

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Inertbedingungen durchgeführt. NMR-Spektren: ^{31}P : Varian FT 80A, 32.203 MHz; ^1H : Bruker AC 200 50.3 MHz. IR-Spektren: Perkin–Elmer, Typ 457; Massenspektren: Kratos MS 50 mit on-line Datenverarbeitung DS 50.

*1,8-Diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (IV)*

3.46 g Aryldichlorphosphan (I) (10 mmol) werden in 60 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 4.79 g DBU (31.5 mmol) tropfenweise versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 60 ml Hexan aufgeschlämmt. Nach Filtration und zweimaligem Auswaschen werden die vereinigten Filtrate eingengt und das zurückbleibende Rohprodukt zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. IV kristallisiert zusammen mit einem Äquivalent Acetonitril aus.

Ausbeute 1.66 g gelbe quaderförmige Kristalle, Schmp.: 150–153°C, ^{31}P -NMR (C_6D_6) 251.7 ppm. ^1H -NMR: 1.2–2.1 (m, 8H, DBU-H), 1.30 (s, 3H, CH_3CN), 1.34 (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.53 (s, 9H, *o-t*-Bu), 3.0–3.7 (m, 6H, DBU-H), 7.44 ppm (d, 2H, $J(\text{PH})$ 2 Hz, Ar-H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 1.0 (s, CH_3CN), 22.69 (d, $J(\text{PC})$ 1.9 Hz, C(4) DBU), 24.32 (d, $J(\text{PC})$ 5.3 Hz, C(5) DBU), 26.27 (s, C(3) DBU), 31.35 (s, *p-t*-Bu CCH_3), 33.18 (s, *o-t*-Bu CCH_3), 33.53 (s, *o-t*-Bu CCH_3), 33.62 (s, C(10) DBU), 34.85 (s, *p-t*-Bu CCH_3), 38.05 (s, *o-t*-Bu CCH_3), 45.82 (s, C(11) DBU), 47.25 (d, $J(\text{PC})$ 1.9 Hz, C(9) DBU), 49.94 (s, C(2) DBU), 119.4 (CH_3CN), 121.5 (s, C(3) und C(5) Ar), 17.0 (d, $J(\text{PC})$ 61 Hz, C(1) Ar), 149.5 (s, C(4) Ar), 153.6 (s, C(2) und C(6) Ar), 161.5 (d, $J(\text{PC})$ 23.9 Hz, $\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 182.2 ppm (d, $J(\text{PC})$ 35.7 Hz, $\text{P}=\text{C}$). HRMS: M^+ : $m/e = 426.3142$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{P}$ ber.: 426.3154). IR-Spektrum (KBr): 1586 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$). Elementaranalyse: gef.: C, 74.62; H, 10.09. $\text{CV}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{P} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (467.68), ber.: C, 74.48; H, 9.91%.

*Tricarbonyl-[1,8-diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en]-eisen(0) (V)*

0.46 g IV (1 mmol) werden in 15 ml Toluol gelöst und 0.4 g Dieisenennea-carbonyl (1.1 mmol) eingetragen. Nach 5 h Rühren bei RT wird vom ungelösten Rückstand abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Ether umkristallisiert (-78°C). Ausbeute: 0.23 g kirschrote Kristalle (40%); Schmp.: 200–205°C. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 278.9 ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): 0.89–2 (br.m, 8H, DBU-H), 1.2 (s, 9H, *p-t*-Bu), 1.66 (s, 9H, *o-t*-Bu), 1.67 (s, 9H, *o-t*-Bu), 2.49 (m, 2H, DBU-H); 2.69 (br.m, 2H, DBU-H), 3.88 (m, 2H, DBU-H), 7.65 ppm (d, 2H, $J(\text{PH})$ 3 Hz, Ar-H). HRMS: M^+ : $m/e = 566.2359$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{PFe}$ ber.: 566.2362). IR (KBr): 2000, 1920, 1912 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 63.61; H, 7.62; P, 5.47. ber.: C, 63.61; H, 7.65; P, 5.47%.

*Tetrecarbonyl-[1,8-diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en]-molybdän(0) (VI)*

0.46 g IV (1 mmol) werden in 15 ml Toluol gelöst und 0.33 g Norbornadien-tetra-carbonylmolybdän(0) (1.1 mmol) eingetragen. Nach Rühren über Nacht wird durch eine 5 cm dicke Silicagelschicht filtriert, die Lösung auf 3 ml eingengt und auf 4°C

abgekühlt. Innerhalb weniger Stunden fallen schwarzrote Nadeln aus, die abfiltriert, mit Toluol sowie Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.25 g (40%), Zers. T. > 200 °C. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 306.6 ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): 1.0–1.9 (m, 8H, DBU-H), 1.27 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.66 ppm (br.s, 18H, *o*-t-Bu), 2.4 (m, 4H, DBU-H), 3.6 (m, 2H, DBU-H), 7.57 ppm (d, 2H, *J*(PH) 2.4 Hz, Ar-H). HRMS: M^+ : $m/e = 636.2091$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_3\text{PMo}$ ber.: 636.2005). IR (KBr): 2008, 1915, 1895, 1858 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 58.76; H, 6.79; P, 4.87%. ber.: C, 58.67; H, 6.83; P, 4.88%.

*Tetracarbonyl-[1,8-diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en]-chrom(0) (VII)*

0.46 g IV (1 mmol) werden in 15 ml Toluol gelöst und mit 0.3 g Norbornadien-tetracarbonylchrom(0) (1.2 mmol), wie vorstehend beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 0.35 g (60%); Zers. T. > 213 °C. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 333.2 ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): 0.9–2.07 (m, 8H, DBU-H), 1.3 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.7 (br.s, 18H, *o*-t-Bu), 2.4 (m, 4H, DBU-H), 3.6 (m, 2H, DBU-H), 7.6 ppm (d, 2H, *J*(PH) 2.6 Hz, Ar-H). HRMS: M^+ : $m/e = 590.2367$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4\text{PCr}$ ber.: 590.2355). IR (KBr): 2006, 1936, 1900, 1832 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 62.79; H, 7.33; P, 5.29; ber.: C, 63.04; H, 7.34; P, 5.24%.

Literatur

- 1 M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota und N. Inamoto, Chem. Lett., (1985) 237.
- 2 N. Ono, T. Yamada, T. Saito, K. Tanaka und A. Kaji, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 2401.
- 3 A. Breque, C.C. Santini, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, Inorg. Chem., 23 (1984) 3463.
- 4 H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber., 100 (1967) 265.
- 5 F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorg. Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 738 ff.
- 6 F.A. Cotton, Chemical Application of Group Theorie, 2. Aufl. Wiley, New York, 1971.
- 7 LXVIII. Mitteilung dieser Reihe: R. Appel, B. Niemann, W. Schuhn und N. Siabalis, J. Organomet. Chem., 347 (1988) 299.