

# Cycloadditionsreaktionen von Molybdän- und Wolfram-Phospheniumkomplexen mit Diazoethylacetat: Synthese und strukturelle Charakterisierung von drei- und fünf-gliedrigen Phosphametallacyclen Phosphenium-Komplexe, 39<sup>1</sup>

Wolfgang Malisch <sup>a,\*</sup>, Klaus Grün <sup>a</sup>, Alexander Fried <sup>a</sup>, Wolfgang Reich <sup>a</sup>, Helmut Pfister <sup>a</sup>,  
Gottfried Huttner <sup>b</sup>, Laszlo Zsolnai <sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 12 Mai 1998

## Abstract

The phosphonium complexes  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}=\text{P}(t\text{-Bu})_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) (**1a,b**) react with diazoethylacetate (**2**) to yield the five-membered phosphametallacycles  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}-\text{P}(t\text{-Bu})_2-\text{N}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})$  (**4a,b**). From  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{Ph})(\text{Mes})$  (**5**) and **2** the nitrogen-free three-membered phosphametallacycle  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}-\text{P}(\text{Ph})(\text{Mes})-\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}$  (**6**) is obtained. The structures of **4b** and **6** were determined by X-ray analysis.

## Zusammenfassung

Die Phosphenium-komplexe  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}=\text{P}(t\text{-Bu})_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) (**1a,b**) reagieren mit Diazoessigsäureethylester (**2**) zu den fünfgliedrigen Phosphametallacyclen  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}-\text{P}(t\text{-Bu})_2-\text{N}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})$  (**4a,b**). Aus  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{Ph})(\text{Mes})$  (**5**) und **2** wird der stickstofffreie dreigliedrige Phosphametallacyclus  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}-\text{P}(\text{Ph})(\text{Mes})-\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}$  (**6**) erhalten. Die Strukturen von **4b** und **6** wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Schlüsselwörter:** Phosphenium complexes; Cycloaddition; Diazo alkanes; Phosphametallacycles

## 1. Einleitung

Halbsandwich-Phospheniumkomplexe  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}=\text{PR}_2$ , speziell solche der Chromreihe ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), zeichnen sich durch gute Zugänglichkeit und hohe Ad-

ditionsfähigkeit in Cycloadditionen aus [2]. Bereits früher hatten wir über die Reaktion mit Diazomethan berichtet, die sich hervorragend zum Aufbau der Metallphosphacyclopropane  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}-\text{PR}_2-\text{CH}_2$  eignet [3] und inzwischen mehrfach genutzt wurde [4,5]. Darüber hinaus konnte für einen Fall auch das Produkt einer 1,3-dipolaren [3 + 2]-Cycloaddition nachgewiesen werden, das einer Fragmentierung unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung zum Metallacyclopropan unterliegt

\* Corresponding author. Tel.: +0049 931 8885277; fax: +0049 931 8884618; e-mail: Wolfgang.Malisch@mail.uni-wuerzburg.de

<sup>1</sup> 38. Mitteilung; siehe Malisch et al. [1].

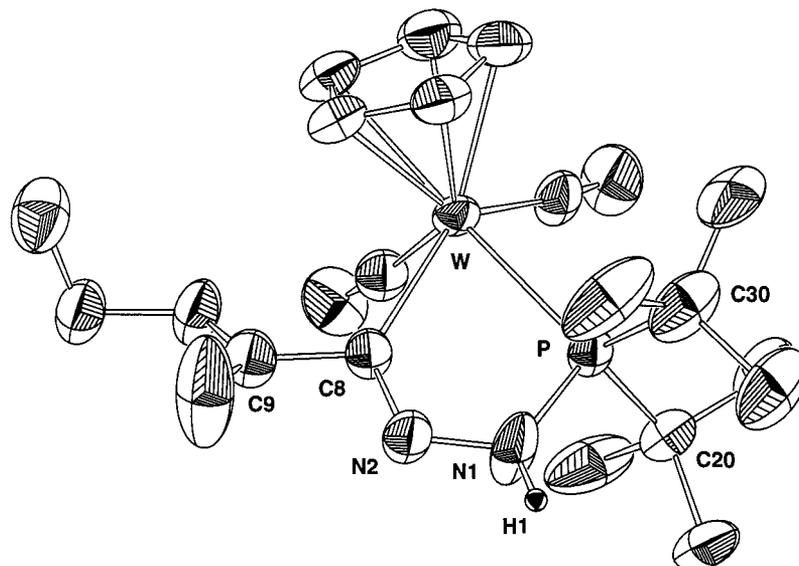


Abb. 1. ORTEP-Plot von **4b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W–P 2.499(3), W–C8 2.234(5), N1–N2 1.359(7), N1–H1 0.77(8), N2–C8 1.283(7), C8–C9 1.496(8), P–N1 1.687(6), P–C20 1.883(6); N1–P–C20 100.8(4), C20–P–C30 109.0(3), N1–P–W 102.5(2), N2–N1–P120.7(4), N2–N1–H1 115.0(5), P–N1–H1 124.0(5), N2–C8–W128.1(4), C8–N2–N1 116.0(5), N2–C8–C9 107.9(5); C8–W–P–C20 109.4(3), C8–W–P–C30 –115.0(3), C20–P–N1–N2 –126.8(8), C30–P–N1–N2 120.1(8), W–P–N1–N2 –0.9(9), P–N1–N2–C8 5.1(11), N1–N2–C8–C9 177.0(7), N1–N2–C8–W –7.8(10).

([4]b). Wir haben jetzt in unsere Untersuchungen auch funktionelle Diazoverbindungen miteinbezogen. In der vorliegenden Publikation berichten wir über die Umsetzung von Phospheniumkomplexen mit Diazoessigsäureethylester. Unsere Wahl fiel auf die Komplexe **1a,b,5** die neben einer hohen Reaktivität eine ausreichende Stabilität besitzen.

## 2. Ergebnisse

Setzt man Diazoessigsäureethylester (**2**) mit den Phospheniumkomplexen **1a,b** in Toluol um, so erfolgt bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  chemo- und regioselektive Bildung der fünfgliedrigen Phosphametallacyklen **4a,b**.

Als Reaktionsmechanismus schlagen wir eine [2 + 3]-Cycloaddition zum Primärprodukt **3a,b** vor, das unter Wasserstoffverschiebung zu den bezüglich einer  $\text{N}_2$ -Eliminierung stabilen Cyclen **4a,b** isomerisiert.

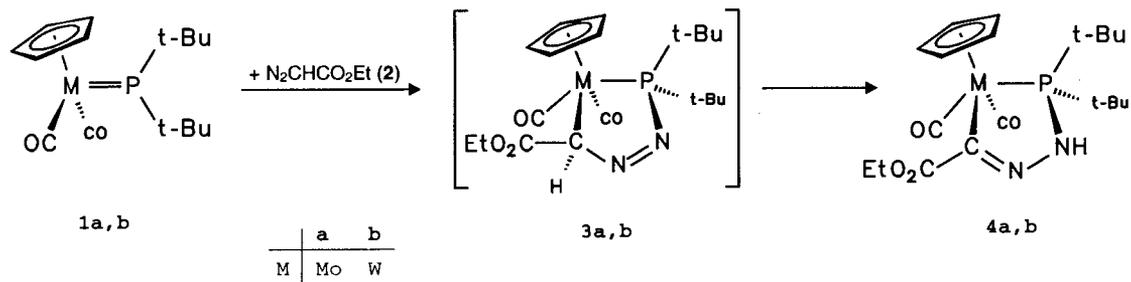
**4a,b** fallen als gelbe Kristallpulver in moderaten Ausbeuten an. Sie zeigen in Pentan gute Löslichkeit, sind kurzzeitig luftstabil und unter Schutzgas über mehrere Wochen haltbar.

Die Struktur von **4a,b** folgt aus der Resonanz des Aminprotons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das als verbreitertes Dublettsignal mit einer Phosphorkopplung von 3.4/4.4 Hz bei 7.55 (**4a**) bzw. 7.70 ppm (**4b**) zu finden ist. Für den Iminokohlenstoff erhält man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Dublettsignale im typischen Verschiebungsbereich [171.3 (**4a**), 161.5 ppm (**4b**)], mit einer Kopplung zum Phosphor von 13.0 (**4a**) bzw. 10.8 Hz

(**4b**). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind die Signale gegenüber denen von **1a,b** deutlich hochfeldverschoben [192.7 (**4a**), 163.4 ppm (**4b**)]. Wie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, so ist auch bei den Phosphoresonanzen eine deutliche Metallabhängigkeit zu beobachten. Die Kopplung  $^1J(\text{PW})$  liegt mit 314.1 Hz für **4b** etwas höher als für entsprechende Kopplungen unter Beteiligung eines tetravalenten Phosphors.

Eine Strukturanalyse von **4b** (Abb. 1) belegt das Vorliegen eines fünfgliedrigen Heterocyclus und bestätigt die nach spektroskopischen Befunden postulierte Wanderung des Wasserstoffs vom Carbenkohlenstoff zum  $\beta$ -ständigen Stickstoff.

Das Wolframatom von **4b** weist eine tetragonale monopiramidale Anordnung seiner Liganden auf, die sich aus der in apikaler Stellung befindlichen Cyclopentadienyleinheit, den beiden Carbonylgruppen und dem viergliedrigen Chelatliganden  $[(t\text{-Bu})_2\text{P}-\text{N}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{R})-]$  aufbaut. Die Winkel zwischen den Liganden an der tetragonalen Basis schwanken zwischen  $72.2(3)^{\circ}$  (P1–W1–C11) und  $81.4(3)^{\circ}$  (P1–W1–C1). Das zum Phosphor *cis*-ständige CO ist, wie der W–C–Abstand von 1.958(5) Å belegt, deutlich weiter vom Metallatom entfernt als in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{P}(t\text{-Bu})_2$  (**1b**) [1.869(15) Å] ([3]a), während der Abstand des *trans*-ständigen CO vom Metall mit  $d(\text{W}-\text{C}2) = 1.936(7)$  Å unverändert bleibt. Das im Vergleich zum Phosphor geringere Elektronendonormögen des Iminkohlenstoffs macht sich in einer Verlängerung des W–C–Abstandes der zu diesem C-Atom *trans*-ständigen Carbonylgruppe bemerkbar. Gegenüber dem Phospheniumkomplex



Schema 1.

Cp(OC)<sub>2</sub>W=P(t-Bu)<sub>2</sub> wird eine Elongation der W–P–Bindung auf 2.499(3) Å gefunden. Sie liegt damit in dem für M–PR<sub>3</sub>-Bindungen üblichen Bereich. Mit 2.232(6) Å hat der Abstand W–C11 den für eine W–C(sp<sup>2</sup>)-σ-Bindung erwarteten Wert. Der Abstand C11–N2 besitzt mit 1.283(11) Å den aus den Radien für eine Doppelbindung berechneten Betrag. Im Komplex (OC)<sub>4</sub>(Ph<sub>3</sub>P)W–NNC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beläuft er sich auf 1.34(1) Å [6]. Etwas kürzer als erwartet fallen die Abstände N2–N1 mit 1.365(9) Å (ber. 1.45 Å) [7] und P1–N1 mit 1.694(6) Å (ber. 1.84 Å) [7] aus, was auf eine gewisse Delokalisation der Elektronendichte im Ring schließen läßt. Die angenäherte Planarität des Fünfrings ist aus den Torsionswinkeln von W–P–N1–N2 (–0.9°) und P2–N1–N2–C11 (4.9°) zu erkennen. Die Bindungswinkel innerhalb des Metallheterocyclus bewegen sich zwischen 72.2(2)° (C11–W1–P1) und 128.7(4)° (W1–C11–N2).

Ein von Schema 1 abweichender Reaktionsverlauf tritt dann ein, wenn Diazoessigester mit dem Mesityl-Phenyl-Phosphonium-komplex **5** im Verhältnis 1:1 in Toluol zur Reaktion gebracht wird. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert man mit **6** einen dreigliedrigen, stickstofffreien Phosphametallacyclus, der das Produkt einer Addition des nach N<sub>2</sub>-Eliminierung gebildeten Carbens :C(H)CO<sub>2</sub>Et an die Doppelbindung von **5** darstellt (Schema 2).

Selbst bei <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ist ein stickstoffhaltiges Intermediat bei der Umsetzung gemäß Schema 2 nicht nachweisbar. Die Struktur von **6** folgt aus den spektroskopischen Daten, die zunächst die Bildung nur eines der beiden möglichen Stereoisomere anzeigen. Darüberhinaus folgt aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eindeutig das Vorhandensein eines metall- und phosphorgebundenen sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffs mit seiner typischen Resonanz bei hohem Feld (–10.6 ppm) und einer <sup>1</sup>J(PC)-Kopplung von 10.0 Hz. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist **6** durch eine Singulettresonanz bei –49.32 ppm charakterisiert, die ein <sup>183</sup>W-Satellitensignal [<sup>1</sup>J(WP) = 196.8 Hz] in der für einen Wolfram-koordinierten tetravalenten Phosphor-donor erwarteten Größenordnung aufweist. Die Konstitution von **6** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt, die auch endgültigen Aufschluß über das gebildete Stereoisomer liefert.

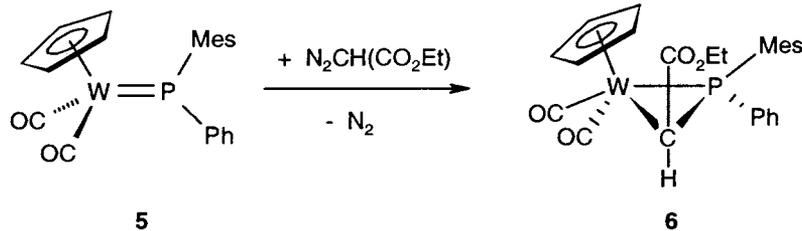
Abb. 2 zeigt zunächst, daß in **6** der Cyclopentadienyl-ligand am pseudo-quadratisch monopyramidal koordinierten Wolframatom die apikale Position besetzt. Auffallend ist die *syn*-Stellung der sterisch anspruchsvollen Mesityl- und Estergruppierung zur Cp-Einheit [Cp(Z)–W1–P1–C20 15.25°, Cp(Z)–W1–C8–C9 14.53°], während die P-gebundene Phenyl-Einheit *anti* dazu steht [Cp–(Z)–W1–P1–C30 172.10°]. Der W–C–P-Dreiring mit den Bindungslängen W1–P1 [2.377(4) Å], W1–C8 [2.25(2) Å] und P1–C8 [1.78(1) Å] ist unsymmetrisch aufgebaut mit dem kleinsten Winkel am Metallatom [P1–W1–C30 45.2(4)°, W1–P1–C30 63.7(5)°, W1–C30–P1 71.2(5)°], zeigt allerdings ähnliche Werte wie in vergleichbaren Komplexen [5]. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei der größte Winkel mit dem Wolframatom und dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Mesitylgruppe aufgespannt wird [W1–P1–C20 131.9(5)°].

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff in Schlenk-Technik durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.—IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 283.—<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: Jeol FX 90Q, Bruker AMX 400.—Schmelzpunkte: Differentielle Thermo-Analyse (DTA), Du Pont 9000 Thermal Analysis System.—Die Elementaranalysen wurden im hiesigen Institut nach dem mikrochemischen Verfahren durchgeführt.

#### 3.1. Cp(OC)<sub>2</sub>Mo–P(t-Bu)<sub>2</sub>[NH–N=C(CO<sub>2</sub>Et)] (**4a**)

Eine Lösung von 300 mg (0.83 mmol) Cp(OC)<sub>2</sub>Mo=P(t-Bu)<sub>2</sub> (**1a**) in 20 ml Toluol wird bei –78°C mit 95 mg (0.83 mmol) Diazoessigsäureethylester (**2**) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen und **4a** nach Zugabe von 15 ml Pentan bei –78°C ausgefroren.—Ausb. 225 mg (57%)—Gelbes Kristallpulver.—Schmp. 154°C.—<sup>1</sup>H-



Schema 2.

NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 7.55 [d,  $^2J(\text{PNH})$  = 3.4 Hz, 1 H, HN], 4.98 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.18 [q,  $^3J(\text{HCCH})$  = 7.3 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>], 4.17 [q,  $^3J(\text{HCCH})$  = 7.1 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>], 1.17 [t,  $^3J(\text{HCCH})$  = 7.1 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>], 1.11 [d,  $^3J(\text{HCCP})$  = 13.2 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 1.03 ppm [d,  $^3J(\text{HCCP})$  = 13.2 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C].—<sup>13</sup>C-NMR (23 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 250.1 [d,  $^2J(\text{CWP})$  = 23.0 Hz, *cis*-CO], 237.3 (s, *trans*-CO), 171.7 (s, C=O), 171.3 [d,  $^2J(\text{CWP})$  = 13.0 Hz, C=N], 92.1 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 60.3 (s, CH<sub>2</sub>), 42.4 [d,  $^1J(\text{CP})$  = 11.7 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.7 [d,  $^1J(\text{CP})$  = 13.2 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.0 [d,  $^2J(\text{CCP})$  = 5.8 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 29.2 [d,  $^2J(\text{CCP})$  = 4.1 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 14.7 ppm (s, CH<sub>3</sub>).—<sup>31</sup>P-NMR (36 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 192.7 ppm (s).—IR (Benzol):  $\nu(\text{CO})$  = 1949 (vs), 1880 (s), 1700 (m) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (476.365): Ber. C 47.91, H 6.14, N 5.88; Gef. C 47.44, H 6.05, N 5.74.

### 3.2. Cp(OC)<sub>2</sub>W-P(*t*-Bu)<sub>2</sub>[NH-N=C(CO<sub>2</sub>Et)] (4b)

Analog zu 4a aus 354 mg (0.79 mmol) Cp(OC)<sub>2</sub>W=P(*t*-Bu)<sub>2</sub> (1b) und 90 mg (0.79 mmol) Diazoessigsäureethylester in 20 ml Toluol. Ausb. 332 mg (74%).—Gelbes Kristallpulver.—Schmp. 194 °C.—<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 7.70 [d,  $^2J(\text{PNH})$  = 4.4 Hz, 1 H, NH], 5.02 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.20 [q,  $^3J(\text{HCCH})$  = 7.1 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>], 4.18 [q,  $^3J(\text{HCCH})$  = 7.1 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>], 1.18 [t,  $^3J(\text{HCCH})$  = 7.1 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>], 1.14 [d,  $^3J(\text{HCCP})$  = 13.2 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 1.05 ppm [d,  $^3J(\text{HCCP})$  = 13.4 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C].—<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 241.3 [d,  $^2J(\text{CWP})$  = 16.7 Hz, *cis*-CO], 226.7 [d,  $^2J(\text{CWP})$  = 1.7 Hz, *trans*-CO], 172.4 (s, C=O), 161.5 [d,  $^2J(\text{CWP})$  = 10.8 Hz, C=N], 90.6 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 60.3 (s, CH<sub>2</sub>), 44.3 [d,  $^1J(\text{CP})$  = 15.7 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.2 [d,  $^1J(\text{CP})$  = 18.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.2 [d,  $^2J(\text{CCP})$  = 5.3 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 29.6 [d,  $^2J(\text{CCP})$  = 3.9 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 14.7 ppm (s, CH<sub>3</sub>).—<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 163.4 ppm [s,  $^1J(\text{PW})$  = 314.1 Hz].—IR (Benzol/Pentan):  $\nu(\text{CO})$  = 1945/1951 (vs), 1867/1880 (s) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PW (564.275): Ber. C 40.44, H 5.18, N 4.96. Gef. C 40.38, H 5.49, N 4.59.

### 3.3. Cp(OC)<sub>2</sub>W-P(Ph)(Mes)-C(H)CO<sub>2</sub>Et (6)

Zu einer Lösung von 230 mg (0.43 mmol) Cp(OC)<sub>2</sub>W=P(Mes)Ph (5) in 10 ml Toluol werden 49.3 mg (0.43 mmol) Diazoethylacetat (2) gegeben und 15 min bei 25°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 2 ml eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule 20 × 1 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt. III, neutral, Toluol). Nach Entfernen des Lösungsmittel der gelben Fraktion im Vakuum wird 6 analysenrein erhalten.—Ausb. 138 mg (52%)—Gelbes mikrokristallines Pulver.—Schmp. 74°C.—<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>1</sub>]-Chloroform):  $\delta$  = 7.23–6.83 (7 H, aromatisch), 5.21 (s, 5 H, H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 3.90–3.86 (m, 1 H, H<sub>2</sub>C), 3.80–3.75 (m, 1 H, H<sub>2</sub>C), 2.62 [s, 1 H, HC(CO<sub>2</sub>Et)], 2.26 (s, 6 H, *o*-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 2.19 (s, 3 H, *p*-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 0.90 ppm [s, br, 3 H, H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>].—<sup>13</sup>C-NMR (23 MHz, [D<sub>1</sub>]-Chloroform):  $\delta$  = 241.8 [d,  $^2J(\text{PWC})$  = 16.4 Hz, *cis*-CO]; 224.6 (s, *trans*-CO), 178.4 (s, C=O), 143.2 [d,  $^2J(\text{PCC})$  = 18.3 Hz, *o*-C(CH<sub>3</sub>)], 140.5 [d,  $^1J(\text{PC})$  = 41.9 Hz, *ipso*-C], 139.8 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)], 139.0 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)], 130.1 [d,  $^3J(\text{PCCC})$  = 18.0 Hz, *m*-C], 129.6 [d,  $^4J(\text{PCCCC})$  = 3.7 Hz, *p*-C], 128.7 [d,  $^3J(\text{PCCC})$  = 10.6 Hz, *m*-C], 128.4 [d,  $^2J(\text{PCC})$  = 7.8 Hz, *o*-C], 128.1 [d,  $^3J(\text{PCCC})$  = 7.5 Hz, *m*-C], 123.8 [d,  $^1J(\text{PC})$  = 44.3 Hz, *ipso*-C], 90.4 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 58.5 (s, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.2 [d,  $^3J(\text{PCCC})$  = 4.3 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>], 21.5 [d,  $^3J(\text{PCCC})$  = 15.7 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>], 20.2 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 13.3 (s, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), -10.6 ppm [d,  $^1J(\text{PC})$  = 10.0 Hz, CH(CO<sub>2</sub>Et)].—<sup>31</sup>P-NMR (36 MHz, [D<sub>1</sub>]-Chloroform):  $\delta$  = -49.32 ppm [s,  $^1J(\text{WP})$  = 196.8 Hz].—IR (Pentan/Toluol):  $\nu(\text{CO})$  = 1951 (s)/1943 (s), 1876 (s)/1863 (s) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>PW (618.32): Ber. C 50.51, H 4.40; Gef. C 50.10, H 4.50.

### 3.4. Röntgenstrukturanalysen von 4b und 6

Geeignete Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von 4b bzw. 6 in Toluol erhalten. 4b: Summenformel: C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PW, Molekulargewicht: 564.26, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14),  $a$  = 15.342(2),  $b$  = 8.4780(15),  $c$  = 20.050(2) Å,  $\alpha = \gamma = 90.00(1)^\circ$ ,  $\beta = 123.89(2)^\circ$ ,  $V = 2164.8(5)$  Å<sup>3</sup>,

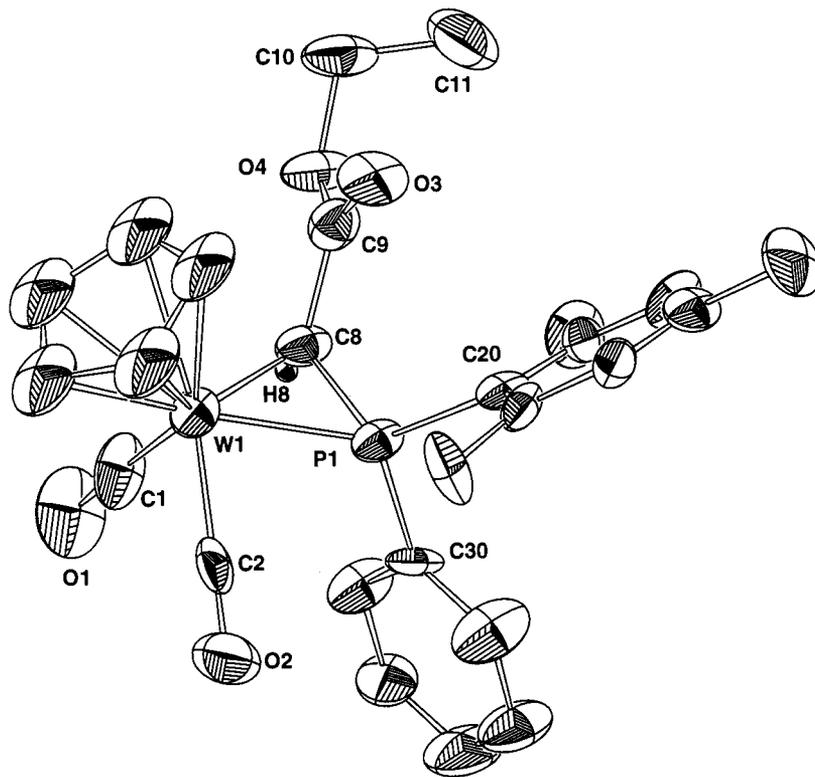


Abb. 2. ORTEP-Plot von 6. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W1–C1 1.924(18), W1–C2 1.954(19), W1–C8 2.265(19), W1–P1 2.376(4), P1–C8 1.770(15), P1–C20 1.812(14), P1–C30 1.855(15), O1–C1 1.17(2), O2–C2 1.166(19), O3–C9 1.228(18), O4–C9 1.361(19), O4–C10 1.414(19), C8–C9 1.50(2); C1–W1–C2 83.8(8), C1–W1–C8 82.0(7), C2–W1–C8 116.1(6), C1–W1–P1 101.6(5), C2–W1–P1 78.7(4), C8–W1–P1 44.8(4), C8–P1–C20 116.5(7), C8–P1–C30 110.3(7), C20–P1–C30 105.4(7), C8–P1–W1 64.3(6), C20–P1–W1 131.5(5), C30–P1–W1 120.0(5), P1–C8–W1 71.0(6); C1–W1–P1–C8 65.9(8), C2–W1–P1–C8 147.0(8), C8–W1–P1–C20 103.6(9), C8–W1–P1–C30 –99.5(8), C8–W1–C1–O1 150(24), C8–W1–C2–O2 125(91), W1–P1–C8–C9 109.3(14), C20–P1–C8–W1 –125.5(6), C30–P1–C8–W1 114.5(6), C1–W1–C8–C9 132.4(12), C2–W1–C8–C9 –148.6(11), P1–W1–C8–C9 –112.2(13), C10–O4–C9–O3 –5(2), C10–O4–C9–C8 179.3(15).

$Z = 4$ , Absorptionskoeffizient  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ :  $5.435 \text{ mm}^{-1}$ , Dichte<sub>ber.</sub>:  $1.731 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallgröße:  $0.55 \times 0.50 \times 0.50 \text{ mm}$ , Transmissionsfaktoren: 84.23–99.91%, Meßbereich:  $2.76 < \Theta < 27.07^\circ$ , Gesamtelektronenzahl  $F(000)$ : 1112, Meßtemperatur: 293(2) K, gemessene Reflexe: 4647, unabhängige Reflexe: 4638, beobachtete Reflexe [ $I > 2.0\sigma(I)$ ]: 3992, Strukturlösung mit SHELXS-96 [8] und Verfeinerung mit SHELXL-96 [9] (330 Parameter) liefert  $R_1 = 0.0335$ ,  $wR_2 = 0.0872$  [10].—6: Summenformel:  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PW}$ , Molekulargewicht: 618.30, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe:  $Pbca$  (Nr. 61),  $a = 16.720(2)$ ,  $b = 16.8014(15)$ ,  $c = 17.5014(13) \text{ Å}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 4916.6(8) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ , Absorptionskoeffizient  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ :  $4.793 \text{ mm}^{-1}$ , Dichte<sub>ber.</sub>:  $1.671 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallgröße:  $0.60 \times 0.40 \times 0.10 \text{ mm}$ , Transmissionsfaktoren: 41.49–69.69%, Meßbereich:  $2.07 < \Theta < 22.50^\circ$ , Gesamtelektronenzahl  $F(000)$ : 2432, Meßtemperatur: 293(2) K, gemessene Reflexe: 3231, unabhängige Reflexe: 3231, beobachtete Reflexe [ $I > 2.0\sigma(I)$ ]: 2000, Strukturlösung mit SHELXS-96 [8] und Verfeinerung mit SHELXL-96 [9] (239 Parameter) liefert  $R_1 = 0.0716$ ,  $wR_2 = 0.1937$  [10].

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung. Diese Arbeiten wurden im Rahmen des SFB 347 ('Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle') durchgeführt.

## Literatur

- [1] W. Malisch, K. Grün, O. Fey, *Organometallics*, eingereicht.
- [2] (a) W. Malisch, K. Grün, U.-A. Hirth, M. Noltemeyer, J. *Organomet. Chem.* 513 (1996) 31. (b) A. Fried, W. Malisch, M. Schmeuß, U. Weis, *Phosphorus Sulfur* 65 (1992) 75. (c) U.-A. Hirth, H. Käb, T.A. Bright, U. Weis, W. Malisch, in: H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann, W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1992, p. 187. (d) W. Malisch, U.-A. Hirth, T.A. Bright, H. Käb, T.S. Ertel, S. Hückmann, H. Bertagnolli, *Angew. Chem.* 104 (1992) 1537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1525. (e) A. Spörl, K. Hindahl, A. Fried, H. Pfister, W. Malisch, in: H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann, W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1992, p.

191. (g) A. Fried, C. Hahner, A. Spörl, W. Malisch, in: H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann, W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1992, p. 195. (h) H. Pfister, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 439 (1992) C11. (i) W. Malisch, U.-A. Hirth, A. Fried, H. Pfister, *Phosphorus Sulfur* 77 (1993) 17. (j) H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *Organometallics* 12 (1993) 2393. (k) H.-U. Reisacher, E.N. Duesler, R.T. Paine, *Chem. Ber.* 129 (1996) 279. (l) H.-U. Reisacher, W.F. McNamara, E.N. Duesler, R.T. Paine, *Organometallics* 16 (1997) 449.
- [3] (a) K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *Angew. Chem.* 98 (1986) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 92. (b) W. Malisch, K. Jörg, E. Gross, M. Schmeuß, A. Meyer, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 25. (c) W. Malisch, K. Jörg, U. Hofmockel, M. Schmeusser, R. Schemm, W.S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 205.
- [4] (a) H. Lang, M. Leise, W. Imhof, *Z. Naturforsch.* 46b (1991) 1650. (b) H. Lang, M. Leise, *J. Organomet. Chem.* 456 (1993) C4.
- [5] H.-U. Reisacher, E.N. Duesler, R.T. Paine, *J. Organomet. Chem.* 539 (1997) 37.
- [6] M.J. Menu, G. Crocco, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 1598.
- [7] (a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1964. (b) L. Sutton (Ed.), *Tables of the Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. 11, 18, The Chemical Society, London, 1965.
- [8] G.M. Sheldrick, *SHELXS-96*, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1996.
- [9] G.M. Sheldrick, *SHELXL-96*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1996.
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als 'supplementary publication no. CCDC-101569 (**4b**), CCDC-101570 (**6**)' beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).