

[2 + 2]-Cycloaddukte PH-funktioneller Phosphenium-Komplexe mit Alkylisothiocyanaten: Darstellung von  $C_5R_5(OC)_2\overline{M-P(H)(t-Bu)-C(=NR')-S}$  (R = H, Me; M = Mo, W; R' = Me, Et, *t*-Bu) und Reaktion unter Beanspruchung der PH-Funktion Phosphenium-Übergangsmetallkomplexe, 37<sup>1</sup>

Wolfgang Malisch \*, Klaus Grün, Oliver Fey, Christa Abd El Baky

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany*

Eingegangen am 15. Mai 1998

---

**Abstract**

The phosphonium complex  $C_5Me_5(OC)_2W=P(H)t-Bu$  (**2c**) reacts with the alkylisothiocyanates RNCS (R = Me, Et, *t*-Bu) (**3a–c**) via [2 + 2]-cycloaddition to form the PH-functionalized phosphametallacycles  $C_5Me_5(OC)_2\overline{W-P(H)(t-Bu)-C(=NR)-S}$  (R = Me, Et, *t*-Bu) (**4a–c**). In the case of the Cp-substituted phosphonium complexes  $Cp(OC)_2M=P(H)t-Bu$  (M = Mo, W) (**2a,b**) additional insertion of the isothiocyanate into the PH bond occurs yielding the cycloadducts  $Cp(OC)_2\overline{M-P[C(S)NHR](t-Bu)-C(=NR)-S}$  (M = Mo, W; R = Me, Et, *t*-Bu) (**5a–c**) with high diastereoselectivity. The analogous  $C_5Me_5$ -substituted compounds  $C_5Me_5(OC)_2\overline{W-P[C(S)N(H)R](t-Bu)-C(=NR)-S}$  (R = Me, *t*-Bu) (**5d,e**) are only obtained by treatment of **2c** with a large excess of **3a,c**. Insertion is realized as a separate step for **4c** and EtNCS (**3b**) leading to the formation of isomeric  $C_5Me_5(OC)_2\overline{W-P[C(S)N(H)R^1](t-Bu)-C(=NR_2)-S}$  [R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (**6a**); R<sup>1</sup> = *t*-Bu, R<sup>2</sup> = Et (**6b**)]. The structure of **5d** is characterized by X-ray diffraction analysis.

**Zusammenfassung**

Der Phosphenium-Komplex  $C_5Me_5(OC)_2W=P(H)t-Bu$  (**2c**) reagiert mit den Isothiocyanaten RNCS (R = Me, Et, *t*-Bu) (**3a–c**) in einer [2 + 2]-Cycloaddition unter Aufbau der PH-funktionellen Phosphametallacyklen  $C_5Me_5(OC)_2\overline{W-P(H)(t-Bu)-C(=NR)-S}$  (R = Me, Et, *t*-Bu) (**4a–c**). Im Falle des Cp-substituierten Vertreters  $Cp(OC)_2M=P(H)t-Bu$  (M = Mo, W) (**2a,b**) kommt es darüberhinaus zur Insertion des Isothiocyanats in die PH-Bindung unter hochdiastereoselektiver Bildung von  $Cp(OC)_2\overline{M-P[C(S)N(H)R](t-Bu)-C(=NR)-S}$  (M = Mo, W; R = Me, Et, *t*-Bu) (**5a–c**). Die analogen  $C_5Me_5$ -Vertreter  $C_5Me_5(OC)_2\overline{W-P[C(S)N(H)R](t-Bu)-C(=NR)-S}$  (R = Me, *t*-Bu) (**5d,e**) sind nur bei Einwirkung eines hohen Überschusses an **3a,c** auf **2c** erhältlich. Die für **4c** und EtNCS (**3b**) als separater Schritt realisierte Insertion liefert  $C_5Me_5(OC)_2\overline{W-P[C(S)N(H)R^1](t-Bu)-C(=NR_2)-S}$  [R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (**6a**); R<sup>1</sup> = *t*-Bu, R<sup>2</sup> = Et (**6b**)]. Die Struktur von **5d** ist durch Röntgenstrukturanalyse belegt.  
© 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

*Schlüsselwörter:* Phosphenium complexes; [2 + 2]-Cycloaddition; Phosphametallacyklen

---

\* Corresponding author. Tel.: +49 931 8885277; fax: +49 931 8884618; e-mail: Wolfgang.Malisch@mail.uni-wuerzburg.de.

<sup>1</sup> 36. Mitteilung; siehe Lit. [1]. Herrn Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet.

## 1. Einleitung

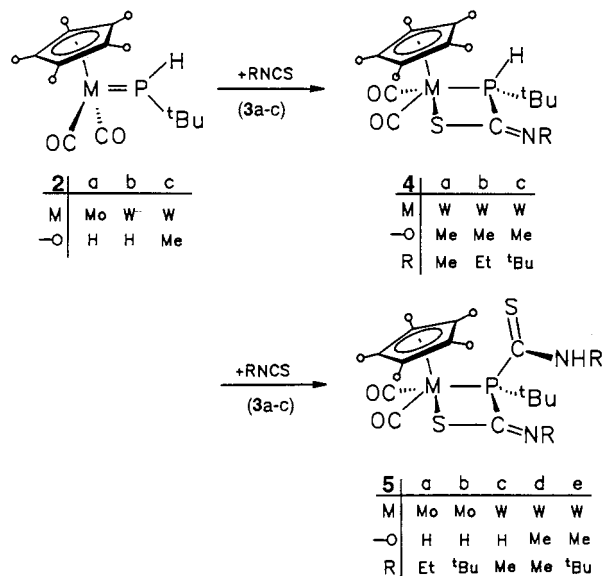
Die metall-assistierte Synthese organischer Verbindungen hat durch den Einbau von Heteroatomen in metallorganische Reagenzien und deren Übertragung auf organische Substrate eine deutliche Erweiterung erfahren [2]. In zunehmendem Maße kommen hierbei auch reaktive Metall-Phosphor-Komplexe zum Einsatz, speziell solche, die durch eine M=P-Doppelbindung charakterisiert sind [3,4]. Unser Interesse gilt in diesem Zusammenhang den Phosphenium-Metall-Komplexen  $Cp(OC)_2M=PR_2$  (M = Mo, W) [5,6], da diese eine ausgeprägte Tendenz zu kontrollierten Cycloadditionen unter Beanspruchung der M=P-Einheit zeigen. Darüberhinausgehende Transformationen der Phosphorgruppierung lassen sich für den Fall von Vertretern mit einer PH-Funktion [7,8] vorhersagen, deren Aktivierung durch Übergangsmetalle zunehmende Beachtung erfährt [9]. Kürzlich konnten wir ein erstes Beispiel einer konsekutiven Kopplungsreaktion der P(H)R-Einheit des hochreaktiven, nur in Lösung stabilen Phosphenium-Komplexes  $C_5R_5(OC)_2W=P(H)t-Bu$  (R = H, Me) vorstellen [10]. Sie beinhaltet die [2 + 1]-Cycloaddition von Chalkogenen und die Insertion von Diazoessigester in die PH-Funktion der dabei erhaltenen dreigliedrigen Phosphametallacyclen  $C_5R_5(OC)_2\overline{W-P(H)(t-Bu)-X}$  (R = H, Me; X = S, Se, Te).

In Fortführung dieser Studien haben wir uns jetzt [2 + 2]-Cycloadditionen von PH-funktionellen Phosphenium-Komplexen mit Heteroallenen zugewandt. Hierfür erschienen Alkylisothiocyanate aufgrund ihrer hohen Reaktivität und ihres von uns nachgewiesenen chemo- und regioselektiven Additionsverhaltens gegenüber M=P-Einheiten in besonderem Maße geeignet [6]. Über die Eigenschaften und Reaktivität der hierbei erhaltenen viergliedrigen Phosphametallacyclen mit PH-Einheit und deren Nutzung für weitere Kopplungen wird nachfolgend berichtet.

## 2. Ergebnisse

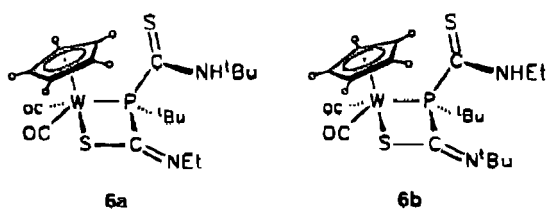
Die bislang bekannten PH-funktionellen Phosphenium-Komplexe der Chromreihe  $Cp(OC)_2M=P(H)R$  (M = Mo, W; R = *t*-Bu, Ph, Mes) zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität und eine beschränkte Existenzfähigkeit aus, was deren Erzeugung und Nachweis auf den gelösten Zustand beschränkt [7,8]. Nachfolgend vorgestellte Reaktionen lassen sich prinzipiell ausgehend von einer Lösung in Toluol durchführen. Zur Vereinfachung der Reaktionsführung empfiehlt es sich jedoch, die Phosphenium-Komplexe **2a–c** [7] in Gegenwart des Cycloadditionspartners 'in situ' aus dem Vorläuferkomplex  $C_5R_5(OC)_2[H_2(t-Bu)P]M-Cl$  [R = H, M = Mo (**1a**), W (**1b**); R = Me, M = W (**1c**)] durch

Basenzusatz zu generieren. Dabei führt die Einwirkung von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) auf den in Toluol gelösten  $C_5Me_5$ -Wolframkomplex  $C_5Me_5(OC)_2[H_2(t-Bu)P]W-Cl$  (**1c**) bei gleichzeitiger Anwesenheit der Organoisothiocyanate **3a–c** glatt zu den Vierringsystemen **4a–c** (Gl. 1). Diese leiten sich von einer [2 + 2]-Cycloaddition des intermediär gebildeten Phospheniumkomplexes  $C_5Me_5(OC)_2W=P(H)t-Bu$  (**2c**) mit dem Heteroallen ab. Die Reaktion ist bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min abgeschlossen und liefert nach sofortiger säulenchromatographischer Aufarbeitung **4a–c** als orangefarbene Pulver in guten Ausbeuten.



Die  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren von **4a–c** zeigen bei Raumtemperatur aufgrund eines raschen Platzwechsels des Protons zwischen den beiden basischen Zentren P und N breite unaufgelöste Signale [(P,N)-Prototropie] ([11]a). Laut NMR-Tiefentemperaturstudien ist bei  $-60^\circ C$  das Proton ausschließlich am Phosphor lokalisiert {**4a**:  $\delta$  ( $^1H$ ) = 4.90 [d,  $^1J(PH) = 311.2$  Hz, 1 H, HP]}. Bei Raumtemperatur lassen sich neben den in Gl. (1) angegebenen **4a–c** auch die dazu isomeren Systeme IR-spektroskopisch anhand von zwei  $\nu(CO)$ -Bandenpaaren erfassen [PH-Isomer (**4**):  $\nu(CO) = 1911$  (m), 1819 (w); NH-Isomer (**4\***):  $\nu(CO) = 1936$  (vs), 1850 (s)  $cm^{-1}$ ]. Nach Abschätzung der elektronischen Effekte und durch spektroskopischen Vergleich mit der NH-isomeren Verbindung  $Cp(OC)_2\overline{W-PMe_3-C(NH)Et}-S$  [12] läßt sich das intensivere Bandenpaar (Verhältnis 1.7:1) bei höheren Wellenzahlen dem NH-Isomer **4\*** zuordnen. Behandelt man unter den gleichen Bedingungen die Cp-substituierten *tert.*-Butylphosphan-Komplexe  $Cp(OC)_2[H_2(t-Bu)P]M-Cl$  (**1a,b**) mit Triethylamin, so wird der Verbrauch von 2 Moläquivalenten der

Alkylisothiocyanate **3a–c** beobachtet. Es resultieren **5a–c**, die sich von den primär gebildeten [2 + 2]-Cycloaddukten durch zusätzliche Insertion des Heteroalens in die PH-Einheit ableiten (Gl. (1)). **5a–c** fallen in Ausbeuten von etwa 70% an und sind in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Bemerkenswert ist die hohe Reaktivität der PH-Einheit bezüglich einer Insertionsreaktion, die auf einer Aktivierung durch das Übergangsmetall beruht ([11]b). Die zu **5a–c** führende Additions/Insertionsfolge läßt sich auch unter geänderten Reaktionsbedingungen ( $-78^{\circ}\text{C}$ ; Molverhältnis **2a,b:3a–c** = 3:1; vorzeitiger Reaktionsabbruch) nicht auf der Stufe eines PH-funktionellen Cycloaddukts **4** anhalten. Andererseits reagiert der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -substituierte Phosphenium-Komplex **2c** erst bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 45 min und unter Verwendung eines fünffachen Überschusses an Organoisothiocyanat **3** zu den PH-Insertionsverbindungen **5d,e** (Gl. (1)). Die Faßbarkeit des PH-funktionellen Cycloaddukts **4c** ermöglicht die Darstellung von Kopplungsprodukten, die sich aus zwei unterschiedlichen Isothiocyanaten aufbauen. Ein erstes Beispiel hierfür stellen **6a,b** dar, die aus der Reaktion von **4b** mit *tert*-Butylisothiocyanat (**3c**) bzw. **4c** mit Ethylisothiocyanat (**3b**) in Toluol hervorgehen (Schema 1).



Schema 1.

Aus den NMR-Daten folgt eindeutig, daß die Bildung von **6a,b**, ebenso wie die von **5d,e**, hochdiastereoselektiv verläuft.

Eine Kristallstrukturanalyse von **5d** belegt die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur eines Thioamid-substituierten  $\overline{\text{W-P-C-S}}$ -Heterocyclus (Abb. 1). Phosphametallacyklen ähnlichen Typs wurden früher von Kunze durch Reaktion der Phosphane  $\text{Ph}_2\text{P-C(S)N(R)SiMe}_3$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) mit Chloro-Organometall-Komplexen dargestellt [13,14], ein Weg, der sich allerdings nicht zur Synthese PH-funktioneller Vertreter eignet.

Die Liganden am Wolframatom sind pseudoquadratisch-pyramidal angeordnet mit der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Einheit in apikaler Position, während die beiden CO-Liganden mit dem S-C-P-Chelatliganden die basale Ebene aufspannen. Die Donoratome Schwefel und Phosphor [ $\text{S1-W1-P1}$   $66.94(4)^{\circ}$ ] nehmen eine *cis*-Anordnung am Metall ein, wobei sich vermutlich aus sterischen Gründen die *tert*-Butyl-Gruppe am Phosphor

in *anti*-Stellung zum  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden [ $\text{Cp(Z)-W1-P1-C9}$   $167.12^{\circ}$ ] findet. Der  $\text{W1-S1}$ -Atomabstand beträgt  $2.519(12)$  Å, was einer Einfachbindung entspricht [15]. Die Innenwinkel des bezüglich der W-S-Achse leicht gefalteten Metallacyclus [ $\text{P1-W1-S1-C1}$   $18.7(2)^{\circ}$ ] zeigen am Schwefel und Phosphor [ $\text{W1-S1-C1}$   $93.1(2)^{\circ}$ ,  $\text{W1-P1-C1}$   $92.9(2)^{\circ}$ ] nahezu identische Werte [16]. Aus der Winkelsumme von  $360^{\circ}$  für C1 und den Torsionswinkeln  $\text{C11-N1-C1-S1}$  [ $1.8(7)^{\circ}$ ] und  $\text{C11-N1-C1-P1}$  [ $176.3(4)^{\circ}$ ] folgt die nahezu planare Anordnung des Chelatgerüsts und der zugehörigen Imin-Einheit, deren Methylgruppe *cis*-ständig zu S1 ist. Der  $\text{S1-C1}$ -Atomabstand zeigt mit  $1.769(5)$  Å partiellen Doppelbindungsanteil ( $d(\text{C-S}) = 1.84$  Å;  $d(\text{C=S}) = 1.65$  Å [17]) an, während der  $\text{C1-N1}$  Abstand von  $1.256(6)$  Å für eine C=N-Doppelbindung typisch ist [18]. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben mit aufgeweiteten Winkeln zwischen den exocyclischen Substituenten und dem Wolframatom [ $\text{C9-P1-W1}$   $128.87(15)^{\circ}$ ,  $\text{C10-P1-W1}$   $120.34(14)^{\circ}$ ]. Der Thioamidsubstituent am Phosphor ist aufgrund einer ausgeprägten Mesomerie im Bindungssystem  $\text{S2-C10-N2}$  planar [ $\text{C12-N2-C10-S2}$   $0.2(7)^{\circ}$ ] [19], die zusätzlich in den im Vergleich zu Einfachbindungen verkürzten Abständen  $\text{C10-N2}$  [ $1.321(6)$  Å] und  $\text{C10-S2}$  [ $1.656(4)$  Å] zum Ausdruck kommt [17–20]. Die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen den nicht miteinander verknüpften Stickstoffatomen N1 und N2 geht aus dem kurzen Abstand von  $2.867$  Å hervor (Abb. 2).

Diese Mitteilung beschreibt erstmals die Möglichkeit der konsekutiven Kopplungsreaktion von PH-funktionellen Phosphenium-Komplexen mit Organoisothiocyanaten infolge Cycloaddition und anschließender PH-Insertion. Zukünftige Studien sollen die Gültigkeit dieses Reaktionstyps für andere Heteroalene z.B. Organoisocyanate oder Carbodiimide erfassen, vor allem auch im Hinblick auf die Kopplung unterschiedlicher Reagentien mit  $\text{M=P(H)R}$ -Komplexen.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsvorgänge wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.  $\text{Cp(OC)}_3\text{Mo-Cl}$ ,  $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})[\text{H}_2(t\text{-Bu})\text{P}]\text{W-Cl}$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) [7] und  $t\text{-BuPH}_2$  [21] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, alle anderen Substanzen wurden käuflich erworben.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, Bruker AMX 400; IR Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 283; Schmelzpunkte, Differentielle Thermoanalyse (DTA). Elementaranalysen wurden im hiesigen Institut nach dem mikrochemischen Verfahren durchgeführt.

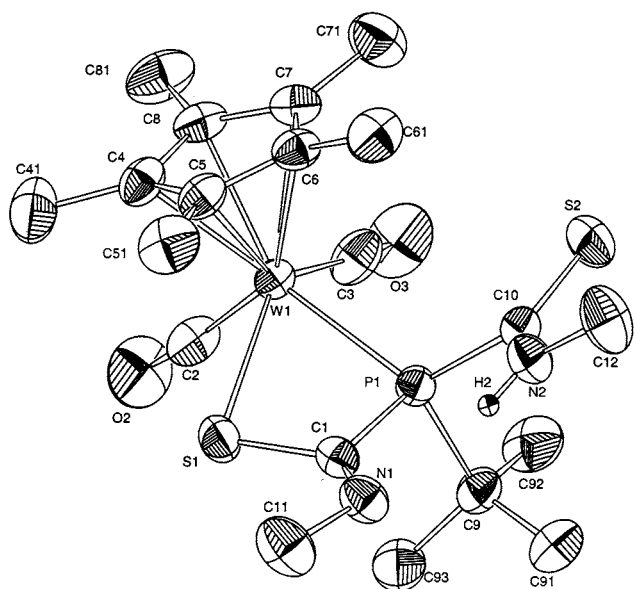


Abb. 1. ORTEP-Plot von **5d**; Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°): W1–S1 2.519(12), W1–P1 2.470(12), P1–C1 1.842(5), S1–C1 1.769(5), C1–N1 1.256 (6), P1–C10 1.845(4), C10–N2 1.321(6), C10–S2 1.656(4), N1–N2 2.867; S1–W1–P1 66.94(4), W1–S1–C1 93.1(2), S1–C1–P1 99.3(2), W1–P1–C1 92.9(2), P1–C1–N1 127.9(3), S1–C1–N1 132.6(4), S2–C10–P1 118.1(3), S2–C10–N2 126.5(4), P1–C10–N2 115.4(3); C12–N2–C10–S2 0.2(7), P1–W1–S1–C1 18.7(2), W1–P1–C1–S1 24.1(2), N2–H2–N1–C1 0.23, Cp(Z)–W1–P1–C9 167.12.

### 3.1. *cis*-Dicarbonyl(chloro)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*tert*-butylphosphan)molybdän(II) (**1a**)

Ein Gemisch von 255 mg (0.91 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{Mo}-\text{Cl}$  und 82 mg (0.91 mmol) *t*-BuPH<sub>2</sub> in 10 ml Methylcyclohexan wird 1 h auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung i. Vak. bis auf 5 ml eingedampft und **1a** bei 0°C auskristallisiert. **1a** wird abfiltriert, mit 2 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 305 mg (98%). Orangerotes mikrokristallines Pulver. Schmp. 122°C. <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.83 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 0.4 Hz, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 4.54 [d, <sup>1</sup>J(HP) = 353.2 Hz, 1 H, HP], 4.42 [d, <sup>1</sup>J(HP) = 356.3 Hz, 1 H, HP], 0.87 ppm [d, <sup>3</sup>J(HP) = 15.6 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C]. <sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.9 ppm (s). IR (Benzol):  $\nu(\text{CO})$  = 1972 (vs), 1883 (vs);  $\nu(\text{PH})$  = 2325 (w) cm<sup>-1</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ClMoO<sub>2</sub>P (342.6): ber. C 38.56, H 4.71, Cl 10.35; gef. C 38.76, H 4.70, Cl 10.31.

### 3.2. Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)[(*tert*-butyl)(*N*-methyl-thioformimidato- $\kappa$ S)-phosphan- $\kappa$ P]wolfram(II) (**4a**)

Eine Lösung von 134 mg (0.27 mmol)  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2[\text{H}_2(\textit{t}\text{-Bu})\text{P}]\text{W}-\text{Cl}$  (**1c**) in 10 ml Toluol wird bei 0°C mit 82 mg (0.54 mmol) DBU und 197

mg (2.7 mmol) Methylisothiocyanat (**3a**) versetzt und 10 min gerührt. Flüchtiges wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 2 ml Toluol aufgenommen und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule 10 × 5 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivität III, neutral; Toluol). Das Eluat der zweiten hellorangen Zone liefert nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. **4a**. Ausb. 115 mg (79%). Oranges mikrokristallines Pulver. Schmp. 106°C. <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.90 [d, <sup>1</sup>J(PH) = 311.2 Hz, 1 H, HP], 3.16 [d, <sup>4</sup>J(PH) = 1.8 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>CN], 1.90 [d, <sup>4</sup>J(PH) = 0.3 Hz, 15 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>], 1.24 ppm [d, <sup>3</sup>J(PH) = 15.8 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.4 ppm [s, <sup>1</sup>J(WP) = 215.7 Hz]. IR (Toluol): {PH-Isomer}:  $\nu(\text{CO})$  = 1911 (m), 1819 (w);  $\nu(\text{C}=\text{N})$  = 1576 (m); {NH-Isomer}:  $\nu(\text{CO})$  = 1936 (vs), 1850 (s) cm<sup>-1</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub>PSW (537.31): ber. C 40.24, H 5.25, N 2.61; gef. C 40.59, H 5.36, N 2.65.

### 3.3. Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-[(*tert*-butyl)(*N*-ethyl-thioformimidato- $\kappa$ S)-phosphan- $\kappa$ P]wolfram(II) (**4b**)

Wie für **4a** beschrieben aus 109 mg (0.21 mmol)  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2[\text{H}_2(\textit{t}\text{-Bu})\text{P}]\text{W}-\text{Cl}$  (**1c**), 67 mg (0.42 mmol) DBU und 183 mg (2.1 mmol) Ethylisothiocyanat (**3b**). Ausb. 84 mg (81%). Orangerotes mikrokristallines Pulver. Schmp. 131°C. <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.91 [d, <sup>1</sup>J(PH) = 332 Hz, 1 H, HP], 3.57–3.41 (m, 2 H, H<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 1.90 [s, 15 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>], 1.24 [d, <sup>3</sup>J(PH) = 15.7 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 1.17 ppm [t, <sup>3</sup>J(HH) = 7.2 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 13.4 ppm [s, <sup>1</sup>J(WP) = 211.6 Hz]. IR (Toluol): {PH-Isomer}:  $\nu(\text{CO})$  = 1912 (m), 1819 (w);  $\nu(\text{C}=\text{N})$  = 1574 (m); {NH-Isomer}:  $\nu(\text{CO})$  = 1936 (vs), 1849 (s) cm<sup>-1</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>PSW (551.34): ber. C 41.39, H 5.48, N 2.54; gef. C 41.67, H 5.80, N 2.11.

### 3.4. Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)[(*tert*-butyl)(*N*-*tert*-butyl-thioformimidato- $\kappa$ S)-phosphan- $\kappa$ P]wolfram(II) (**4c**)

Wie für **4a** beschrieben aus 128 mg (0.25 mmol)  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2[\text{H}_2(\textit{t}\text{-Bu})\text{P}]\text{W}-\text{Cl}$  (**1c**), 78 mg (0.50 mmol) DBU und 288 mg (2.50 mmol) *tert*-Butylisothiocyanat (**3c**). Ausb. 133 mg (95%). Oranges mikrokristallines Pulver. Schmp. 106°C. <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, 213 K; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.00 [d, <sup>1</sup>J(PH) = 310.6 Hz, 1 H, HP], 1.91 [s, 15 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>], 1.38 [s, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CN], 1.23 ppm [d, <sup>3</sup>J(PH) = 16.0 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CP]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, 213 K; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.2 ppm [s, <sup>1</sup>J(WP) = 224.2 Hz]. IR (Toluol): {PH-Isomer}  $\nu(\text{CO})$  = 1911 (m), 1819 (w);  $\nu(\text{C}=\text{N})$  = 1576 (m); {NH-Isomer}:  $\nu(\text{CO})$  = 1936 (vs), 1850 (s) cm<sup>-1</sup>. C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>2</sub>PSW (579.40): ber. C 43.53, H 5.92, N 2.42; gef. C 43.84, H 6.22, N 2.65.

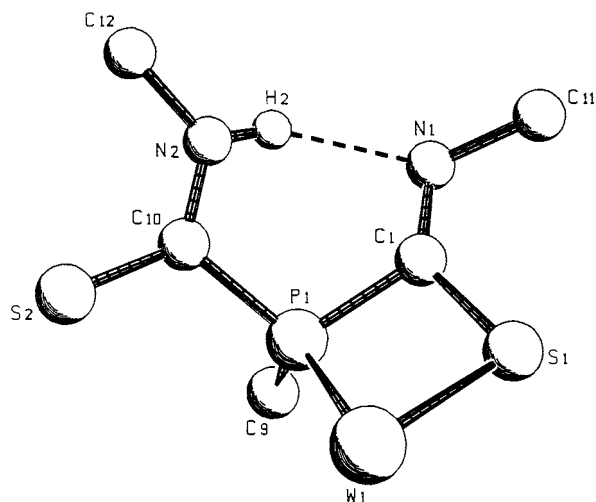


Abb. 2. Schakal-Plot der N–H...N–Wasserstoffbrücke in **5d**. Die  $C_5Me_5$ - und CO-Liganden sowie die restlichen C-Atome der *tert*-Butylgruppe wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

### 3.5. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(*tert*-butyl)-(*N*-ethyl-thioformamido)(*N*-ethyl-thioformimidato- $\kappa S$ )-phosphan- $\kappa P$ ]molybdän(II) (**5a**)

Eine Lösung von 273 mg (0.80 mmol)  $Cp(OC)_2[H_2(t-Bu)P]Mo-Cl$  (**1a**) und 140 mg (1.60 mmol) Ethylisothiocyanat (**3b**) in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 81 mg (0.80 mmol) Triethylamin versetzt und das Gemisch 1 h gerührt. Unlösliches wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen. Nach Kühlen auf  $-78^\circ C$  kristallisiert **5a**, welches abgetrennt, mit 1 ml kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 342 mg (89%). Oranges mikrokristallines Pulver. Schmp.  $60^\circ C$  (Zers.).  $^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.19$  (s, 1 H, HN), 5.24 (s, 5 H,  $H_5C_5$ ), 3.70–3.61 [m, 2 H,  $N(H)CH_2CH_3$ ], 3.51 [ddq,  $^2J(HH) = 14.2$  Hz,  $^4J(PH) = 2.5$  Hz,  $^3J(HH) = 7.2$  Hz, 1 H,  $N(HCH)CH_3$ ], 3.39 [ddq,  $^2J(HH) = 14.2$  Hz,  $^4J(PH) = 2.3$  Hz,  $^3J(HH) = 7.3$  Hz, 1 H,  $N(HCH)CH_3$ ], 1.29 [d,  $^3J(PH) = 15.8$  Hz, 9 H,  $(H_3C)_3C$ ], 1.26 [t,  $^3J(HH) = 7.4$  Hz, 3 H,  $H_3CCH_2(H)N$ ], 1.18 ppm [t,  $^3J(HH) = 7.3$  Hz, 3 H,  $H_3CCH_2N$ ].  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 249.1$  [d,  $^2J(PC) = 27.0$  Hz, *cis*-CO], 238.7 (s, *trans*-CO), 199.1 [d,  $^1J(PC) = 3.0$  Hz, C=S], 184.5 [d,  $^1J(PC) = 23.9$  Hz, C=N], 93.7 (s,  $C_5H_5$ ), 43.8 [d,  $^3J(PC) = 11.4$  Hz,  $NCH_2CH_3$ ], 39.4 [s,  $N(H)CH_2CH_3$ ], 36.0 [d,  $^1J(PC) = 10.7$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ], 25.8 [d,  $^2J(PC) = 3.4$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ], 14.1 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 11.9 ppm [s,  $CH_3CH_2(H)N$ ].  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 38.6$  ppm (s). IR (Toluol):  $\nu(CO) = 1964$  (vs), 1889 (s)  $cm^{-1}$ .  $C_{17}H_{25}MoN_2O_2PS_2$  (482.01): ber. C 42.32, H 5.23, N 5.81; gef. C 42.81, H 5.35, N 5.54.

### 3.6. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(*tert*-butyl)-(*N*-*tert*-butyl)thioformamido)(*N*-*tert*-butyl-thioformimidato- $\kappa S$ )-phosphan- $\kappa P$ ]molybdän(II) (**5b**)

Wie für **5a** beschrieben aus 245 mg (0.71 mmol)  $Cp(OC)_2[H_2(t-Bu)P]Mo-Cl$  (**1a**), 167 mg (1.42 mmol) *tert*-Butylisothiocyanat (**3c**) und 78 mg (0.71 mmol) Triethylamin in 10 ml Toluol. Ausb. 350 mg (92%). Oranges mikrokristallines Pulver. Schmp.  $68^\circ C$  (Zers.).  $^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.01$  (s, 1 H, HN), 5.24 (s, 5 H,  $H_5C_5$ ), 1.53 [s, 9 H,  $(H_3C)_3C(H)N$ ], 1.36 [s, 9 H,  $(H_3C)_3CN$ ], 1.29 ppm [d,  $^3J(PH) = 15.4$  Hz, 9 H,  $(H_3C)_3CP$ ].  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 249.0$  [d,  $^2J(PC) = 26.7$  Hz, *cis*-CO], 239.0 (s, *trans*-CO), 199.2 [d,  $^1J(PC) = 7.5$  Hz, C=S], 182.8 [d,  $^1J(PC) = 23.8$  Hz, C=N], 93.7 (s,  $C_5H_5$ ), 58.4 [d,  $^3J(PC) = 13.4$  Hz,  $NC(CH_3)_3$ ], 57.0 [d,  $^3J(PC) = 1.8$  Hz,  $N(H)C(CH_3)_3$ ], 36.1 [d,  $^1J(PC) = 9.6$  Hz,  $PC(CH_3)_3$ ], 27.9 [s,  $NC(CH_3)_3$ ], 26.8 [s,  $N(H)C(CH_3)_3$ ], 26.0 ppm [d,  $^2J(PC) = 2.8$  Hz,  $PC(CH_3)_3$ ].  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 36.4$  ppm (s). IR (Toluol):  $\nu(CO) = 1960$  (vs), 1884 (s)  $cm^{-1}$ .  $C_{21}H_{33}MoN_2O_2PS_2$  (536.55): ber. C 47.01, H 6.20, N 5.22; gef. C 47.54, H 6.55, N 4.65.

### 3.7. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(*tert*-butyl)(*N*-methyl-thioformamido)(*N*-methyl-thioformimidato- $\kappa S$ )-phosphan- $\kappa P$ ]wolfram(II) (**5c**)

Wie für **5a** beschrieben aus 420 mg (0.97 mmol)  $Cp(OC)_2W[H_2(t-Bu)P]W-Cl$  (**1b**), 710 mg (9.70 mmol) Methylisothiocyanat (**3a**) und 99 mg (0.97 mmol) Triethylamin in 10 ml Toluol. Ausb. 486 mg (93%). Hell-oranges mikrokristallines Pulver. Schmp.  $60^\circ C$  (Zers.).  $^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 10.78$  (s, 1 H, HN), 5.35 (s, 5 H,  $H_5C_5$ ), 3.17 [d,  $^3J(HH) = 4.6$  Hz, 3 H,  $H_3C(H)N$ ], 3.15 [d,  $^4J(PH) = 2.2$  Hz, 3 H,  $H_3CN$ ], 1.28 ppm [d,  $^3J(PCCH) = 16.0$  Hz, 9H,  $(H_3C)_3C$ ].  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 239.7$  [d,  $^2J(PC) = 21.0$  Hz, *cis*-CO], 228.8 [d,  $^2J(PC) = 3.7$  Hz, *trans*-CO], 199.3 (s, C=S), 190.4 [d,  $^1J(PC) = 30.3$  Hz, C=N], 92.1 (s,  $C_5H_5$ ), 36.8 [d,  $^3J(PC) = 14.1$  Hz,  $CH_3N$ ], 35.8 [d,  $^1J(PC) = 13.1$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ], 31.2 (s,  $CH_3NH$ ), 25.6 ppm [d,  $^2J(PC) = 3.3$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ].  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.7$  ppm [s,  $^1J(WP) = 253.9$  Hz]. IR (Toluol):  $\nu(CO) = 1955$  (vs), 1877 (s)  $cm^{-1}$ .  $C_{15}H_{21}N_2O_2PS_2W$  (540.30): ber. C 33.35, H 3.92, N 5.18; gef. C 33.08, H 3.98, N 4.86.

### 3.8. Dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-[(*tert*-butyl)(*N*-methyl-thio-formamido)(*N*-methyl-thioformimidato- $\kappa S$ )-phosphan- $\kappa P$ ]wolfram(II) (**5d**)

Wie für **5a** beschrieben aus 88 mg (0.17 mmol)  $C_5Me_5(OC)_2[H_2(t-Bu)P]W-Cl$  (**1c**), 128 mg (0.17 mmol)

Methylisothiocyanat (**3a**) und 50 mg (0.35 mmol) DBU in 15 ml Toluol. Ausb. 91 mg (85%). Oranges mikrokristallines Pulver. Schmp. 174°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.02 (s, 1 H, HN), 3.19 [d, <sup>4</sup>J(PH) = 2.0 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>CN], 3.09 [d, <sup>3</sup>J(HH) = 4.1 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(H)N], 1.83 [s, 15 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>], 1.27 ppm [d, <sup>3</sup>J(PH) = 15.6 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CP]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7 ppm [s, <sup>1</sup>J(WP) = 249.2 Hz]. IR (Toluol): ν(CO) = 1930 (vs), 1861 (s) cm<sup>-1</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>W (610.43): ber. C 39.35, H 5.12, N 4.59; gef. C 39.10, H 5.22, N 4.27.

3.9. Dicarboxyl(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)-[[*tert*-butyl](*N*-*tert*-butyl-thioformamido)(*N*-*tert*-butyl-thioformimidato-κS)-phosphan-κP]wolfram(II) (**5e**)

Wie für **5a** beschrieben aus 234 mg (0.47 mmol) C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>(*t*-Bu)P]W–Cl (**1c**), 540 mg (4.7 mmol) *tert*-Butylisothiocyanat (**3c**) und 72 mg (0.47 mmol) DBU in 15 ml Toluol. Ausb. 242 mg (74%). Oranges mikrokristallines Pulver. Schmp. 149°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.91 (s, 1 H, HN), 1.89 [s, 15 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>], 1.48 [s, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C(H)N], 1.38 [s, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CN], 1.27 ppm [d, <sup>3</sup>J(PH) = 15.6 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CP]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 242.0 [d, <sup>2</sup>J(PC) = 20.2 Hz, *cis*-CO], 231.3 [d, <sup>2</sup>J(PC) = 5.5 Hz, *trans*-CO], 195.9 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 7.0 Hz, C=S], 186.2 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 26.4 Hz, C=N], 102.5 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 57.7 [d, <sup>3</sup>J(PC) = 13.3 Hz, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 56.5 [d, <sup>3</sup>J(PC) = 1.7 Hz, N(H)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 37.8 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 15.5 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.3 [s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.2 [s, N(H)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 25.9 [d, <sup>2</sup>J(PCC) = 2.3 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 9.7 ppm [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.13 ppm [s, <sup>1</sup>J(WP) = 252.5 Hz]. IR (Toluol): ν(CO) = 1931 (vs), 1863 (s) cm<sup>-1</sup>. C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>W (694.58): ber. C 44.96, H 6.24, N 4.03; gef. C 45.12, H 6.33, N 3.81.

3.10. Dicarboxyl(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)-[[*tert*-butyl](*N*-*tert*-butyl-thioformamido)(*N*-ethylthioformamido-κS)-phosphan-κP]wolfram(II) (**6a**)

Eine Lösung von 274 mg (0.49 mmol) C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>W–P(H)(*t*-Bu)–C(=NET)S (**4b**) in 10 ml Toluol wird mit 115 mg (0.99 mmol) *tert*-Butylisothiocyanat (**3c**) versetzt und das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtigtes wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 2 ml Toluol aufgenommen und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule 25 × 2.5 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-Stufe III, neutral; Toluol). Das Eluat der orangefarbenen Zone wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und zurückbleibendes

**6a** mehrmals mit Pentan gewaschen. Ausb. 248 mg (76%). Helloranges mikrokristallines Pulver. Schmp. 118°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.90 (s, 1 H, HN), 3.57 [m, 2 H, N(H)H<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>], 1.89 [s, 15 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>], 1.48 [s, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CN], 1.27 [d, <sup>3</sup>J(PCCH) = 15.0 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CP], 1.22 ppm [t, <sup>3</sup>J(HCCH) = 7.4 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>N]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 242.0 [d, <sup>2</sup>J(PWC) = 20.2 Hz, *cis*-CO], 231.3 [d, <sup>2</sup>J(PWC) = 5.0 Hz, *trans*-CO], 195.9 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 7.0 Hz, C=S], 186.2 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 26.4 Hz, C=N], 102.5 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 57.7 [d, <sup>3</sup>J(PCNC) = 13.3 Hz, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.8 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 37.8 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 15.5 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.3 [s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 25.9 [d, <sup>2</sup>J(PCC) = 2.3 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 11.9 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 9.7 ppm [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.04 ppm [s, <sup>1</sup>J(WP) = 252.5 Hz]. IR (Toluol): ν(CO) = 1937 (vs), 1857 (vs); ν(C=N) = 1561 (m) cm<sup>-1</sup>. C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>W (666.54): ber. C 43.25, H 5.90, N 4.20; gef. C 43.93, H 6.71, N 3.69.

3.11. Dicarboxyl(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)-[[*tert*-butyl](*N*-ethyl-thioformamido)(*N*-*tert*-butyl-thioformamido-κS)-phosphan-κP]wolfram(II) (**6b**)

Wie für **6a** beschrieben aus 154 mg (0.27 mmol) C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>W–P(H)(*t*-Bu)–C(=N*t*-Bu)S (**4c**) und 46 mg (0.53 mmol) Ethylisothiocyanat (**3b**) in 7 ml Toluol. Ausb. 140 mg (78%). Helloranges mikrokristallines Pulver. Schmp. 118°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.36 (s, 1 H, HN), 3.57 [m, 2 H, N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 1.87 [s, 15 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>], 1.38 [s, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CN], 1.28 [d, <sup>3</sup>J(PH) = 15.3 Hz, 9 H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CP], 1.22 ppm [t, <sup>3</sup>J(HH) = 7.4 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>N]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 241.7 [d, <sup>2</sup>J(PWC) = 20.2 Hz, *cis*-CO], 230.9 [d, <sup>2</sup>J(PWC) = 5.0 Hz, *trans*-CO], 196.5 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 5.3 Hz, C=S], 185.4 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 29.0 Hz, C=N], 102.6 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 57.6 [d, <sup>3</sup>J(PCNC) = 13.5 Hz, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.7 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 37.4 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 16.2 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.3 [s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 25.8 [d, <sup>2</sup>J(PCC) = 2.6 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 11.9 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 9.5 ppm [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.6 ppm [s, <sup>1</sup>J(WP) = 249.4 Hz]. IR (Toluol): ν(CO) = 1937 (vs), 1857 (vs); ν(C=N) = 1561 (m) cm<sup>-1</sup>. C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>W (666.54): ber. C 43.25, H 5.90, N 4.20; gef. C 43.93, H 6.71, N 3.69.

3.12. Röntgenstrukturanalyse von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>W–P[C(S)NHMe](*t*-Bu)–C(=NMe)–S (**5d**)

Geeignete rotbraune Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **5d** in Toluol erhalten. Summenformel, C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>W; Molekulargewicht, 610.41; Kristallsystem, monoklin; Raumgruppe, P2<sub>1</sub>/n (Nr. 1014); a =

8.303(3) Å,  $b = 15.208(6)$  Å,  $c = 19.032(7)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 98.1203(3)^\circ$ ,  $V = 2379.4(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ ,  $7.122$  mm<sup>-1</sup>; Dichte<sub>ber.</sub>,  $1.704$  g cm<sup>-3</sup>; Kristallgröße,  $0.30 \times 0.30 \times 0.20$  mm; Transmissionsfaktoren,  $35.95\text{--}99.92\%$ ; Meßbereich,  $2.16^\circ < \Theta < 22.93^\circ$ ; Gesamtelektronenzahl  $F(000)$ , 1208; Meßtemperatur, 293(2) K; gemessene Reflexe, 7292; unabhängige Reflexe, 3298; beobachtete Reflexe [ $I > 2.0\sigma I$ ], 3043; Strukturlösung mit SHELXS-96 [22] und Verfeinerung mit SHELXL-96 [23], (357 Parameter) liefert  $R_1 = 0.0214$ ,  $wR_2 = 0.0626$  [24].

## Anerkennung

Diese Untersuchung wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des SFB 347 ('Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle') und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Literatur

- [1] 36. Mitteilung: W. Malisch, H. Pfister, *Organometallics* 14 (1995) 4443.
- [2] (a) P.L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5459. (b) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* 428 (1992) 13. (c) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *Organometallics* 12 (1993) 3705. (d) L.L. Whinnery, L.M. Hening, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7575. (e) J.L. Bennett, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2179.
- [3] (a) F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275. (b) E. Lindner, T. Schlenker, C. Haase, *J. Organomet. Chem.* 464 (1994) C31. (c) C.C. Cummins, R.R. Schrock, W.M. Davis, *Angew. Chem.* 105 (1993) 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 756. (d) A. Mahieu, A. Igau, J.-P. Majoral, *Phosphorus Sulfur* 104 (1995) 235.
- [4] (a) T.L. Breen, D.W. Stephan, *Organometallics* 16 (1997) 365. (b) T.L. Breen, D.W. Stephan, *Organometallics* 15 (1996) 4509. (c) Z. Hou, T.L. Breen, D.W. Stephan, *Organometallics* 12 (1993) 3158.
- [5] (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. Hindahl, R. Schemm, *Chem. Ber.* 125 (1992) 2027. (c) W. Malisch, C. Hahner, K. Grün, J. Reising, R. Goddard, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* 244 (1996) 147. (d) W. Malisch, K. Grün, A. Fried, W. Reich, M. Schmeußer, U. Weis, C. Krüger, *Z. Naturforsch., eingereicht*.
- [6] (a) A. Fried, W. Malisch, M. Schmeußer, U. Weis, *Phosphorus Sulfur* 65 (1992) 75. (b) 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, S. 195.
- [7] W. Malisch, U.-A. Hirth, K. Grün, M. Schmeußer, U. Weis, O. Fey, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2685.
- [8] (a) W. Malisch, U.-A. Hirth, T.A. Bright, H. Käß, T.S. Ertel, S. Huckmann, H. Bertagnolli, *Angew. Chem.* 104 (1992) 1537. (b) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1525.
- [9] (a) P.G. Pringle, M.B. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 1701. (b) D.K. Wicht, I.V. Kourkine, B.M. Lew, J.M. Nthenge, D.S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 5039. (c) L.-B. Han, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics* 15 (1996) 3259.
- [10] W. Malisch, K. Grün, U.-A. Hirth, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* 513 (1996) 31.
- [11] (a) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 47. (b) K. Issleib, G. Harzfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 352 (1967) 18. Umsetzungen von primären oder sekundären Phosphanen mit Organoisothiocyanaten erfolgen nach mehrstündigem Erhitzen der reinen Reaktionspartner auf 60–80°C.
- [12] W. Malisch, K. Grün, O. Fey, *Organometallics*, eingereicht
- [13] U. Kunze, A. Antoniadis, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) 21.
- [14] (a) U. Kunze, R. Burghardt, *Z. Naturforsch.* 42b (1987) 860. (b) U. Kunze, H. Jawad, R. Burghardt, *Z. Naturforsch.* 41b (1986) 1142.
- [15] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267.
- [16] A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 51.
- [17] R.C. Weast (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 59th ed., F-215, CRC, Boca Raton, FL, 1978.
- [18] G. Häfelfinger, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2902.
- [19] A. Bruns, W. Hiller, U. Kunze, *Z. Naturforsch.* 39b (1984) 14.
- [20] L. Sutton (Hrsg.), *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. 11, 18, The Chemical Society, London, 1965.
- [21] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Monatsh. Chem.* 90 (1959) 148.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXS-96, Program for Structure Solution, Universität Göttingen, 1996.
- [23] G.M. Sheldrick, SHELXL-96, Program for Structure Refinement, Universität Göttingen, 1996.
- [24] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als 'supplementary publication no. CCDC-101568' 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).