN^+$).

Literaturverzeichnis

- [1] (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587. (b) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [2] C. Casey und R. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) C28.
- [3] (a) L.S. Hegedus, L.M. Schultze und J. Montgomery, *Organometallics*, 8 (1989) 2189. (b) B.A. Anderson, W.D. Wulff, T.S. Powers, S. Tribbitt und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10784.
- [4] R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 537.
- [5] R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 357.
- [6] H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger, H.W. Viljoen und S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 281.
- [7] R. Streubel, M. Hobbold, J. Jeske und P.G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2457.
- [8] R. Streubel, J. Jeske, P.G. Jones und R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 80.
- [9] N. Burford, J.A.C. Clyburne und S. Mason, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4988.
- [10] M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 94 (1982) 492.
- [11] (a) R. Streubel, A. Kusenberger, J. Jeske und P.G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 2427. (b) R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske und P.G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 2113.
- [12] S. Berger, S. Braun und H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*. Bd. 3, Georg Thieme, Stuttgart, 1993.
- [13] P.E. Baikie, E.O. Fischer und O.S. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 1199.
- [14] G. Schick, A. Loew und E. Niecke, *vorgestellt auf der XIIIth Int. Conf. Phosphorus Chem., Jerusalem, Israel, 1995*, Abstr. Bd. 202.
- [15] (a) A. Schmidpeter und H. Rossknecht, *Z. Naturforsch. Teil B*, 2 (1971) 81. (b) A.-M. Caminade, E. Ocampo, J.-P. Majoral, M. Christante und G. Bertrand, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 712. (c) G. Veneziani, P. Dyer, R. Reau und G. Bertrand, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 5639.
- [16] U. Klabunde und E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- [17] G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071.
- [18] E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1339.
- [19] K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3597.
- [20] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.
- [21] W. Zeiss, C. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1180.