

Koordinationschemie funktioneller Phosphine II. ☆. Carbonyl(nitrosyl) wolfram-Komplexe mit 2-Diphenylphosphinoanisol sowie 2-Diphenylphosphinoanilid, -benzoat und -phenolat als Liganden

Jörg Pietsch ^a, Lutz Dahlenburg ^{a,*}, Alexander Wolski ^a, Heinz Berke ^{b,*},
Igor Leonidovich Eremenko ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-91058 Erlangen, Germany

^b Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich, Switzerland

Eingegangen den 2. November 1994; in revidierter Form den 30. Dezember 1994

Abstract

Displacement of the loosely coordinated PF_5^- and MeCN ligands in $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{FPF}_5)]$ and $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ by $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}-2$ (X = OMe, OH or CO_2H) led to $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)]\text{PF}_6^-$ (**5**), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)]\text{PF}_6^-$ (**6**), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}'-2)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_2\text{Me}; \text{X}' = \text{O}$ (**7a–7c**), CO_2 (**8a–8c**)), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O}-2)]$ (**9**) and $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)_2]^+$ (**10**, isolated as its SbF_6^- and BF_4^- salt). 2-Diphenylphosphinoaniline complexes $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{PF}_6^-$, $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{SbF}_6^-$ and $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{BF}_4^-$ interacted with hydride transfer reagents ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{BH}(\text{OMe})_3]$, $\text{Li}[\text{BHET}_3]$) via deprotonation to give $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}-2)]$ (**11**) and $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}-2)]$ (**12**), respectively. The structures of $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{BF}_4^-$ (*trans-4-BF₄*, containing 1 H_2O of crystallization), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)_2]\text{SbF}_6^-$ (**10-SbF₆**, as an addition compound with 0.5 CH_2Cl_2) and $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}-2)]$ (*cis* isomer of **11**) were determined by single-crystal X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die Substitution der schwach gebundenen PF_5^- und MeCN-Liganden von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{FPF}_5)]$ und $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ durch $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}-2$ (X = OMe, OH, CO_2H) führte zu $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)]\text{PF}_6^-$ (**5**), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)]\text{PF}_6^-$ (**6**), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}'-2)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_2\text{Me}; \text{X}' = \text{O}$ (**7a–7c**), CO_2 (**8a–8c**)), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O}-2)]$ (**9**) und $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)_2]^+$ (**10**, isoliert als SbF_6^- - und BF_4^- -Salz). Die 2-Diphenylphosphinoanilin-Komplexe $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{PF}_6^-$, $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{SbF}_6^-$ und $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{BF}_4^-$ reagierten mit Hydridüberträgern ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{BH}(\text{OMe})_3]$, $\text{Li}[\text{BHET}_3]$) unter Deprotonierung und Bildung von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}-2)]$ (**11**) bzw. $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}-2)]$ (**12**). Folgende Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert: $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]\text{BF}_4^-$ (*trans-5-BF₄*, als Monohydrat), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)_2]\text{SbF}_6^-$ (**10-SbF₆**, als Additionsverbindung mit 0.5 CH_2Cl_2) und $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}-2)]$ (*cis*-Isomer von **11**).

Keywords: Phosphine; Tungsten; Carbonyl; Nitrosyl; X-ray diffraction

* Teil I: Ref [1]. Die Ergebnisse wurden den Arbeiten zur Dissertation von J. Pietsch entnommen.

* Corresponding authors.

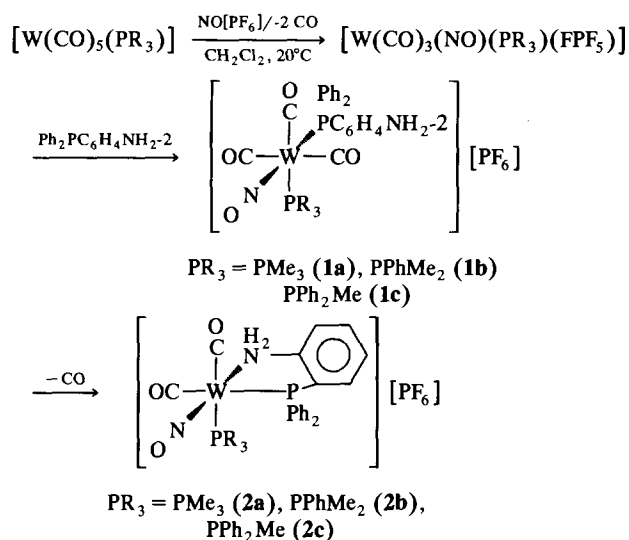
1. Einleitung

In einer vorausgehenden Arbeit [1] beschrieben wir Darstellung und Strukturen einer Reihe kationischer Carbonyl(nitrosyl)wolfram-Komplexe mit dem NH-funktionellen Phosphin-Liganden 2-(Diphenylphosphino)anilin, $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -2. Diese interessierten als mögliche Vorläufer von Hydrido-Komplexen des Typs $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{L})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]$ ($\text{L} = \text{P-Donor}$), welche neben einer durch den "Nitrosyl-Effekt" [2] stark hydridisch polarisierten Metall-H-Bindung eine protische NH-Funktion in ihrer Koordinationssphäre enthalten und somit als Äquivalent eines heterolytisch aktivierten H_2 -Moleküls $\text{H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}$ denkbar sind [3]. Die Synthesewege typischer Vertreter der in Ref. [1] vorgestellten Verbindungen sind in Schema 1 und Schema 2 zusammengefaßt:

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die Ergebnisse von Versuchen zur Umwandlung dieser Komplexe in Hydrido-Derivate und berichten gleichzeitig über verwandte Carbonyl(nitrosyl)wolfram-Verbindungen mit den OH-funktionellen Phosphinen $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}$ -2 und $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ -2 sowie mit dem methoxysubstituierten Liganden $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -2.

2. Synthesen und Eigenschaften

Die Umsetzung des aus $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)]$ und $\text{NO}[\text{PF}_6]$ in Methylenchlorid in situ zugänglichen Hexafluorophosphato-Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{PF}_6)]$ [4] mit 2-(Diphenylphosphino)anisol führt zu einem ganz ähnlichen Ergebnis wie die Substitution des locker gebundenen PF_6^- -Liganden durch 2-(Diphenylphosphino)anilin gemäß Schema 1, d.h. man erhält über die kationische Tricarbonyl(nitrosyl)-Zwischenverbindung **5** mit einzählig gebundenem $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -2-Liganden, $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)]^+$,

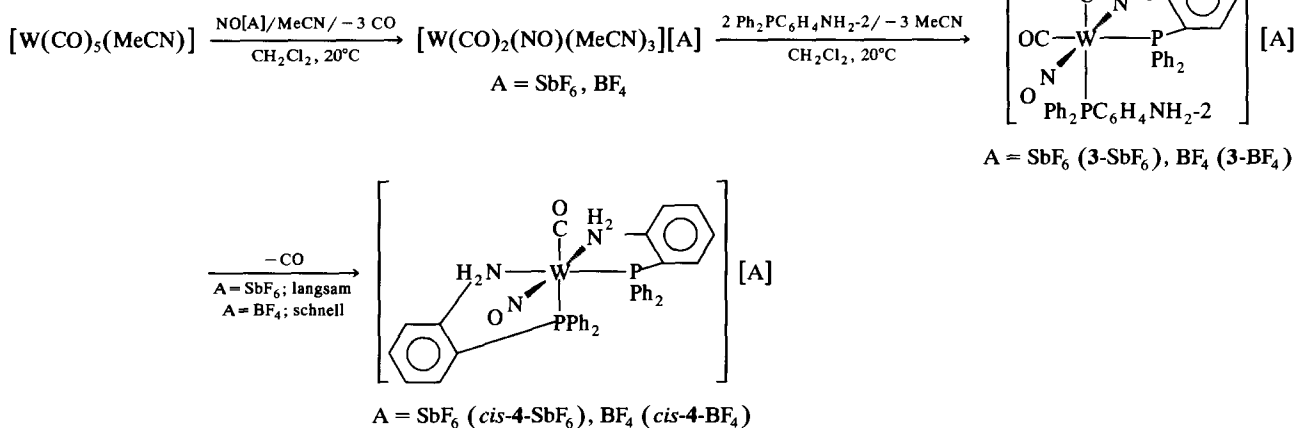


Schema 1.

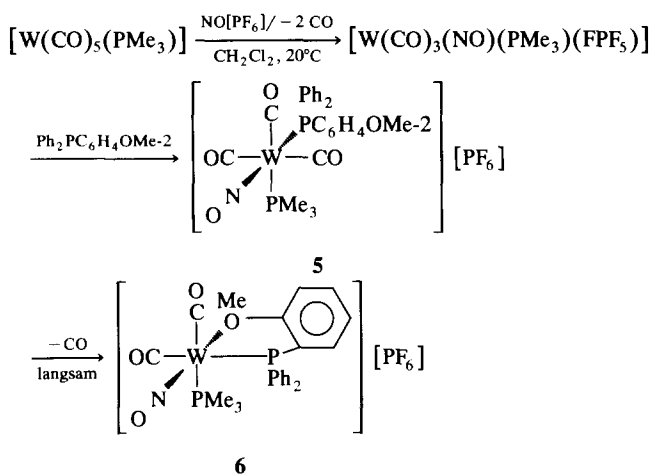
durch CO-Eliminierung den Chelat-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)]^+$ (**6**), Schema 3.

Anders als bei den 2-(Diphenylphosphino)anilin-Derivaten **1** verläuft die zur Ringbildung führende intramolekulare CO-Substitution in **5** bei Raumtemperatur aber nur unvollständig, so daß gemäß Schema 3 stets ein annähernd äquimolares Gemisch der Komplexe **5** und **6** gebildet wird.

Die in situ-Substitution von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{PF}_6)]$ -Komplexen durch 2-(Diphenylphosphino)phenol oder 2-(Diphenylphosphino)benzoesäure ergibt nicht kationische Chelat-Komplexe wie **2** oder **6**, sondern Neutralverbindungen der Form $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}'-2)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PPhMe_2 und PPh_2Me ; $\text{X}' = \text{O}$ (**7a–7c**) und $\text{X}' = \text{CO}_2$ (**8a–8c**)), da die erhöhte Acidität der koordinierten Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppe zu spontaner Deprotonierung führt. Als Base wirkt hierbei überschüssiger freier Ligand (Schema 4); die durch die Protonenübertragung gebildeten Phospho-



Schema 2.



Schema 3.

niumionen geben sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch breite Signale zwischen 0 und 10 ppm [5,6] zu erkennen. Neben diesen Phosphonium-Hexafluorophosphaten finden sich stets auch Reste der Pentacarbonyl-Edukte $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]$, die von den Verbindungen **7** und **8** durch Chromatographie an Kieselgel oder Umkristallisieren in der Regel nur unvollständig abgetrennt werden können. Bei der Darstellung der Komplexe **7** lassen sich in Lösung noch zwei in einer Nebenreaktion gebildete Produkte nachweisen. Eine dieser beiden Verbindungen konnte durch unabhängige Synthese aus $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ und $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH-2}$ (s.u.) als *cis,cis*- $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH-2})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O-2})]$ (**9**) identifiziert werden; bei der zweiten Spezies handelt sich nach ^{31}P -NMR-spektroskopischen Befunden ($^2J(\text{PP}) > 100$ Hz; vgl. Tabelle 4) um das *trans,trans*-Isomer von **9**.

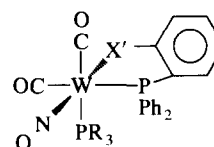
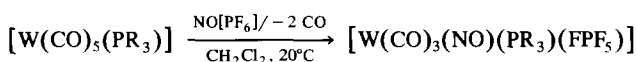
Die zu den Komplexen **7** und **8** führende Ringschlußreaktion verläuft so rasch und quantitativ, daß sich selbst bei -60°C keine den Verbindungen **1** und **3** entsprechenden Tricarbonyl-Spezies mit einzähnig gebundenem 2-(Diphenylphosphino)phenol- bzw. -benzoesäure-Liganden als kurzlebige Zwischenstufen nachweisen lassen.

Die labilen Acetonitril-Liganden des Kations $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ [7] lassen sich, ähnlich wie bei der entsprechenden Reaktion mit 2-(Diphenylphosphino)anilin (Schema 2), durch $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH-2}$ substituieren. Es werden zwei Äquivalente des funktionellen Phosphin-Liganden in die Koordinationssphäre eingebaut, von denen aber nur einer in einer Chelatfunktion gebunden ist. Das Sauerstoffatom des Chelatringes ist nach IR- und ^1H -NMR-Befunden (s.u.) über eine Wasserstoffbrückenbindung mit der phenolischen OH-Gruppe des einzähnig koordinierten $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH-2}$ -Liganden des gemäß Schema 5 gebildeten Komplexes *cis,cis*- $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH-2})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O-2})]$ (**9**) verknüpft. Die relativ starke $\text{O-H} \cdots \text{O}^-$ -Wasserstoffbrücke in **9** verhindert offenbar die Ausbildung eines zweiten Chelatringes wie in $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-2})_2]^+$ (*cis*-**4**). Anders nämlich als bei den aus dem $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+/\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-2}$ -Reaktionssystem nach Schema 2 isolierbaren Dicarbonyl-Kationen $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]^+$ (**3**), die durch vergleichsweise schwächere intramolekulare $\text{N-H} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen charakterisiert sind [8], werden für den Komplex **9** keinerlei unter Ringschluß und CO-Verdrängung verlaufenden Folgereaktionen beobachtet.

Die Einwirkung von 2-(Diphenylphosphino)anisol auf $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ liefert das Kation $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe-2})_2]^+$ (**10**), welches in Form seines Hexafluoroantimonats bzw. Tetrafluoroborats isoliert wurde (Schema 6).

Die Isolierung der Komplexe **3** [1], **9** und **10** gibt einen Hinweis auf den möglichen Verlauf der Substitutionsvorgänge am $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ -Rumpf: Demnach erfolgt zunächst Zweifachsubstitution von Acetonitril durch $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X-2}$ ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}$ und OMe) zu **10** bzw. einem dieser Verbindung entsprechenden Komplex, dann die Ausbildung eines Chelatringes wie in **3** oder **9** unter Verdrängung des noch verbliebenen MeCN-Liganden und ggf. in einem letzten Reaktionsschritt der Aufbau eines zweiten Ringsystems wie in *cis*-**4**.

Die Umsetzung des Kations $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3]^+$ mit $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H-2}$ ergibt einen schwerlös-

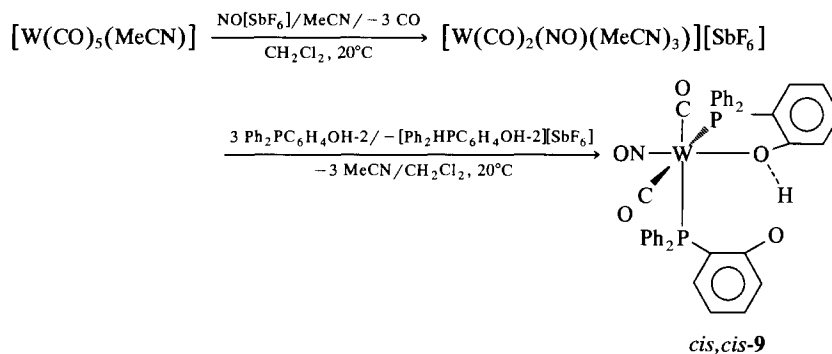


7a–7c, 8a–8c

PR_3	$\text{X}' = \text{O}$	$\text{X}' = \text{CO}_2$
PMe_3	7a	8a
PPhMe_2	7b	8b
PPh_2Me	7c	8c

$\text{X} = \text{OH}, \text{CO}_2\text{H}$

Schema 4.



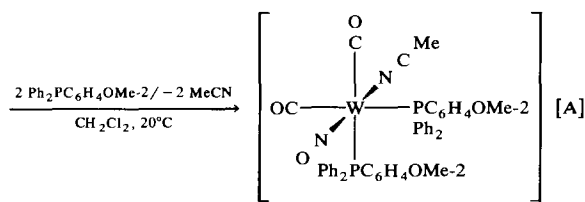
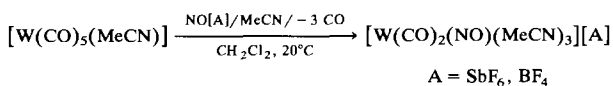
Schema 5.

lichen gelben Feststoff, dessen Charakterisierung nicht gelang.

Die intensiv gelben Komplexe **5**, **6**, **9** und **10** sind in Methylchlorid, Chloroform, Aceton und THF gut bis sehr gut löslich. In Ether und Kohlenwasserstoffen lösen sie sich nicht. Als Festkörper sind sie an Luft längere Zeit stabil; auch Lösungen der Substanzen sind gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit relativ unempfindlich.

3. Reaktionen mit Hydridüberträgern

Um aus den in der Einleitung genannten Gründen Hydridwolfram-Komplexe mit koordinierten $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X}-2$ -Liganden ($\text{X} = \text{NH}_2$, OH oder CO_2H) zu synthetisieren, wurden in exemplarischen Reaktionen zunächst die kationischen Verbindungen $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]^+$ (**2a**, PF_6 -Salz), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]^+$ (**3**, SbF_6 -Salz) und $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)_2]^+$ (*cis*-**4**, BF_4 -Salz) mit Hydridüberträgern wie $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{BH}(\text{OMe})_3]$ und $\text{Li}[\text{BHET}_3]$ in THF unter wechselnden Bedingungen ($20\text{--}66^\circ\text{C}$) ungesetzt. Hydrido-Produkte bildeten sich hierbei jedoch nicht; stattdessen wurden die eingesetzten Komplexe je nach Reaktivität des verwendeten Hydrid-Reagenzes unter-



$\text{A} = \text{SbF}_6$ (**10-SbF₆**), BF_4 (**10-BF₄**)

Schema 6.

schiedlich schnell an einer koordinierten NH_2 -Funktion deprotoniert: $\text{Li}[\text{AlH}_4] \gg \text{Na}[\text{BH}(\text{OMe})_3] \approx \text{Li}[\text{BHET}_3]$. Die gebildeten Produkte wurden als $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]$, **11** (aus **2a**), und $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)]$, **12** (aus **3-SbF₆** und *cis*-**4-BF₄**), identifiziert. Der zunächst als *cis*-Isomer gebildete und in dieser Form auch durch Deprotonierung von **2a** an neutralem Kieselgel erhältliche Komplex **11** lagert sich bei leicht erhöhter Temperatur (ca. 40°C) in Lösung langsam in die *trans*-Form um.

Um zu prüfen, ob die zur Bildung der bezüglich ihrer Diphenylphosphino-Funktionen *trans*-konfigurierten Amino/Amido-Verbindung **12** führende Deprotonierung des kationischen *cis*-Komplexes **4** an diesem selbst oder erst nach dessen Umlagerung in das entsprechende *trans*-Kation stattfindet, untersuchten wir die *cis/trans*-Isomerisierung von **4**. Diese setzt in Methylchlorid bei Raumtemperatur nur sehr langsam ein; in THF verläuft sie unter den für die Deprotonierungsreaktionen gewählten Bedingungen ($20\text{--}66^\circ\text{C}$) überhaupt nicht. Wir schließen daraus, daß das *cis*-Kation zunächst deprotoniert wird und die daraus entstandene Neutralverbindung einer raschen *cis/trans*-Isomerisierung unterliegt.

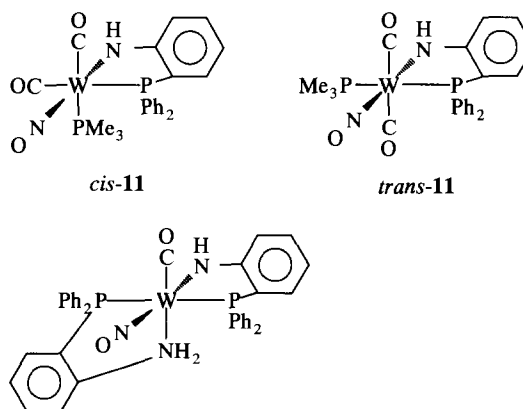
**12**

Tabelle 1
IR-Daten^a

Nr.	$\bar{\nu}(\nu(\text{CO}))$	$\bar{\nu}(\nu(\text{NO}))$
<i>cis</i> -4-BF ₄ [1] ^d	1923 vs	1605 vs
<i>trans</i> -4-BF ₄ ^d	1890 vs	1601 vs
6 ^{b,d}	2096 sh, 2067 sh, 2013 vs, 1929 vs	1714 vs, 1615 vs
7a	2006 vs, 1921 vs	1620 vs
7b	2016 vs, 1939 vs	1620 vs
7c	2020 vs, 1937 vs	1624 vs
8a ^d	2016 vs, 1937 vs	1618 vs
8b ^d	2023 vs, 1940 vs	1630 vs
8c ^d	2025 vs, 1937 vs	1628 vs
<i>cis,cis</i> -9 ^d	2030 vs, 1962 vs	1630 vs
10-SbF₆ ^d	2033 vs, 1964 vs	1672 vs
10-BF₄ ^d	2034 vs, 1960 vs	1671 vs
<i>cis</i> -11 ^d	1999 vs, 1915 vs	1615 vs
12 ^{c,d}	1896 vs	1563 vs

^a In KBr wenn nicht anders vermerkt; Wellenzahlen $\bar{\nu}$ in cm⁻¹.^b Als Gemisch mit **5**.^c In CH₂Cl₂.^d Weitere charakteristische Banden: *cis*-4-BF₄; 3255 sh, 3230 m ($\nu(\text{NH}_2)$, koord.), 1087 vs (br) ($\nu(\text{BF}_4)$). *trans*-4-BF₄; 3271 sh, 3219 m ($\nu(\text{NH}_2)$, koord.), 1094 vs (br) ($\nu(\text{BF}_4)$). **6**; 839 vs ($\nu(\text{PF}_6)$). **8a**; 1680 s ($\nu(\text{CO}_2)$, koord.). **8b**; 1688 sh ($\nu(\text{CO}_2)$, koord.). **8c**; 1684 sh ($\nu(\text{CO}_2)$, koord.). *cis,cis*-9; 3200 w, br ($\nu(\text{OH})$, intramol. H-Brücke). **10-SbF₆**; 2281 m ($\nu(\text{CN})$), 658 vs ($\nu(\text{SbF}_6)$). **10-BF₄**; 2284 m ($\nu(\text{CN})$), 1084 vs (br) ($\nu(\text{BF}_4)$). *cis*-11; 3367 w ($\nu(\text{NH})$, koord.). **12**; 3353 w ($\nu(\text{NH})$, koord.), 3285 w, 3225 w ($\nu(\text{NH}_2)$, koord.).

4. Spektroskopische Charakterisierung von 4–12

Die IR- und NMR-Daten der Komplexe **4**–**12** sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt.

Alle Dicarbonylnitrosyl-Komplexe **6**–**12** zeigen im IR-Spektrum zwei nahezu gleich starke $\nu(\text{CO})$ -Ab-

Tabelle 3
¹³C{¹H}-NMR-Daten^a

Nr.	$\delta(\text{CO})$	<i>cis</i> - ² J(PC)	<i>trans</i> - ² J(PC)
<i>cis</i> -4-BF ₄ [1]	227.8	3.2	47.4
<i>trans</i> -4-BF ₄	237.2	n.b.	
7a ^b	213.3	5.9	45.5
	209.8	5.8	51.0
<i>cis,cis</i> -9	212.2	4.5	n.b.
	208.8	6.6	n.b.
10-SbF₆ ^b	207.3	n.b.	37.3
<i>cis</i> -11 ^b	215.8	5.8	39.7
	208.6	6.7	54.1

^a In CHCl₃ (*cis*-4-BF₄, **7a**, **10-SbF₆**, *cis*-11), CD₂Cl₂ (*cis,cis*-9) bzw. Acetonitril-d₃ (*trans*-4-BF₄); Kopplungskonstanten in Hz.^b Weitere charakteristische Signale: **7a**; 176.5 (d, ¹J(PC) = 27.4, Phenolat-C), 15.0 (d, ¹J(PC) = 25.2, PCH₃). *cis,cis*-9; 173.4 (d, ¹J(PC) = 24.9, Phenolat-C), 160.1 (d, ²J(PC) = 8.9, Phenol-C). **10-SbF₆**; 55.4 (s, OCH₃), 1.6 (d, ⁴J(PC) = 15.8, NCCCH₃). *cis*-11; 170.0 (d, ¹J(PC) = 29.98, Amid-C), 15.2 (d, ¹J(PC) = 26.3, PCH₃).

sorptionen neben einer meist ebenso intensiven $\nu(\text{NO})$ -Bande. Erwartungsgemäß liegen diese in den Neutralverbindungen **7**–**9** und **11** bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als in den kationischen Komplexen **2**, **3** [1], **6** und **10**, wobei der Effekt sich insbesondere auf die $\nu(\text{NO})$ -Bande auswirkt. Ähnlich wie die von anderer Seite beschriebenen Komplexe [WCl{*o*-(NH)₂-C₆H₄}(PMe₃)₂][BPh₄] [9] und [Re(NHPh)(CO)₂(PMe₃)₃] [10] weisen die *Amido*-Verbindungen **11** und **12** $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen auf, die gegenüber den Wellenzahlen der symmetrischen und asymmetrischen $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungen koordinierter *Amino*funktionen um ca. 100–150 cm⁻¹ hochfrequent verschoben sind.

Tabelle 2
¹H-NMR-Daten^a

Nr.	$\delta(\text{aromat. Signale})$	$\delta(\text{X})$ ^b	$\delta(\text{PCH}_3)$
<i>cis</i> -4-BF ₄ [1]	7.72 (m, 1H), 7.25 (m, 25H), 6.67 (m, 2H), 6.34 (m, 2H) ^c	5.10 (br, 1H), 3.08 (br, 1H) ^d	
<i>trans</i> -4-BF ₄	7.54 (m, 26H), 7.18 (m, 1H), 6.92 (m, 1H)	5.28 (br, 2H), 4.35 (br, 2H)	
7a	7.82 (m, 2H), 7.54 (m, 6H), 7.41 (m, 3H), 7.27 (m, 1H), 6.76 (m, 1H), 6.67 (m, 1H)		1.09 (d, ² J(PH) = 8.2, 9H)
7b	7.84 (m, 1H), 7.36 (m, 16H), 6.78 (m, 2H)		1.42 (d, ² J(PH) = 7.9, 3H), 1.23 (d, ² J(PH) = 7.8, 3H)
7c	7.40 (m, 22H), 7.11 (m, 1H), 6.78 (m, 2H)		1.30 (d, ² J(PH) = 7.4, 3H)
8a	8.33 (m, 1H), 7.52 (m, 12H), 7.04 (m, 1H)		1.25 (d, ² J(PH) = 8.1, 9H)
<i>cis,cis</i> -9	7.80 (m, 2H), 7.44 (m, 11H), 7.06 (m, 11H), 6.83 (m, 1H), 6.72 (m, 1H), 6.64 (m, 1H), 6.57 (m, 1H)	9.87 (br, 1H)	
10-SbF₆	7.38 (m, 28H)	3.75 (s, 6H)	1.35 (t, ⁵ J(PH) = 1.9, 3H)
10-BF₄	7.31 (m, 28H)	3.76 (s, 6H)	1.47 (t, ⁵ J(PH) = 1.6, 3H)
<i>cis</i> -11	7.82 (m, 2H), 7.51 (m, 5H), 7.36 (m, 4H), 6.98 (m, 1H), 6.38 (m, 2H)	3.64 (br, 1H) ^c	1.03 (d, ² J(PH) = 7.8, 9H)
12	7.64 (m, 6H), 7.20 (m, 20H), 6.63 (m, 1H), 6.14 (m, 1H)	6.6 (m, 1H) 5.85 (m, 1H) 2.52 (br, 1H)	

^a In CDCl₃ (*cis*-4-BF₄, **7**–**12**) bzw. Acetonitril-d₃ (*trans*-4-BF₄); Kopplungskonstanten in Hz.^b X = NH₂ (**4**, **12**), NH (*cis*-11, **12**), OH (*cis*-9) bzw. OMe (**10**).^c Aromatische Multipletts überlagern zwei der vier NH₂-Signale.^d NH₂-Signale als breite AB-Dubletts: ²J(HH) ≈ 14 Hz.^e Breites AX-Dublett: ³J(PH) ≈ 7 Hz.

Eine charakteristisches Merkmal in den ^{13}C -NMR-Spektren der Phenolato- und Amido-Derivate **7a**, *cis,cis-9* und *cis-11* ist die mit $\delta \approx 170$ stark hochfrequente Verschiebung der Signale der mit dem Phenolato-O-Atom bzw. der Amidofunktion direkt verknüpften C-Atome. Die sich darin ausdrückende geringe Abschirmung der jeweiligen *ipso*-C-Atome wird möglicherweise durch die Ausbildung einer Ligand \rightarrow Metall- π -Donorbindung bei der Koordination der deprotonierten funktionellen Gruppen verursacht. Dies führt zu einer erniedrigten Elektronendichte am Heteroatom und damit zu einer stärkeren Polarisierung der C–X- σ -Bindung im Sinne $\text{C}^{\delta+}\text{--X}^{\delta-}$ (X = O bzw. NH).

In den Chelatkomplexen **4**, **6–9**, **11** und **12** zeigen die Ring-P-Atome die für fünfgliedrige Ringe charakteristische hochfrequente Verschiebung der ^{31}P -Resonanzen [11] (Ringbeitrag im Komplex *cis,cis-9* mit einzähnig und zweizähnig gebundenen $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{H})$ -2-Liganden ca. 10 ppm). Demgegenüber fallen die Koordinationsverschiebungen $\Delta(^{31}\text{P})$ in den Carboxylato-Verbindungen **8a–8c** wegen des für sechsgliedrige Ringe zu erwartenden negativen Ringbeitrags [11] sehr viel geringer aus. Die ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6** demonstrieren den *trans*-Einfluß des NO-Liganden auf die direkte Kopplungskonstante $^1J(^{183}\text{WP})$: Infolge der Schwächung der W–P-Bindung durch die *trans*-ständige Nitrosylgruppe in **5** weist dieser Komplex für die Kopplung vom Zentralmetall zum $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -2-Liganden nur einen geringen Wert

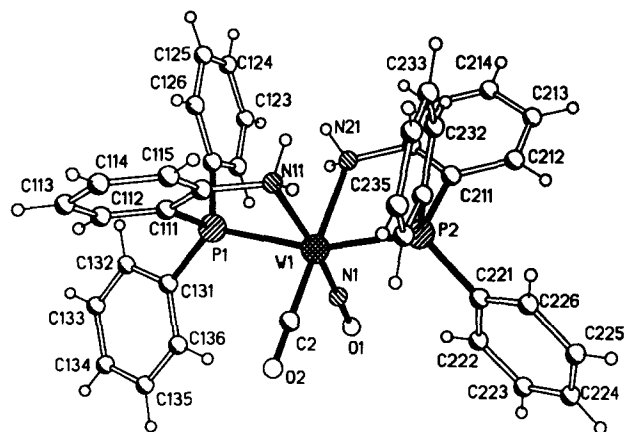


Abb. 1. Struktur des Kations von *trans,cis*- $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})_2][\text{BF}_4]$ (*trans-4-BF_4*). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$): W(1)–P(1), 2.458(2); W(1)–P(2), 2.458(2); W(1)–N(1), 1.818(6); W(1)–N(11), 2.296(5); W(1)–N(21), 2.292(5); W(1)–C(2), 1.882(7); N(1)–O(1), 1.220(7); C(2)–O(2), 1.188(7). P(1)–W(1)–P(2), 161.5(1); P(1)–W(1)–N(1), 97.3(2); P(1)–W(1)–N(11), 75.8(1); P(1)–W(1)–N(21), 90.0(1); P(1)–W(1)–C(2), 93.3(2); P(2)–W(1)–N(1), 96.7(2); P(2)–W(1)–N(11), 90.2(1); P(2)–W(1)–N(21), 77.1(1); P(2)–W(1)–C(2), 98.2(2); N(1)–W(1)–N(11), 173.0(2); N(1)–W(1)–N(21), 93.4(2); N(1)–W(1)–C(2), 92.1(3); N(11)–W(1)–N(21), 86.9(2); N(11)–W(1)–C(2), 88.1(2); N(21)–W(1)–C(2), 173.2(2); W(1)–N(1)–O(1), 178.8(5); W(1)–C(2)–O(2), 178.6(6).

auf (ca. 170 Hz). Im Chelat-Komplex **6**, in dem der NO-Ligand nicht in *trans*-Stellung zur PPh_2 -Funktion gebunden ist, ist die entsprechende Kopplungskonstante $^1J(^{183}\text{WP})$ hingegen deutlich erhöht (ca. 250 Hz).

Tabelle 4
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ^a

Nr.	$\delta(\text{P}_A)$ ^b	$\delta(\text{P}_B)$ ^c	$^2J(\text{PP})$
<i>cis-4-BF_4</i> [1]	43.2 (374.5)	38.9 (247.7)	9.7
<i>trans-4-BF_4</i>	48.6 (308.5)	47.4 (317.3)	128.8
5 ^d	2.8 (171.3)	–34.5 (252.1)	24.8
6 ^d	26.0 (247.9)	–25.1 (261.8)	22.8
7a	26.1 (249.2)	–25.1 (263.1)	22.8
7b	26.6 (251.8)	–15.8 (258.4)	22.6
7c	27.4 (250.1)	–3.4 (256.1)	22.5
8a	13.1 (250.6)	–23.8 (261.5)	22.3
8b	13.4 (251.5)	–12.5 (262.9)	22.2
8c	13.6 (249.8)	2.1 (264.8)	23.1
<i>cis,cis-9</i>	28.1 (252.0)	17.3 (258.9)	25.5
<i>trans,trans-9</i>	32.4 (294.7)	21.7 (306.0)	106.8
10-SbF_6	18.1 (255.3)		
10-BF_4	18.1 (255.0)		
<i>cis-11</i>	27.3 (249.3)	–32.0 (250.8)	23.3
<i>trans-11</i>	32.0 (281.5)	–25.4 (297.3)	94.1
12	45.1 (317.2)	42.6 (319.2)	129.6

^a In CDCl_3 (*cis-4-BF_4*, **5–12**) bzw. Acetonitril- d_3 (*trans-4-BF_4*); Kopplungskonstanten in Hz ($^1J(^{183}\text{WP})$) in Klammern hinter den jeweiligen chemischen Verschiebungen).

^b $\text{P}_A = \eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$ (**4**), $\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (**11**), $\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O}$ -2 (**7a–7c**, **9**), $\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ -2 (**8a–8c**), $\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -2 (**5**, **10**) bzw. $\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -2 (**6**).

^c $\text{P}_B = \text{PMe}_3$ (**5**, **6**, **7a**, **8a**, **11**), PPhMe_2 (**7b**, **8b**), PPh_2Me (**7c**, **8c**), $\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$ (**4**) bzw. $\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}$ -2 (**9**).

^d PH_6 -Signal bei $\delta = -143.4$ (sept., $^1J(\text{PF}) = 714.6$ Hz).

5. Röntgenstrukturanalysen

Folgende Komplexe wurden strukturanalytisch charakterisiert: *trans,cis*- $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})_2][\text{BF}_4]$ (*trans-4-BF_4*, als Monohydrat), $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)_2][\text{SbF}_6]$ (**10-SbF_6**, kristallisiert mit 0.5 CH_2Cl_2) und *cis,cis*- $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})]$ (*cis-11*).

Abb. 1 gibt eine perspektivische Darstellung des Kations des durch eine *trans*-Anordnung der Diphenylphosphino-Substituenten gekennzeichneten Bis(Chelat)-Komplexes *trans-4*. Die Struktur des zugehörigen *cis*-Isomers wurde bereits in [1] beschrieben. Dort zeigten alle Metall–Ligand-Bindungen eine ausgeprägte *trans*-kompensatorische Abhängigkeit ihrer Längen. So erwies sich die Wolfram–Phosphor-Bindung in *trans*-Stellung zur koordinierten Aminogruppe mit 2.418 Å (Mittelwert von $d(\text{W–P})$ zweier symmetrieunabhängiger Komplexeinheiten) als sehr viel kürzer als mit CO als *trans*-Einfluß-Ligand (2.530 Å). Ganz entsprechend war der W–NH₂-Abstand in *trans*-Stellung zu NO auf 2.339 Å aufgeweitet, während die Länge der der W–PPh₂-Einheit gegenüberstehenden W–NH₂-Bindung im Mit-

tel nur 2.245 Å maß. Die W–CO- und W–NO-Abstände differierten mit 1.97 Å und 1.80 Å ebenfalls deutlich. Im isomeren Kation, in dem sowohl der CO- als auch der NO-Ligand *trans* zu W–NH₂ gebunden sind, fällt der Unterschied in den Metall–Carbonyl- und Metall–Nitrosyl-Bindungslängen mit 1.882(7) Å und 1.818(6) Å dagegen naturgemäß sehr viel geringer aus. Entsprechend sind die Längen der W–NH₂-Bindung in *trans*-Position zum Carbonyl-Liganden (2.292(5) Å) und in *trans*-Stellung zum Nitrosyl-Liganden (2.296(5) Å) praktisch identisch. Die W–P-Abstände zeigen mit jeweils 2.458(2) Å erwartungsgemäß ebenfalls gleiche Werte.

Abb. 2 zeigt die Komplexgeometrie eines der beiden symmetrieunabhängigen Kationen der Verbindung [W-

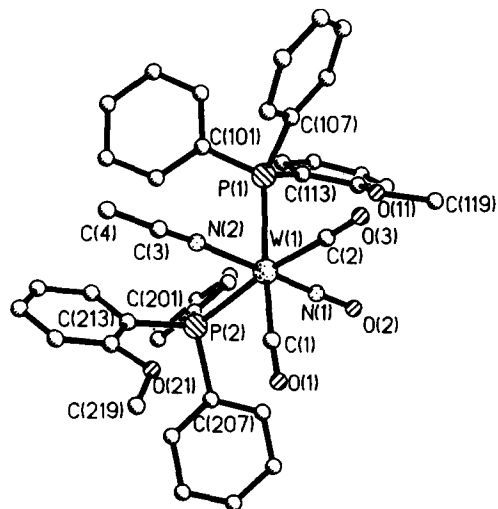


Abb. 2. Komplexstruktur des Kations 1 in der asymmetrischen Einheit von *cis,cis*-[W(CO)₂(NO)(MeCN)(η¹-Ph₂PC₆H₄OMe-2)]-[SbF₆] (10-SbF₆). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): W(1)–P(1), 2.624(3); W(1)–P(2), 2.604(3); W(1)–N(1), 1.805(9); W(1)–N(2), 2.206(8); W(1)–C(1), 2.014(11); W(1)–C(2), 2.033(11); N(1)–O(2), 1.188(12); C(1)–O(1), 1.132(14); C(2)–O(3), 1.135(14); N(2)–C(3), 1.104(14); P(1)–W(1)–P(2), 104.5(1); P(1)–W(1)–N(1), 93.9(3); P(1)–W(1)–N(2), 86.6(2); P(1)–W(1)–C(1), 169.6(3); P(1)–W(1)–C(2), 82.8(3); P(2)–W(1)–N(1), 92.1(3); P(2)–W(1)–N(2), 87.7(2); P(2)–W(1)–C(1), 85.0(3); P(2)–W(1)–C(2), 172.7(3); N(1)–W(1)–N(2), 179.5(3); N(1)–W(1)–C(1), 89.8(4); N(1)–W(1)–C(2), 88.0(4); N(2)–W(1)–C(1), 89.7(4); N(2)–W(1)–C(2), 92.1(4); C(1)–W(1)–C(2), 87.7(5); W(1)–N(1)–O(2), 179.5(9); W(1)–C(1)–O(1), 175.3(10); W(1)–C(2)–O(3), 176.1(10); W(1)–N(2)–C(3), 177.0(9). Entsprechende Abstände und Winkel im strukturgleichen symmetrieunabhängigen Kation 2: W(2)–P(3), 2.633(3); W(2)–P(4), 2.608(3); W(2)–N(3), 1.818(9); W(2)–N(4), 2.185(9); W(2)–C(5), 1.999(12); W(2)–C(6), 2.031(10); N(3)–O(4), 1.185(12); C(5)–O(5), 1.142(15); C(6)–O(6), 1.124(13); N(4)–C(7), 1.157(14); P(3)–W(2)–P(4), 106.3(1); P(3)–W(2)–N(3), 95.1(3); P(3)–W(2)–N(4), 82.2(2); P(3)–W(2)–C(5), 85.4(3); P(3)–W(2)–C(6), 167.8(3); P(4)–W(2)–N(3), 91.8(3); P(4)–W(2)–N(4), 87.1(2); P(4)–W(2)–C(5), 168.2(3); P(4)–W(2)–C(6), 81.5(3); N(3)–W(2)–N(4), 176.6(3); N(3)–W(2)–C(5), 89.1(4); N(3)–W(2)–C(6), 91.9(4); N(4)–W(2)–C(5), 92.7(4); N(4)–W(2)–C(6), 91.1(4); C(5)–W(2)–C(6), 84.7(4); W(2)–N(3)–O(4), 179.4(9); W(2)–C(5)–O(5), 168.8(9); W(2)–C(6)–O(6), 174.1(10); W(2)–N(4)–C(7), 166.6(8).

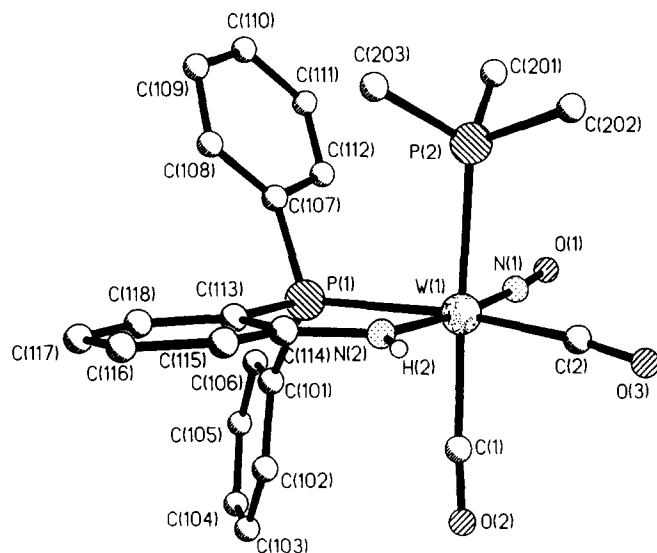


Abb. 3. Molekülstruktur von *cis,cis*-[W(CO)₂(NO)(PMe₃)(η²-Ph₂PC₆H₄NH-2)] (*cis*-11). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): W(1)–P(1), 2.518(2); W(1)–P(2), 2.549(2); W(1)–N(1), 1.823(6); W(1)–N(2), 2.131(6); W(1)–C(1), 2.029(6); W(1)–C(2), 2.014(7); N(1)–O(1), 1.195(8); C(1)–O(2), 1.146(8); C(2)–O(3), 1.137(8); P(1)–W(1)–P(2), 93.2(1); P(1)–W(1)–N(1), 99.4(2); P(1)–W(1)–N(2), 76.5(1); P(1)–W(1)–C(1), 90.4(2); P(1)–W(1)–C(2), 163.5(2); P(2)–W(1)–N(1), 91.2(2); P(2)–W(1)–N(2), 84.6(1); P(2)–W(1)–C(1), 175.1(2); P(2)–W(1)–C(2), 89.4(2); N(1)–W(1)–N(2), 173.9(2); N(1)–W(1)–C(1), 91.4(3); N(1)–W(1)–C(2), 96.8(3); N(2)–W(1)–C(1), 93.0(2); N(2)–W(1)–C(2), 87.6(3); C(1)–W(1)–C(2), 86.2(3); W(1)–N(1)–O(1), 176.3(4); W(1)–C(1)–O(2), 176.3(6); W(1)–C(2)–O(3), 175.5(7).

(CO)₂(NO)(MeCN)(Ph₂PC₆H₄OMe-2)₂[[SbF₆]] (10-SbF₆). Hier sind die W–CO-Bindungen *trans* zu W–P (2.014(11) Å und 2.033(11) Å im Kation 1 sowie 1.999(12) Å und 2.031(10) Å im Kation 2 relativ zur W–NO-Bindung *trans* zu W–NCMe (1.805(9) Å bzw. 1.818(9) Å) wieder im erwarteten Sinne gedehnt. Auffällig sind die mit 2.624(3) Å und 2.604(3) Å (Kation 1) bzw. 2.633(3) Å und 2.608(3) Å (Kation 2) stark aufgeweiteten W–P-Bindungen sowie der auf 104.5(1)° (Kation 1) bzw. 106.3(1)° (Kation 2) gespreizte Bindungswinkel P–W–P zwischen den beiden *cis*-ständigen Phosphin-Liganden. Diese Strukturparameter spiegeln offensichtlich die sterische Hinderung der räumlich anspruchsvollen *ortho*-methoxy-substituierten Phosphin-Liganden wieder.

Das Strukturmodell der durch Deprotonierung von **2a** erhaltenen Amido-Verbindung *cis*-11 ist in Abb. 3 dargestellt. Gegenüber der W–NH₂-Bindung im Kation **2a** (*d*(W–N) = 2.294(9) Å [1]) ist die W–NH-Bindung in *cis*-11 auf 2.131(6) Å verkürzt. Ein ähnlicher Effekt wird z.B. auch an den Platin-Komplexen [Pt(η²-Ph₂PC₆H₄NH-2)₂]²⁺ und [Pt(η²-Ph₂PC₆H₄NH-2)₂] beobachtet [12] und kann auf die Ausbildung von N →

W- $p\pi$ $d\pi$ -Mehrfachbindungsanteilen zurückgeführt werden [13].

6. Schlußfolgerung

Während sich der 2-Diphenylphosphinoanilin-Ligand als solcher problemlos in die Koordinationssphäre von Carbonyl(nitrosyl)wolfram-Komplexen einführen läßt [1], gelingt die Koordination von 2-Diphenylphosphinobenzoesäure und 2-Diphenylphosphinophenol in Form der OH-Säuren nicht. Spontane Protonenübertragung von der koordinierten Hydroxyl- bzw. Carboxylfunktion auf die P-Atome noch freier Ligandmoleküle $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}-2$ und $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-2$ führen stattdessen zu Phenolato- und Benzoatoprodukten wie 7–9. Koordinativ gebundene NH_2 -Funktionen in Carbonyl(nitrosyl)wolfram-Derivaten des 2-Diphenylphosphinoanilins werden dagegen erst durch starke Basen wie H^- (in Form komplexer Bor- und Aluminiumhydride) oder OH^- (auf Kieselgeloberflächen) unter Bildung von Anilidoprodukten des Typs 11 und 12 deprotoniert. Metall-Wasserstoff-Bindungen können in diesen Systemen auf den beschrittenen Wegen daher nicht geknüpft werden. Der 2-Diphenylphosphinoanisol-Ligand $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2$ neigt im Unterschied zu den entsprechenden Anilin-, Phenol- und Benzoessäurederivaten nicht zur Ausbildung von Chelatringen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

All Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösemitteln durchgeführt. IR-Spektren: Mattson PolarisTM und Bio-Rad FTS-45. NMR-Spektren: Jeol FT-JNM-GX 270 und Jeol FT-JNM-EX 270 (270 MHz bei ^1H , 67.7 MHz bei ^{13}C , 109.4 MHz bei ^{31}P), Varian Gemini 200 (200 MHz bei ^1H , 50.3 MHz bei ^{13}C) sowie Varian Gemini 300 (300 MHz bei ^1H , 75.5 MHz bei ^{13}C , 121.5 MHz bei ^{31}P); ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen relativ zu einem internen TMS-Standard; Referenzierung der ^{31}P -NMR-Spektren gegen H_3PO_4 extern; Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen. Röntgenstrukturanalysen auf Vierkreisdiffraktometern der Fabrikate Philips PW 1100 sowie Nicolet R3.

7.2. Ausgangsverbindungen

Die Synthesen von $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2$ [14], $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}-2$ [15], $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2$ [16], $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-2$ [17] $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PPhMe_2 und PPh_2Me) [18] und $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})_3][\text{A}]$ ($\text{A} = \text{BF}_4$ und SbF_6) [7] erfolgten nach den zitierten, z.T. modifizierten Literaturvorschriften.

7.3. Komplex-Synthesen

7.3.1. $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-2)_2][\text{BF}_4]$ (*trans-4-BF₄*)

Das *trans*-Isomer entsteht in quantitativer Ausbeute bei längerem Stehen einer Lösung von *cis-4-BF₄* [1] in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Kristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether und CH_2Cl_2 /*n*-Pentan liefert große rot-orange Kristalle. Anal. Gef.: C, 48.99; H, 3.44; N, 4.02. $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{W}$ (901.31) ber.: C, 49.31; H, 3.80; N, 4.67%.

7.3.2. $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)][\text{PF}_6]$ (5) und $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)]-[\text{PF}_6]$ (6)

Zu einer Lösung von 0.96 g (2.4 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)]$ in 20 ml CH_2Cl_2 werden 0.47 g (2.7 mmol) $\text{NO}[\text{PF}_6]$ gegeben, wobei unter heftiger Gasentwicklung eine orange Suspension entsteht. Nach 30 min. Rühren filtriert man über Kieselgur, versetzt die gelb-orange Lösung des in situ gebildeten Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{FPF}_5)]$ [4] mit 0.82 g (2.8 mmol) $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2$ in 10 ml CH_2Cl_2 und rührt 5 h bei Raumtemperatur, wobei eine langsame Farbvertiefung zu beobachten ist. Die spektroskopische Charakterisierung des nach Abkondensieren des Lösemittels erhaltenen Produkts weist dieses als Gemisch der Komplexe 5 und 6 aus.

7.3.3. $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O}-2)]$ (7a)

Die Lösung des aus 0.63 g (1.6 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)]$ und 0.29 g (1.7 mmol) $\text{NO}[\text{PF}_6]$ in 15 ml CH_2Cl_2 in situ erzeugten Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{FPF}_5)]$ (s.o.) wird mit 0.64 g (2.3 mmol) $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}-2$ in 15 ml CH_2Cl_2 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Sie ändert dabei ihre Farbe unter Gasentwicklung von rot nach orange. Das nach Eindampfen des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 /Ether (20:1) an neutralem Kieselgel chromatographiert und anschließend aus CH_2Cl_2 /Toluol/*n*-Hexan umkristallisiert. Die hellgelben Kristalle werden mit 2×5 ml CH_2Cl_2 /*n*-Hexan (1:3) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 0.23 g (15%). Anal. Gef.: C, 44.37; H, 3.65; N, 1.96. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{P}_2\text{W}$ (623.23) ber.: C, 44.33; H, 3.72; N, 2.25%.

7.3.4. $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPhMe}_2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O}-2)]$ (7b)

Synthese wie bei 7a aus 0.66 g (1.4 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPhMe}_2)]$, 0.35 g (2.0 mmol) $\text{NO}[\text{PF}_6]$ und 0.78 g (2.8 mmol) $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}-2$ in CH_2Cl_2 . Das nach Abkondensieren des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wird in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und der größte Teil der Verunreinigungen durch Zugabe von 20 ml Toluol/*n*-Hexan (1:1) als öligem Niederschlag entfernt. Nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum wird aus

CH₂Cl₂/Toluol/*n*-Hexan umkristallisiert. Die gelben Kristalle von **7b** werden nach Waschen mit 2 × 2 ml CH₂Cl₂/*n*-Hexan (1:1) im Vakuum getrocknet und durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Produkt ließ sich nicht vollständig von anhaftenden Resten des in einer Nebenreaktion entstehenden Komplexes *cis,cis-9* befreien.

7.3.5. [W(CO)₂(NO)(PPh₂Me)(η²-Ph₂PC₆H₄O-2)] (7c)

Darstellung, Reinigung und Charakterisierung analog zu **7b** aus 1.03 g (2.0 mmol) [W(CO)₅(PPh₂Me)], 0.37 g (2.1 mmol) NO[PF₆] und 0.75 g (2.7 mmol) Ph₂PC₆H₄OH-2 in CH₂Cl₂.

7.3.6. [W(CO)₂(NO)(PMe₃)(η²-Ph₂PC₆H₄CO₂-2)] (8a)

Aus 0.80 g (2.0 mmol) [W(CO)₅(PMe₃)] in 20 ml CH₂Cl₂ und 0.39 g (2.2 mmol) NO[PF₆] wird, wie unter 7.3.2 beschrieben, eine Lösung von [W(CO)₃(NO)(PMe₃)(PF₅)] erzeugt und mit 0.77 g (2.5 mmol) Ph₂PC₆H₄CO₂H-2 in 20 ml CH₂Cl₂ zur Reaktion gebracht. Beim Rühren bei Raumtemperatur (5 h) hellt sich die ursprünglich gelb-orange Mischung unter lebhafter Gasentwicklung auf. Das nach Eindampfen des Lösemittels erhaltene gelbe Rohprodukt wird in CH₂Cl₂/Ether (20:1) an neutralem Kieselgel chromatographiert und anschließend aus CH₂Cl₂/Toluol/*n*-Hexan umkristallisiert. Die IR- und NMR-spektroskopische Identifizierung zeigt, daß auch das gereinigte Produkt stets noch Reste des nicht vollständig entfernbaren Ausgangskomplexes und des als Phosphoniumion vorliegenden freien Liganden enthält.

7.3.7. [W(CO)₂(NO)(PPhMe₂)(η²-Ph₂PC₆H₄CO₂-2)]-[PF₆] (8b)

Darstellung, Reinigung und Charakterisierung analog zu **8a** aus 0.90 g (1.9 mmol) [W(CO)₅(PPhMe₂)], 0.44 g (2.5 mmol) NO[PF₆] und 1.25 g (4.1 mmol) Ph₂PC₆H₄CO₂H-2 in CH₂Cl₂.

7.3.8. [W(CO)₂(NO)(PPh₂Me)(η²-Ph₂PC₆H₄CO₂-2)]-[PF₆] (8c)

Synthese wie bei **8a** aus 0.91 (1.7 mmol) [W(CO)₅(PPh₂Me)], 0.34 g (1.9 mmol) NO[PF₆] und 0.74 g (2.4 mmol) Ph₂PC₆H₄CO₂H-2 in CH₂Cl₂.

7.3.9. [W(CO)₂(NO)(η¹-Ph₂PC₆H₄OH-2)(η²-Ph₂PC₆H₄O-2)] (*cis,cis-9*)

0.45 g (0.7 mmol) [W(CO)₂(NO)(MeCN)₃][SbF₆] und 0.50 g (1.8 mmol) Ph₂PC₆H₄OH-2, gelöst in 10 ml CH₂Cl₂, werden 15 min. bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abziehen des Lösemittels verbleibende gelbe Rückstand in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung filtriert und auf -50°C gekühlt. Nach Überschichten mit 15 ml *n*-Hexan läßt man bei 5°C stehen und erhält den Komplex in Form hellgelber Kristalle, die nach Trocknen im

Vakuum durch IR- und NMR-Spektroskopie als *cis,cis-9* identifiziert werden. Ausb.: 0.06 g (11%).

7.3.10. [W(CO)₂(NO)(MeCN)(Ph₂PC₆H₄OMe-2)]-[SbF₆] (10-SbF₆)

Eine Lösung von 0.45 g (0.7 mmol) [W(CO)₂(NO)(MeCN)₃][SbF₆] und 0.52 g (1.8 mmol) Ph₂PC₆H₄OMe-2 in 10 ml CH₂Cl₂ läßt man 15 min bei Raumtemperatur rühren und entfernt dann das Lösemittel im Vakuum. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Toluol/*n*-Hexan ergibt 0.25 g (29%) **10-SbF₆** in Form hellgelber Kristalle. Anal. Gef.: C, 44.03; H, 3.01; N, 1.97. C₄₂H₃₇F₆N₂O₅P₂SbW (1131.31) ber.: C, 44.59; H, 3.30; N, 2.48%.

7.3.11. [W(CO)₂(NO)(MeCN)(Ph₂PC₆H₄OMe-2)]-[BF₄] (10-BF₄)

Darstellung wie für das SbF₆-Derivat beschrieben aus 0.33 g (0.7 mmol) [W(CO)₂(NO)(MeCN)₃][BF₄] und 0.52 g (1.8 mmol) Ph₂PC₆H₄OMe-2 in CH₂Cl₂.

7.3.12. [W(CO)₂(NO)(PMe₃)(η²-Ph₂PC₆H₄NH-2)] (*cis-11*)

Der Komplex bildet sich in annähernd quantitativer Ausbeute bei Chromatographie von **2a** in CH₂Cl₂/Ether (10:1) an neutralem Kieselgel. Nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan und Waschen mit 1 × 3 ml *n*-Hexan lassen sich große rot-orange Kristalle isolieren. Anal. Gef.: C, 44.23; H, 3.71; N, 4.15. C₂₃H₂₄N₂O₃P₂W (622.25) ber.: C, 44.40; H, 3.89; N, 4.50%.

7.3.13. [W(CO)₂(NO)(PMe₃)(η²-Ph₂PC₆H₄NH-2)] (*trans-11*)

Das Isomer entsteht langsam beim Erwärmen einer Lösung des *cis*-Komplexes in Methylchlorid auf 40°C. Identifizierung durch ³¹P-NMR-spektroskopische Daten.

7.3.14. Umsetzungen von **2a**, 3-SbF₆ und *cis-4-BF₄* mit Hydridüberträgern

Zu Lösungen von ca. 0.05 mmol der Komplexe in 2 ml THF wird das Hydrid-Reagens in fester Form (Li[AlH₄] bzw. Na[BH(OMe)₃]) oder als Lösung (Li[BHET₃], 1 mol l⁻¹ in THF) zugegeben, wobei neben einer kräftigen Gasentwicklung eine Änderung der Farbe nach orange zu erkennen ist. Nach 5–10 min. Rühren bei Raumtemperatur bzw. in der Siedehitze (vgl. Tabelle 5) wird das Lösemittel abkondensiert. Für die NMR-Spektroskopie wird in THF-d₈ oder CDCl₃, für die IR-Spektroskopie in CH₂Cl₂ gelöst. Als Reaktionsprodukte werden die deprotonierten Neutralkomplexe [W(CO)₂(NO)(PMe₃)(η²-Ph₂PC₆H₄NH-2)] (*cis-11*, aus **2a**) bzw. [W(CO)(NO)(η²-Ph₂PC₆H₄NH₂-2)(η²-Ph₂PC₆H₄NH-2)] (**12**, aus 3-SbF₆ und *cis-4-BF₄*) identifiziert. Die Bildung von Hydridowolfram-Verbindungen ist auch bei direkter Verfolgung der Reaktionen im NMR-Röhrchen nicht zu beobachten.

Tabelle 5

Reaktionsbedingungen für die Deprotonierungen von **2a**, **3-SbF₆** und *cis-4-BF₄*

Nr.	Hydrid-Reagens	Molares Verhältnis Komplex: Hydrid	Zeit [min]	Temperatur [°C]
2a , 3-SbF₆ bzw. <i>cis-4-BF₄</i>	Li[AlH ₄]	1:1	10	20
	Na[BH(OMe) ₃]	1:1	10	20
	Li[BHEt ₃]	1:1	10	20
2a , 3-SbF₆ bzw. <i>cis-4-BF₄</i>	Na[BH(OMe) ₃]	1:2	5	66
	Li[BHEt ₃]	1:2	5	66
2a , 3-SbF₆ bzw. <i>cis-4-BF₄</i>	Na[BH(OMe) ₃]	1:3	5	66
	Li[BHEt ₃]	1:3	5	66

7.4. Strukturanalytische Arbeiten [19]

7.4.1. $[W(CO)(NO)(\eta^2-Ph_2PC_6H_4NH_2-2)]_2[BF_4] \cdot H_2O$ (*trans-4-BF₄*)

Einkristalline Prismen aus CH₂Cl₂/Ether; Kristallgröße ca. 0.30 × 0.20 × 0.15 mm; Philips PW1100 (18 ± 2°C); Ag-Kα-Strahlung (λ = 0.56014 Å); M_r = 901.30 (C₃₇H₃₄BF₄N₃O₃P₂W); triklin P1; a = 9.2803(6) Å, b = 11.0252(4) Å, c = 18.4393(9) Å, α = 91.835(3)°, β = 90.199(4)°, γ = 98.310(4)°, V = 1865.8(2) Å³; Z = 2, D_c = 1.604 g cm⁻³; μ(Ag-Kα) = 17.5 cm⁻¹. ω-scan (6° ≤ 2θ ≤ 36°; -10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -2 ≤ l ≤ 20); 5218 unabhängige Reflexe mit 4294 signifikanten Struktur Faktoren (|F_o| > 4σ|F_o|; Absorptionskorrektur nach der Gauß'schen Integrationsmethode (ABSORB) [20]). Lösung durch Direkte Methoden (SHELXS 86) [21]; Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Verfahren; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; Phenyl-H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen; Amino-H-Atome frei verfeinert; alle H-Atome mit isotropem Verhalten (SHELXL 93 [22]); Gütefaktoren: wR_{F₂} = 0.078 (R = 0.054) für all 5218 Daten, R = 0.035 für 4294 |F_o| > 4σ|F_o|; minimierte Funktion: Σw(F_o² - F_c²)² mit w = 1/{σ²(F_o²) + [0.0369 (Max(F_o², 0) + 2 F_c²)/3]²}. Ergebnisse in Tabelle 6.

7.4.2. $[W(CO)_2(NO)(MeCN)(Ph_2PC_6H_4OMe-2)]_2[SbF_6] \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ (*10-SbF₆*)

Einkristalle aus CH₂Cl₂/Toluol/n-Hexan; Kristallgröße ca. 0.35 × 0.35 × 0.22 mm; Nicolet R3 (22°C); Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å); M_r = 1173.77 (C_{42.5}H₃₈ClF₆N₂O₅SbW); triklin P1; a = 14.671(6) Å, b = 17.483(6) Å, c = 18.273(7) Å, α = 95.46(2)°, β = 91.14(2)°, γ = 92.70(2)°, V = 4659(3) Å³; Z = 4, D_c = 1.673 g cm⁻³; μ(Mo-Kα) = 32.4 cm⁻¹. ω/2θ-scan (4° ≤ 2θ ≤ 50°; -12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 21); 14297 unabhängige Reflexe mit 7428 signifikanten Struktur Faktoren (|F_o| > 4σ|F_o|); Absorptionskorrektur (DIFABS [23]). Lösung durch Direkte Methoden; Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Verfahren mit anisotro-

pen Auslenkungsparametern für alle Nicht-H-Atome (außer CH₂Cl₂); H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen mit isotropem Verhalten (Siemens SHELXTL

Tabelle 6

Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{Eq}^a (Å² × 10³) von $[W(CO)(NO)(\eta^2-Ph_2PC_6H_4NH_2-2)]_2[BF_4] \cdot H_2O$ (*trans-4-BF₄*)^b

Atom	x	y	z	U _{Eq}
W(1)	1350(1)	3679(1)	2909(1)	34(1)
N(1)	330(7)	4184(5)	2986(3)	55(2)
O(1)	4608(5)	4516(5)	3050(3)	74(2)
C(2)	928(7)	5012(6)	3493(4)	44(2)
O(2)	629(7)	5846(5)	3858(3)	96(2)
P(1)	1141(2)	2273(2)	3923(1)	36(1)
C(111)	-762(6)	2224(5)	4175(3)	37(2)
C(112)	-1314(7)	1940(6)	4848(4)	48(2)
C(113)	-2759(8)	2015(7)	5004(4)	63(2)
C(114)	-3640(8)	2362(7)	4480(4)	62(2)
C(115)	-3115(7)	2648(7)	3801(4)	54(2)
C(116)	-1681(7)	2588(6)	3647(4)	41(2)
N(11)	-1082(5)	2901(5)	2934(3)	46(2)
C(121)	1369(7)	731(5)	3631(3)	34(2)
C(122)	2774(8)	477(7)	3458(4)	51(2)
C(123)	2957(10)	-640(8)	3138(4)	71(2)
C(124)	1767(11)	-1514(7)	2991(5)	77(3)
C(125)	396(10)	-1298(7)	3153(5)	74(3)
C(126)	193(8)	-159(6)	3470(4)	51(2)
C(131)	2186(6)	2556(6)	4763(3)	40(2)
C(132)	2448(7)	1591(6)	5196(4)	51(2)
C(133)	3239(8)	1830(8)	5829(4)	62(2)
C(134)	3765(8)	3014(9)	6044(4)	71(2)
C(135)	3498(10)	3971(8)	5625(5)	85(3)
C(136)	2714(8)	3742(7)	4984(4)	60(2)
P(2)	1015(2)	4539(1)	1717(1)	35(1)
C(211)	1656(6)	3445(6)	1096(3)	37(2)
C(212)	1961(7)	3658(6)	357(4)	49(2)
C(213)	2427(9)	2774(8)	-79(4)	73(2)
C(214)	2609(10)	1660(8)	201(4)	84(3)
C(215)	2325(9)	1444(7)	922(4)	67(2)
C(216)	1868(7)	2327(6)	1360(3)	40(2)
N(21)	1623(6)	2081(4)	2120(3)	43(1)
C(221)	1918(7)	6035(5)	1446(3)	37(2)
C(222)	3329(7)	6410(6)	1692(4)	50(2)
C(223)	4098(8)	7506(7)	1475(5)	64(2)
C(224)	3453(9)	8228(6)	1033(5)	62(2)
C(225)	2067(9)	7868(7)	782(4)	71(2)
C(226)	1285(8)	6773(6)	996(4)	58(2)
C(231)	-893(6)	4522(6)	1485(3)	37(2)
C(232)	-1667(7)	3641(6)	1035(4)	53(2)
C(233)	-3144(9)	3588(8)	935(5)	76(3)
C(234)	-3865(8)	4430(9)	1274(5)	77(3)
C(235)	-3110(8)	5314(8)	1740(5)	68(2)
C(236)	-1675(8)	5367(7)	1841(4)	56(2)
B(1)	-2507(15)	-21(3)	1838(8)	99(4)
F(1)	-3170(9)	40(9)	2482(5)	192(4)
F(2)	-2241(8)	-1212(7)	1764(5)	167(3)
F(3)	-3375(7)	196(6)	1305(4)	140(2)
F(4)	-1284(6)	750(6)	1905(4)	136(2)
O(3)	-5153(10)	1810(9)	2200(5)	169(4)

^a Berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.^b Atome W(1)-C(236): [W(CO)(NO)(η²-Ph₂PC₆H₄NH₂-2)]⁺; Atome B(1)-F(4): [BF₄]⁻; Atome O(3): Solvat-H₂O.

Tabelle 7

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{Eq}^a ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)_2][\text{SbF}_6] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**10-SbF₆**)^b

Atom	x	y	z	U_{Eq}
W(1)	2291(1)	8165(1)	4033(1)	43(1)
P(1)	1249(2)	8644(1)	3003(1)	44(1)
P(2)	3606(2)	7499(2)	3323(1)	47(1)
O(1)	3190(6)	7637(5)	5465(5)	89(4)
O(2)	3390(6)	9657(4)	4296(5)	84(4)
O(3)	841(6)	8931(5)	5095(4)	93(4)
O(11)	1479(5)	10078(4)	3910(4)	68(3)
O(21)	3321(5)	6249(4)	4249(4)	71(3)
N(1)	2954(6)	9065(5)	4188(4)	59(3)
N(2)	1489(6)	7061(5)	3851(4)	50(3)
C(1)	2885(8)	7802(6)	4932(6)	62(4)
C(2)	1337(8)	8637(7)	4704(6)	62(4)
C(3)	1120(8)	6495(7)	3749(6)	58(4)
C(4)	602(9)	5740(6)	3599(9)	99(6)
C(101)	1010(7)	8037(6)	2152(5)	51(4)
C(102)	1474(7)	7390(6)	1988(5)	60(4)
C(103)	1302(9)	6888(7)	1351(6)	83(5)
C(104)	614(9)	7076(8)	859(7)	83(6)
C(105)	169(10)	7754(8)	1002(6)	90(6)
C(106)	353(9)	8221(7)	1638(6)	76(5)
C(107)	76(7)	8802(5)	3277(5)	46(3)
C(108)	-369(8)	9471(6)	3163(6)	63(5)
C(109)	-1264(9)	9537(6)	3302(7)	71(5)
C(110)	-1760(8)	8933(7)	3586(6)	71(5)
C(111)	-1330(8)	8278(6)	3719(6)	66(5)
C(112)	-406(7)	8220(6)	3596(6)	55(4)
C(113)	1651(7)	9563(5)	2704(5)	50(4)
C(114)	1905(8)	9652(6)	1998(6)	64(4)
C(115)	2251(10)	10332(8)	1801(8)	94(6)
C(116)	2372(10)	10931(8)	2319(10)	108(8)
C(117)	2122(9)	10884(7)	3040(8)	81(6)
C(118)	1758(7)	10197(6)	3234(6)	56(4)
C(119)	1507(10)	10694(7)	4471(7)	100(6)
C(201)	4050(7)	7927(6)	2517(5)	57(4)
C(202)	3765(8)	8626(7)	2337(6)	68(5)
C(203)	4157(10)	8970(8)	1775(7)	96(6)
C(204)	4808(10)	8640(10)	1386(7)	99(7)
C(205)	5121(10)	7952(9)	1539(7)	97(6)
C(206)	4740(9)	7590(7)	2113(7)	82(5)
C(207)	4670(7)	7508(7)	3873(6)	57(4)
C(208)	4970(8)	8164(8)	4271(6)	76(5)
C(209)	5804(10)	8225(10)	4662(7)	94(7)
C(210)	6309(10)	7620(12)	4668(8)	104(8)
C(211)	6025(10)	6933(11)	4261(9)	107(8)
C(212)	5207(9)	6883(8)	3858(7)	82(6)
C(213)	3351(7)	6488(5)	3015(5)	47(4)
C(214)	3218(7)	5961(6)	3535(6)	53(4)
C(215)	2970(8)	5194(6)	3325(7)	73(5)
C(216)	2830(8)	4952(7)	2578(8)	83(6)
C(217)	2943(8)	5458(7)	2059(7)	71(5)
C(218)	3212(7)	6230(6)	2278(6)	61(4)
C(219)	3398(11)	5731(8)	4799(7)	108(7)
W(2)	3162(1)	7500(1)	9048(1)	43(1)
P(3)	3652(2)	6382(1)	8090(1)	43(1)
P(4)	2897(2)	8675(1)	8304(1)	48(1)
O(4)	5072(6)	8089(5)	9477(5)	97(4)
O(5)	3326(7)	6396(5)	10288(5)	93(4)

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{Eq}
O(6)	2358(6)	8506(4)	10384(4)	77(3)
O(31)	2361(6)	5484(4)	8891(4)	70(3)
O(41)	1138(5)	8780(4)	9028(4)	64(3)
N(3)	4320(7)	7853(5)	9305(4)	59(3)
N(4)	1796(6)	7061(4)	8673(5)	49(3)
C(5)	3248(8)	5465(5)	6731(6)	9786(6)
C(6)	2635(7)	8178(6)	9884(6)	55(4)
C(7)	1161(8)	6770(6)	8355(6)	57(4)
C(8)	387(8)	6381(8)	7937(7)	90(6)
C(301)	4692(7)	6550(5)	7577(5)	50(4)
C(302)	4726(8)	6363(7)	6825(6)	70(5)
C(303)	5522(9)	6522(8)	6438(7)	86(6)
C(304)	6255(10)	6873(7)	6809(10)	91(7)
C(305)	6255(8)	7041(7)	7575(8)	75(6)
C(306)	5475(7)	6885(6)	7941(6)	63(4)
C(307)	3889(7)	5515(6)	8528(5)	51(4)
C(308)	4736(8)	5211(7)	8519(6)	68(5)
C(309)	4905(10)	4578(8)	8919(8)	90(6)
C(310)	4225(11)	4243(8)	9289(7)	88(6)
C(311)	3347(10)	4520(7)	9312(6)	80(6)
C(312)	3197(9)	5155(6)	8921(6)	61(5)
C(313)	2830(7)	6038(5)	7354(5)	45(3)
C(314)	2424(7)	6587(6)	6965(5)	56(4)
C(315)	1830(8)	6371(7)	6367(6)	71(5)
C(316)	1628(8)	5592(8)	6179(7)	76(5)
C(317)	2046(9)	5062(7)	6542(7)	76(5)
C(318)	2640(8)	5282(6)	7132(6)	64(4)
C(319)	1663(9)	5201(7)	9341(8)	94(6)
C(401)	3663(8)	8934(6)	7588(6)	57(4)
C(402)	3630(12)	9628(8)	7284(9)	125(8)
C(403)	4227(13)	9840(10)	6767(10)	137(9)
C(404)	4859(12)	9348(10)	6499(9)	125(9)
C(405)	4823(12)	8659(10)	6726(10)	142(9)
C(406)	4262(10)	8446(8)	7288(8)	106(7)
C(407)	1767(7)	8605(5)	7857(5)	50(4)
C(408)	1646(8)	8451(5)	7104(6)	61(4)
C(409)	767(10)	8317(6)	6793(7)	75(5)
C(410)	35(11)	8343(7)	7231(9)	88(6)
C(411)	129(9)	8529(7)	7961(8)	74(5)
C(412)	982(8)	8637(6)	8284(6)	59(5)
C(413)	2963(8)	9593(6)	8909(6)	55(4)
C(414)	3621(8)	9694(6)	9457(6)	63(4)
C(415)	3681(9)	10387(7)	9912(7)	76(5)
C(416)	3109(10)	10945(7)	9812(8)	82(6)
C(417)	2470(10)	10860(7)	9280(8)	95(6)
C(418)	2357(9)	10173(6)	8812(7)	78(5)
C(419)	424(9)	9068(8)	9462(7)	107(7)
Sb(1)	8921(1)	6546(1)	5441(1)	56(1)
F(11)	10042(6)	7033(7)	5365(5)	162(5)
F(12)	7776(6)	6064(6)	5475(5)	147(5)
F(13)	9373(8)	5607(5)	5192(5)	158(5)
F(14)	8408(6)	7465(4)	5693(5)	139(4)
F(15)	8703(6)	6637(4)	4454(4)	108(4)
F(16)	9198(8)	6442(6)	6403(4)	160(5)
Sb(2)	1774(1)	13129(1)	745(1)	83(1)
F(21)	1977(18)	12172(7)	794(10)	414(17)
F(22)	1870(8)	13025(7)	-258(4)	176(6)
F(23)	1479(15)	14068(8)	714(10)	301(13)
F(24)	1670(5)	13241(6)	1758(4)	123(4)

Tabelle 7 (Fortsetzung)

F(25)	536(7)	12904(9)	694(5)	201(7)
F(26)	2918(7)	13462(13)	806(6)	313(13)
Cl(1)	7140(6)	6951(5)	2465(4)	231(3)
Cl(2)	8862(5)	6420(4)	2238(4)	191(2)
C(9)	8135(14)	7140(12)	1993(11)	156(7)

^a Siehe Tabelle 6.

^b Atome W(1)–C(419): $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{MeCN})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe-2})_2]^+$ (Kationen 1 und 2); Atome Sb(1)–F(26): $[\text{SbF}_6]^-$ (Anionen 1 und 2); Atome Cl(1)–C(9): Solvat- CH_2Cl_2 .

PLUS); $R = 0.111$ und $wR_F = 0.069$ für all 14297 Daten, $R = 0.039$ und $wR_F = 0.051$ für 7428 $|F_o| > 4\sigma|F_o|$; minimierte Funktion: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.005(F_o^2)]$. Ergebnisse in Tabelle 7.

7.4.3. $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-2})]$ (cis-II)

Einkristalline Prismen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$; Kristallgröße ca. $0.35 \times 0.30 \times 0.28$ mm; Nicolet R3 (22°C); Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); $M_r = 622.25$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{W}$); monoklin $P2_1/n$; $a = 10.150(5)$ Å, $b = 14.366(8)$ Å, $c = 17.232(8)$ Å, $\beta =$

Tabelle 8

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{Eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-2})]$ (cis-II)

Atom	x	y	z	U_{Eq}
W(1)	1483(1)	6922(1)	2921(1)	46(1)
P(1)	-544(1)	5839(1)	2690(1)	42(1)
P(2)	300(2)	7955(1)	1724(1)	55(1)
O(1)	3010(6)	5936(4)	1893(3)	85(2)
O(2)	3110(6)	5806(4)	4489(3)	91(2)
O(3)	3637(5)	8501(4)	3632(3)	89(2)
N(1)	2444(5)	6324(3)	2322(3)	57(2)
N(2)	171(5)	7603(3)	3514(3)	58(2)
C(1)	2481(7)	6200(5)	3927(4)	62(2)
C(2)	2864(7)	7940(5)	3344(4)	64(2)
C(101)	-243(5)	4695(3)	3151(3)	44(2)
C(102)	223(7)	4629(4)	3987(3)	57(2)
C(103)	579(7)	3764(5)	4366(4)	71(3)
C(104)	490(7)	2977(4)	3922(4)	59(2)
C(105)	5(7)	3019(4)	3103(4)	61(2)
C(106)	-376(6)	3877(4)	2702(3)	53(2)
C(107)	-1561(5)	5624(4)	1645(3)	46(2)
C(108)	-2927(6)	5867(4)	1354(3)	62(2)
C(109)	-3631(7)	5735(5)	527(4)	77(3)
C(110)	-2984(8)	5339(5)	22(4)	70(3)
C(111)	-1644(7)	5088(5)	305(4)	66(2)
C(112)	-925(6)	5249(4)	1112(3)	55(2)
C(113)	-1602(5)	6431(3)	3216(3)	45(2)
C(114)	-1081(6)	7305(4)	3559(3)	45(2)
C(115)	-1919(7)	7812(4)	3947(3)	52(2)
C(116)	-3107(6)	7445(5)	4036(3)	60(2)
C(117)	-3584(6)	6571(5)	3725(4)	62(2)
C(118)	-2823(6)	6074(4)	3318(3)	54(2)
C(201)	369(11)	7516(7)	761(4)	101(4)
C(202)	1075(9)	9096(5)	1754(6)	101(4)
C(203)	-1492(7)	8233(5)	1554(6)	83(3)

^a Siehe Tabelle 6.

$106.45(2)^\circ$, $V = 2410(2)$ Å³; $Z = 4$, $D_c = 1.715$ g cm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 49.5$ cm⁻¹. $\omega/2\theta$ -scan ($3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 17$, $-21 \leq l \leq 20$); 4772 unabhängige Reflexe mit 3313 signifikanten Struktur-faktoren ($|F_o| > 4\sigma|F_o|$); empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan). Lösung und Verfeinerung durch Direkte Methoden und anschließende Vollmatrix-LSQ-Verfahren; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen (Amid-Wasserstoffatom H(2) frei verfeinert) mit isotropem Verhalten (Siemens SHELXTL PLUS); Gütefaktoren: $R = 0.058$ und $wR_F = 0.054$ für alle 4772 Daten, $R = 0.029$ und $wR_F = 0.041$ für 3313 $|F_o| > 4\sigma|F_o|$; minimierte Funktion: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.005(F_o^2)]$. Ergebnisse in Tabelle 8.

Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Schweizer Nationalfonds in großzügiger Weise unterstützt. J. Pietsch dankt dem Freistaat Bayern für Förderung durch ein Promotionsstipendium. Der weitere Dank von L. Dahlenburg geht noch an Herrn Prof. Dr. K. Brodersen für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Literatur und Bemerkungen

- [1] J. Pietsch, A. Wolski, L. Dahlenburg, M. Moll, H. Berke, D. Veghini und I.L. Eremenko, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 55.
- [2] H. Berke und P. Burger, *Comments Inorg. Chem.*, im Druck.
- [3] (a) A.J. Lough, S. Park, R. Ramachandran und R.H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 8356; (b) R.C. Stevens, R. Bau, D. Milstein, O. Blum und T.F. Koetzle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1429; (c) J.C. Lee, A.L. Rheingold, B. Muller, P.S. Pregosin und R.H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1021.
- [4] (a) W.H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4599; (b) R.V. Honeychuck und W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1826; (c) R.V. Honeychuck und W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2869.
- [5] S.O. Grim und W. McFarlane, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 2071.
- [6] R. Schmutzler, D. Schomburg, R. Bartsch und O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, 39b (1984) 1177.
- [7] W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 713.
- [8] N...N-Abstände zwischen koordinierter und freier NH₂-Funktion in den symmetrieunabhängigen Kationen des kristallographisch untersuchten Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2})][\text{SbF}_6]$ [1]: 2.90 Å und 2.99 Å.
- [9] C. Redshaw, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 12 (1993) 2013.
- [10] K.W. Chiu, W.-K. Wong, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 1 (1982) 37.
- [11] P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- [12] (a) M.K. Cooper, J.M. Downes, H.J. Goodwin, M. McPartlin und J.M. Rosalky, *Inorg. Chim. Acta*, 76 (1983) 155; (b) M.K. Cooper, J.M. Downes, H.J. Goodwin und M. McPartlin, *Inorg. Chim. Acta*, 76 (1983) 157.

- [13] M.H. Chisholm, I.P. Parkin, W.E. Streib und K.S. Folting, *Polyhedron*, 10 (1991) 2309.
- [14] M.K. Cooper, J.M. Downes und P.A. Duckworth, *Inorg. Synth.*, 25 (1989) 129.
- [15] M.K. Cooper, J.M. Downes, P.A. Duckworth und E.R.T. Tiekink, *Aust. J. Chem.*, 45 (1992) 595.
- [16] (a) H.D. Emsall, B.L. Shaw und B.L. Turtle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1500; (b) T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2966.
- [17] J.E. Hoots, T.B. Rauchfuss und D.A. Wroblewski, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 175.
- [18] (a) U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) 53; (b) T.S.A. Hor, *Inorg. Chim. Acta*, 143 (1988) 3.
- [19] Definitionen der angegebenen Gütefaktoren: $R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$; $wR_F = \left\{ \frac{\sum [w(|F_o| - |F_c|)]^2}{\sum [w(F_o)^2]} \right\}^{1/2}$; $wR_{F^2} = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2} \right\}^{1/2}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58669, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [20] G. Davenport, N. Spadaccini und J. Stewart, ABSORB, in S.R. Hall, H.D. Flack und J.M. Stewart (Hrsg.), XTAL 3.2 Reference Manual, Universities of Western Australia, Geneva and Maryland 1992.
- [21] G.M. Sheldrick, SHELXS86 – Program for Crystal Structure Solution from Diffraction Data, Universität Göttingen, 1986.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXS93 – Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, 1993.
- [23] N. Walker und D. Stuart, DIFABS – Program for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, *Acta Crystallogr.*, A 39 (1983) 158.