

# N-Heteroatom-substituierte Imidokomplexe der Vanadium- und der Chromtriade

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Klaus Korn  
aus  
Schweinfurt

Marburg/Lahn 1999

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1996 bis Juni 1999 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps Universität Marburg.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 5.7.1999 als Dissertation angenommen.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

2. Gutachter: Prof. Dr. K. Dehnicke

Tag der mündlichen Prüfung: 14.7.1999

# Dank

Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, seine vielfältige Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danke ich sehr herzlich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Mein ganz besonderer Dank geht an:

- Frau A. Schorm für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen,
- Herrn Prof. Dr. S. Berger und seinem gesamten Arbeitskreis, Frau Dr. R. Gschwind sowie den Herren G. Häde, A. Mbonimana und K. Korth für die Beratung bei NMR-spektroskopischen Problemen und die Aufnahme höherfrequenter NMR-Spektren,
- Herrn Dr. K. Steinbach für die Aufnahme der APCI-Massenspektren,
- Herrn Dr. K. Steinbach und Herrn K. Wittkamp für die Aufnahme der EI-Massenspektren,
- Herrn Dr. J. Knecht, Herrn G. Kutsch, Frau T. Hüttl und Frau Y. Theiß für die Durchführung der Elementaranalysen.

Michael März und Doungpourn Sirikitikul danke ich für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Vertiefungs-Praktika.

Für das Korrekturlesen sowie wertvolle Diskussionen noch ein besonderes Dankeschön an Andrea, Jenny, Sibylle, Martin, Carsten und Diethelm Reinmüller.

Ganz herzlich danke ich meinen Eltern für Ihre Unterstützung während meines Studiums.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie den Firmen H.C. Starck und Hoechst AG durch Sachmittel und Chemikalienspenden unterstützt.



---

# Inhalt

---

## Inhalt

## Verzeichnis der Verbindungen

## Erläuterungen

<b>I. Einleitung</b>	1
1. Verbindungen mit Nitridobrücken [M—N—E]	1
2. Imidokomplexe als Katalysatoren	3
3. Phosphoraniminato-Komplexe als Katalysatoren	6
4. Allgemeine Zielsetzung	7
<b>II. N-Toluolsulfonylimido-Komplexe</b>	8
1. Kenntnisstand und Zielsetzung	8
2. Synthese von d <sup>0</sup> -N-Tosylimido-Komplexen	12
3. Reaktivität der d <sup>0</sup> -N-Tosylimido-Verbindungen gegenüber Trimethylphosphan	14
4. Zum Mechanismus der Nitrenübertragung	16
5. Struktur der Verbindung [Mo(NTos)Cl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (3)	18
6. Reaktivität der Verbindung [Mo(NTos)Cl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (3)	22
<b>III. Phosphoraniminato-Komplexe</b>	25
1. Kenntnisstand und Zielsetzung	25
2. Phosphoraniminato-Komplexe der Metalle Niob und Tantal	28

2.1.	Bis- und Tris-substituierte Phosphoraniminato-Komplexe mit neuem P-Substitutionsmuster	28
2.2.	Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften	30
<b>3.</b>	<b>Tetraederkomplexe der Metalle Molybdän und Wolfram mit vier <math>\sigma,\pi</math>-Donorliganden</b>	32
3.1.	Phosphoraniminato-Komplexe der Art $[M(O)_2(NPR_3)_2]$	32
3.2.	Struktur der Verbindung $[W(O)_2\{NP(NMe_2)_3\}_2]$ ( <b>11</b> ) im Kristall	34
3.3.	Phosphoraniminato-Komplexe der Art $[M(NTos)_2(NPR_3)_2]$	37
3.4.	Struktur der Verbindung $[Mo(NTos)_2(NP^tBu_3)_2]$ ( <b>12</b> ) im Kristall	38
3.5.	Struktur der Verbindung $[W(NTos)_2\{NP(NMe_2)_3\}_2]$ ( <b>14</b> ) im Kristall	40
3.6.	Vergleich der spektroskopischen und strukturellen Daten	42
<b>IV.</b>	<b>N-Heteroatom-substituierte Imidokomplexe über die oxidative Addition von Aziden</b>	47
<b>1.</b>	<b>Kenntnisstand</b>	47
1.1.	Reaktionen elementorganischer Azide mit Übergangsmetall-Verbindungen	47
1.2.	Literaturbekannte Synthesestrategien	54
1.3.	Eigene Vorarbeiten	58
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung</b>	60
<b>3.</b>	<b>Wolframverbindungen</b>	61
3.1.	N-Silylimido-Komplexe des Wolframs	61
3.1.1.	Darstellung der Verbindungen $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$ ( <b>15</b> ) und $[W(NMes)_2(NSi^tBuMe_2)(PMe_3)_2]$ ( <b>16</b> )	61
3.1.2.	Struktur der Verbindungen $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$ ( <b>15</b> ) und $[W(NMes)_2(NSi^tBuMe_2)(PMe_3)_2]$ ( <b>16</b> ) im Kristall	62
3.2.	Weitere Verbindungen der Art $[W(NMes)_2(E)(PMe_3)_2]$	66
3.2.1.	Darstellung des Komplexes $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$ ( <b>17</b> )	66
3.2.2.	Struktur der Verbindung $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$ ( <b>17</b> ) im Kristall	68
3.2.3.	Versuche zur Darstellung von N-Germylimido-Verbindungen	70
3.2.4.	Darstellung der Verbindung $[W(NMes)_2(O)(PMe_3)]$ ( <b>18</b> )	71
3.3.	Vergleichende Betrachtung der spektroskopischen Daten der synthetisierten Wolframverbindungen	73
3.4.	Vergleich der strukturanalytischen Daten	75
<b>4.</b>	<b>Versuche zur Synthese N-Heteroatom-substituierter Imidoverbindungen des sechswertigen Molybdäns</b>	76
4.1.	Synthese und Kristallstruktur der Verbindung $[Mo(NMes)(\mu-NMes)Cl(PMe_3)]_2$ ( <b>19</b> )	76

4.2.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit elementorganischen Aziden und $\text{N}_2\text{O}$	83
<b>5.</b>	<b>N- Heteroatom-substituierte Imidokomplexe des Vanadiums</b>	<b>85</b>
5.1.	$[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$ als phosphanfreies Edukt für die oxidative Addition von Elementaziden	85
5.1.1.	Synthese von Triaryl-Komplexen des fünfwertigen Vanadiums mit Nitridobrücken zu Lewis-aciden Coliganden	85
5.1.2.	Synthese von N-Silyl- und N-Germylimido-Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums	86
5.1.3.	Struktur der Verbindung $[(\text{Mes})_3\text{V}(\text{NGePh}_3)]$ ( <b>26</b> ) im Kristall	88
5.1.4.	Versuche zur Darstellung analoger N-Stannylimido-Verbindungen	90
5.1.5.	Reaktivität der Verbindung $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ ( <b>22</b> )	91
5.1.6.	Vergleichende Betrachtung der spektroskopischen Daten	92
5.2.	Decamethyl-Vanadocen als Edukt für oxidative Additionen	95
5.2.1.	Versuche zur Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{V}(\text{NER}_3)]$	95
5.2.2.	Struktur des Decamethyl-Vanadocen-Azids	97
5.2.3.	Versuche zur Reaktivität von $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ ( <b>27</b> )	99
<b>V.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>100</b>
<b>VI.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>109</b>
<b>1.</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken</b>	<b>109</b>
<b>2.</b>	<b>Analytische Methoden</b>	<b>109</b>
<b>3.</b>	<b>Spektroskopische Methoden</b>	<b>110</b>
<b>4.</b>	<b>Ausgangsverbindungen</b>	<b>111</b>
<b>5.</b>	<b>Modifizierte Literaturvorschriften</b>	<b>112</b>
5.1.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$	112
5.2.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$	113
5.3.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$	113
<b>6.</b>	<b>Beschreibung der Versuche</b>	<b>114</b>
6.1.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ ( <b>1a</b> ) und den Lewisbasen-Addukten $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ , $\text{L}_2 = \text{DME}$ , 4,4'-Me <sub>2</sub> bipy) ( <b>1b-d</b> )	114
6.1.1.	$[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ ( <b>1a</b> )	114
6.1.2.	$[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]_n$ ( <b>1b</b> )	114
6.1.3.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ ( <b>1c</b> )	115
6.1.4.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})]$ ( <b>1d</b> )	115

6.2.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ ( <b>2a</b> ) und $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ ( <b>2b</b> )	116
6.2.1.	$[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ ( <b>2a</b> )	116
6.2.2.	$[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ ( <b>2b</b> )	117
6.3.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ ( <b>3</b> )	117
6.4.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\kappa^1\text{-4,4' -Me}_2\text{bipy})(\text{PMe}_3)_2]$ ( <b>4</b> )	119
6.5.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{PhN}_3$	119
6.6.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$	120
6.7.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^t\text{Bu}$	120
6.8.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	120
6.9.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Li}_3\text{N}$	121
6.10.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit Methylvinylketon	121
6.11.	Darstellung von $[\text{Ta}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2\text{Cl}_3]$ ( <b>5</b> )	121
6.12.	Darstellung von $[\text{Nb}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3\text{Cl}_2]$ ( <b>6</b> )	122
6.13.	Darstellung von $[\text{Nb}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_3\text{Cl}_2]$ ( <b>7</b> )	123
6.14.	Darstellung von $[\text{Ta}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_3\text{Cl}_2]$ ( <b>8</b> )	123
6.15.	Darstellung von $[\text{W}(\text{O})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ ( <b>9</b> )	124
6.16.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ ( <b>10</b> )	125
6.17.	Darstellung von $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ ( <b>11</b> )	125
6.18.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ ( <b>12</b> )	126
6.19.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ ( <b>13</b> )	127
6.20.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ ( <b>14</b> )	128
6.21.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]$ ( <b>15</b> )	129
6.22.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSi}^t\text{BuMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ ( <b>16</b> )	130
6.23.	Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{TosN}_3$	131
6.24.	Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	131
6.25.	Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Ph}_3\text{CN}_3$	132
6.26.	Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ ( <b>17</b> )	133
6.27.	Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Me}_3\text{GeN}_3$	134
6.28.	Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Ph}_3\text{GeN}_3$	134
6.29.	Darstellung von $[(\text{W}(\text{NMes})_2(\text{O})(\text{PMe}_3)]$ ( <b>18</b> )	135
6.30.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$ ( <b>19</b> )	135
6.31.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{N}_2\text{O}$	137
6.32.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	138
6.33.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Mes}_2\text{BN}_3$	138
6.34.	Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NTos})]$ ( <b>20</b> )	138
6.35.	Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NBMe}_2)]$ ( <b>21</b> )	139
6.36.	Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ ( <b>22</b> )	140
6.37.	Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSi}^t\text{BuMe}_2)]$ ( <b>23</b> )	141
6.38.	Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NGeMe}_3)]$ ( <b>24</b> )	141

6.39. Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiPh}_3)]$ ( <b>25</b> )	142
6.40. Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$ ( <b>26</b> )	143
6.41. Umsetzung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$ mit $\text{Ph}_3\text{SnN}_3$	144
6.42. Umsetzung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$ mit $\text{Me}_3\text{SnN}_3$	145
6.43. Umsetzung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ ( <b>22</b> ) mit Alkalifluoriden und Kronenethern	145
6.44. Umsetzung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ ( <b>22</b> ) mit $\text{AgF}$	146
6.45. Umsetzung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ ( <b>22</b> ) mit $\text{HgF}_2$	146
6.46. Umsetzung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ ( <b>22</b> ) mit $n\text{Bu}_3\text{SnF}$	146
6.47. Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ ( <b>27</b> )	147
6.48. Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$ mit $\text{Ph}_3\text{SnN}_3$ zu $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ ( <b>27</b> ) und $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3\text{SnPh}_3]$	148
6.49. Versuch der photochemischen Zersetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ ( <b>27</b> )	149

## VII. Literatur

151



---

## Verzeichnis der Verbindungen

---

		Darstellung im Experimentellen Teil auf Seite
<b>1a</b>	[W(NTos) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .....	114
<b>1b</b>	[W(NTos) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (dme)].....	114
<b>1c</b>	[W(NTos) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	115
<b>1d</b>	[W(NTos) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (4,4'-Me <sub>2</sub> bipy)].....	115
<b>2a</b>	[Mo(NTos) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .....	116
<b>2b</b>	[Mo(NTos) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (dme)].....	117
<b>3</b>	[Mo(NTos)Cl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] .....	117
<b>4</b>	[W(NTos)Cl <sub>2</sub> (κ <sup>1</sup> -4,4'-Me <sub>2</sub> bipy)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	119
<b>5</b>	[Ta{NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] .....	121
<b>6</b>	[Nb(NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	122
<b>7</b>	[Nb{NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	123
<b>8</b>	[Ta{NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	123
<b>9</b>	[W(O) <sub>2</sub> (NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	124
<b>10</b>	[Mo(O) <sub>2</sub> {NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ].....	125
<b>11</b>	[W(O) <sub>2</sub> {NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ].....	125
<b>12</b>	[Mo(NTos) <sub>2</sub> (NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	126
<b>13</b>	[W(NTos) <sub>2</sub> (NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	127
<b>14</b>	[W(NTos) <sub>2</sub> {NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ].....	128
<b>15</b>	[W(NMes) <sub>2</sub> (NSiMe <sub>3</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	129
<b>16</b>	[W(NMes) <sub>2</sub> (NSi <sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	130
<b>17</b>	[W(NMes) <sub>2</sub> (NBMes <sub>2</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	133
<b>18</b>	[W(NMes) <sub>2</sub> (O)(PMe <sub>3</sub> )] .....	135
<b>19</b>	[Mo(NMes)(μ-NMes)Cl(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	135
<b>20</b>	[V(Mes) <sub>3</sub> (NTos)] .....	138
<b>21</b>	[V(Mes) <sub>3</sub> (NBMes <sub>2</sub> )].....	139
<b>22</b>	[V(Mes) <sub>3</sub> (NSiMe <sub>3</sub> )].....	140
<b>23</b>	[V(Mes) <sub>3</sub> (NSi <sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> )] .....	141
<b>24</b>	[V(Mes) <sub>3</sub> (NGeMe <sub>3</sub> )] .....	141
<b>25</b>	[V(Mes) <sub>3</sub> (NSiPh <sub>3</sub> )].....	142
<b>26</b>	[V(Mes) <sub>3</sub> (NGePh <sub>3</sub> )] .....	143
<b>27</b>	[Cp* <sub>2</sub> VN <sub>3</sub> ] .....	147

---

# Erläuterungen

---

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ad	Adamantylrest
Ar	Arylrest
bipy	2,2'-Bipyridyl
<sup>n</sup> Bu	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (n-Butyl)
<sup>t</sup> Bu	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (tert.-Butyl)
Bz	CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (Benzyl)
Cp	η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (η <sup>5</sup> -Cyclopentadienyl)
Cp*	η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> (η <sup>5</sup> -Pentamethylcyclopentadienyl)
DME, dme	1,2-Dimethoxyethan
dmpe	1,2-bis(dimethylphosphino)ethan
Dip	2,6- <sup>i</sup> PrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (2,6-Diisopropylphenyl)
E	Hauptgruppenelement oder elementorganischer Rest
Et	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (Ethyl)
Ether	Et <sub>2</sub> O (Diethylether)
HMPT, hmpt	Hexamethyl-phosphorsäuretriamid
L	neutraler 2-Elektronen-Ligand
M	Übergangsmetall
MAO	Methylalumoxan
Me	CH <sub>3</sub> (Methyl)
4,4'-Me <sub>2</sub> bipy	4,4'-(Dimethyl)-2,2'-bipyridyl
Mes	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl)
Np	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Neopentyl)
Ph	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (Phenyl)
<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl
PTC	Phasentransfer-Katalyse
Py, py	Pyridin
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
THF, thf	Tetrahydrofuran
Tol	para-Tolyl
Tos	SO <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ) (Toluolsulfonyl, Tosyl)
VE	Valenzelektronen
X	monoanionischer 2-Elektronen-Ligand

Literaturhinweise sind durch Zahlen in eckigen Klammern [1] gekennzeichnet.  
Verbindungen sind durch fettgedruckte Zahlen **1** symbolisiert.

In dieser Arbeit wird für den terminalen Imidoliganden meist die Bindungsformulierung [M=NE] gewählt, sofern die strukturellen Daten nicht für eine Bindungsordnung nahe der Dreifachbindung sprechen. Für den terminalen Phosphoraniminato-Liganden wird einheitlich die Bindungsformulierung [M=N=PR<sub>3</sub>] gewählt, auch wenn im Einzelfall die Bindungsordnungen der Metall-Stickstoff- und Stickstoff-Phosphor-Bindungen von zwei abweichen können.

In aller Regel werden in den Reaktionsgleichungen und Schemata die Formalladungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen, falls sie nicht zum Verständnis notwendig sind.

### **Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:**

K. Weber, K. Korn, M. Schulz, K. Korth, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1-6.

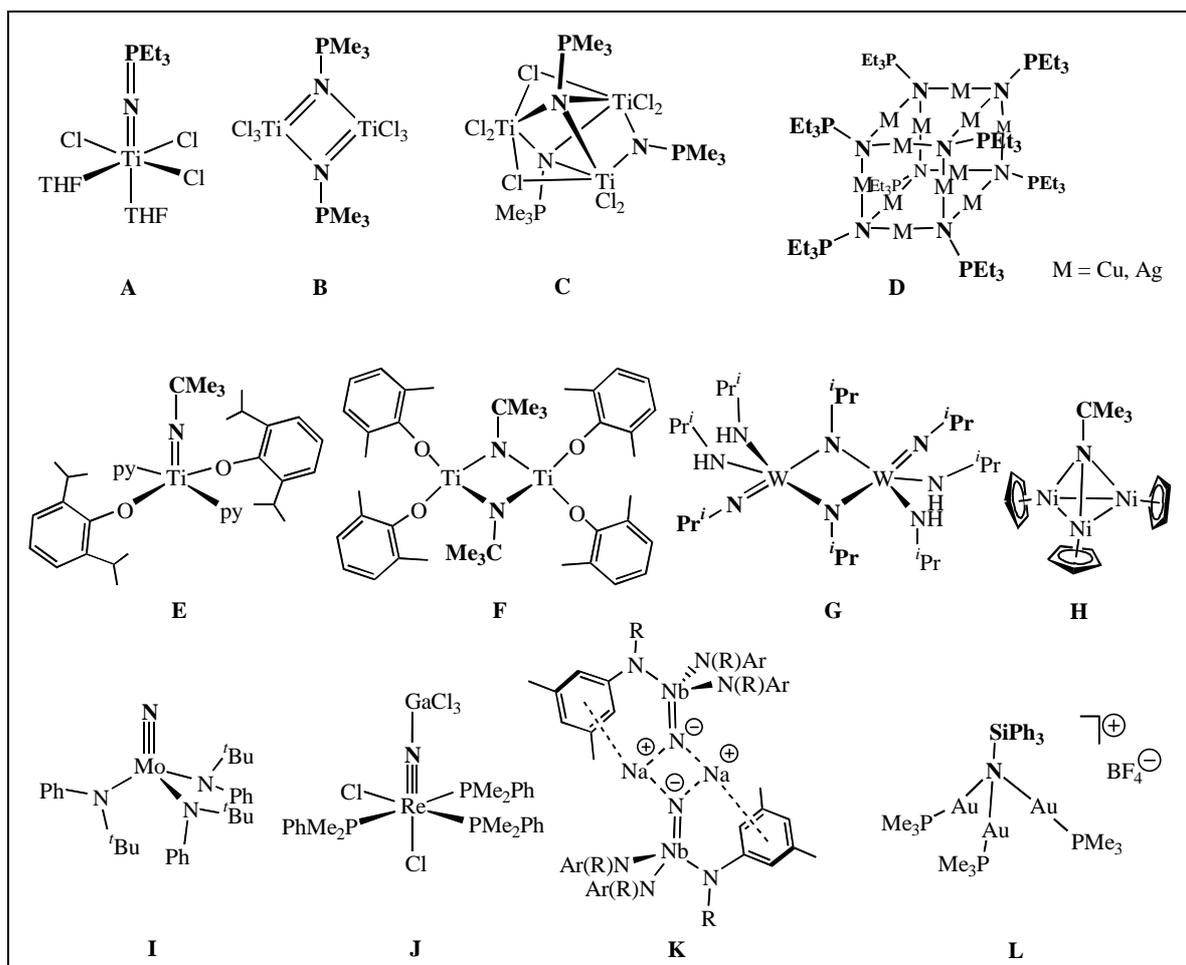
K. Korn, K. Weber, D. Runge, M. Schopf, A. Schorm, J. Kipke, J. Sundermeyer, Posterbeitrag zum 4. Anglo/German Inorganic Chemistry Meeting, Universität Marburg, 14.-17. September **1997**: *Nitrido Bridges of Group 5 to 7 Metals to Phosphorus, Sulfur and Silicon*.

K. Korn, K. Weber, M. Lemke, A. Schorm, J. Sundermeyer, Posterbeitrag zur XVIIIth International Conference: *Organometallic Chemistry*, Technische-Universität München, 16.-21. August **1998**: *Nitrido Bridges of Group 5 and 6 Metals to Main Group Elements*.

# I. Einleitung

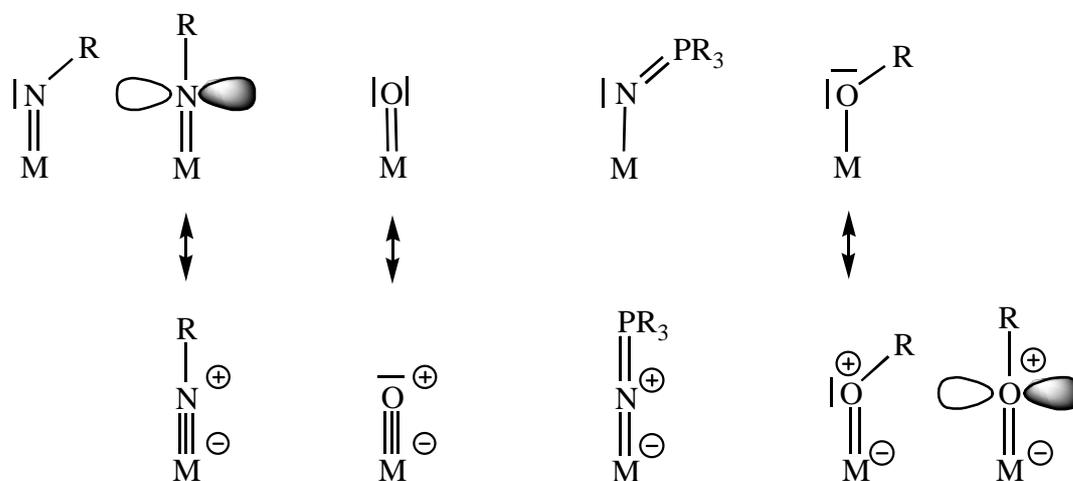
## 1. Verbindungen mit Nitridobrücken [M—N—E]

Nitridobrücken, formal dreifach negativ geladene Stickstoffatome  $[N]^{3-}$  in einer Brückenfunktion zwischen Haupt- und Nebengruppenelementen, stehen im Blickpunkt eines gleichnamigen Schwerpunktprogramms der DFG. Sie treten in einer Reihe von Verbindungsklassen auf, zu den wichtigsten zählen Phosphoraninato-  $[M=NPR_3]$  (A - D), N-Organoimido-  $[M=NR]$  (E - H) und N-Silylimido-Komplexe  $[M=NSiR_3]$  (L) sowie Lewis-Säureaddukte von Nitridokomplexen  $[M\equiv N]$  (J, K). Diese vier Liganden können nicht nur terminal, sondern auch einfach- oder mehrfach-verbrückend an die verschiedensten Übergangsmetalle koordiniert sein, wie folgende Übersicht exemplarisch zeigt:



**Abb. 1:** Strukturell charakterisierte Übergangsmetall-Komplexe der Liganden  $[N=PR_3]^-$ ,  $[NR]^{2-}$  und  $[N]^{3-}$  (A: [1], B: [2], C: [3], D: [4], E und F: [5], G: [6], H: [7], I: [8], J: [9], K: [10], L: [11]).

Die Übergangsmetall-Komplexe der in Abb. 1 vorgestellten Liganden  $[N=PR_3]^-$  [12],  $[NR]^{2-}$  [13] und  $[N]^{3-}$  [14] wurden in mehreren Übersichtsartikeln eingehend besprochen. Auch bei terminaler Koordination an ein Übergangsmetall bieten Imido- und Phosphoraniminato-Liganden noch Variationsmöglichkeiten. In Komplexen d-elektronenarmer Übergangsmetalle kann das in einem nichtbindenden Orbital des Stickstoffatoms lokalisierte Elektronenpaar durch Wechselwirkung mit einem unbesetzten d-Orbital des Metalls in die Metall-Stickstoff-Bindung einbezogen werden. Dies ist aufgrund der geringeren Elektronegativität des Stickstoffatoms bei Imido- und Phosphoraniminato-Komplexen in stärkerem Maße möglich als bei Komplexen der weniger  $\pi$ -basischen, isoelektronischen Liganden  $[O]^{2-}$  bzw.  $[OR]^-$ .



**Abb. 2:** Bindungssituationen der Liganden  $[NR]^{2-}$ ,  $[O]^{2-}$ ,  $[NPR_3]^-$  und  $[OR]^-$ .

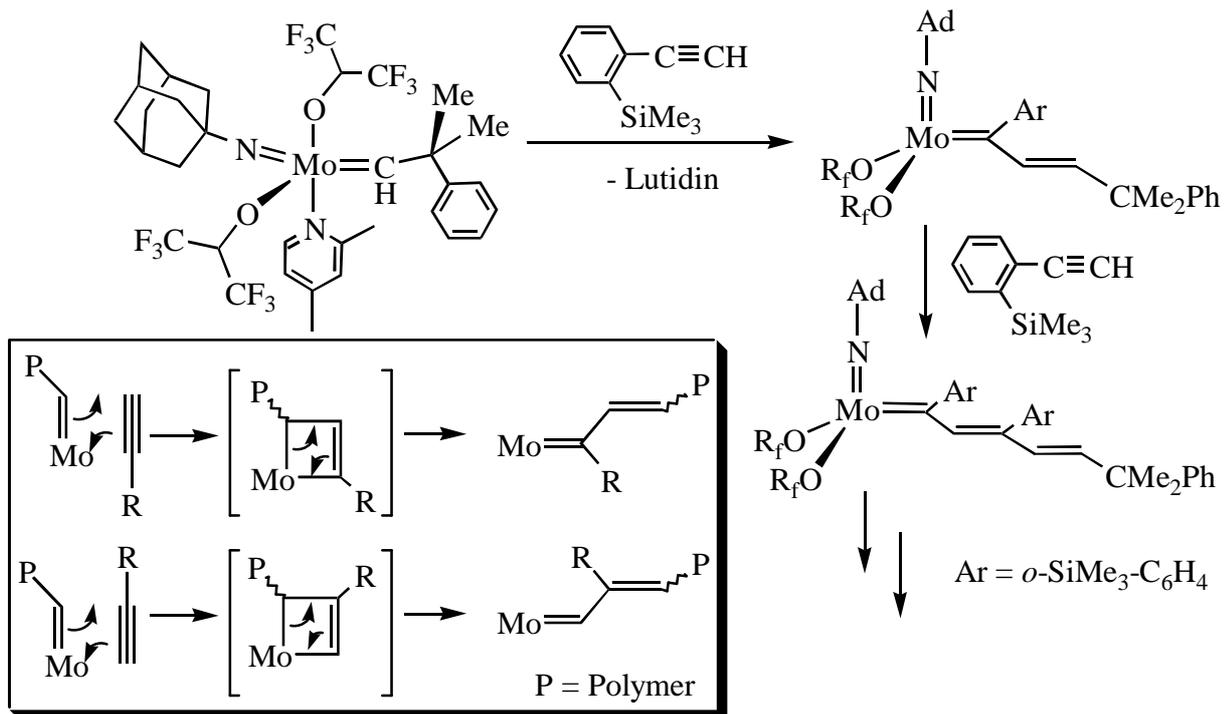
In Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Zentralatoms und der weiteren Liganden sind Veränderungen der Bindungslängen und der Abwinkelung des Liganden zu beobachten. Zudem zeigen die angegebenen Grenzformeln, daß eine Umpolung der Reaktivität des Stickstoffatoms von elektrophilem zu nucleophilem Charakter möglich ist. Vor dem Hintergrund der verschiedenen Bindungsmodi und der Variationsmöglichkeiten von M, R und E in Komplexen mit der Einheit  $[M-N-ER_n]$  ist es nicht erstaunlich, daß in den letzten Jahren Komplexe aus diesen Klassen in steigendem Maße in den Blickpunkt rückten.

Komplexe mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung sind jedoch mehr als eine Labor-Kuriosität. So spielen solche Verbindungen sehr wahrscheinlich in einer wichtigen Enzym-katalysierten Reaktion - der Fixierung von atmosphärischem Stickstoff durch Nitrogenasen - eine Rolle [15]. Das katalytisch aktive Zentrum dieser in Bakterien vorkommenden Enzyme ist ein Eisen-, Eisen/Molybdän- oder Eisen/Vanadium-haltiger Sulfido-Cluster. Während die enzymatische Reduktion des  $N_2$ -Moleküls bei physiologischen Bedingungen abläuft, sind beim industriellen Pendant, dem *Haber-Bosch*-Verfahren, drastische Bedingungen und ein hoher Energieaufwand nötig [16]. Es ist ein altes, bisher noch nicht erreichtes Ziel, einen künstlichen Katalysator zu finden, der es ermöglicht, diese Reaktion bei nahezu physiologischen Bedingungen ablaufen zu

lassen. Trotz der Kristallstrukturanalysen der FeMo-Nitrogenasen zweier verschiedener Bakterienstämme [17] sowie der Verfeinerung der Struktur durch EXAFS-Studien [18] ist die genaue Funktionsweise des FeMo-Cofaktors noch immer Gegenstand intensivster Forschung [19]. Die Entwicklung von Komplexen mit der Einheit  $[M=N-E]$  als Katalysatoren für eine Reihe weiterer industriell wichtiger Prozesse ist jedoch wesentlich weiter fortgeschritten, wie im folgenden gezeigt werden soll.

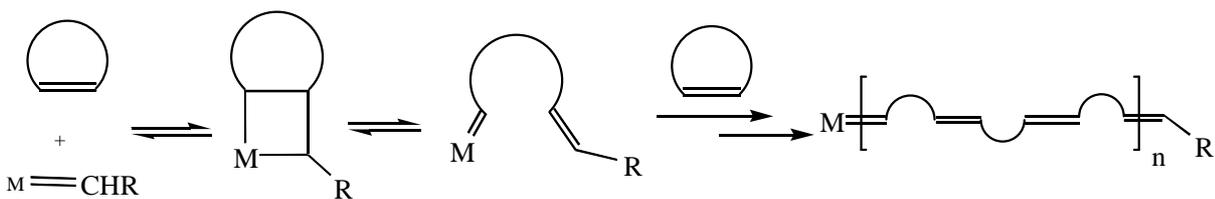
## 2. Imidokomplexe als Katalysatoren

Verbindungen mit der Einheit  $[M=N-R]$  dienen als Katalysatorvorstufen für C-C-Verknüpfungsreaktionen wie der ringöffnenden metathetischen (ROMP) sowie der vinylischen Olefinpolymerisation [20] und der Oligomerisierung von Olefinen [21]. Meist ist das Zentralatom der katalytisch aktiven Imidospezies ein Metall der 5. oder 6. Gruppe. Beispiele für Polymerisationskatalysatoren sind Komplexe wie  $[CpV(NTol)Cl_2]$  [20b],  $[M(NDip)(O^tBu)_2(CH_2CMe_2Ph)_2]$  ( $M = Mo, W$ ) [20c] und  $[W(NAr)Cl_4]$  [21] zusammen mit Alkylaluminiumhalogeniden oder Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator. Die Wirkung der Aluminiumorganyle besteht wahrscheinlich in der Bildung von Imidoalkyl- und Imidoalkyliden-Komplexen aus den Prokatalysatoren. Verschiedene definierte Imidoalkyliden-Verbindungen sind als Katalysator für Olefinmetathesen geeignet [20e, 22]. Ein Beispiel für einen solchen metathetischen Prozeß ist die durch einen Imidoalkyliden-Komplex katalysierte Polymerisation von ortho-(Trimethylsilyl-phenyl)-acetylen zum konjugierten Polyen [22d] (vgl. Abb. 3). Vollständig konjugierte Polyene sind aufgrund ihrer nicht-linearen optischen Eigenschaften und ihrer möglichen elektrischen Leitfähigkeit von Interesse.



**Abb. 3:** „Lebende Polymerisation“ eines Arylalkins durch einen Molybdän-imidoalkyliden-Komplex und Mechanismus dieser Reaktion [22d].

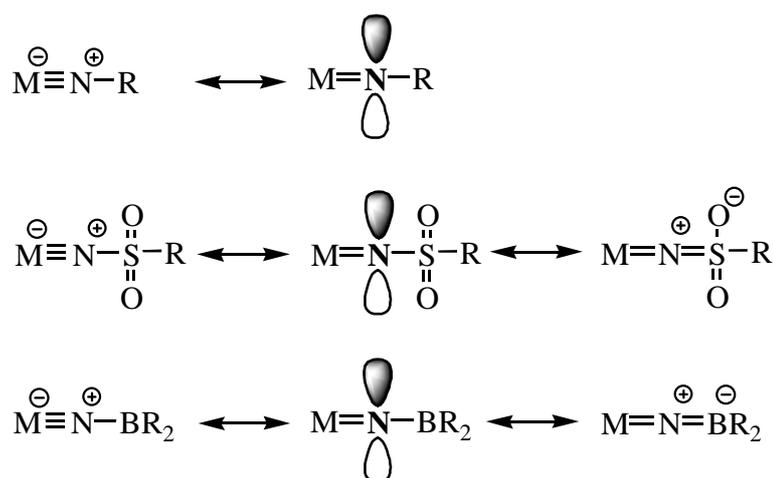
Ein Schlüsselschritt der ringöffnenden Polymerisation cyclischer Olefine ist die [2+2] Cycloaddition der M-C- und C-C-Doppelbindung zu einem Metallacyclobutan, gefolgt von einer Cycloreversion [23].  $\sigma,\pi$ -Donorliganden wie  $[O]^{2-}$  und  $[NR]^{2-}$  erniedrigen die Aktivierungsbarriere für die Bildung des als Zwischenstufe auftretenden Metallacyclobutans und beschleunigen somit die Reaktion [24].



**Abb. 4:** Zum Mechanismus der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ring opening metathesis polymerisation ROMP) [23].

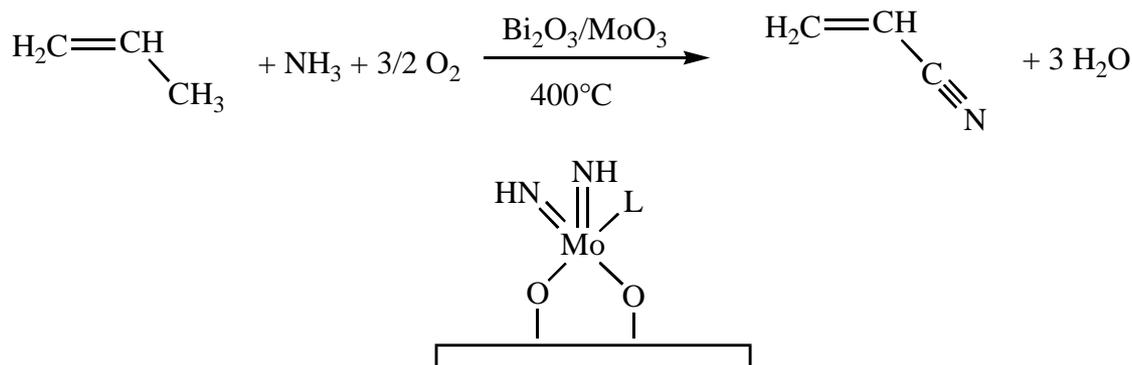
Imidokomplexe sind eine vielversprechende Alternative zu den seit Jahren als Katalysatoren für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen etablierten Metallocenen [20f]. Der Wunsch nach funktionalisierten Polymeren, Copolymeren aus den verschiedensten Monomeren sowie einer hohen Selektivität, gepaart mit hoher Aktivität, machen eine neue Generation von Katalysatoren notwendig. Gegenüber den Metallocenen bieten Komplexe mit dem  $\sigma,2\pi$ -Donorliganden

[M≡N-R] eine größere Variabilität des Kegelwinkels und mehr Raum am Metallzentrum. Dies könnte sich eventuell für die Bildung von Copolymeren als günstig erweisen. Ein besonderer Vorteil des Imidoliganden ist seine Fähigkeit, noch flexibler als der [C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Ligand auf den Elektronenbedarf des Zentralatoms zu reagieren [24]. Weniger bekannt als N-Organoimido-Verbindungen sind Imidokomplexe, in denen der Organylrest R durch eine elementorganische Gruppe wie -SO<sub>2</sub>R, -PR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -SiR<sub>3</sub>, -GeR<sub>3</sub> oder -BR<sub>2</sub> ersetzt ist. Es ist zu erwarten, daß diese N-Heterosubstituenten einen starken Einfluß auf die Elektronendichte am Metallzentrum ausüben können. Hierdurch wiederum sollte eine bessere Abstimmung der Katalysatoraktivität und Selektivität ermöglicht werden. Vor allem an das Imido-Stickstoffatom gebundene Reste wie die Sulfonyl- (-SO<sub>2</sub>R) und Boryl- (-BR<sub>2</sub>) Gruppe, die nicht nur über einen induktiven, sondern auch über einen mesomeren Effekt stark elektronenziehend wirken, sollten π-elektronengesättigte Metall-Komplexfragmente stabilisieren bzw. die Lewis-Acidität des Zentralatoms erhöhen. Akzeptor-Substituenten E können in Konkurrenz zum Metallzentrum Elektronendichte aus dem p-Orbital am Stickstoff aufnehmen.



**Abb. 5:** Denkbare mesomere Grenzformen in N-Organo-, N-Sulfonyl- und N-Borylimido-Komplexen.

In weiteren Prozessen, wie der industriell wichtigen Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril an einem Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>-Katalysator (SOHIO-Prozeß), werden Imidokomplexe als intermediär gebildete, katalytisch aktive Verbindungen vermutet. Lösliche Imidokomplexe der Metalle der Gruppe 6 können hier als Modellsubstanzen zur Aufklärung des Mechanismus dienen [25].

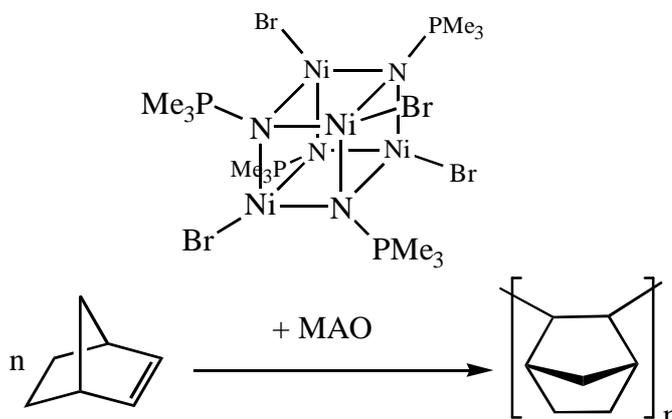


**Abb. 6:** Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril und vermutete katalytisch aktive Molybdän-Spezies (L kann  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Propen, oder eine der reaktiven Zwischenstufen sein) [25a].

Eine Reihe von Imidokomplexen ist auch in der Lage, C-H Bindungen aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu aktivieren [25d, 26].

### 3. Phosphoraniminato-Komplexe als Katalysatoren

Trotz der Vielzahl mittlerweile bekannter Phosphoraniminato-Komplexe [12] ist deren praktische Anwendung in katalytischen Prozessen und stöchiometrischen Umsetzungen vergleichsweise wenig untersucht worden. Erst in einer jüngst erschienenen Arbeit wird die vinylische Polymerisation von Norbornen durch den Phosphoraniminato-Komplex  $[\text{NiBr}(\text{NMe}_3)]_4$  in Gegenwart von Methylalumoxan als Cokatalysator beschrieben [27].



**Abb. 7:** Vinylische Polymerisation von Norbornen durch einen Phosphoraniminato-Komplex mit Heterocuban-Struktur.

Auch in der ringöffnenden Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton bieten Samarium(III)-Komplexe mit  $[\text{NPR}_3]^-$ -Coliganden wie die Verbindung  $[\text{Sm}(\text{NPPH}_3)_3]$  eine interessante Alternative zu anderen Lewis-Säuren [28].

Liganden  $[\text{N}=\text{PR}_3]^-$  ( $\text{R} = \text{tBu}, \text{NMe}_2$ ), die eine hohe  $\pi$ -Basizität mit einem großen Kegelwinkel kombinieren, wurden bisher nicht eingesetzt. Gerade diese könnten zu einer interessanten Folgechemie niederkoordinierter reaktiver Metall-Komplexe führen. Anlaß zu dieser Hoffnung gibt auch die isoelektronische Beziehung der beiden funktionellen Baueinheiten  $[\text{M}=\text{N}=\text{P}^t\text{Bu}_3]$  und  $[\text{M}=\text{O}=\text{Si}^t\text{Bu}_3]$ . Letzterer „Silox“-Ligand wurde von Weidenbruch [29] und Wolczanski sehr erfolgreich in der Chemie niederkoordinierter, d-elektronenarmer Übergangsmetall-Komplexe eingesetzt, so etwa zur Stabilisierung der dreifach-koordinierten, extrem reaktiven Verbindungen  $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OSi}^t\text{Bu}_3)_2]$  [30] und  $[\text{Ta}(\text{OSi}^t\text{Bu}_3)_3]$  [31]. Auch in Hinblick auf die Synthese neuer Katalysatoren für die Olefinpolymerisation erscheinen diese Liganden erfolgversprechend, denn die Kombination von hoher  $\pi$ -Basizität und großem Kegelwinkel mag geeignet sein, katalytisch aktive Zwischenstufen zu stabilisieren.

## 4. Allgemeine Zielsetzung

Die Synthese und Struktur N-Heteroatom-substituierter Imidokomplexe  $[\text{M}=\text{N}-\text{E}]$  stehen im Mittelpunkt des Interesses dieser Arbeit. Es galt, die relative Donorstärke dieser Ligandfunktionen in Abhängigkeit vom Substituenten E ( $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{Ar}$ ,  $-\text{CMe}_3$ ,  $-\text{SiR}_3$ ,  $-\text{BR}_2$ ) am Stickstoffatom durch spektroskopische Methoden und Kristallstrukturuntersuchungen zu evaluieren. Insbesondere die Synthese neuartiger Komplexe mit N-Borylimido- und N-Germylimido-Liganden sollte eine Herausforderung sein. Mit Blick auf mögliche Anwendungen in der katalytischen Olefinpolymerisation wurden die Metalle der 5. und 6. Gruppe als Zentralatom gewählt. Die Erforschung des konkreten Potentials der neuen Verbindungen in katalytischen Prozessen ist nicht Gegenstand dieser Dissertation, sondern bleibt zukünftigen Untersuchungen der Arbeitsgruppe vorbehalten.

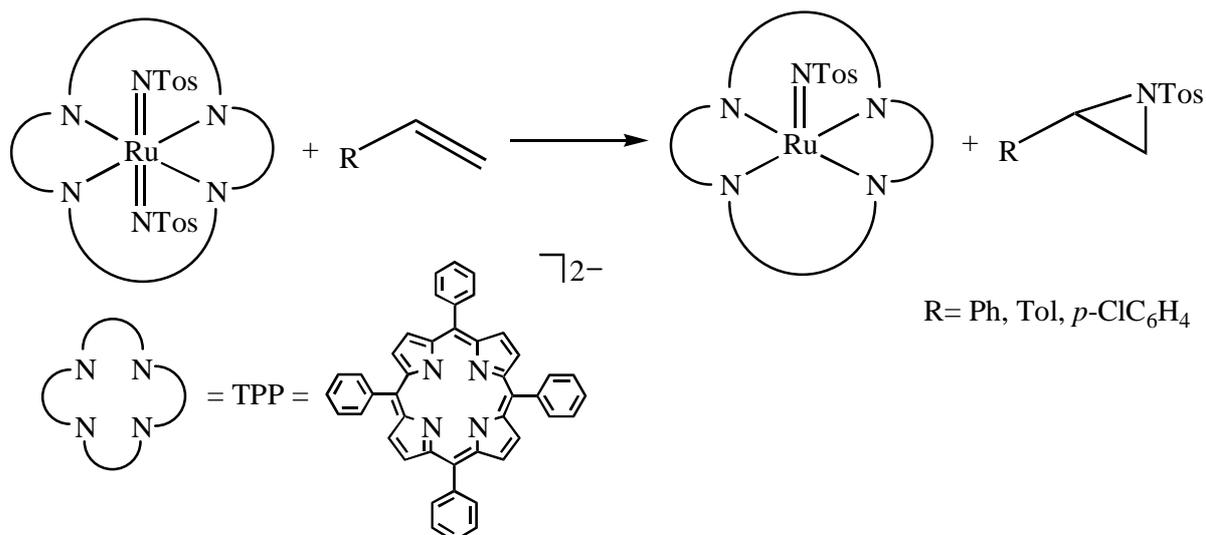
---

## II. N-Toluolsulfonylimido-Komplexe

---

### 1. Kenntnisstand und Zielsetzung

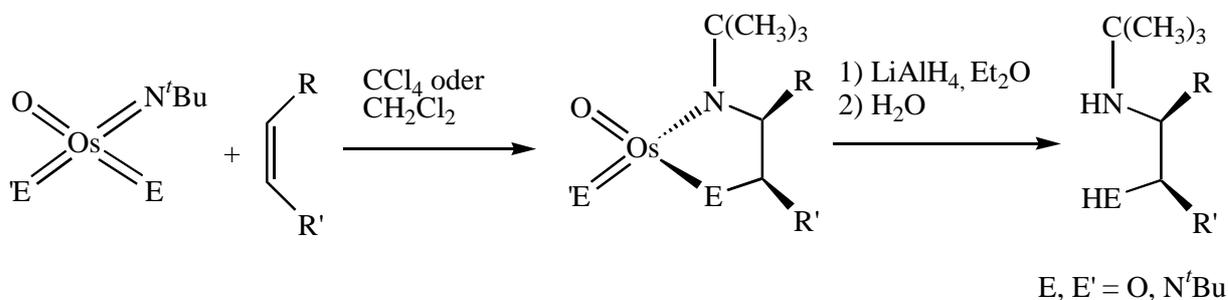
N-Sulfonylimido-Komplexe stellen im Vergleich zu den Phosphoraniminato- und N-Organoido-Komplexen eine kleine, erst wenig untersuchte Gruppe an N-Heteroatom-substituierten Imidoverbindungen dar, obwohl durch verstärkte Synthesebemühungen in den letzten Jahren die Anzahl an neuen Vertretern dieser Verbindungsklasse deutlich zugenommen hat [10, 32]. Der Sulfonylimido-Ligand ist zum einen wie alle Imidoliganden ein guter  $\sigma, \pi$ -Donor, zum anderen ist die Sulfonylgruppe ( $-\text{SO}_2\text{R}$ ) ein induktiv stark elektronenziehender Rest.  $\text{H}_2\text{NTos}$  ist mit einem  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert von 9.61 bei  $25^\circ\text{C}$  [33] für das Protolysegleichgewicht mit Wasser sogar eine stärkere Säure als  $\text{H}_2\text{O}$  selbst ( $\text{pK}_\text{s} = 15.74$  für das Autoprotolyse-Gleichgewicht bei  $25^\circ\text{C}$ ) [34]. Geht man davon aus, daß sich die Basizität in erster Näherung auch auf die  $\sigma, \pi$ -Donorstärke auswirkt, so sollte der Donorcharakter des Liganden  $[\text{NTos}]^{2-}$  besser dem des Oxoliganden als dem eines N-Organoido-Liganden entsprechen. Dies bestätigt sich unter anderem in dem häufig sehr ähnlichen chemischen Verhalten von N-Sulfonylimido- und Oxokomplexen. Die Übertragung eines Oxoliganden von einem Übergangsmetall-Komplex auf ein Olefin unter Bildung eines Epoxids wird sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen synthetisch genutzt [35]. Während eine entsprechende Nitrentansfer-Reaktion von Organoido-Komplexen auf Olefine unter Bildung eines Aziridins bisher nur in schlechten Ausbeuten erfolgt [36], ist eine stöchiometrische Aziridinierung durch N-Sulfonylimido-Komplexe, wie  $[\text{Ru}(\text{tpp})(\text{NTos})_2]$  [32g] oder Verbindungen mit ähnlich elektronenziehenden Resten am Stickstoffatom, mit wesentlich besseren Umsätzen möglich [37].



**Abb. 8:** Stöchiometrische Aziridierung eines Olefins durch [Ru(tpp)(NTos)<sub>2</sub>] [32g].

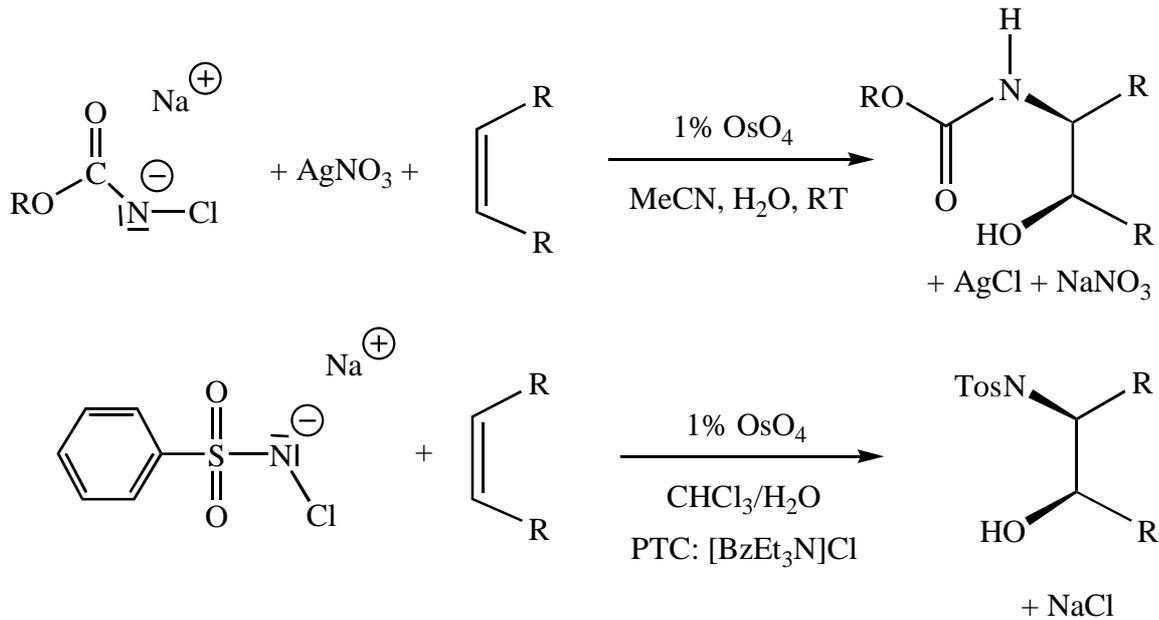
Auch bei den Übergangsmetall-katalysierten Aziridierungen trägt das Stickstoffatom in der Regel eine elektronenziehende Gruppe [38]. Häufig dient N-*p*-Toluolsulfonyliminphenyliodinan PhI=NTos als Nitren-Quelle. Bei diesen katalytischen Reaktionen treten Imidokomplexe möglicherweise als Zwischenstufen auf.

Bei der syn-Diaminierung und Oxaminierung von Olefinen mit Komplexen wie [Os(N<sup>t</sup>Bu)<sub>n</sub>O<sub>4-n</sub>] [39] werden dagegen gute Ergebnisse erzielt.



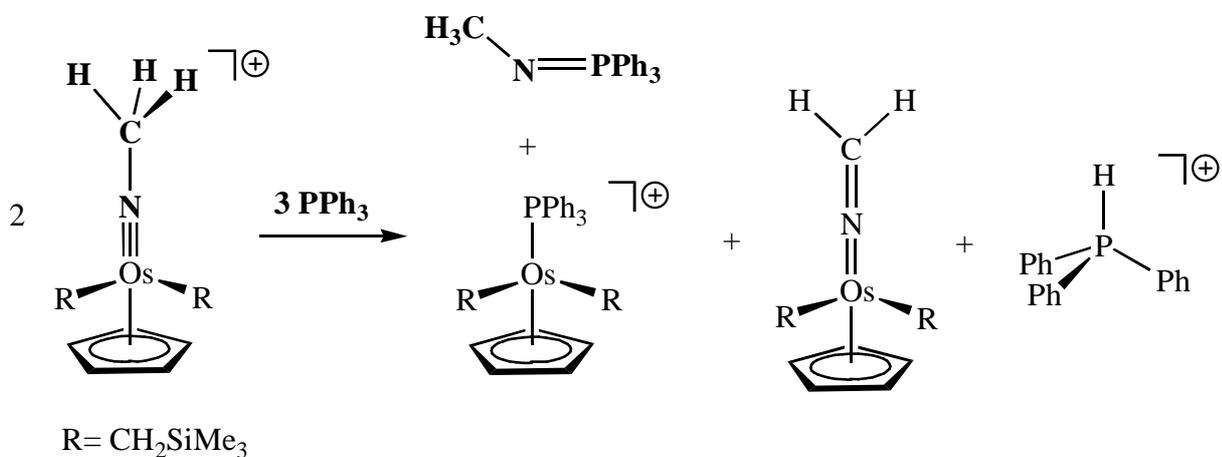
**Abb. 9:** Schematische Darstellung der syn-Di- und Oxaminierung durch Osmium-oxo-imido-Komplexe.

Während obige Reaktion stöchiometrische Mengen an Osmium benötigt, ist mit elektronenziehenden Resten am Stickstoffatom eine katalytische Reaktionsführung möglich [40], als Nitrenquelle können N-Argento-carbamate oder Chloramin T dienen:



**Abb. 10:** Durch  $\text{OsO}_4$  katalysierte syn-Oxaminierung von Olefinen.

Als Substrate für Nitren-Übertragungsreaktionen können nicht nur Alkene, sondern auch Phosphane dienen. Unter reduktiver Eliminierung werden neben der jeweiligen Metallspezies verschiedene Iminophosphorane erhalten [32d, e, h; 41]. Eine solche oxidative Übertragung eines Nitrens [NE] von einem Übergangsmetall auf ein Phosphan erfolgt sowohl mit elektronenziehenden Substituenten E als auch mit Organylgruppen am Stickstoffatom [36, 41]. So kann einer der verbrückenden N-Phenylimido-Liganden in  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-NPh})_2]$  auf  $\text{PMe}_3$  übertragen werden [41a]. Auch ein Nitrentransfer von Komplexen mit terminalen Imidoliganden wie  $[\text{Cr}(\text{NTol})(\text{tpp})]$  [36, 41c] und  $[\text{CpOs}(\text{NMe})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^+[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$  [41b] auf  $\text{PPh}_3$  ist möglich.

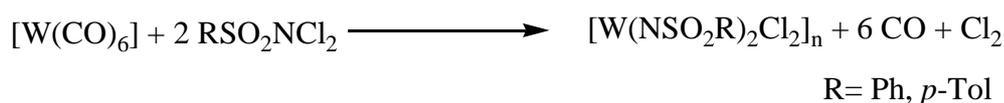


**Abb. 11:** Beispiel für die oxidative Übertragung eines Nitrens auf ein Phosphan.

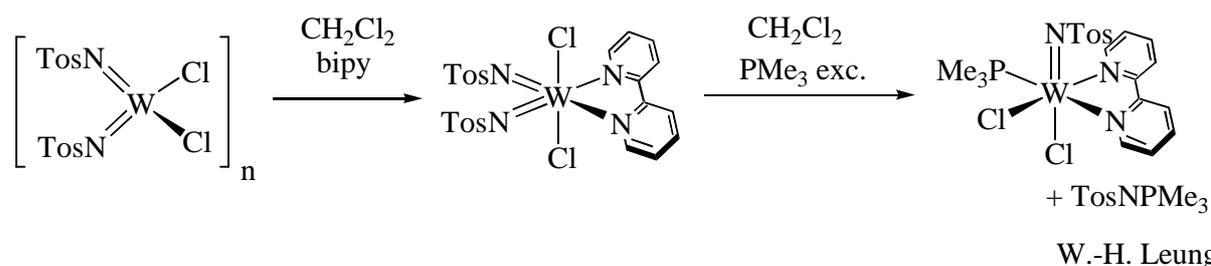
Die entsprechende oxidative Übertragung eines Oxens [O] auf Phosphane unter Bildung von Phosphanoxid ist vergleichsweise häufig zu beobachten [35, 42].

In verschiedenen weiteren synthetisch und industriell wichtigen Prozessen, wie der Olefinmetathese [24], wird versucht Übergangsmetall-Katalysatoren mit Oxoliganden durch solche mit Imidoliganden zu ersetzen. Hier ist zu erwarten, daß mit Sulfonylimidogruppen sehr gute Ergebnisse erzielt werden können. Sulfonylimidogruppen  $[\text{NSO}_2\text{R}]^{2-}$  bieten gegenüber dem Oxoliganden die Möglichkeit, durch Variation des Restes R den elektronischen und sterischen Einfluß zu verändern. In der Regel erhöhen sie darüber hinaus die Löslichkeit in organischen Solventien und bieten gute NMR-spektroskopische Sonden.

Zu Beginn dieser Untersuchungen war von den Verbindungen der allgemeinen Struktur  $[\text{M}(\text{NSO}_2\text{R})_2\text{Cl}_2]_n$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) nur ein Vertreter, der Komplex  $[\text{W}(\text{NSO}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2]_n$ , bekannt [32b]. Dieser wurde oxidativ aus  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  durch Umsetzung mit  $\text{PhSO}_2\text{NCl}_2$  erhalten. Im Verlauf dieser Arbeit veröffentlichten *W.H. Leung* und Mitarbeiter die Darstellung der N-*p*-Tolyl-substituierten Wolframverbindung, die auf demselben Weg erhalten wurde [32h].



Ausgehend vom 2,2'-Bipyridin-Addukt der Wolfram-N-tosylimido-Verbindung, ist die Synthese des d<sup>2</sup>-N-Tosylimido-Komplexes  $[\text{W}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)(\text{bipy})]$  unter Bildung eines Äquivalentes  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$  möglich [32h].



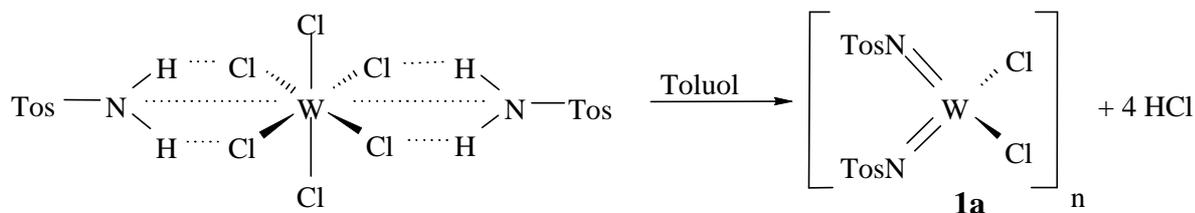
Diese Umsetzung ist ein weiteres Beispiel für eine stöchiometrische Nitrenübertragung von einem N-Sulfonylimido-Komplex auf ein Phosphan. Bereits zuvor hatten *R.H. Holm* et. al. die Abstraktion des Nitrens [NTos] durch  $\text{PMePh}_2$  an dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{S}_2\text{C}-\text{NEt}_2)_2]$  beobachtet [32d].

Zunächst galt es, einen einfacheren und effizienteren Zugang zu den Verbindungen  $[\text{M}(\text{NSO}_2\text{R})_2\text{Cl}_2]_n$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) zu finden. Wegen der guten spektroskopischen Eigenschaften werden im folgenden nur *p*-Toluolsulfonyl-Gruppen verwendet, eine Übertragung der Synthesen auf andere Reste R an der Sulfonylgruppe sollte jedoch möglich sein. Ausgehend von diesen Komplexen, war eine Reihe an Derivaten, auch solcher mit weiteren  $\sigma, \pi$ -Donorliganden, darzustellen. Durch Vergleich der spektroskopischen und strukturellen Daten

dieser Verbindungen untereinander und mit denen der isoelektronischen Oxoverbindungen soll eine Abschätzung der relativen Donorfähigkeit ermöglicht werden. Dies ist nicht nur von grundlegendem wissenschaftlichem Interesse, sondern auch im Hinblick auf das Verständnis der katalytischen Systeme und für ein rationelles Design neuer Katalysatoren von Bedeutung.

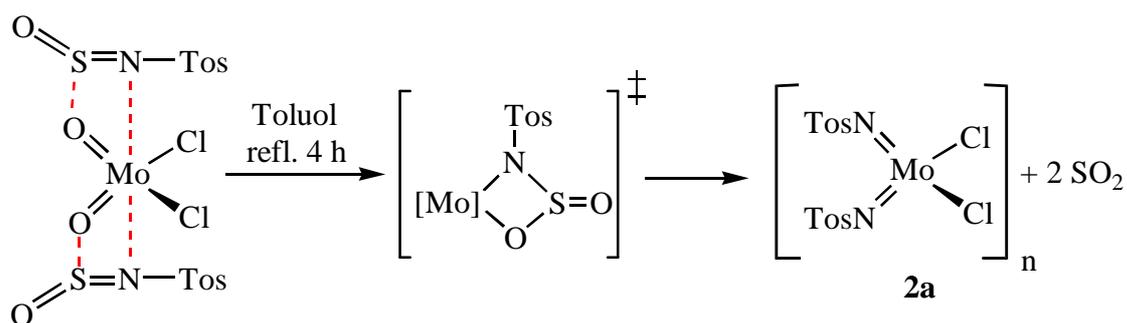
## 2. Synthese von $d^0$ -N-Tosylimido-Komplexen

Unabhängig von der Darstellung durch die Arbeitsgruppe von *W.H. Leung* [32h] gelang im Rahmen dieser Arbeit eine einfachere und kostengünstigere Synthese der Verbindung  $[W(NTos)_2Cl_2]_n$  über eine Protolysereaktion, ausgehend von den kommerziell erhältlichen Edukten  $WCl_6$  und Toluolsulfonylamid. Die Verbindung  $[W(NTos)_2Cl_2]_n$  (**1a**) kann in siedendem Toluol, ohne Zusatz einer Hilfsbase, als Koordinationspolyeder dargestellt werden.



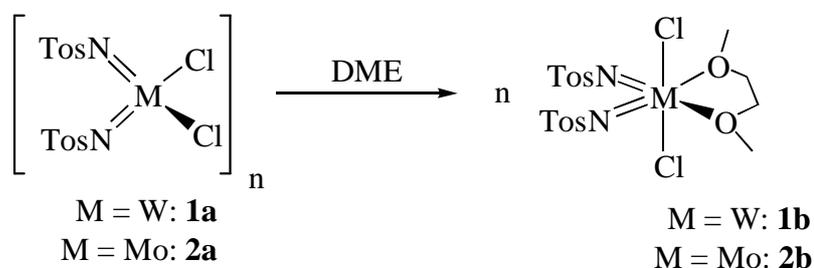
Es handelt sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion. Läßt man die Reaktionsmischung zum Abkühlen einige Zeit stehen, ohne durch Einleiten von Schutzgas das HCl-Gas aus Kolben und Rückflußkühler zu verdrängen, so werden die Edukte zumindest teilweise wieder gebildet. Das Produkt wird durch einfaches Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum als blaßgelber Feststoff analysenrein und in hoher Ausbeute erhalten.

Dieser Weg ist für die Darstellung der entsprechenden Molybdänverbindung nicht möglich, da Molybdän(VI)chlorid unbekannt ist. Alternativ wurde ein metathetischer Zugang, ausgehend von der Oxoverbindung  $[Mo(O)_2Cl_2]$ , gewählt. Die Synthese von Imidokomplexen durch Umsetzung der homologen Oxoverbindungen mit Isocyanaten  $RNCO$  unter Abspaltung von  $CO_2$  ist schon lange bekannt und wird für die Darstellung einer Reihe von Imidokomplexen mit Erfolg verwendet [13c, 43]. Eine Umsetzung von  $[Mo(O)_2Cl_2]$  mit  $TosNCO$  führt jedoch nur zu einem Produktgemisch. Als synthetischer Zugang zu Imidokomplexen ebenfalls bekannt, wenn auch in nur einem Fall berichtet, ist die Umsetzung von Oxoverbindungen mit Sulfinylaminen  $RNSO$  [44]. Wird Molybdäylchlorid  $[Mo(O)_2Cl_2]$  in einer Metathesereaktion mit zwei Äquivalenten N-Toluolsulfonyl-sulfinylamid in Toluol unter Rückfluß erhitzt, so bildet sich unter Entweichen von  $SO_2$  die N-Tosylimido-Verbindung  $[Mo(NTos)_2Cl_2]_n$  (**2a**) als hellgelber Feststoff in sehr guter Ausbeute.



Als Zwischenstufe werden sehr wahrscheinlich Produkte einer [2+2]-Cycloaddition durchlaufen, die unter den Reaktionsbedingungen jedoch nicht nachgewiesen werden konnten. Die beiden solvensfreien N-Tosylimido-Komplexe liegen, ähnlich wie auch die bekannten Oxokomplexe, als Koordinationspolymer vor. So sind die beiden Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol nur schlecht löslich. In koordinierenden Solventien wie THF, DME und Acetonitril ist die Löslichkeit zwar höher, allerdings benötigt der Lösevorgang einige Zeit. Auch das Fehlen eines scharfen Schmelzpunktes, die Verbindungen zersetzen sich bei 282°C (**1a**) bzw. 196°C (**2a**), weist auf das Vorliegen polymerer Strukturen hin.

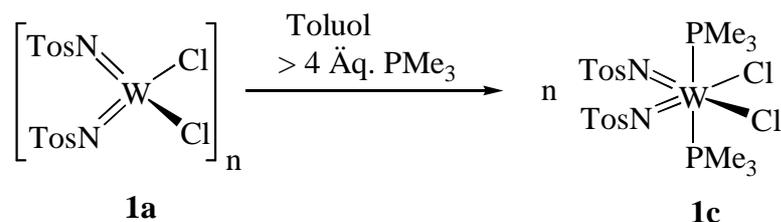
Beide Verbindungen  $[M(NTos)_2Cl_2]_n$  ( $M = W$ : **1a**;  $M = Mo$ : **2a**) lassen sich durch Lösen in DME und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in die Solvensaddukte  $[M(NTos)_2Cl_2(dme)]$  ( $M = W$  **1b**;  $M = Mo$ : **2b**) überführen.



Der N-Tosylimido-Komplex  $[Mo(NTos)_2Cl_2]_n$  **2a** erweist sich als etwas reduktionsstabiler als die analoge Oxoverbindung  $[Mo(O)_2Cl_2]$ : Bei der Darstellung von  $[Mo(O)_2Cl_2(dme)]$  muß das Molybdylchlorid zunächst in Methylenchlorid suspendiert und dann erst DME zugegeben werden, sonst ist hauptsächlich die Bildung blauer Reduktionsprodukte zu beobachten [45].  $[Mo(NTos)_2Cl_2(dme)]$  **2b** kann auch direkt durch Umsetzung des DME-Adduktes  $[Mo(O)_2Cl_2(dme)]$  mit TosNSO in guter Ausbeute und hoher Reinheit synthetisiert werden. Die so erhaltenen oktaedrischen Komplexe sind bezüglich der Abspaltung des koordinierten, chelatisierenden Etherliganden sehr stabil. So zersetzt sich  $[W(NTos)_2Cl_2(dme)]$  **1b** unter Normaldruck erst bei 205°C.

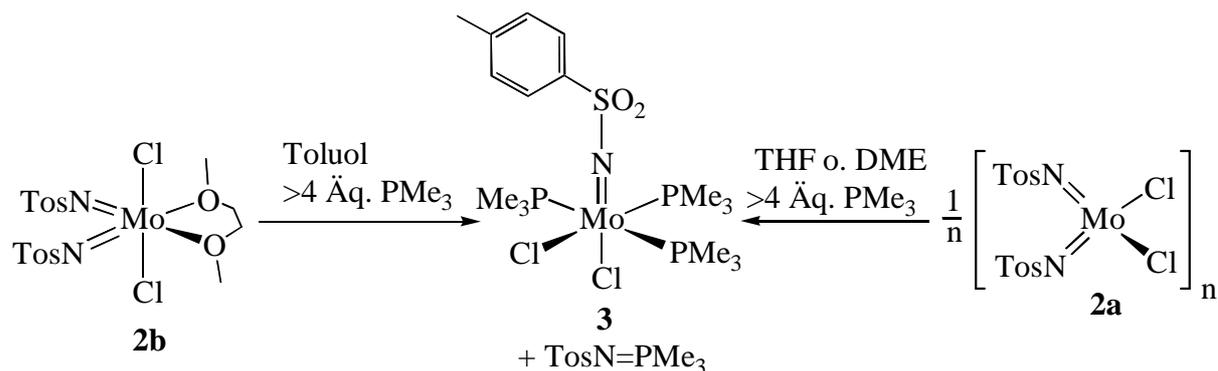
### 3. Reaktivität der d<sup>0</sup>-N-Tosylimido-Verbindungen gegenüber Trimethylphosphan

Bei der Umsetzung von  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**1a**) mit einem Überschuß Trimethylphosphan in nicht koordinierenden Lösungsmitteln findet keine Übertragung einer Nitreneinheit auf das Phosphan statt, sondern es bildet sich der Phosphankomplex  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**1c**). Bei Raumtemperatur ist eine Reduktionsreaktion nahezu vollständig unterdrückt. Die Verbindung kann nach Kristallisation aus THF/Diethylether in guter Ausbeute als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden. Aufgrund der spektroskopischen Daten - ein virtuelles Triplett im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für die  $\text{PMe}_3$  Liganden - ist eine trans-Anordnung der Phosphanliganden anzunehmen [46]. Eine trans-Anordnung von Imido- oder anderen starken  $\sigma, \pi$ -Donorliganden ist aufgrund des trans-Einflusses bei d<sup>0</sup>-konfigurierten Metallzentren energetisch ungünstig und bisher nur bei Komplexen der Elektronenkonfiguration d<sup>1</sup> und höher beobachtet worden [47], somit kann der Verbindung **1c** folgende Struktur zugeschrieben werden:



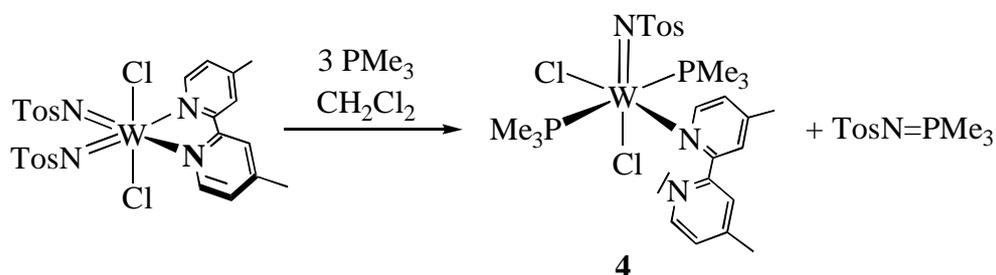
Das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt die angegebene Zusammensetzung.

W.-H. Leung berichtet, daß bei analoger Umsetzung in Methylenechlorid ein Produktgemisch aus dem Phosphankomplex,  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$  und reduzierten Wolframspezies gebildet wird [32h].  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**1c**) kann in diesem Fall nur spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird eine Suspension von  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**2a**) in Toluol mit einem Überschuß Trimethylphosphan zur Reaktion gebracht, so wird nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ein brauner Feststoff erhalten. Aus den NMR-Spektren ist ersichtlich, daß diese Umsetzung unselektiv verläuft. Neben  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) und  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$  wird ein großer Anteil an paramagnetischen, reduzierten Molybdänverbindungen gebildet. Im Gegensatz hierzu führt eine analoge Umsetzung des Solvensadduktes  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  (**2b**) ohne nennenswerte Nebenreaktion zu  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) und  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$ . Setzt man das solvensfreie Edukt  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**2a**) in THF mit einem Überschuß Trimethylphosphan um, so werden in einer stark exothermen Reaktion ebenfalls  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) und  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$  gebildet.



Eine Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$  ist durch Sublimation bei  $100^\circ\text{C}$  im Vakuum ( $10^{-5}$  bar) möglich. Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit des Molybdän(IV)-N-tosylimido-Komplexes, der sich im Vakuum bereits bei ca.  $120^\circ\text{C}$  zersetzt, sind die Sublimationsbedingungen genau einzuhalten. Alternativ kann  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) durch Ausfällen eines großen Teils des Iminophosphorans mit Hilfe von Diethylether, Abfiltrieren, vollständiges Einengen der grünen Lösung im Vakuum und anschließende Kristallisation des Produktes aus Acetonitril erhalten werden.

In ähnlicher Weise reagiert  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})]$  mit Trimethylphosphan in Methylenchlorid:

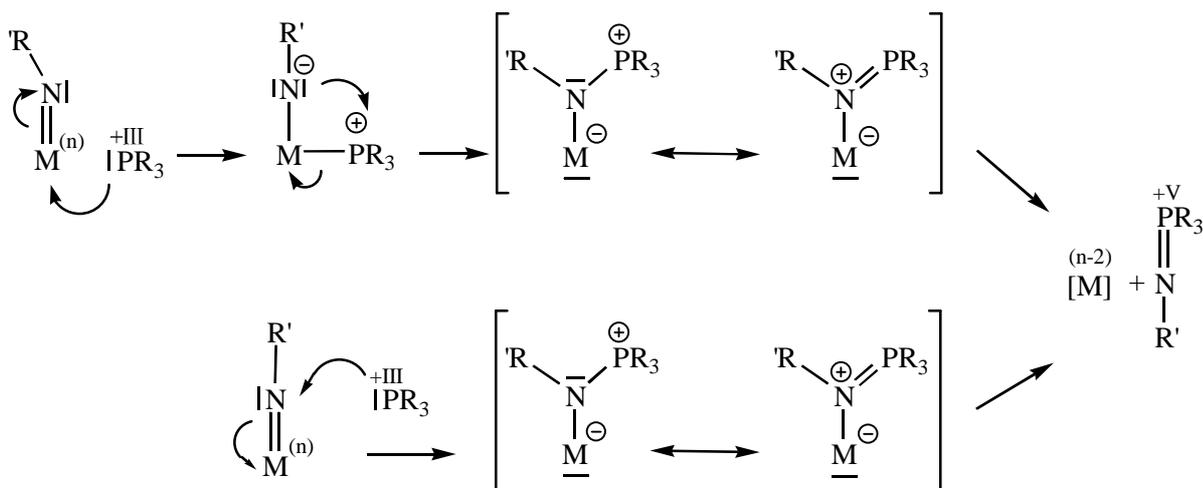


In diesem Fall wird der chelatisierende Neutralligand des Eduktes nicht vollständig durch  $\text{PMe}_3$  verdrängt. Die NMR-spektroskopischen Daten weisen auf einen Komplex mit zwei trans-ständigen Phosphanliganden und einem nur über eines der beiden Stickstoffatome an das Zentralatom gebundenen Bipyridyl-Liganden hin.

#### 4. Zum Mechanismus der Nitrenübertragung

Für die Übertragung eines Nitrens von einem Imidokomplex auf ein Phosphan sind zwei grundsätzliche Wege denkbar [36]:

1. Eine Präkoordination des Phosphans an das Lewis-acide Übergangsmetallzentrum mit einer anschließenden 1,2-Wanderung auf den Nitren-Stickstoff. Ein analoger Mechanismus wurde von *K.B. Sharpless* für die Oxen-Übertragung von einem Übergangsmetall auf ein Phosphan formuliert [48].
2. Der direkte Angriff des Phosphans auf das Stickstoffatom des Imidoliganden, wie er zum Beispiel von *P.A. Shapley* im Fall der Reaktion des Komplexes  $[\text{CpOs}(\text{NMe})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^+[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$  mit  $\text{PPh}_3$  angenommen wird [41b]. Genauer gesagt, erfolgt der Angriff wahrscheinlich auf das  $\pi^*$ -Orbital der  $\text{M}=\text{N}$ -Bindung, wie es von *R.H. Holm* für die entsprechende Oxenübertragung von Oxokomplexen auf Phosphane postuliert wird [49].



**Abb. 12:** Vorschläge für den Mechanismus der Nitrenübertragung von Imidokomplexen auf Phosphane.

Die Beobachtungen an den Komplexen  $[\text{M}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  ( $\text{M} = \text{W}$ : **1a**;  $\text{Mo}$ : **2a**) lassen den zweiten Mechanismus wahrscheinlicher erscheinen.

- In Toluol wird durch Umsetzung von  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**1a**) mit  $\text{PMe}_3$  der Komplex  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**1c**) erhalten. Bei Anwesenheit eines Überschusses an freiem  $\text{PMe}_3$  ist durch Zugabe von 4-4'- $\text{Me}_2\text{bipy}$  bei Raumtemperatur keine Reaktion zu erreichen.

- Wird dagegen der Komplex  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})]$  (**1d**) in Methylenchlorid oder Brombenzol mit  $\text{PMe}_3$  versetzt, so erfolgt schon bei Raumtemperatur die Bildung von  $[\text{W}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\kappa^1\text{-Me}_2\text{bipy})(\text{PMe}_3)_2]$  (**4**) und  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$ .

Eine Präkoordination von Phosphan ist für die Reaktion nicht förderlich, sondern eher hinderlich. Der Molybdänkomplex  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  verhält sich ähnlich:

- $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]$  (**2a**) reagiert mit  $\text{PMe}_3$  in Toluol nur unvollständig zur Molybdän(IV)-Verbindung.
- Die Umsetzung des DME-Adduktes  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  (**2b**) mit  $\text{PMe}_3$  in Toluol führt dagegen in guten Ausbeuten zu  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) und  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$ .

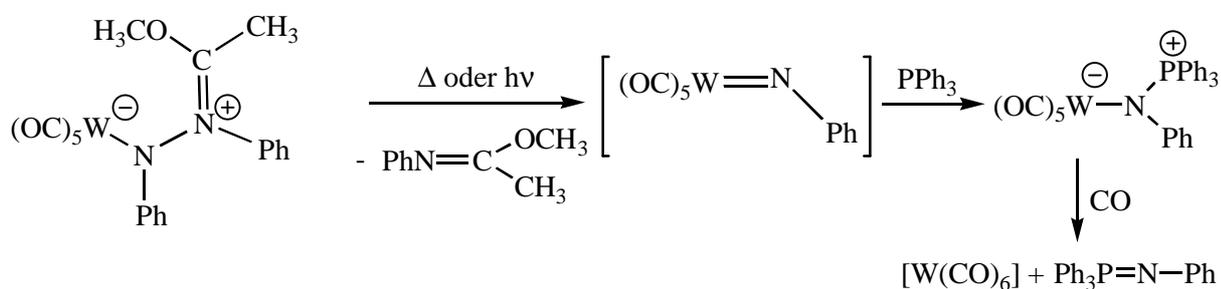
Es stellt sich die Frage, weshalb  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**2a**) ohne zusätzliche Lewisbase nur unvollständig,  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**1c**) gar nicht mit weiterem Phosphan, das ja direkt am Stickstoffatom des Imidoliganden angreifen könnte, reagiert. Eine Erklärung wäre die folgende: Der Phosphanligand überträgt mehr Elektronendichte auf das Metallzentrum als die elektronegativeren Sauerstoff- und Stickstoffbasen; die Elektrophilie des Stickstoffatoms des Imidoliganden wird deshalb herabgesetzt. DME bzw. Bipyridin besetzen die freien Koordinationsstellen und verhindern so die Koordination von  $\text{PMe}_3$  am Metallzentrum. Wird der Komplex  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  (**1b**) in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  mit einem Überschuß  $\text{PMe}_3$  umgesetzt, so findet bei Raumtemperatur nur in geringem Ausmaß eine Reduktion statt. DME koordiniert das Wolframzentrum zu schlecht und wird von Phosphan verdrängt, wie im NMR-Experiment nachgewiesen werden konnte. Der Vergleich der Resonanzen des ipso-Kohlenstoffatoms der Tosylgruppen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **1a-1d** weist darauf hin, daß der Bipyridyl-Ligand in der Tat am wenigsten Elektronendichte auf das Metallzentrum zu übertragen scheint. Da **1a** nur in koordinierenden Lösungsmitteln eine genügend große Löslichkeit besitzt, sind für **1a** die NMR-Daten in Acetonitril angegeben, es handelt sich also um  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$ :

**Tabelle 1:** Resonanz von  $\text{Tos-C}_{\text{ipso}}$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Fragmentes  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$  mit verschiedenen neutralen Donorliganden L [ppm].

L = MeCN: <b>1a</b>	L = DME: <b>1b</b>	L = $\text{PMe}_3$ : <b>1c</b>	L = 4,4'- $\text{Me}_2\text{bipy}$ : <b>1d</b>
145.7	145.8	144.0	150.7

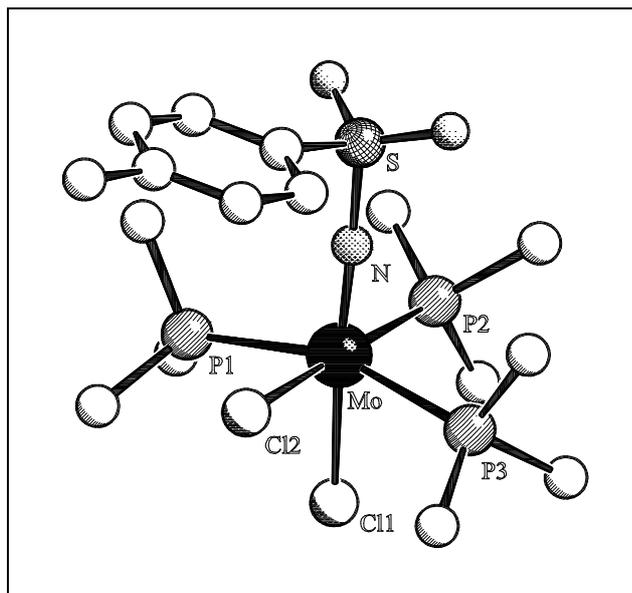
W.A. Nugent stellte fest, daß die Elektrophilie des Imidostickstoffatoms von Übergangsmetall-Komplexen im Periodensystem innerhalb einer Gruppe „von unten nach oben“ (d.h. mit **abnehmender** Periode) und innerhalb einer Periode „von links nach rechts“ zunimmt. Dieser

Trend, der sich aus Reaktivitäts- und NMR-Studien ableiten läßt, konnte durch quantenchemische Berechnungen untermauert werden [50]. Eine solche Erhöhung der Elektrophilie des Stickstoffatoms in Imidokomplexen  $[M=NR]$  wird von anderen Autoren bestätigt [51]. Die gegenüber dem analogen Wolfram-N-tosylimido-Komplex erhöhte Reaktivität der Molybdänverbindung hinsichtlich eines Nitren-Transfers läßt sich so zwanglos erklären. Diesem Trend der Reaktivität entspricht auch, daß oxidative Nitrenübertragungsreaktionen von N-Organimidokomplexen der Metalle Ruthenium, Iridium, Osmium und Chrom auf Phosphane bekannt sind, nicht jedoch von Metallen wie Niob oder Tantal. *L. McElwee-White* konnte zeigen, daß in einer Nitrentransfer-Reaktion von intermediär gebildetem  $[W(NPh)(CO)_5]$  auf  $PPh_3$  in der Tat ein Iminophosphoran-Komplex als Zwischenstufe auftritt, wie er oben formuliert wurde [52].



## 5. Struktur der Verbindung $[Mo(NTos)Cl_2(PMe_3)_3]$ (**3**)

$[Mo(NTos)Cl_2(PMe_3)_3]$  (**3**) bildet Büschel grüner, nahezu luft- und hydrolysestabiler nadelförmiger Kristalle, die in Lösungsmitteln wie Chloroform, Toluol, Acetonitril oder THF gut, in weniger polaren Solventien wie Diethylether mäßig und in Hexan schlecht löslich sind. Die NMR-spektroskopischen Daten weisen auf die oben angegebene oktaedrische Struktur des Komplexes mit meridionaler Anordnung der drei Phosphanliganden hin. So erscheint die Resonanz der beiden zueinander trans-ständigen  $PMe_3$ -Gruppen im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum als Dublett. Der dritte zu diesen beiden magnetisch äquivalenten Trimethylphosphan-Liganden cis-ständige  $PMe_3$ -Ligand führt zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstante  $^2J(PP) = 18$  Hz. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erscheint für die Methylgruppen der trans-ständigen  $PMe_3$ -Liganden das virtuelle Triplett eines XAA'X' Spinsystems [46]. Die zu den anderen beiden cis-ständigen dritte Trimethylphosphangruppe ergibt ein Dublett mit  $^1J(PC) = 25.6$  Hz, da die Kopplung  $^3J(PC)$  zu den cis-ständigen  $PMe_3$ -Liganden zu gering ist, um zu einer weiteren Aufspaltung zu führen. Dasselbe gilt für die entsprechenden Resonanzen im  $^1H$ -NMR-Spektrum.



**Abb. 13:** Struktur der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) im Kristall.

Eine solche räumliche Anordnung der Liganden wurde auch in anderen kristallographisch charakterisierten Verbindungen  $[\text{M}(\text{E})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{E} = \text{O}, \text{NR}$ ) gefunden, so etwa in dem analogen Oxokomplex  $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  [53], den Imidokomplexen  $[\text{Mo}(\text{NTol})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  [54] und  $[\text{Mo}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  [55], den Wolfram-imido-Komplexen  $[\text{W}(\text{NDip})\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$  [56],  $[\text{W}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  [57],  $[\text{W}(\text{NCy})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  sowie  $[\text{W}\{\text{NSi}(\text{o-Tol})_3\}\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  [58] und dem kationischen Phosphoraniminato-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NPMe}_3)\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$  [59]. Weiteren analogen Mo(IV)-Oxo- [60] und Imidokomplexen wie  $[\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  [61], die jedoch nur spektroskopisch charakterisiert wurden, wird die gleiche Struktur zugeschrieben. In allen diesen Verbindungen steht einer der beiden Chloroliganden trans zum  $\pi$ -Donorliganden. Die Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) bestätigt den oben angegebenen Strukturvorschlag. In der asymmetrischen Einheit sind zwei Formeleinheiten mit leicht unterschiedlichen Bindungslängen und Winkeln enthalten.

**Tabelle 2:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle A und B der Verbindung **3** mit den Komplexen [Mo(X)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (X = O: [53b], X = N<sup>t</sup>Bu: [55], X = NTol: [54]) und dem kationischen Komplex [Mo(NPMe<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> [59]:

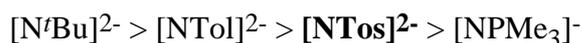
	X = NTos <b>3</b>		X = O		N <sup>t</sup> Bu	NTol	NPMe <sub>3</sub>
	A	B	A	B			
<b>Mo-X</b>	174.9(6)	177.0(6)	170.7(4)	169.1(4)	171.7(5)	173.9(2)	177.5(4)
<b>Mo-Cl1</b>	247.5(2)	248.3(2)	255.4(2)	254.3(2)	255.2(2)	249.7(1)	248.2(2)
<b>Mo-Cl2</b>	247.7(2)	246.5(2)	249.5(2)	248.5(2)	250.8(2)	252.5(1)	252.2(2)
$\varnothing(\text{Mo-Cl})$	247.6	247.4	252.5	251.4	253.0	251.1	250.2
$\Delta(\text{Mo-Cl})$	-0.2	1.8	5.9	4.6	4.4	-2.8	-4.0
<b>Mo-P1</b>	251.4(2)	253.1(2)	253.6(2)	253.1(2)	255.2(2)	250.9(1)	253.0(2)
<b>Mo-P2</b>	248.8(2)	246.4(2)	250.4(2)	251.1(2)	247.5(2)	247.1(1)	248.9(2)
<b>Mo-P3</b>	251.2(2)	252.8(2)	252.4(2)	252.9(2)	255.2(2)	250.9(1)	251.6(1)
$\varnothing(\text{Mo-P})$	250.5	250.8	252.1	252.4	252.6	249.6	251.2
<b>N-E</b>	163.3(6)	162.1(6)			145.9(9)		163.6(4)
<b>Mo-N-E</b>	177.6(4)	175.5(4)				175.4(2)	167.6(3)

Die Numerierung der einzelnen Atome der verschiedenen Verbindungen wurde vereinheitlicht und an die Numerierung entsprechend dem Strukturbild in Abb. 13 angepaßt. Das zum  $\pi$ -Donor-Liganden trans-ständige Cl-Atom wird als Cl1 das cis-ständige als Cl2 bezeichnet.

Wie Tabelle 2 zeigt, sind die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den Verbindungen nur gering, dies erschwert es, stichhaltige Aussagen hinsichtlich der relativen Donorstärke der Liganden [X]<sup>n-</sup> zu treffen. Interessanterweise korreliert in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen in **3** die längere Mo-N-Bindung mit der kürzeren N-S-Bindung und dem kleineren Winkel Mo-N-S. Die Unterschiede in Bindungslänge und Winkel sind wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Das von *J. Chatt, L. Manojlovic-Muir* und anderen für [Mo(O)X<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [62] sowie weitere Verbindungen diskutierte Phänomen der „Bindungslängen-Isomerie“ hat sich als Artefakt erwiesen [63]. So wurde von *G. Parkin* und Mitarbeitern nachgewiesen, daß der Einbau eines zunehmenden Gehaltes einer Verunreinigung an [MoCl<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (R = Me; R<sub>3</sub> = Me<sub>2</sub>Ph) in das Kristallgitter von [Mo(O)Cl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] zu einer scheinbaren Verlängerung der M-O-Bindung bei der Strukturlösung führt [53a, 64]. [Mo(O)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] konnte von *C. Limberg* und Mitarbeitern auf eine alternative Weise dargestellt werden [53b], die Verunreinigungen durch [MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ausschließt. Die bestimmten Strukturparameter dieser neueren Arbeit sind konsistenter und werden deshalb ausschließlich zur Diskussion herangezogen. Der Unterschied der Mo-N-Bindungslängen in **3**

ist mit 2.1 pm deutlich geringer als die Differenz zwischen den von *G. Parkin* und Mitarbeitern bestimmten Mo-O-Bindungslängen des mit  $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$  verunreinigten Komplexes  $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (16.8 pm!) [53a]. Die thermischen Auslenkungsparameter in **3** weisen auch keine Anomalien auf, so daß eine nennenswerte Verunreinigung des zur Strukturbestimmung herangezogenen Kristalls mit einer Gastverbindung auszuschließen ist.

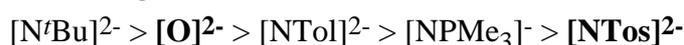
Für eine Beantwortung der Frage nach der relativen Donorstärke der drei Liganden  $[\text{RSO}_2\text{N}]^{2-}$ ,  $[\text{O}]^{2-}$ ,  $[\text{R}_3\text{PN}]^-$  kann in diesen Oktaederkomplexen, neben der M-N-Bindungslänge, der Abstand vom Metallzentrum zu den weiteren Liganden und vor allem der M-Cl-Abstand des zum  $\pi$ -Donor-Liganden trans-ständigen Chloroliganden herangezogen werden. Insbesondere der Unterschied in den M-Cl Längen der cis- und trans-Chloroliganden dient als sogenannter thermodynamischer trans-Einfluß als Maß für die Donorstärke eines Liganden. Der Vergleich der Daten in Tabelle 2 offenbart einige Inkonsistenzen zwischen diesen verschiedenen Indikatoren für die  $\pi$ -Donorstärke des Liganden  $[\text{X}]^n-$ . Wird der Mo-N-Abstand als Maß herangezogen, so lassen sich die Liganden in der Reihenfolge abnehmender  $\pi$ -Donorstärke (zunehmender M-N-Abstand) wie folgt anordnen:



Wird der trans-Einfluß als Maß herangezogen, um auch die Oxoverbindung mit einbeziehen zu können, so fällt der Tolylimido-Ligand aus dem Rahmen. Unerwarteter Weise ist hier die Bindung zum trans-ständigen Chloroliganden kürzer als zum cis-ständigen. Der Oxoligand übt den größten trans-Einfluß aus, so daß er nach diesem Maß als der stärkste  $\pi$ -Donor anzusehen ist.



Bei zugrunde legen der durchschnittlichen M-Cl-Bindungslänge ergibt sich erneut eine andere Reihenfolge für die  $\pi$ -Donorstärke (abnehmender M-Cl-Abstand):

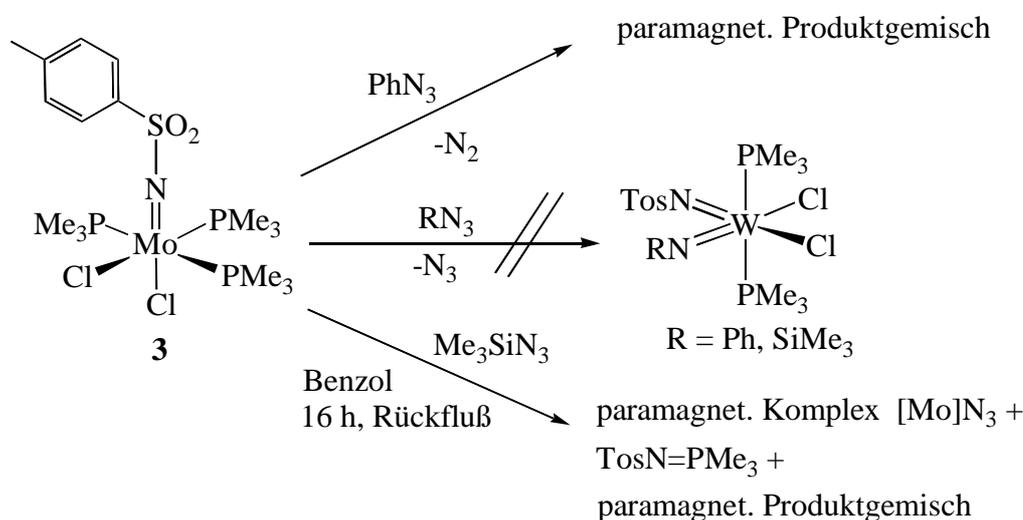


Der Phosphoraniminato-Komplex ist nur bedingt vergleichbar, da es sich bei diesem um eine kationische, im Fall der anderen Komplexe um neutrale, Mo(IV)-Verbindungen handelt. Ein von der Art des Metallzentrums unabhängiges relatives Maß, wie es der trans-Einfluß darstellt, ist für einen solchen Vergleich geeigneter als absolute Bindungslängen. Der für die N-Tolylimido-Verbindung beobachtete geringe trans-Einfluß läßt sich nicht verallgemeinern. So ist in dem nahe verwandten Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}_2(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)_3]$  [61] der trans-Einfluß mit  $\Delta d(\text{M-Cl}) = 6.6$  pm sogar noch etwas stärker ausgeprägt als in der N-tert.-Butylimido-Verbindung und im Oxokomplex. Der zusätzliche Austausch eines Phosphan gegen einen Alkinliganden verändert die elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum ebenfalls, so daß ein weiterer Vergleich hier nicht sinnvoll erscheint. Aus den aufgeführten strukturellen Daten kann jedoch eine größere  $\pi$ -Donorstärke des Oxoliganden im Vergleich zum Tosylimido-Liganden abgeleitet werden.

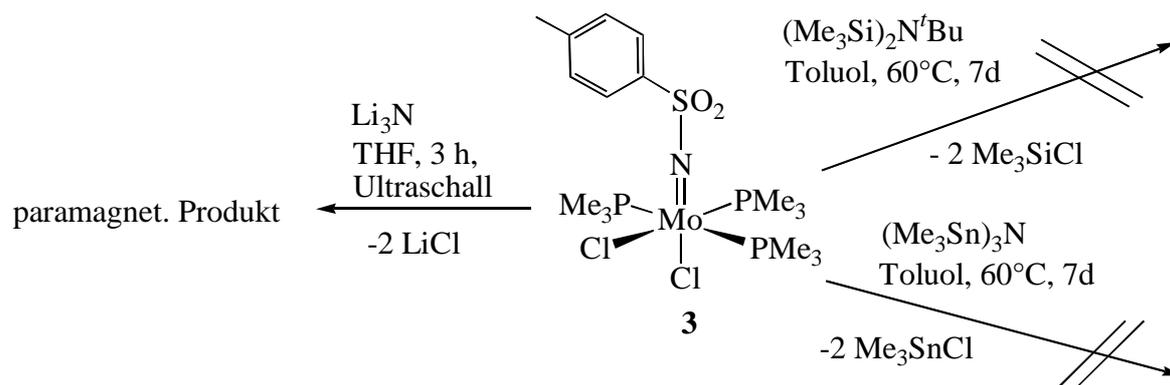
## 6. Reaktivität der Verbindung $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**3**)

Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) schien ein geeignetes Edukt, um durch Umsetzung mit verschiedenen Aziden  $\text{RN}_3$  in einer Metallvariante der *Staudinger*-Reaktion gemischte zweifach-substituierte Imidokomplexe zu erhalten. Diese Reaktion oxidierbarer  $d^2$ -Übergangsmetall-Komplexe konnte bereits erfolgreich zur Synthese einer Reihe von Imidokomplexen eingesetzt werden [13c, 58, 65].

Eine Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) mit  $\text{PhN}_3$  führt zu einem nicht näher identifizierten Produktgemisch. Bei Einsatz von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wird neben  $\text{TosNPMe}_3$  IR-spektroskopischen Befunden zufolge ein brauner paramagnetischer Molybdän-azido-Komplex erhalten, dessen Struktur bisher ebenfalls nicht aufgeklärt werden konnte.

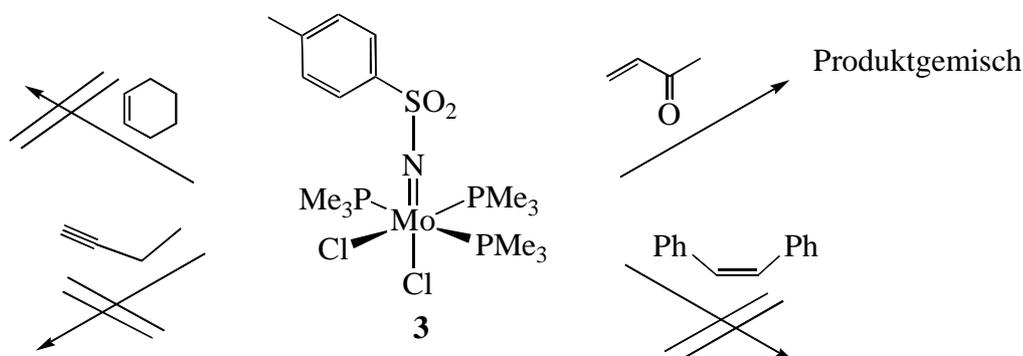


Auf diese Weise ist offensichtlich eine Oxidation der  $\text{Mo}(\text{IV})$ -Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) zu einem  $\text{Mo}(\text{VI})$ -Diimidokomplex nicht möglich. Deshalb wurde versucht, unter Erhalt der Oxidationsstufe, durch Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) mit Synthonen für  $[\text{RN}]^{2-}$ ,  $d^2$ -Diimidokomplexe  $[\text{Mo}(\text{NTos})(\text{NR})(\text{PMe}_3)_n]$  zu erhalten. Molybdän(IV)-diimido-Komplexe  $[\text{Mo}(\text{NR})_2(\text{L})_n]$  mit zwei gleichen Imidoliganden sind bereits bekannt [66].  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) ist jedoch weder mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^t\text{Bu}$  noch mit  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  zur Reaktion zu bringen.



Eine Umsetzung mit  $\text{Li}_3\text{N}$ , die zu einem Molybdän-Nitrid-Imid führen sollte, ergibt ein paramagnetisches braunes Pulver, das bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das EI-Massenspektrum ergibt keinen Hinweis auf die Zusammensetzung des Produktes.

Auch eine Umsetzung mit verschiedenen Alkenen und Alkinen führt zu keiner definierten Verbindung. Es ist weder eine Übertragung der Nitreneinheit möglich, noch sind Alkenkomplexe zu isolieren. Die Bildung von  $\eta^2$ -Alkenkomplexen bzw. Metallacyclopropanen unter Verdrängung von  $\text{PR}_3$  konnte für andere  $d^2$ -Imido-Phosphankomplexe jedoch bereits beobachtet werden, so etwa bei den Imidoverbindungen  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  [66a],  $[\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  [61] und  $[\text{Mo}(\text{NDip})\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$  sowie dem Oxokomplex  $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$  [67]. Während bekannt ist, daß die Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit Acrylsäuremethylester zu dem definierten diamagnetischen Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{PMe}_3)_2]$  führt [61], ergibt eine analoge Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) mit Methylvinylketon ein komplexes Produktgemisch. Mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie 1-Butin, Cyclohexen oder cis-Stilben ist keine Reaktion zu beobachten.



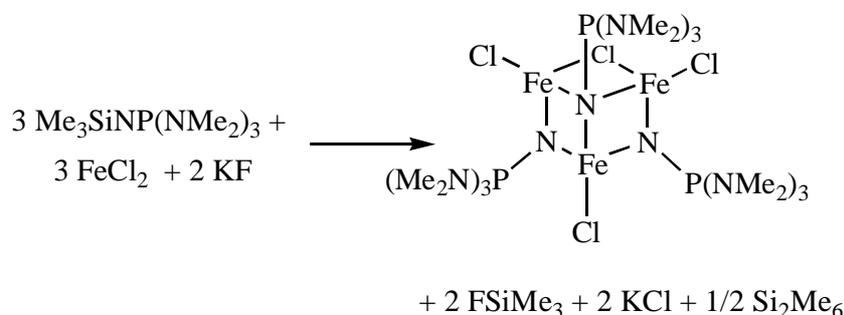
Diese für  $d^2$ -Komplexe untypisch geringe Reaktivität läßt sich mit der stark elektronenziehenden Wirkung des Tosylimido-Liganden erklären. Durch die resultierende

geringe Elektronendichte am Metallzentrum ist dessen Reduktionsvermögen wie auch die  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit stark herabgesetzt. So ist die Verbindung luftstabil und eine oxidative Addition von Aziden, die zu  $d^0$ -Diimido-Komplexen führen sollte, findet nicht mehr statt. Die Phosphanliganden werden als starke  $\pi$ -Donorliganden wesentlich fester gebunden als  $\pi$ -Akzeptoren, wie zum Beispiel Olefine, und lassen sich von diesen daher schlecht aus der Koordinationssphäre des Metallzentrums verdrängen.

### III. Phosphoraniminato-Komplexe

#### 1. Kenntnisstand und Zielsetzung

Phosphoraniminato-Komplexe sind von einer Vielzahl an Übergangsmetallen bekannt [12]. Mehr als achtzig Prozent der Verbindungen mit der terminalen Baueinheit  $[M=N=PR_3]$  tragen Phenylsubstituenten am Phosphoratom. Der Grund hierfür mag die bequeme Darstellung der N-silylierten Reaktivform  $Me_3Si-N=PPh_3$  dieses Ligandtyps sein. In letzter Zeit wurden allerdings vermehrt Anstrengungen unternommen, die  $d^0$ -Übergangsmetallchemie alkylsubstituierter Phosphoraniminato-Liganden  $[NPR_3]^-$  gezielt auszubauen [68]. Sterisch besonders anspruchsvolle Liganden  $[NPR_3]^-$  ( $R = tBu, NMe_2$ ) fanden hingegen in der Koordinationschemie höhervalenter Übergangsmetall-Verbindungen bislang noch keine Verwendung. Vom Hexamethyl-trisamido-imidophosphat  $[NP(NMe_2)_3]^-$ , das isoelektronisch zu HMPT ist, existieren erst wenige  $d^{10}$ -Metallkomplexe, etwa  $[MeHg-N=P(NMe_2)_3]$  [69] oder  $[(Me_2N)_3PAu]_3NP(NMe_2)_3]^{2+}$  [70]. Wenige Wochen vor Abschluß dieser Arbeit kam noch eine Eisenverbindung hinzu. Dieser Komplex  $[Fe_3Cl_4\{NP(NMe_2)_3\}_3] \cdot \frac{1}{2} C_6H_6$  hat eine verzerrte, unvollständige Heterocuban-Struktur mit zwei  $\mu_2$ -N- und einem  $\mu_3$ -N-verbrückenden Phosphoraniminato-Liganden [71].



**Abb. 14:** Synthese der Verbindung  $[Fe_3Cl_4\{NP(NMe_2)_3\}_3]$  [71].

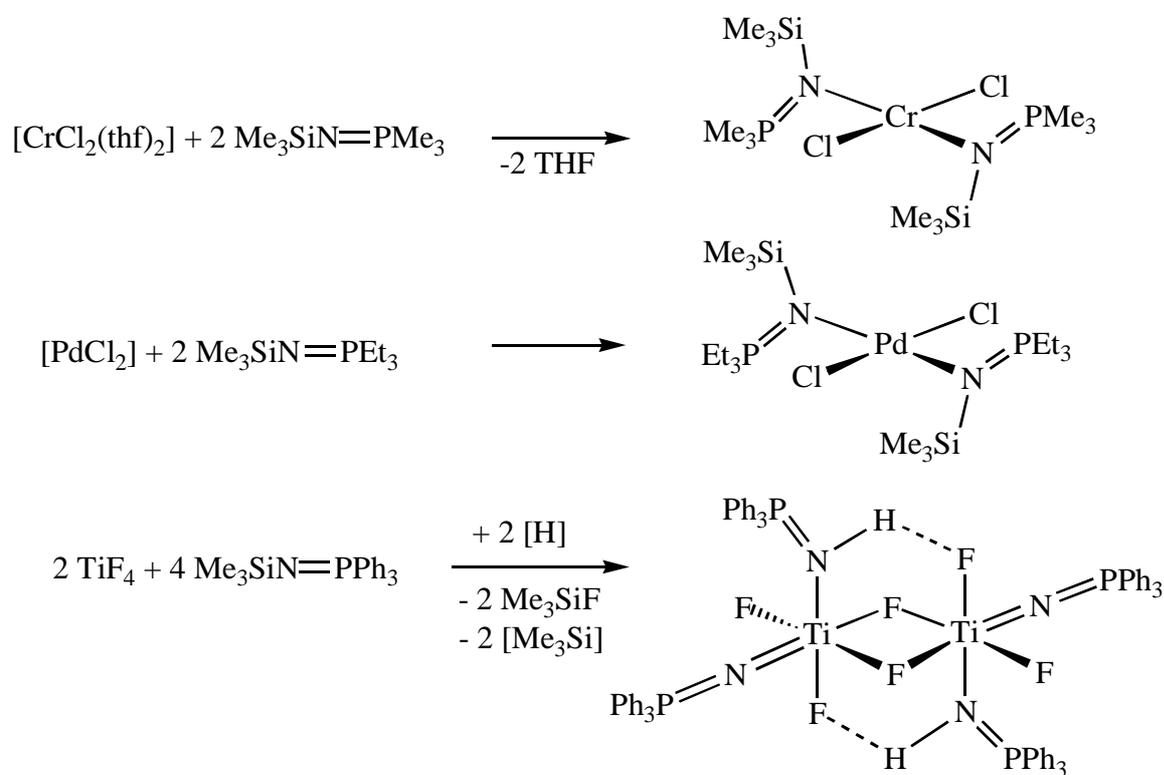
Bereits in der N-protonierten Form gelten Verbindungen vom Typ  $HN=P(NR_2)_3$  als „Superbasen“ [72], umso ausgeprägter sollte ihre  $\pi$ -Basizität in der deprotonierten Form des korrespondierenden anionischen N-Donorliganden sein.

Die Klasse der Phosphoraniminato-Komplexe vom Typ  $[M(NPPh_3)_nCl_{5-n}]$  ( $M = Nb, Ta$ ) ist bereits eingehend untersucht worden: *J. Strähle* und Mitarbeiter beschrieben mono-substituierte Vertreter ( $x = 1$ ) [73], *K. Dehnicke* et. al. auch zweifach- und vierfach-substituierte Verbindungen ( $x = 2, 4$ ) [68a, 74]. Während  $[Nb(NPPh_3)_2Cl_3]$  [74a] als Neutralkomplex stabil ist, lagert sich die homologe Tantalverbindung in Lösung in das ionische Isomer  $[Ta(NPPh_3)_4]^+[TaCl_6]^-$  um [74b]. Eine derartige Umlagerung wird an den

iso-Propyl-substituierten Verbindungen  $[M(NP^iPr_3)_2Cl_3]$  ( $M = Nb, Ta$ ) [68a] nicht beobachtet.

*K. Weber* gelang durch Umsetzung von  $[Nb(O)Cl_3]_n$  mit  $Me_3Si-N=P(NMe_2)_3$  die Synthese von  $[Nb\{NP(NMe_2)_3\}_2Cl_3]$ , des ersten  $d^0$ -Übergangsmetall-Komplexes des Hexamethyl-trisamido-imidophosphats [75]. Diese thermodynamisch offenbar bevorzugte Abspaltung von Siloxan in Konkurrenz zum ebenfalls denkbaren Chlorsilan ist bei der Umsetzung von  $d^0$ -Metall-oxochloriden mit N-silylierten Iminophosphoranen bereits mehrfach beobachtet worden [68a, 76].

Die Umsetzung von Metallchloriden mit N-silylierten Iminophosphoranen führt jedoch teilweise auch zur Bildung von Iminophosphoran- oder gemischten Phosphoraniminato-Iminophosphoran-Komplexen [68b, 77].



**Abb. 15:** Beispiele für die Synthese strukturell charakterisierter Iminophosphoran-Komplexe [77a, b].

Obwohl N-lithiierte Iminophosphorane schon seit langem bekannt sind [78], wurde diese Reaktivform des Liganden bisher selten zur Synthese höhervalenter Phosphoraniminato-Komplexe eingesetzt. Dies mag an dem gesteigerten Reduktionsvermögen N-lithiiertes im Vergleich zu N-silylierten Ligandsynthosen liegen. Das Problem der Redoxreaktion läßt sich jedoch umgehen, indem die N-Lithioverbindungen nicht in THF, sondern in unpolaren Kohlenwasserstoffen bei höheren Reaktionstemperaturen umgesetzt werden. Unter diesen Bedingungen kommt es vermutlich zur Disproportionierung intermediär gebildeter reduzierter

Zwischenstufen. So gelang *K. Weber* durch Umsetzung von  $\text{TaCl}_5$  mit  $\text{LiNP}^t\text{Bu}_3$  in Benzol die Synthese des ersten dreifach-substituierten Derivates  $[\text{Ta}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_3\text{Cl}_2]$  der Verbindungsklasse  $[\text{M}(\text{NPR}_3)_n\text{Cl}_{5-n}]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ). Dieser Komplex konnte auch anhand einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden [75].

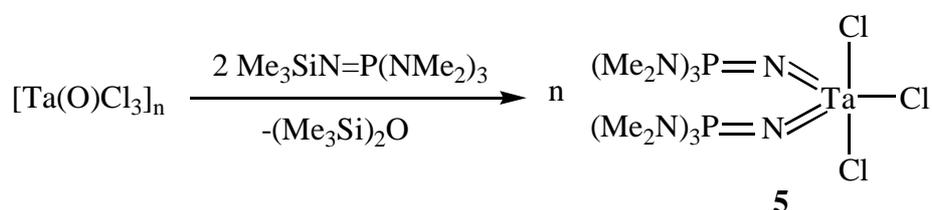
Diesen beiden, noch eher singulären Ergebnissen, galt es weitere Verbindungen hinzuzufügen. So lag es nahe zu versuchen, ob die zu  $[\text{Nb}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2\text{Cl}_3]$  analoge Tantalverbindung synthetisiert werden kann oder ob hier, wie bei den Komplexen mit Phenyl-substituiertem Phosphoraniminato-Liganden, die Umlagerung in eine ionische Verbindung zu beobachten ist. Des weiteren war herauszufinden, inwieweit sich die Umsetzung der Metallchloride mit N-lithiierten Iminophosphoranen auf die Synthese weiterer Derivate übertragen läßt.

Während sowohl die von  $[\text{MO}_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) abgeleiteten homoleptischen Imidokomplexe  $[\text{M}(\text{NR})_4]^{2-}$  [79] als auch die homoleptischen Phosphoraniminato-Verbindungen  $[\text{M}(\text{NPR}_3)_4]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [76, 80] bekannt sind, konnten bisher nur wenige neutrale Komplexe  $[\text{M}(\text{NR})_2(\text{NPR}'_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) synthetisiert werden [75, 79e, 81]. Es war auch nicht möglich, einen dieser Neutralkomplexe anhand einer Kristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Diese Lücke in der Klasse tetraedrischer Verbindungen, bei denen vier starke  $\sigma, \pi$ -Donoren an ein  $d^0$ -Metallzentrum der Gruppe 6 gebunden sind, sollte geschlossen werden. In diese Klasse lassen sich auch die isoelektronischen Komplexe  $[\text{M}(\text{O})_2(\text{NPR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) einfügen. Bisher wurde unseres Wissens nur ein Vertreter dieser Art, der Komplex  $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ , synthetisiert [82], der jedoch nicht strukturell charakterisiert werden konnte. Kurz vor Abschluß dieser Arbeiten gelang *K. Dehnicke* und Mitarbeitern jedoch die Synthese und Kristallstrukturanalyse der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{NPPh}_3)_2]$ , die durch Hydrolyse von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NPPh}_3)_3]$  erhalten wird [83]. Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NPPh}_3)_3]$  kann durch Umsetzung des Nitridchlorides  $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}_3]$  mit  $[\text{LiNPPh}_3]_6$  oder in besseren Ausbeuten durch Reaktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]$  mit dem N-lithiierten Iminophosphoran dargestellt werden. Gerade im Hinblick auf die Beantwortung der Frage nach der relativen Donorstärke der in dieser Arbeit beschriebenen  $\sigma, \pi$ -Donorliganden  $[\text{NR}]^{2-}$ ,  $[\text{O}]^{2-}$ ,  $[\text{NER}_3]^{2-}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ),  $[\text{NSO}_2\text{Tol}]^{2-}$ ,  $[\text{NBMes}_2]^{2-}$  und  $[\text{NPR}_3]^-$  lag eine umfassendere Beschreibung der Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{E})_2(\text{NPR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) nahe. Ein Vergleich der Eigenschaften der analogen Verbindungen  $[\text{M}(\text{E})_2(\text{NPR}_3)_2]$  mit  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$  und  $\text{R} = \text{NMe}_2$  sollte Aufschluß darüber geben, ob Hexamethyl-trisamido-imidophosphat tatsächlich außergewöhnlich gute Donoreigenschaften besitzt.

## 2. Phosphoraniminato-Komplexe der Metalle Niob und Tantal

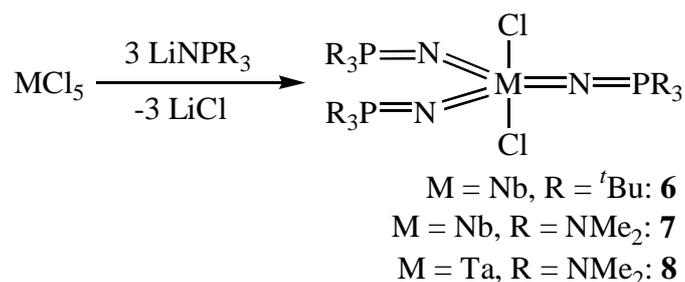
### 2.1. Bis- und Tris-substituierte Phosphoraniminato-Komplexe mit neuem P-Substitutionsmuster

Ähnlich wie die homologe Niobverbindung [75] kann auch  $[\text{Ta}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2\text{Cl}_3]$  (**5**) durch Reaktion des entsprechenden Oxotrichlorides  $[\text{Ta}(\text{O})\text{Cl}_3]_n$  mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  dargestellt werden.

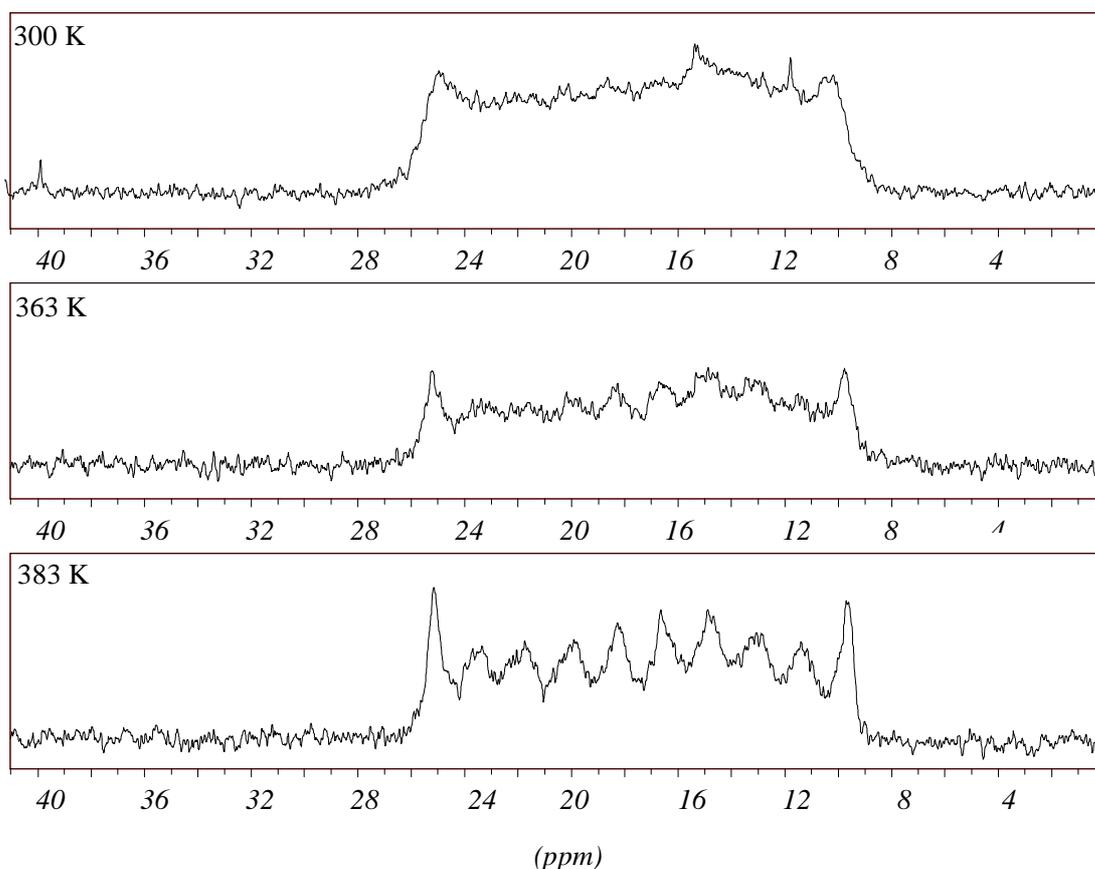


Die Resonanz der äquivalenten Phosphorkerne liegt mit 25.1 ppm am unteren Ende des Erwartungsbereiches (50.6 - 22.5 ppm), der für ungeladene Phosphoraniminato-Komplexe angegeben wird [12a]. Dies kann auf die starke Abschirmung des Phosphorkerns durch die drei elektronenschiebenden  $\text{NMe}_2$ -Substituenten zurückgeführt werden. Die Verbindung ist in Toluol löslich und kann aus einem Gemisch von Toluol und Hexan (3:1) in Form eines hellbeigen mikrokristallinen Pulvers erhalten werden. Die Löslichkeit in Toluol sowie die chemische Verschiebung der Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lassen vermuten, daß **5** ähnlich wie der strukturell charakterisierte Komplex  $[\text{Nb}(\text{NPPPh}_3)_2\text{Cl}_3]$  [74a] als einkerniger trigonal-bipyramidaler Neutralkomplex vorliegt. Es gelang bisher weder von **5** noch von dem analogen Niobkomplex geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten.

Durch Reaktion von Niob- bzw. Tantalpentachlorid mit den lithiierten Liganden  $\text{LiN}=\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \textit{t}\text{Bu}, \text{NMe}_2$ ) sind nicht nur der bereits beschriebene Komplex  $[\text{Ta}(\text{NP}\textit{t}\text{Bu}_3)_3\text{Cl}_2]$ , sondern auch die Derivate  $[\text{M}(\text{NPR}_3)_3\text{Cl}_2]$  zugänglich.



Eine denkbare Folgereaktion von **6** - **8** mit weiteren Ligandäquivalenten zu ionischen Komplexen  $[M(NPR_3)_4]^+Cl^-$  mit Tetraedergeometrie wird nicht beobachtet. Sie ist offensichtlich aus sterischen Gründen inhibiert. Die Reaktivität von  $LiNP(NMe_2)_3$  gegenüber  $NbCl_5$  ist so hoch, daß die beiden Verbindungen bereits als Feststoffe miteinander reagieren. Aus diesem Grund kann bei der Darstellung der Verbindung  $[Nb\{NP(NMe_2)_3\}_3Cl_2]$  **7** nicht das Gemenge der beiden Edukte in Benzol suspendiert werden. Vielmehr muß für eine kontrollierte Reaktionsführung eine Suspension von  $NbCl_5$  in Benzol zu einer Suspension der lithiierten Verbindung in Benzol gegeben werden. Die Verbindungen **6** - **8** können aus einem Gemisch von Toluol und Hexan in Form farbloser bis blaßgelber Feststoffe kristallisiert werden. Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren offenbaren über einen breiten Temperaturbereich chemisch äquivalente Phosphorkerne, was mit einer trigonal-bipyramidalen Komplexgeometrie mit drei äquatorialen  $NPR_3$ -Liganden im Einklang steht. Diese Komplexgeometrie konnte für  $[Ta(NP^tBu_3)_3Cl_2]$  auch kristallstrukturanalytisch bestätigt werden [75]. Eine spektroskopisch interessante Besonderheit bietet der Komplex  $[Nb\{NP(NMe_2)_3\}_3Cl_2]$  **7**, dessen  $^{31}P$ -Resonanz im Gegensatz zu den anderen hier beschriebenen Verbindungen bei Raumtemperatur erst nach etwa 1800 Pulsen als extrem breites Signal im Bereich von 10.0 bis 24.8 ppm erkennbar wird (vgl. Abb. 16).



**Abb. 16:**  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ( $C_6D_5Br$ , 162 MHz) von  $[Nb\{NP(NMe_2)_3\}_3Cl_2]$  (**7**) bei verschiedenen Temperaturen.

Bei erhöhter Meßtemperatur von 383 K ist ein Dezett bei 17.9 ppm zu beobachten. Die Multiplizität dieses Signals steht im Einklang mit einer  $^2J$  Kopplung des Quadrupolkerns  $^{93}\text{Nb}$  ( $I = 9/2$ , 100% natürliche Häufigkeit) mit dem Kern  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ). Die Kopplungskonstante beträgt 279 Hz. Niob-Phosphor-Kopplungen sind in Lösung extrem selten beobachtet worden, da die Relaxationszeit des Quadrupolkerns  $^{93}\text{Nb}$  sehr kurz ist. Temperaturerhöhung führt zu einer Verlangsamung der Relaxation, so daß die Aufspaltung des Signals durch die  $^2J(\text{NbP})$  Kopplung aufgelöst wird [84]. Eine andere Methode die Relaxation des Quadrupolkerns  $^{93}\text{Nb}$  zu verringern, ist die Festkörper  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie mittels der MAS Technik. Dieser Methode verdanken wir Vergleichswerte der Kopplungskonstanten  $^1J(\text{NbP})$ , die bei Niob-Phosphankomplexen im Bereich von 470 - 913 Hz liegen [85]. Phosphoraniminato-Niobkomplexe mit niedrigerer Symmetrie, wie etwa die zweifach-substituierten Vertreter  $[\text{Nb}(\text{NPR}_3)_2\text{Cl}_3]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  [74a] bzw.  $\text{NMe}_2$  **5**), zeigen lediglich eine leichte Signalverbreiterung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Für die Beobachtung der  $^2J(\text{NbP})$  Kopplung scheint aber neben der  $\text{C}_3$ -symmetrischen Umgebung des Quadrupolkerns  $^{93}\text{Nb}$  auch noch das Substitutionsmuster am  $^{31}\text{P}$ -Kern entscheidend zu sein. So zeigt Komplex **6**  $[\text{Nb}(\text{NP}^i\text{Bu}_3)_3\text{Cl}_2]$  im Gegensatz zu **7** ein relativ scharfes Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. N-Substituenten am Phosphoratom begünstigen offenbar die Beobachtbarkeit der  $^2J(\text{NbP})$  Kopplung, denn in einer ähnlich linearen Nb-N-P Bindungsanordnung eines kürzlich beschriebenen N-Phosphanylimido-Komplexes  $[\text{Nb}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{NR}'\text{R})_3]$  [10] wurde – wiederum bei  $\text{C}_3$ -symmetrischer Umgebung des Quadrupolkerns  $^{93}\text{Nb}$  – eine  $^2J(\text{NbP})$  Kopplung beobachtet. Diese führt jedoch nur zu einem stark verbreiterten Signal, eine Aufspaltung zum Dezett ist nicht zu beobachten.

## 2.2. Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften

**Tabelle 3:** Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten bereits bekannter, sowie der neu dargestellten Phosphoraniminato-Komplexe der Metalle Niob und Tantal [ppm].

	<b>R = <math>^i\text{Bu}</math></b> <b>M = Nb</b>	<b>M = Ta</b>	<b>R = <math>\text{NMe}_2</math></b> <b>M = Nb</b>	<b>M = Ta</b>
<b><math>[\text{M}(\text{NPR}_3)_2\text{Cl}_3]</math></b>			18.7 [ $\text{CDCl}_3$ ]	25.1 [ $\text{CDCl}_3$ ]
<b><math>[\text{M}(\text{NPR}_3)_3\text{Cl}_2]</math></b>	46.5 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]	43.1 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]	17.9 [ $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ]	25.2 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]

Ein Vergleich der Resonanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt, daß sich die Einführung eines zusätzlichen Phosphoraniminato-Liganden kaum auf die Entschirmung und damit näherungsweise auf die Elektronendichte am Phosphoratom des Coliganden auswirkt.

Interessanterweise führt ein Wechsel von Niob zu Tantal im Falle der tert.-Butyl-substituierten Liganden zu einer Abschirmung, im Falle der  $\text{NMe}_2$ -substituierten Liganden jedoch zu einer Entschirmung des Phosphorkerns.

Ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit ist es, Aufschluß über die relative Donorstärke der verschiedenen  $\sigma, \pi$ -Donorliganden oder, in anderen Worten, der Stärke der Metall-Stickstoffbindung zu erhalten. Die IR-Spektroskopie stellt nach den klassischen Modellen des harmonischen oder anharmonischen Oszillators einen direkten Zusammenhang zur Stärke einer Bindung her [86]. Allerdings ist die Frequenz der Schwingung auch von den Massen der jeweiligen Atome abhängig, und im linearen System  $[\text{M}=\text{N}-\text{E}]$  sind die M-N und die N-E Schwingung stark gekoppelt [12a, 14a]. Diese Kopplung führt dazu, daß  $\nu(\text{MN})$  kurzwellig und  $\nu(\text{NE})$  langwellig verschoben wird [14a]. Eine Abwinkelung der Einheit  $[\text{M}=\text{N}-\text{E}]$  bewirkt eine Verringerung der Kopplung und damit der Separation der beiden Banden. *K. Dehnicke* und *J. Strähle* stellen an den Verbindungen  $[\text{VCl}_3(\text{NX})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) fest, daß sich die Absorption der M-N- und der N-X-Schwingung im IR-Spektrum mit zunehmender Masse des Atoms X zu kleineren Wellenzahlen verschiebt [14a, 87]. *J.H. Osborne* und *W.C. Trogler* beobachten bei IR-Untersuchungen an der mit dem schwereren Stickstoff-Isotop  $^{15}\text{N}$  markierten Verbindung  $[\text{Cp}_2^*\text{V}^{15}\text{NPh}]$  gegenüber  $[\text{Cp}_2^*\text{VNPh}]$  ebenfalls eine langwellige Verschiebung zweier Banden [88]. Diese Autoren ordnen jedoch die kürzerwellige Bande bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1307\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{NC})$ , die längerwellige bei  $934\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $923\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{MN})$  zu. Teilweise werden die beiden durch die Imido- oder Phosphoraniminato-Liganden hervorgerufenen Banden auch nicht getrennt  $\nu(\text{MN})$  und  $\nu(\text{NE})$  zugeordnet, sondern einer asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung der gesamten Gruppe M-N-E [12a, 68a]. *D.S. Williams* sagt auf Grundlage semi-empirischer Berechnungen für Monoimido-Komplexe des Tantals eine asymmetrische Streckschwingung der Einheit M-N-C im Bereich von ca.  $1200 - 1400\text{ cm}^{-1}$  und eine symmetrische Streckschwingung im Bereich von ca.  $600 - 750\text{ cm}^{-1}$  voraus [89]. Hinzu kommt eine schwache Absorption um ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$ , die einer N-C-C-Kombinationsschwingung zuzuordnen ist. Durch Vergleich mit den experimentell bestimmten IR-spektroskopischen Daten einer Reihe Monoimido-Komplexen der Metalle Niob und Tantal konnten diese Vorhersagen bestätigt werden.

Aus IR-spektroskopischen Daten wurden bisher eher selten Rückschlüsse auf die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung der Einheit  $[\text{M}-\text{N}-\text{E}]$  gezogen. *K. Dehnicke* und Mitarbeiter beobachteten an den Verbindungen  $[\text{NbCl}_4(\text{NPR}_3)(\text{MeCN})]$  und  $[\text{TaCl}_4(\text{NPR}_3)]_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}$ ), daß  $\nu_{\text{as}}(\text{MNP})$  im Falle der iso-Propyl-substituierten Derivate gegenüber  $\text{R} = \text{Ph}$  kurzwellig verschoben ist. In Übereinstimmung mit einer größeren Donorstärke ist die Metall-Stickstoff-Bindung in  $[\text{NbCl}_4(\text{NP}^i\text{Pr}_3)(\text{MeCN})]$  auch deutlich kürzer als in phenylsubstituierten Phosphoraniminato-Komplexen des Niobs mit gleicher

Koordinationszahl, dasselbe trifft für den Vergleich der Verbindungen  $[\text{TaCl}_4(\text{NPR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}$ ) zu [68a, 73].

In der Reihe der Komplexe  $[\text{Ta}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{dme})]$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Dip}, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{PhCN}, 2\text{-Naphthyl}$ ) wird  $\nu(\text{MNC})$  für  $\text{Ar} = 2\text{-Naphthyl}$  bei der niedrigsten Wellenzahl beobachtet. *D.S. Williams* begründet dies mit den schlechten Donoreigenschaften des 2-Naphthyl-Restes.

**Tabelle 4:** Vergleich der IR-Absorption (Nujol)  $[\text{cm}^{-1}]$  der Kombinationsschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{MNP})$ .

	<b>R = <i>t</i>Bu</b> <b>M = Nb</b>	<b>M = Ta</b>	<b>R = NMe<sub>2</sub></b> <b>M = Nb</b>	<b>M = Ta</b>
<b><math>[\text{M}(\text{NPR}_3)_2\text{Cl}_3]</math></b>			1113	1144
<b><math>[\text{M}(\text{NPR}_3)_3\text{Cl}_2]</math></b>	1078	1105	1137	1167

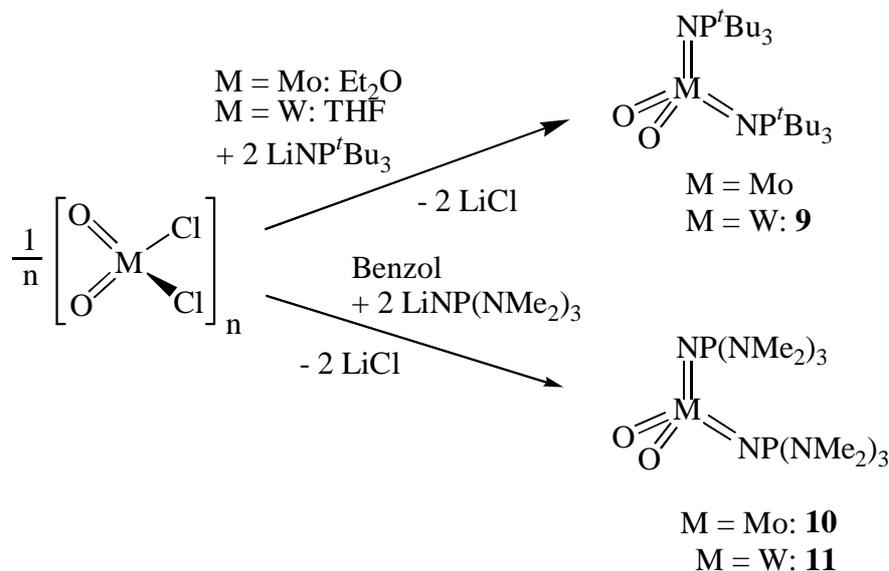
Die Gegenüberstellung der Lagen der  $\nu_{\text{as}}(\text{MNP})$  zuzuordnenden Banden im IR-Spektrum zeigt, daß der Wechsel von Niob zu Tantal zu einer Verschiebung der Absorption zu höheren Wellenzahlen führt. Dies entspricht dem allgemeinen Trend, daß bei strukturell vergleichbaren Übergangsmetall-Komplexen, je nach Stellung des Metalls im Periodensystem, mit steigender Periode oder steigender Gruppe  $\nu(\text{MN})$  kurzweilig verschoben wird. Als Ursache wird die in dieser Richtung zunehmende  $\pi$ -Überlappungsfähigkeit der Übergangsmetalle angesehen [14a]. Der Wechsel von den Verbindungen mit tert.-Butyl-substituierten Liganden zu den entsprechenden Verbindungen mit  $\text{NP}(\text{NMe}_2)_3$ -Liganden hat ebenfalls eine Verschiebung der Bande zu größeren Wellenzahlen zur Folge, entsprechend der erwarteten größeren Donorfähigkeit dieses als „Superbase“ angesehenen Liganden. Erstaunlich ist, daß in den dreifach-substituierten Verbindungen ebenfalls eine Verschiebung der Absorption zu höheren Wellenzahlen beobachtet wird. Hier sollte eher eine Abnahme der Bindungsordnung aufgrund des dritten um die  $\pi$ -Orbitale konkurrierenden Liganden zu erwarten sein.

### 3. Tetraederkomplexe der Metalle Molybdän und Wolfram mit vier $\sigma, \pi$ -Donorliganden

#### 3.1. Phosphoraniminato-Komplexe der Art $[\text{M}(\text{O})_2(\text{NPR}_3)_2]$

Um für Vergleichszwecke NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufnehmen zu können sowie geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten, wurde die Synthese der bekannten Verbindung  $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{NP}^i\text{Bu}_3)_2]$  [82] wiederholt und modifiziert.

Darüber hinaus können die homologen Komplexe  $[M(O)_2(NPR_3)_2]$  ( $M = Mo, W$ ) auf derselben Syntheseroute erhalten werden. Die beiden Verbindungen mit  $NP^tBu_3$ -Liganden lassen sich in Diethylether bzw. THF durch Reaktion der entsprechenden Dioxodichloride mit  $LiNP^tBu_3$  darstellen. Für die Synthese der Molybdänverbindung kann nur Diethylether als Lösungsmittel verwendet werden, um Nebenreaktionen zu minimieren.

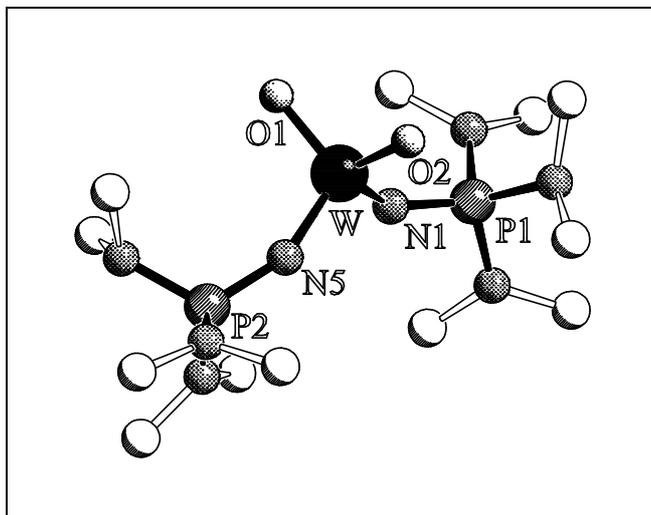


Bei der Synthese der  $NP(NMe_2)_3$ -substituierten Verbindungen ist Benzol ein geeignetes Lösungsmittel, in dem  $LiNP(NMe_2)_3$  eine noch hinreichende Löslichkeit und Reaktivität aufweist. In THF und  $Et_2O$  finden verstärkt Nebenreaktionen wie die Bildung von  $[H_2NP(NMe_2)_3]^+Cl^-$  statt. Auch die Verwendung von Toluol führt dazu, daß eine große Menge an  $[H_2NP(NMe_2)_3]^+Cl^-$  als Reaktionsprodukt zu beobachten ist. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über eine reduzierte Molybdän-Spezies, die zu einer radikalischen H-Abstraktion aus den Lösungsmitteln neigt. Alle vier Verbindungen sind nur in mäßiger Ausbeute zugänglich, da Nebenreaktionen nicht gänzlich vermieden werden können. Die Reaktionsprodukte sind in Toluol und MeCN sowie im Falle der  $NP^tBu_3$ -substituierten Verbindungen sogar in Chloroform stabil.

Während sich  $[Mo(O)_2(NP^tBu_3)_2]$  bei  $177^\circ C$  zersetzt und der Schmelzpunkt der analogen Wolframverbindung  $284^\circ C$  beträgt, schmelzen die Komplexe mit  $NP(NMe_2)_3$ -Liganden bei  $82^\circ C$  ( $M = Mo$ ) bzw.  $96^\circ C$  ( $M = W$ ) unzersetzt und reversibel. Die Löslichkeit der Verbindungen  $[M(O)_2\{NP(NMe_2)_3\}_2]$  ( $M = Mo: \mathbf{10}, W: \mathbf{11}$ ) in Toluol ist zudem höher, was auf geringere intermolekulare Kräfte hinweist. Leider konnten bisher noch keine für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle der Verbindungen  $[M(O)_2(NP^tBu_3)_2]$  ( $M = Mo, W: \mathbf{9}$ ) erhalten werden.

### 3.2. Struktur der Verbindung $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ (**11**) im Kristall

Für  $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**11**) gelang es hingegen, Einkristalle aus Toluol/Hexan zu züchten. Es wurde bestätigt, daß im Kristall keinerlei intermolekulare koordinative Wechselwirkungen  $[\text{W}=\text{O} \cdots [\text{W}]$  vorliegen:



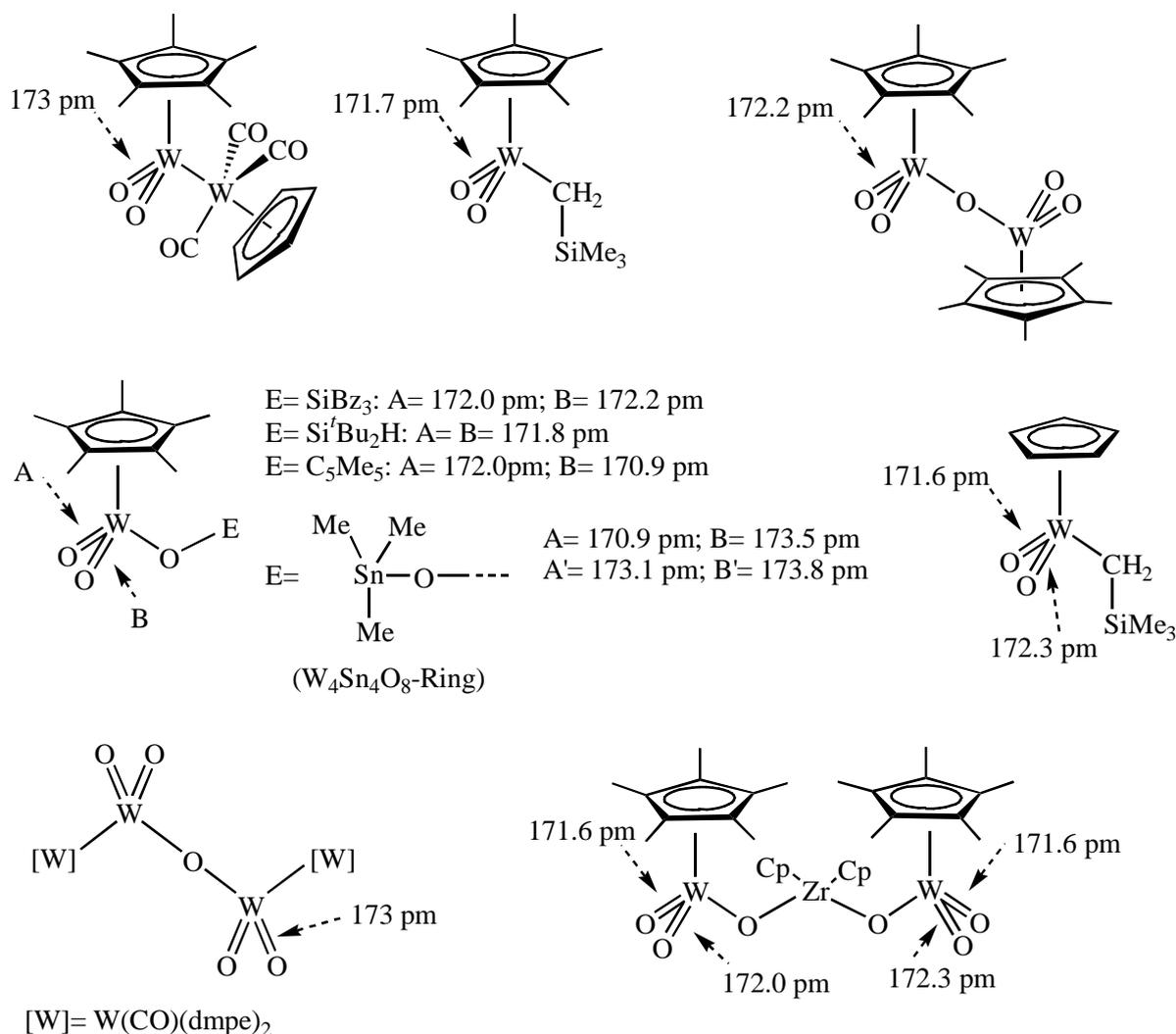
**Abb. 17:** Struktur der Verbindung  $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**11**).

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindung  $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**11**).

W-O1	175.0(10)	O1-W-O2	107.8(6)
W-O2	173.9(10)	O1-W-N1	108.3(5)
W-N1	184.9(9)	O1-W-N5	111.0(4)
W-N5	191.1(11)	O2-W-N1	111.1(4)
N1-P1	158.3(8)	O2-W-N5	109.6(5)
N5-P2	157.3(8)	N1-W-N5	108.9(5)
		W-N1-P1	152.6(7)
		W-N5-P2	140.7(8)

Die Koordinationsgeometrie um das Wolframatom entspricht einem leicht verzerrten Tetraeder mit Winkeln zwischen  $107.8^\circ$  und  $111.1^\circ$ . Es handelt sich unseres Wissens um den ersten, durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisierten, mononuclearen tetraedrischen Wolfram-dioxo-Komplex, der nicht durch einen Cyclopentadienyl-Liganden stabilisiert ist. Zu Vergleichszwecken können strukturell charakterisierte Komplexe der Art  $[\text{Cp}^{(*)}\text{W}(\text{O})_2\text{X}]$  mit pseudo-tetraedrischer Anordnung der Liganden um das Zentralatom [90] sowie der durch ein

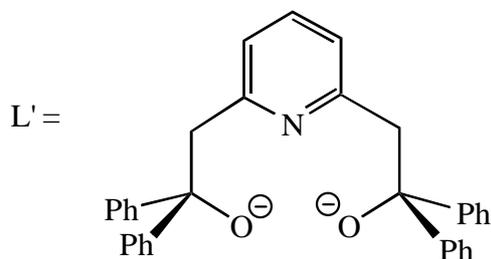
weiteres niedervalentes Wolframzentrum stabilisierte Komplex  $[\text{W}_2(\text{O})_4(\mu\text{-O})\{\text{W}(\text{CO})(\text{dmpe})_2\}_2]$  [91] herangezogen werden.



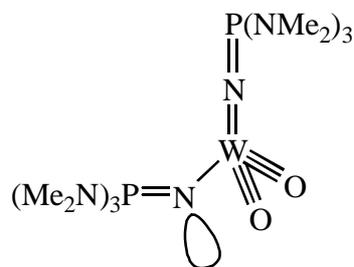
**Abb. 18:** Beispiele strukturell charakterisierter Wolfram-dioxo-Komplexe [90, 91] mit tetraedrischer Koordination des Metallzentrums.

In allen diesen Komplexen liegt die W-O-Bindungslänge in dem engen Bereich von 170.9 pm bis 173.8 pm. Der W-O-Abstand in **11** befindet sich mit durchschnittlich 174.5 pm knapp außerhalb dieses Bereiches. Die W-N-Bindungslängen der beiden Phosphoraniminato-Liganden in **11** unterscheiden sich auffälligerweise um 6.2 pm, die W-N-P Winkel um fast  $12^\circ$ . Die längere Bindung korreliert hierbei mit dem kleineren Winkel. Für Imido- und Phosphoraniminato-Komplexe ist bekannt, daß die Winkel in einem weiten Bereich variieren können, ohne direkten Zusammenhang zur Hybridisierung des Stickstoffatoms oder zur M-N-Bindungsordnung [13b, 92]. Dennoch kann im vorliegenden Fall eventuell von zwei verschiedenartig gebundenen  $\text{NPR}_3$ -Liganden ausgegangen werden. Während der größere der beiden Winkel zwar an der unteren Grenze, aber dennoch innerhalb des für „lineare“

Anordnung angegebenen Bereiches von  $150^\circ$  bis  $180^\circ$  liegt, unterschreitet der kleinere Winkel (W-N5-P2) mit  $141^\circ$  diesen Wert deutlich. Derartige Differenzen in den Bindungsmodi zweier gleicher Liganden am selben Metallzentrum sind zwar selten, wurden aber in den Diimido-Komplexen  $[\text{Mo}(\text{NPh})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$  [93] und  $[\text{Mo}(\text{NDip})_2(\text{L}')]$  [94]



bereits beobachtet. Die Winkeldifferenzen betragen  $26^\circ$  ( $[\text{Mo}(\text{NDip})_2(\text{L}')]])$  bzw.  $30^\circ$  ( $[\text{Mo}(\text{NPh})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ ). Beide M-N-Bindungen in  $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**11**) sind deutlich länger als in  $[\text{W}(\text{NPPh}_3)_4]^{2+}$  ( $\varnothing = 181$  pm). Auch die Winkel sind signifikant kleiner ( $[\text{W}(\text{NPPh}_3)_4]^{2+}$ :  $\varnothing = 160^\circ$ ) [76b]. Der P-N-Abstand ist mit durchschnittlich 157.8 pm im Bereich einer Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung [95] und für Phosphoraniminato-Komplexe vergleichsweise kurz [12a]. Eine ähnlich kurze P-N-Bindung wird zum Beispiel in dem ebenfalls  $\pi$ -gesättigten Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NPPh}_3)_3]$  ( $\varnothing$  P-N = 157 pm) [96] beobachtet. Die Bindungssituation in **11** kann deshalb am besten durch folgende Lewisformel beschrieben werden:



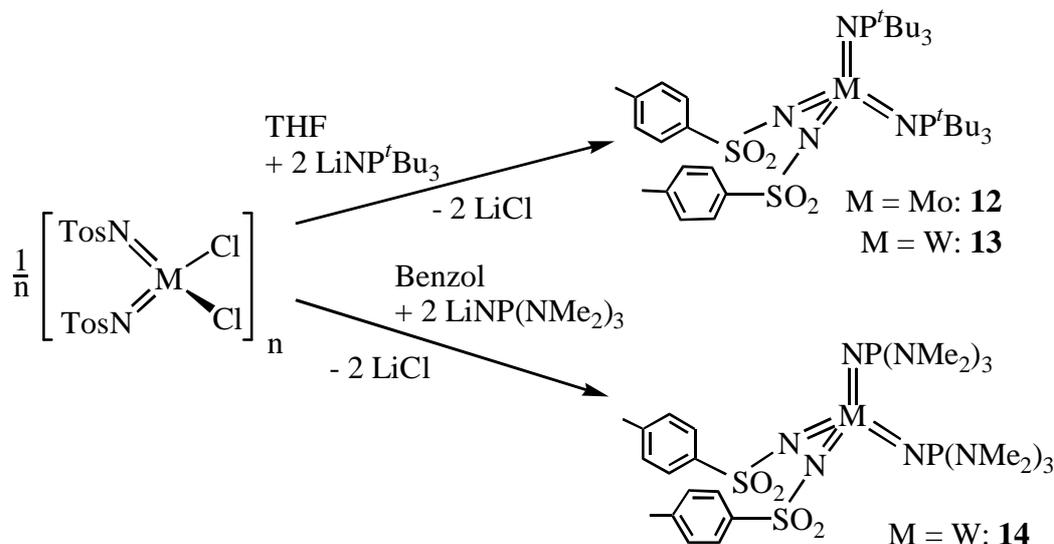
**Abb. 19:** Beschreibung der Bindungssituation in  $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**11**).

Einer der beiden Phosphoraniminato-Liganden bildet keine  $\pi$ -Bindung zum Metallzentrum mehr aus. Er besitzt ein stereochemisch aktives, freies Elektronenpaar am Stickstoff, um so eine elektronische Übersättigung des Metallzentrums zu vermeiden. Die Verbindung läßt sich als ein 18-Elektronen-Komplex beschreiben, dessen  $d^0$ -Metallzentrum vier  $\sigma$ - und fünf  $\pi$ -Bindungen zu den Liganden ausbildet. Dies entspricht der von *Z. Lin* und *M.B. Hall* für einen tetraedrischen Komplex mit vier zur Ausbildung einer Dreifachbindung befähigten Liganden berechneten maximal möglichen Anzahl an  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Bindungen [97]. Obige Schreibweise mit lokalisierten Bindungen spiegelt als eine der verschiedenen Grenzformen nur ein

Extremum der Elektronenverteilung wider, sie ist aufgrund der strukturellen Daten jedoch stärker zu wichten. Der Bindungsgrad der W-O-Bindungen liegt zwischen dem einer Doppel- und einer Dreifachbindung, der Bindungsgrad beider W-N-Bindungen zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung, wobei zumindest im Feststoff der Bindungsgrad einer der beiden W-N-Bindungen mehr dem einer Doppel-, der Bindungsgrad der anderen mehr dem einer Einfachbindung entspricht. Im Rahmen der NMR-Zeitskala sind die Liganden in Lösung äquivalent. Wie sich aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NDip})_2(\text{L}')]_n$  schließen läßt, sind auch in diesem Fall die beiden Imidoliganden in Lösung äquivalent [94]. Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NPh})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  wurde nur  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert, so daß hier keine weiteren Rückschlüsse gezogen werden können [93]. Eine Differenz in den Bindungsmodi zweier sonst gleicher Imido- oder Phosphoraniminato-Liganden im NMR-Experiment in Lösung ist unseres Wissens bisher auch sonst noch nicht beobachtet worden.

### 3.3. Phosphoraniminato-Komplexe der Art $[\text{M}(\text{NTos})_2(\text{NPR}_3)_2]$

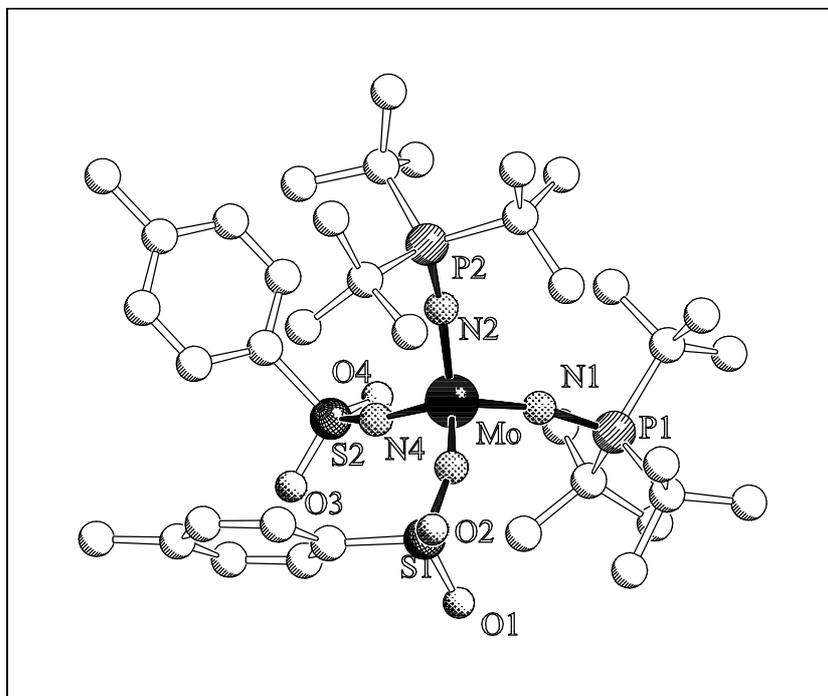
Entsprechend den homologen Oxoverbindungen konnten die Komplexe  $[\text{M}(\text{NTos})_2(\text{NPR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{tBu}, \text{NMe}_2$ ) durch Umsetzung der N-Tosylimido-Komplexe  $[\text{M}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  mit den jeweiligen N-lithiierten Iminophosphoranen  $\text{LiNPR}_3$  dargestellt werden. Hierbei wurden in Bezug auf beide Metalle und Liganden deutliche Reaktivitätsunterschiede festgestellt. Während sich für die Synthese der Komplexe mit tert.-Butyl-substituierten Phosphoraniminato-Liganden THF als geeignetes Lösungsmittel erwies, war zur Synthese der  $\text{NP}(\text{NMe}_2)_3$ -substituierten Verbindungen nur Benzol als Solvens geeignet, da in THF die Bildung von  $[\text{H}_2\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]^+\text{Cl}^-$  als Hauptprodukt beobachtet wurde.



Wie schon an den Oxoverbindungen beobachtet, haben die  $\text{NP}^t\text{Bu}_3$ -substituierten Verbindungen einen deutlich höheren Schmelzpunkt und eine geringere Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen. Die Komplexe  $[\text{M}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ; **W**: **14**) bilden bei Anwesenheit von Verunreinigungen leicht Öle. Die Wolframverbindung kann durch Kristallisation aus einem Gemisch aus Toluol und Hexan von Nebenprodukten abgetrennt und analysenrein erhalten werden. Für  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  gelang dies bisher nicht vollständig. Die NMR-spektroskopischen Daten des als Rohprodukt erhaltenen Öls weisen auf einen größeren Anteil eines durch Redoxreaktionen gebildeten Nebenproduktes hin. Dagegen sind die Komplexe  $[\text{M}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  **12**, **W** **13**) vergleichsweise leicht zur Kristallisation zu bringen. Auch bei der Synthese dieser Verbindungen wird die größere Oxidationskraft von Molybdän(VI) im Vergleich zu Wolfram(VI) durch die vermehrte Bildung von Nebenprodukten deutlich. Sowohl  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$  (**12**) als auch  $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**14**) konnten strukturell charakterisiert werden.

### 3.4. Struktur der Verbindung $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ (**12**) im Kristall

Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$  (**12**) in THF können bei Raumtemperatur Einkristalle dieser Verbindung erhalten werden.

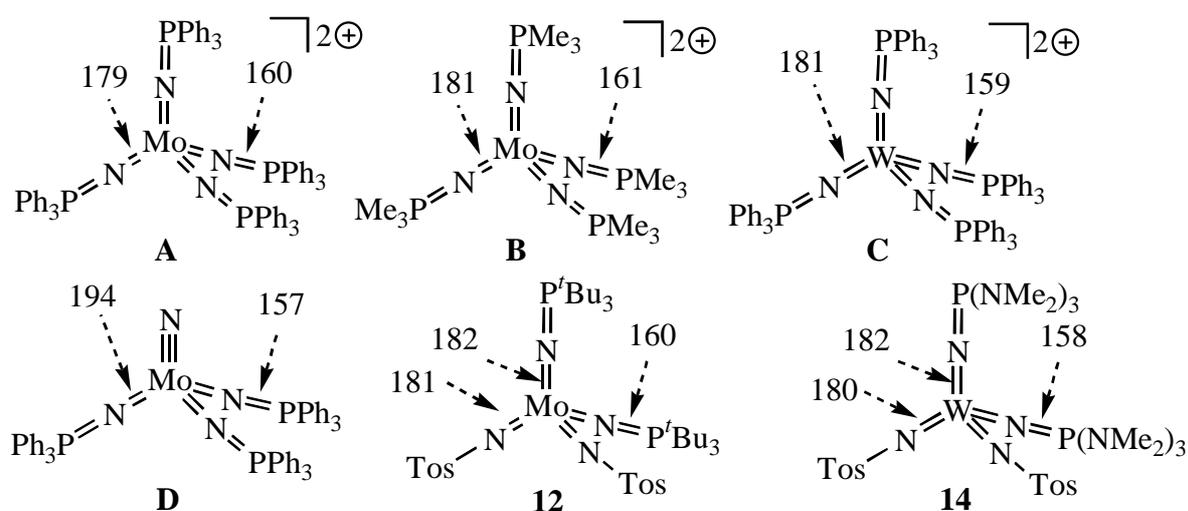


**Abb. 20:** Struktur der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$  (**12**).

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$  (**12**).

Mo-N1	181.6(2)	Mo-N1-P1	167.75(15)
Mo-N2	182.9(2)	Mo-N2-P2	159.68(14)
Mo-N3	182.0(2)	Mo-N3-S1	154.83(15)
Mo-N4	180.4(2)	Mo-N4-S2	156.96(16)
N1-P1	160.1(2)	N1-Mo-N2	109.56(10)
N2-P2	159.3(2)	N1-Mo-N3	109.13(9)
N3-S1	157.4(2)	N1-Mo-N4	110.29(9)
N4-S2	158.4(2)	N2-Mo-N3	109.58(9)
		N2-Mo-N4	108.76(10)
		N3-Mo-N4	109.52(10)

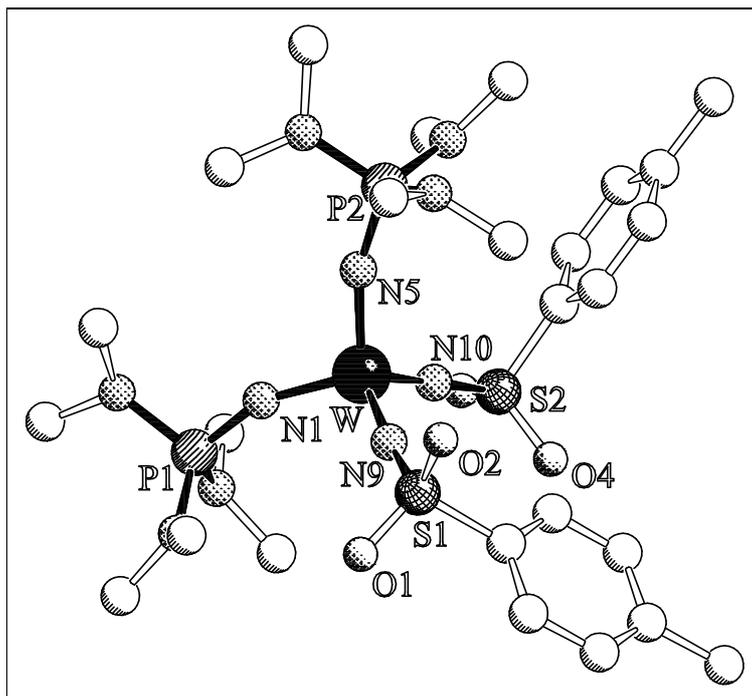
Das Molybdänatom ist leicht verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben. Die M-N-Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig. Durchschnittlich ist die M-N-Bindung der Phosphoraniminato-Liganden zwar um ca. 1 pm länger als die der Tosylimido-Liganden, aber beide Ligandgruppen bilden sowohl eine kürzere als auch eine längere Bindung aus. Der Bereich der Bindungslängen der beiden verschiedenen Liganden überschneidet sich. Die Winkel M-N-E variieren relativ stark, dennoch ist bei jedem der Liganden von einer näherungsweise „linearen“ Anordnung ( $\text{M-N-E} > 150^\circ$ ) auszugehen [13b, 92]. Obwohl die Tosylimido-Liganden durchschnittlich die kürzeren Bindungen zum Metallzentrum ausbilden, ist die Abwinkelung am Stickstoffatom stärker. Dies verdeutlicht erneut, daß kein zwingender Zusammenhang zwischen Bindungslängen und Winkeln in der Einheit [M-N-E] besteht.

**Abb. 21:** Vergleich mit den durchschnittlichen Bindungslängen [pm] anderer strukturell charakterisierter Phosphoraniminato-Komplexe **A**: [80a], **B**: [80b], **C**: [76], **D**: [96].

Die Mo-N-Bindungen sind mit durchschnittlich 181.7 pm etwas länger als in  $[\text{Mo}(\text{NPR}_3)_4]^{2+}$  [80], aber noch deutlich kürzer als die Mo-N-Abstände der Phosphoraniminato-Liganden in dem ebenfalls  $\pi$ -gesättigten Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NPPh}_3)_3]$  [96] (Abb. 21). Dieser Unterschied zeigt die wesentlich größere  $\sigma, \pi$ -Donorfähigkeit des  $[\text{N}]^{3-}$  Liganden gegenüber dem Phosphoraniminato-Liganden  $[\text{NPR}_3]^-$  und dem Sulfonylimido-Liganden  $[\text{NSO}_2\text{R}]^{2-}$ . Im Vergleich zu anderen N-Tosylimido-Komplexen des Molybdäns [32a,d] (M-N: 161-170 pm) ist eine deutliche Verlängerung des Mo-N-Abstandes der Sulfonylimido-Liganden festzustellen. Der N-P-Abstand ist mit durchschnittlich 160 pm identisch mit dem in den homoleptischen Komplexen  $[\text{M}(\text{NPR}_3)_4]^{2+}$  [76, 80], aber für Phosphoraniminato-Komplexe vergleichsweise kurz [12a]. Dies weist darauf hin, daß ein Teil der erhöhten Ladungsdichte am Stickstoffatom auf die Phosphoniogruppe übertragen und der Komplex so stabilisiert wird. Der N-S-Abstand entspricht mit durchschnittlich 158 pm dem anderer Sulfonylimido-Komplexe (154-166 pm) [10, 32]. Insgesamt läßt sich folgern, daß basierend auch den M-N-Bindungslängen die Liganden  $[\text{NTos}]^{2-}$  und  $[\text{NP}^t\text{Bu}]^-$  in etwa die gleiche  $\sigma, \pi$ -Donorstärke besitzen sollten.

### 3.5. Struktur der Verbindung $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ (**14**) im Kristall

Die Struktur der Verbindung  $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**14**) entspricht im wesentlichen der vorher diskutierten Struktur des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$  (**12**). Die Verzerrung der tetraedrischen Koordination um das Metallzentrum ist in **14** etwas größer als in **12**. Dagegen sind die Bindungslängen der beiden Phosphoraniminato-Liganden in **14** nahezu identisch. Auch die interatomaren Abstände in den beiden Sulfonylimido-Liganden zeigen eine größere Übereinstimmung als die Bindungslängen in dem Molybdän-Komplex **12**. Mit durchschnittlich 180.1 pm ist der W-N-Abstand der Sulfonylimido-Liganden geringfügig kürzer als der W-N-Abstand der Phosphoraniminato-Liganden (182.0 pm) und länger als in den anderen kristallstrukturanalytisch charakterisierten N-Sulfonylimido-Komplexen des Wolframs (173-178 pm) [32b, c, e, h]. Die Länge der Wolfram-Stickstoff-Bindung der Phosphoraniminato-Liganden ist mit 182 pm nur um 1 pm länger als in dem homoleptischen Komplex  $[\text{W}(\text{NPPh}_3)_4]^{2+}$  [76] (vgl. Abb. 21). Basierend auf den M-N-Bindungslängen läßt sich folgern, daß der Ligand  $[\text{NTos}]^{2-}$  einen geringfügig stärkeren Donorcharakter besitzt als  $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]^-$ .



**Abb. 22:** Struktur der Verbindung  $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**14**) im Kristall.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindung  $[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**14**).

W-N1	182.0(4)	W-N1-P1	156.9(3)
W-N5	182.0(4)	W-N5-P2	161.6(3)
W-N9	180.3(5)	W-N9-S1	173.5(3)
W-N10	179.9(5)	W-N10-S2	178.6(3)
N1-P1	158.1(4)	N1-W-N5	107.49(19)
N5-P2	158.0(4)	N1-W-N9	108.7(2)
N9-S1	157.0(5)	N1-W-N10	111.2(2)
N10-S2	157.5(5)	N5-W-N9	110.9(2)
		N5-Mo-N10	109.2(2)
		N9-W-N10	109.3(2)

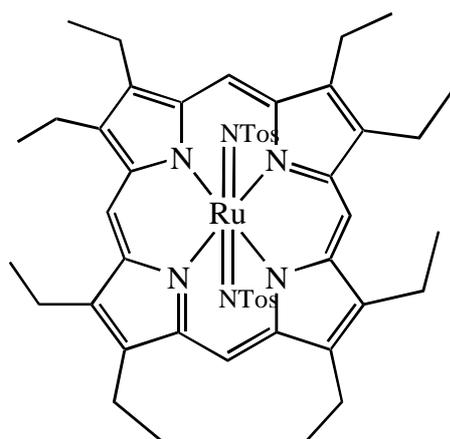
## 3.6. Vergleich der spektroskopischen und strukturellen Daten

**Tabelle 8:** IR-Daten (Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ] der strukturell vergleichbaren Verbindungen  $[\text{M}(\text{E})_2(\text{NPR}_3)_2]$ .

Erwartungsbereich für $\nu$ [98]	M = Mo		E = NTos R = <i>t</i> Bu 12	M = W		E = NTos R = <i>t</i> Bu 13	R = NMe <sub>2</sub> 14	
	E = O R = <i>t</i> Bu	R = NMe <sub>2</sub> 10		E = O R = <i>t</i> Bu 9	R = NMe <sub>2</sub> 11			
<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 5px;">S</div> <div style="margin-bottom: 5px;">  </div> <div style="margin-bottom: 5px;">O</div> <div style="margin-bottom: 5px;">  </div> <div style="margin-bottom: 5px;">N</div> <div style="margin-bottom: 5px;">  </div> <div style="margin-bottom: 5px;">P</div> <div style="margin-bottom: 5px;">  </div> <div style="margin-bottom: 5px;">O</div> </div>		1294 s			1294 s	1290 s		
				1267 s			1263 s	1269 s
		1225 s			1200 s			
	M	1196 s		1192 m				1196 m
		1182 s						
	N			1136 s	1132 vs	1140 vs		1138 s
		1113 vs	1113 vs				1123 vs	
	S	1105 vs						
		1098 vs						1096 vs
	M		1064 s	1078 vs		1063 s		1069 vs
		1022 s			1022 m		1017 sh	1019 s
	O		987 vs			988 vs	981 vs	
			976 vs			968 sh		
	889 vs	897 vs		903 vs	910 vs			
	878 vs	883 vs		878 vs	887 vs			
	808 s			808 m				

Der Vergleich der IR-spektroskopischen Daten der sieben in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen zeigt nicht immer befriedigend erklärbare Unterschiede. Die Zahl der starken und sehr starken Banden im Bereich von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1300 \text{ cm}^{-1}$  variiert zwischen den Verbindungen stark und läßt sich zunächst nicht mit dem Substituentenmuster korrelieren. Im Bereich  $1000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1150 \text{ cm}^{-1}$ , in dem die  $\nu_{\text{as}}(\text{MNP})$  Kombinationsschwingung zugeordnet werden soll, fällt auf, daß für  $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{NP}^i\text{Bu}_3)_2]$  drei sehr starke Banden zu finden sind. Bei der Verbindung  $[\text{W}(\text{NTos})_2(\text{NP}^i\text{Bu}_3)_2]$  tritt in diesem Bereich nur eine, für alle anderen Komplexe zwei Banden auf. Dabei sind zudem stark abweichende Intensitäten der Absorptionen zu verzeichnen. Im Falle der N-Tosylimido-Komplexe wäre hier auch noch die Valenzschwingung  $\nu(\text{SO})$  zu erwarten. Für die Kombinationsschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{MNS})$  ist bisher in der Literatur kein Erwartungsbereich angegeben worden. Von den wenigen bekannten

Komplexen sind einige nicht IR-spektroskopisch charakterisiert, oder die entsprechenden Daten wurden in den Veröffentlichungen nicht angegeben. Die Absorption ist jedoch im Bereich der  $\nu_{as}(\text{MNP})$  zu vermuten, eventuell auch noch im Bereich größerer Wellenzahlen bis ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Im Fall der Rutheniumverbindungen  $[\text{Ru}(\text{tpp})(\text{NTos})_2]$  und  $[\text{Ru}(\text{oep})(\text{NTos})_2]$  werden  $914\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $900\text{ cm}^{-1}$  für die Valenzschwingung  $\nu(\text{MNS})$  angegeben [32g], für die meisten in der Literatur [32b, c, f, h] und auch in dieser Arbeit beschriebenen Molybdän- und Wolfram-Imidokomplexe, in denen ein Zuordnungsvorschlag möglich ist, wird  $\nu_{as}(\text{MNS})$  im Bereich von  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  gefunden.



**Abb. 23:**  $[\text{Ru}(\text{oep})(\text{NTos})_2]$ .

Im Bereich von  $800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  ist dagegen ein eindeutiger Trend zu erkennen. Hier treten nur für die Oxokomplexe starke oder sehr starke Absorptionen auf, die wahrscheinlich  $\nu(\text{MO})$  zuzuordnen sind. Auch das Bandenmuster ist für die analogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe paarweise gleich. Weshalb in diesem Bereich mehr als zwei Schwingungen ( $\nu_s(\text{MO}_2)$  und  $\nu_{as}(\text{MO}_2)$ ) - wie es für ein tetraedrisches Molekül  $\text{X}_2\text{EZ}_2$  mit lokaler Punktgruppe  $\text{C}_{2v}$  zu erwarten wäre [99] - auftreten, ist jedoch unklar. Ein Vorschlag zur Erklärung ist die ungewöhnlich große Abwinkelung der  $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]^-$ -Liganden im Feststoff. Die Kopplung der Metall-Stickstoff- und der Stickstoff-Phosphor-Schwingung ist so eventuell nicht mehr gegeben. Infolge dessen tritt nicht eine Bande für die Kombinationsschwingung  $\nu_{as}(\text{MNP})$  im Erwartungsbereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  auf, sondern zwei getrennte für  $\nu(\text{MN})$  und  $\nu(\text{PN})$ , von denen nun eine im Bereich von ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten ist. Ohne Markierungsexperimente und eine eingehende theoretische Untersuchung sind keine wirklich stichhaltigen Aussagen über die Zuordnung der Banden möglich.

**Tabelle 9:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ppm] der Phosphoraniminato-Liganden strukturell vergleichbarer Verbindungen  $[\text{M}(\text{E})_2(\text{NPR}_3)_2]$  sowie  $\text{C}_{\text{ipso}}$  der Tosylimido-Liganden.

Solvent	R = <i>t</i> Bu E = O		E = NTos		R = NMe <sub>2</sub> E = O		E = NTos
	M = Mo	M = W	M = Mo	M = W	M = Mo	M = W	M = W
	9		12	13	10	11	14
CDCl <sub>3</sub>	29.6/41.9	29.6/41.9					
CD <sub>3</sub> CN	29.9/42.1		29.8/42.4 143.4	29.7/42.1 144.4	37.5		
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	29.7/41.8	29.6/41.8			37.2	41.8	
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br					37.0		36.6 143.6

Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Phosphoraniminato-Liganden zeigt, daß die chemische Verschiebung nahezu unbeeinflusst von Änderungen am Metallzentrum ist. Ein deutlicher Unterschied ist nur für die beiden Komplexe  $[\text{M}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (M = Mo: **10**, W: **11**) zu erkennen. Etwas stärker ist der Einfluß auf die Resonanz des ipso-Kohlenstoffatoms der Tosyl-Liganden. Im elektronenärmeren Edukt  $[\text{M}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$  (M = W **1a**; M = Mo: **2a**) erscheint die Resonanz des ipso-Kohlenstoffatoms des Tosylimido-Liganden erwartungsgemäß bei tieferem Feld (**1a**: 146 ppm; **2a**: 147 ppm) als in den  $\pi$ -gesättigten Komplexen  $[\text{M}(\text{NTos})_2(\text{NPR}_3)_2]$  (**12**, **13**, **14**). Die Abschirmung des ipso-Kohlenstoffatoms der Tosylimidogruppe dieser Verbindungen entspricht der in dem Molybdän d<sup>2</sup>-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) ( $\delta = 144$  ppm).

**Tabelle 10:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten [ppm] der Phosphoraniminato-Liganden strukturell vergleichbarer Verbindungen  $[\text{M}(\text{E})_2(\text{NPR}_3)_2]$ .

Solvent	R = <i>t</i> Bu E = O		E = NTos		R = NMe <sub>2</sub> E = O		E = NTos
	M = Mo	M = W	M = Mo	M = W	M = Mo	M = W	M = W
	9		12	13	10	11	14
CDCl <sub>3</sub>	53.2	56.7					
CD <sub>3</sub> CN	54.1		65.4	66.2	28.9		
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	50.8	54.5			28.0	33.4	34.7
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br					28.0		34.6
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	LiNP <i>t</i> Bu <sub>3</sub> : 32.2				LiNP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : 17.9		

Bedingt durch die räumliche Nähe und elektronische Ankopplung, sollten sich Veränderungen am Metallzentrum auf die Phosphorkerne der  $[M=N=PR_3]$ -Einheiten deutlich stärker auswirken als auf deren Kohlenstoffatome. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ist sowohl bei dem Komplex  $[W(O)_2\{NP(NMe_2)_3\}_2]$  als auch für die Verbindungen  $[W(E)_2(NP^tBu_3)_2]$  eine signifikante Entschirmung der Phosphoratome gegenüber den homologen Molybdänverbindungen zu erkennen. Sowohl in der Reihe der Verbindungen  $[M(E)_2\{NP(NMe_2)_3\}_2]$  als auch in der Reihe der homologen Komplexe  $[M(E)_2(NP^tBu_3)_2]$  ( $M = Mo, W$ ) sind die Resonanzen der Phosphorkerne für  $E = O$  im Vergleich zu  $E = NTos$  zu höherem Feld verschoben. Auch dies zeigt die größere Donorfähigkeit des  $[O]^{2-}$ -Liganden im Vergleich zu  $[NTos]^{2-}$ . In den entsprechenden N-lithiierten Iminophosphoranen, bei denen von einer hohen Elektronendichte am Stickstoffatom auszugehen ist, erscheint die Resonanz der Phosphoratome wie erwartet bei noch höherem Feld.

**Tabelle 11:** Vergleich der korrespondierenden Bindungslängen [pm] der Komplexe  $[M(E)_2(NPR_3)_2]$ .

	M = Mo, E = NTos <b>NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub></b> <b>12</b>	M = W, E = NTos <b>NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> <b>14</b>	M = W, E = O <b>NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b> <b>11</b>
<b>M-N(P1)</b>	181.6(2)	182.0(4)	184.9(9)
<b>M-N(P2)</b>	182.9(2)	182.0(4)	191.1(11)
<b>M-E1</b>	182.0(2)	180.3(5)	175.0(10)
<b>M-E2</b>	180.4(2)	179.9(5)	173.9(10)
<b>N-P1</b>	160.1(2)	158.1(4)	158.3(8)
<b>N-P2</b>	159.3(2)	158.0(4)	157.3(8)
<b>N-S1</b>	157.4(2)	157.0(5)	
<b>N-S2</b>	158.4(2)	157.5(5)	

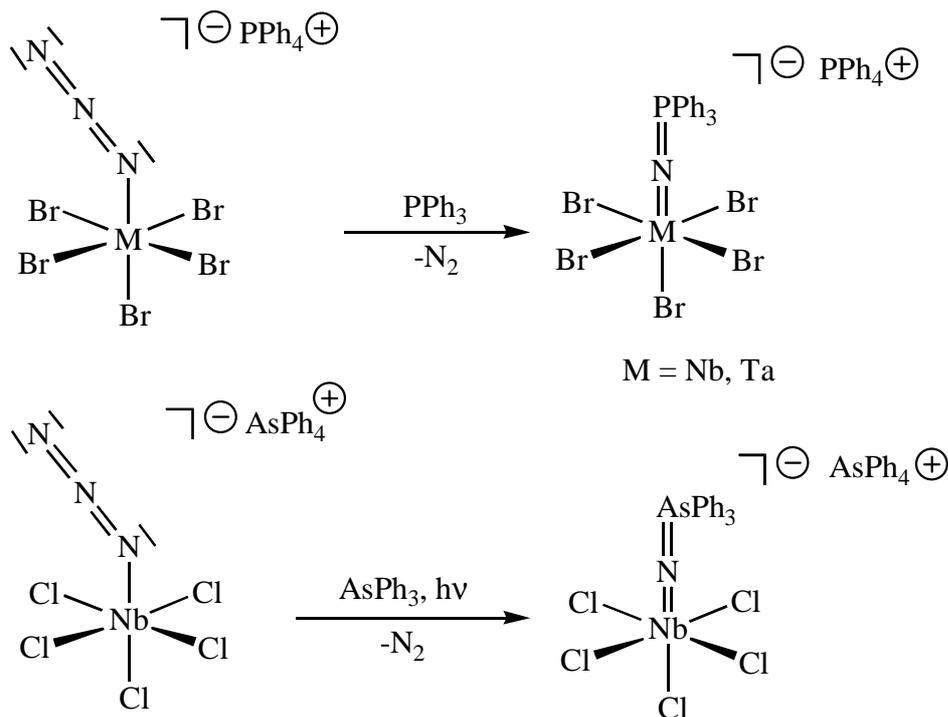
Die beiden N-Tosylimido-Komplexe  $[Mo(NTos)_2(NP^tBu_3)_2]$  (**12**) und  $[W(NTos)_2\{NP(NMe_2)_3\}_2]$  (**14**) unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bindungslängen nur geringfügig. Alle vier M-N-Abstände sind in der Wolframverbindung ebenso wie die Bindungen zwischen Stickstoff und Heteroatom durchschnittlich kürzer. Außergewöhnlich gute Donoreigenschaften des Liganden  $[NP(NMe_2)_3]^-$  im Vergleich zu  $[NP^tBu_3]^-$  sind auf

Grundlage dieser Daten nicht abzuleiten. Für außergewöhnlich gute Donoreigenschaften müßte die M-N-Bindung zum Phosphoraniminato-Liganden um einige pm kürzer und die M-N-Bindung zum Tosylimido-Liganden im Vergleich dazu deutlich länger sein.

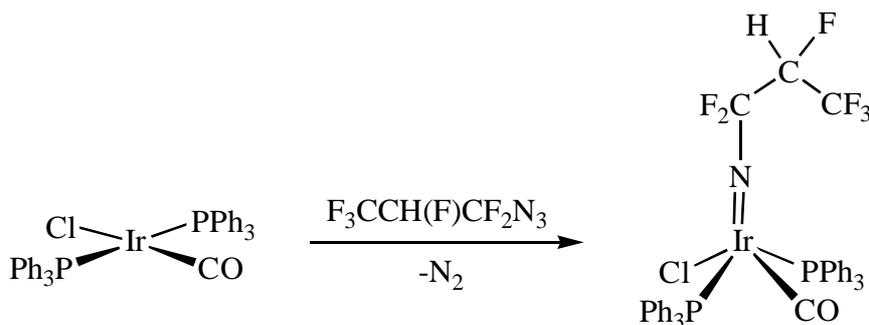
Demgegenüber offenbart der Vergleich der strukturanalogen Wolframkomplexe  $[\text{W}(\text{E})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (E = O: **11**, E = NTos: **14**) die größere Donorfähigkeit des Oxo- gegenüber dem Tosylimido-Liganden. Die M-N-Bindungen des  $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]^-$  Liganden sind im Oxokomplex deutlich länger, als Folge dessen die N-P-Bindungen kürzer als in der entsprechenden N-Tosylimido-Verbindung. Dies bestätigt den aus dem Vergleich der Komplexe  $[\text{Mo}(\text{E})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (E = NTos (**3**), O, NPh<sub>3</sub>, NR) abgeleiteten Trend der relativen  $\sigma, \pi$ -Donorstärke.



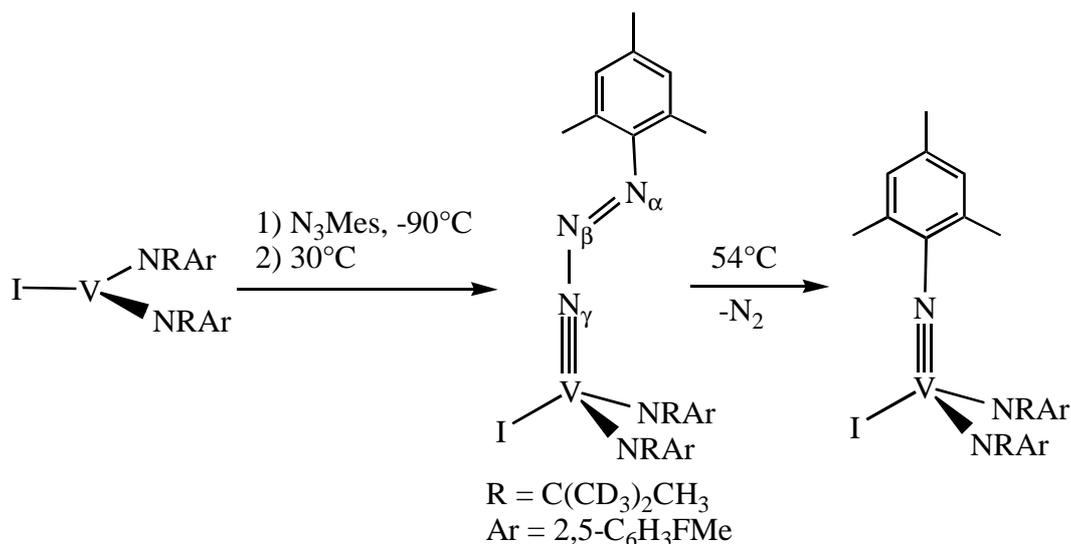




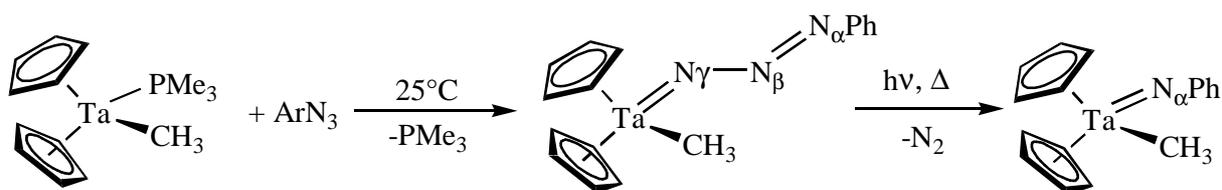
Durch die Reaktion zwischen einem mittel- oder niedervalenten Übergangsmetall-Komplex und Elementaziden können Imidokomplexe erhalten werden. In dieser zweiten Metallvariante der *Staudinger*-Reaktion erfolgt eine oxidative Übertragung eines Nitrens auf das Metallzentrum. Ein lange bekanntes Beispiel ist die Umsetzung des Vaska-Komplexes mit  $\text{F}_3\text{CCH}(\text{F})\text{CF}_2\text{N}_3$  [104]:



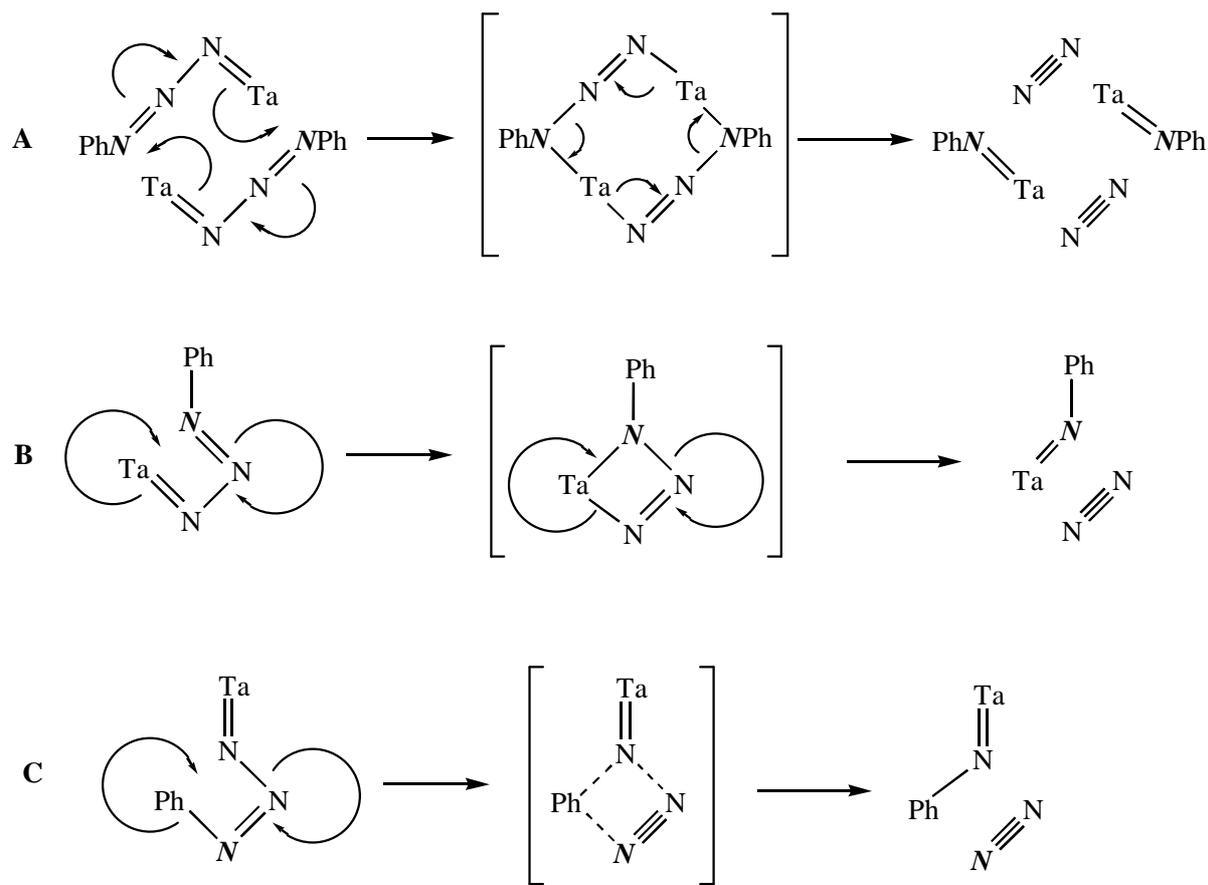
Wahrscheinlich ist der erste Schritt dieser Reaktion die Koordination des Azids  $\text{RN}_3$  an das Metallzentrum über  $\text{N}_\gamma$ . So konnte zum Beispiel der Triazenido-Komplex  $[\text{V}(\text{N}_3\text{Mes})(\text{NRAr})_2\text{I}]$  [65c] mit über  $\text{N}_\gamma$  an das Metallzentrum koordiniertem  $\text{N}_3\text{Mes}$ -Liganden strukturell charakterisiert werden. Durch eine thermisch induzierte Abspaltung von  $\text{N}_2$  wird dieser in den Imidokomplex  $[\text{V}(\text{NMes})(\text{NRAr})_2\text{I}]$  überführt.



Für die Übertragung einer Nitreneinheit auf das Metallzentrum erfolgt jedoch eine Koordination des  $\alpha$ -N-Atoms, wie durch Studien mit dem am  $\alpha$ -N-Atom markierten Phenylazid  $N_2^{15}NPh$  gezeigt werden konnte. Die Reaktion zwischen  $[Cp^*_2V]$  und  $N_2^{15}NPh$  führt zu dem Komplex  $[Cp^*_2V^{15}NPh]$  [88]. *R.G. Bergman* und Mitarbeitern gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Triazenido-Komplexe  $[Cp_2Ta(N_3Ph)Me]$  [105] und  $[Cp_2Ta\{N_3(p-C_6H_3R)\}Me]$  ( $R = NMe_2$ , für  $R = CF_3$  nur die Darstellung) [105b]. Auch in diesen Komplexen ist der  $[N_3R]$ -Ligand terminal über das  $\gamma$ -N-Atom an das Metallzentrum gebunden. Thermisch oder photochemisch kann die Bildung des entsprechenden Imidokomplexes unter Abspaltung von  $N_2$  induziert werden. Im Falle der Verbindung  $[Cp_2Ta(N_3Ph)Me]$  konnte ebenfalls gezeigt werden, daß  $N_\alpha$  als Nitren-Stickstoffatom im Komplex verbleibt.



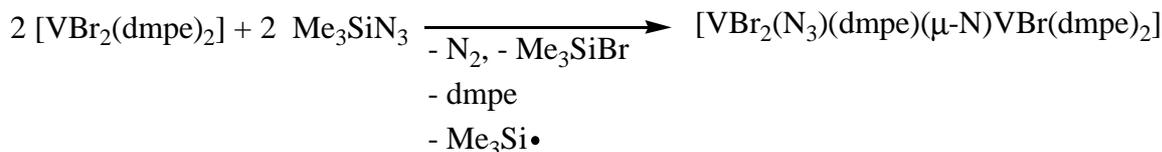
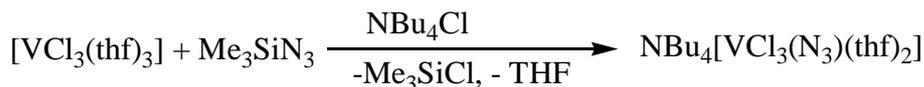
Kinetische Messungen – die Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung – und „Crossover“ Experimente zwischen den Komplexen  $[Cp_2Ta(N_3Ph)(^{13}CH_3)]$  und  $[Cp_2Ta(N_2^{15}NPh)(CH_3)]$  belegen einen intra-molekularen Verlauf der  $N_2$ -Abspaltung. Hingegen zeigen kinetische Studien an  $[V(N_3Mes)(NRAr)_2I]$ , daß in diesem Fall ein bimolekularer Stoß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Zerfalls ist, es wird ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung gefunden. Durch Markierungsexperimente kann zudem ein Nitrenaustausch zwischen den Triazenido-Verbindungen bei der Bildung des Imidokomplexes nachgewiesen werden [65c].



**Abb. 25:** Mögliche Mechanismen für die Reaktion eines terminalen Triazenido- zu einem Imidokomplex nach [105a]. Das  $\alpha$ -Stickstoffatom wurde jeweils hervorgehoben.

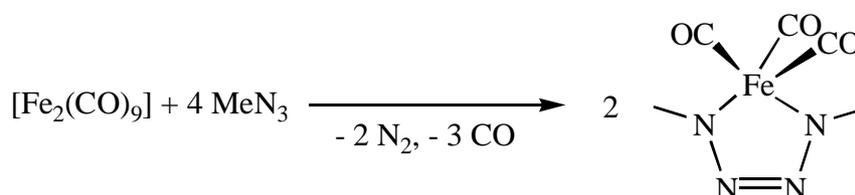
Nach den experimentellen Daten verläuft die Reaktion des Triazenido-Komplexes  $[\text{V}(\text{N}_3\text{Mes})(\text{NRAr})_2\text{I}]$  zum entsprechenden Imidokomplex wahrscheinlich entsprechend Mechanismus **A** in Abb. 25, die des Tantalokomplexes  $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{N}_3\text{Ph})\text{Me}]$  hingegen nach Mechanismus **B**. Würde das zunächst an das Metallzentrum gebundene  $\gamma$ -Stickstoffatom im Imidokomplex gefunden, wäre das ein Hinweis darauf, daß die Reaktion nach Mechanismus **C** verläuft.

Imidokomplexe sind nur eines der verschiedenen möglichen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung zwischen einem Metallkomplex und einem Elementazid. Teilweise wurde auch eine Übertragung eines Azidions  $[\text{N}_3]^-$  von  $\text{RN}_3$  auf das Metallzentrum beobachtet, wie zum Beispiel in den Umsetzungen von  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$  [106] oder  $[\text{VBr}_2(\text{dmpe})_2]$  [107] mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .

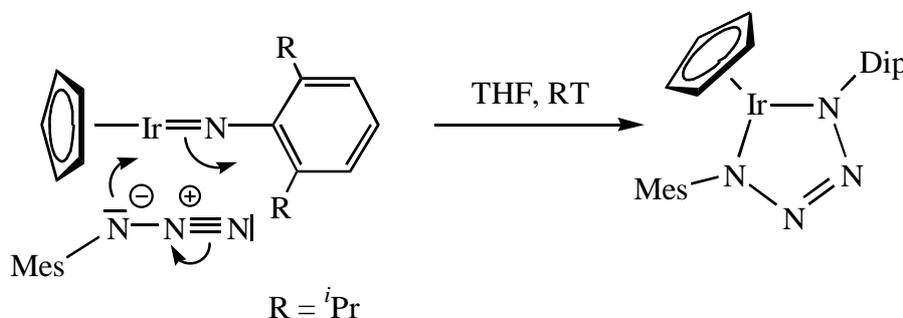


Die Reaktion von Decamethylvanadocen  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  mit Aziden  $[\text{EN}_3]$ , die sperrige und als Radikal relativ stabile Substituenten wie  $\text{Ph}_3\text{C}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}$  oder  $\text{Ph}_3\text{Si}$  tragen, führt ebenfalls zu einer Azidübertragung unter Bildung von  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$  [108].

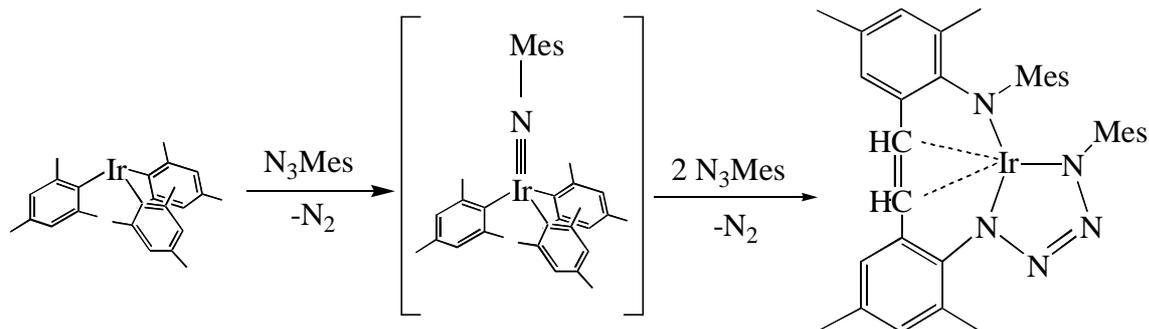
Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Tetraazenido-Komplexen [109]. Das erste strukturell charakterisierte Beispiel ist der Komplex  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{N}_4)(\text{CO})_3]$  [109a]:



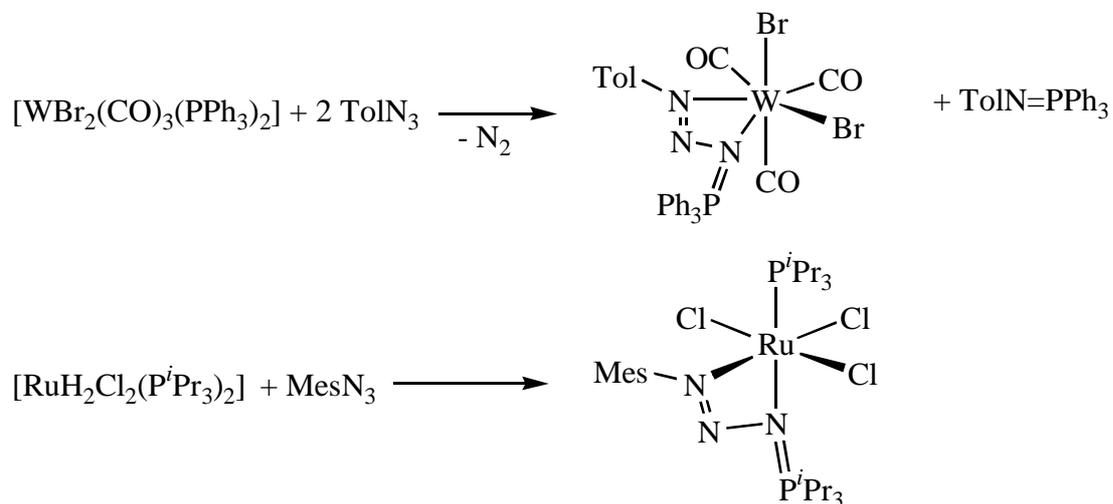
Der  $[\text{MN}_4]$ -Ring ist nahezu planar. Wahrscheinlich wird zunächst ein Imidokomplex unter Abspaltung von Stickstoff gebildet. Ein zweites Äquivalent Azid führt in einer dipolaren  $[3+2]$ -Cycloaddition der  $\text{N}_3$ -Einheit an die Metall-Stickstoff-Doppelbindung des Imidoliganden zur Bildung des  $[\text{MN}_4]$ -Rings [109h]. Für diese Annahme spricht, daß die Reaktion einer Reihe an Imidokomplexen mit Aziden  $\text{RN}_3$  ebenfalls zu Tetraazenido-Komplexen führt. Das Substitutionsmuster läßt jeweils auf eine  $[3+2]$  Cycloaddition an die M-N-Mehrfachbindung schließen [110]. Ein Beispiel ist die Reaktion zwischen  $[\text{Cp}^*\text{IrNDip}]$  und  $\text{MesN}_3$  [110c]:



Teilweise ist mit dieser Reaktion auch eine Umlagerung und C-H-Aktivierung verbunden, wie die Umsetzung von  $[\text{Ir}(\text{Mes})_3]$  mit einem Überschuß  $\text{MesN}_3$  zeigt [109i]:

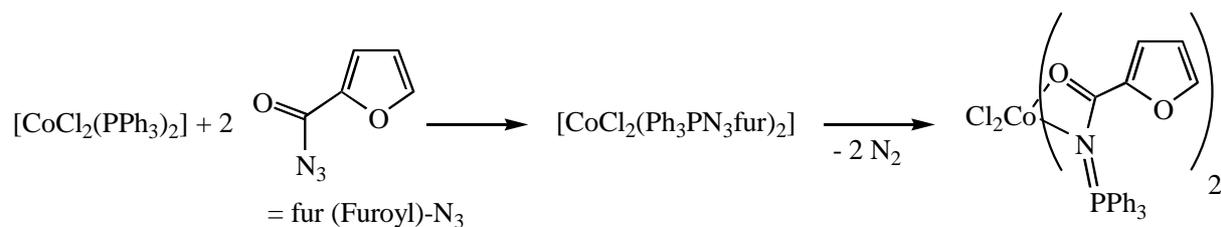


Ein weiteres mögliches Reaktionsprodukt der Reaktion von Elementaziden mit Phosphan-Komplexen sind Phosphoranylidene-triazen-Verbindungen. Durch die Bildung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls können auch in freier Form bei Raumtemperatur instabile Phosphoranylidene-Triazene erhalten werden [109i, 111].



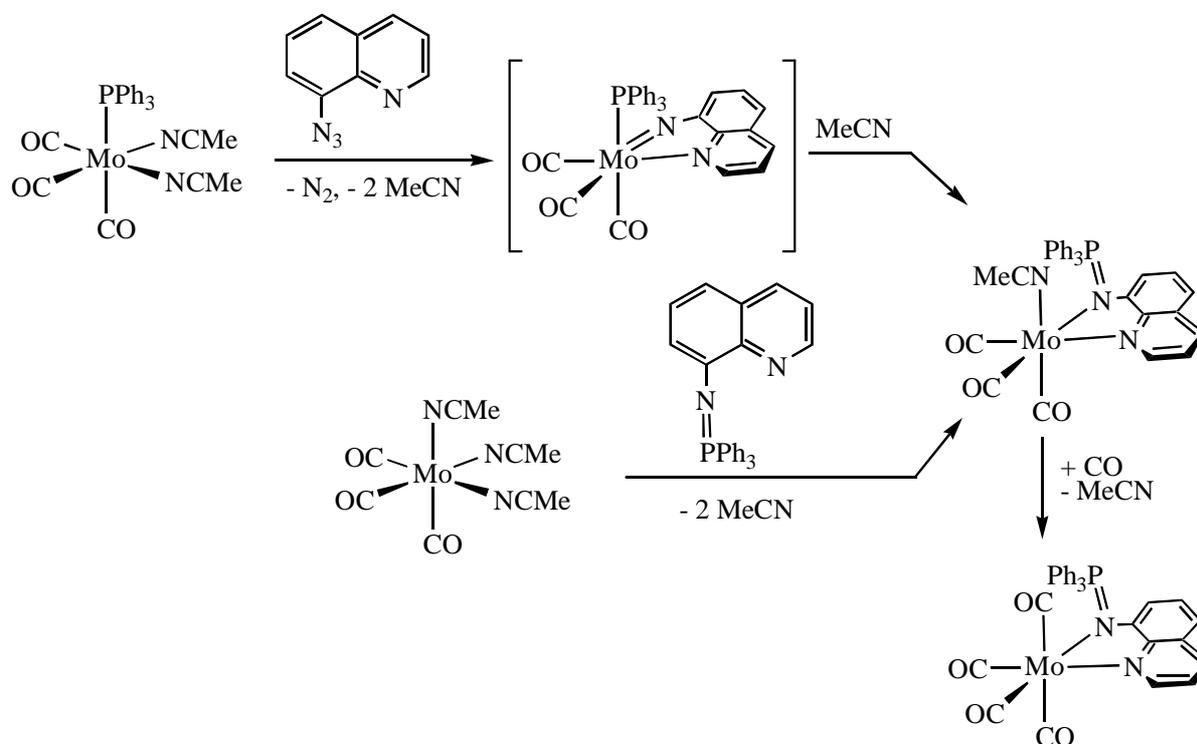
**Abb. 26:** Synthese strukturell charakterisierter Phosphoranylidene-triazen-Komplexe [109i, 111c].

Solche Phosphoranylidene-triazen-Komplexe zersetzen sich teilweise unter Abspaltung von Stickstoff zu den entsprechenden Iminophosphoran-Komplexen [111a]:



Iminophosphoran-Komplexe verschiedener Übergangsmetalle sind seit vielen Jahren bekannt und können auch auf anderen Wegen erhalten werden. Meist erfolgt die Synthese durch

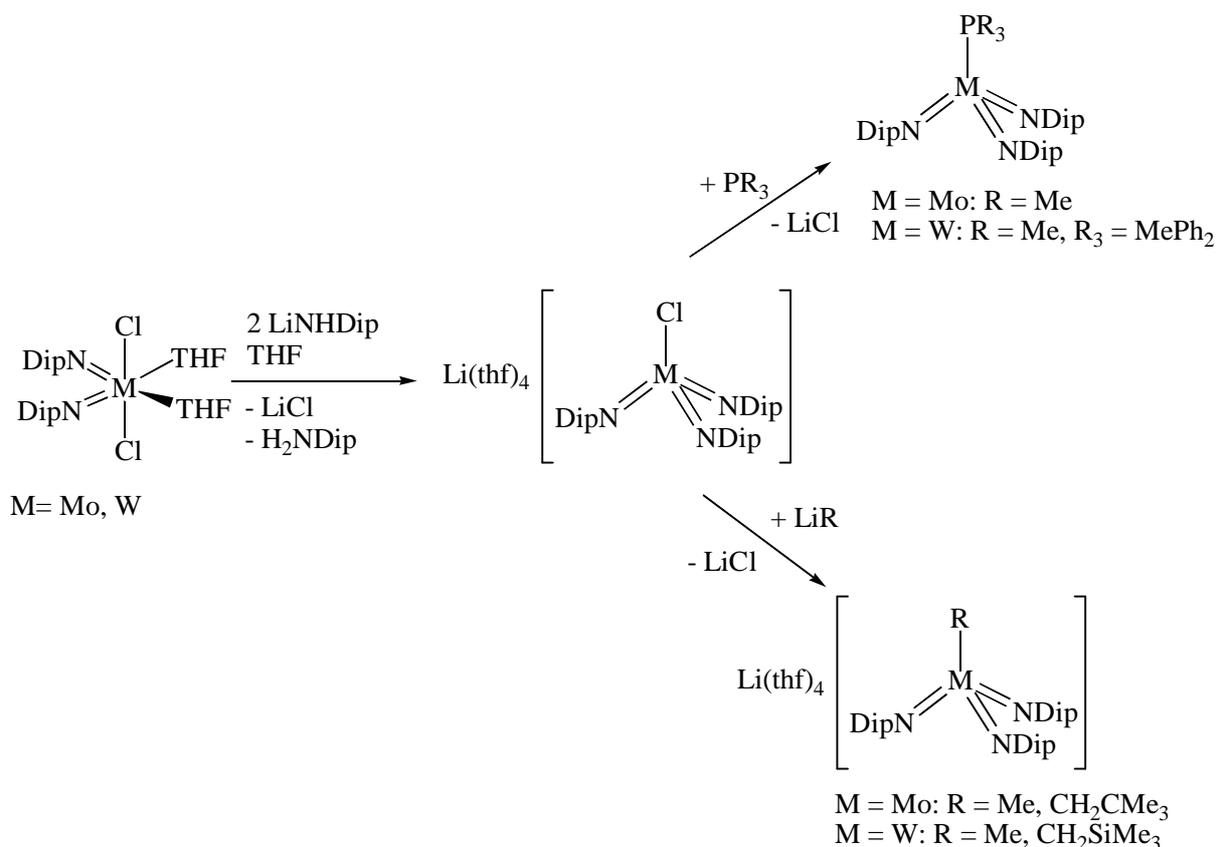
Austausch von Neutralliganden wie CO oder THF durch das Iminophosphoran, es sind jedoch einige weitere Darstellungsvarianten beschrieben worden [68b, 77, 112]. Die Reaktion zwischen dem niedervalenten Molybdänkomplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})_2]$  und 8-Azidochinolin ergibt ebenfalls einen Iminophosphoran-Komplex. Ein als Zwischenstufe auftretender Phosphoranyliden-triazen-Komplex wurde hier nicht nachgewiesen. Die Autoren vermuten, daß zunächst ein Imidokomplex gebildet wird. Die Wanderung des Phosphanliganden vom Metall zum Imido-Stickstoffatom ergibt den entsprechenden Iminophosphoran-Komplex, dieser ist auch direkt durch Umsetzung der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  mit dem Iminophosphoran zugänglich. Durch Reaktion mit Kohlenmonoxid kann in beiden Fällen schließlich das strukturell charakterisierte Produkt erhalten werden [113].



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei sehr d-elektronenreichen Komplexfragmenten die Bildung von Tetraazenido-, Phosphoranyliden-triazen- und Iminophosphoran-Komplexen bevorzugt zu sein scheint. Sehr d-elektronenarme Komplexe reagieren mit Elementaziden dagegen häufig unter Bildung eines Azidokomplexes, wie es zum Beispiel an den bereits weiter oben gezeigten Vanadiumkomplexen  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$  [106] und  $[\text{VBr}_2(\text{dmp})_2]$  [107] beobachtet wurde.

## 1.2. Literaturbekannte Synthesestrategien

Während eine große Zahl an Mono- und Diimido-Komplexen der Metalle der Gruppe 6 bekannt ist [13c], gibt es nur wenige Verbindungen des Typs  $[M(NR)_4]^{2-}$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) [79] sowie einige Triimido-Verbindungen, wie  $[M(NDip)_3Cl]^-$ ,  $[M(NDip)_3Me]^-$  und  $[M(NDip)_3(PMe_3)]$  ( $M = Mo, W$ ) [114]. Diese wurden in Substitutionsreaktionen unter Erhalt der Oxidationsstufe +VI, ausgehend von den entsprechenden Imidokomplexen der Elektronenkonfiguration  $d^0$ , dargestellt.

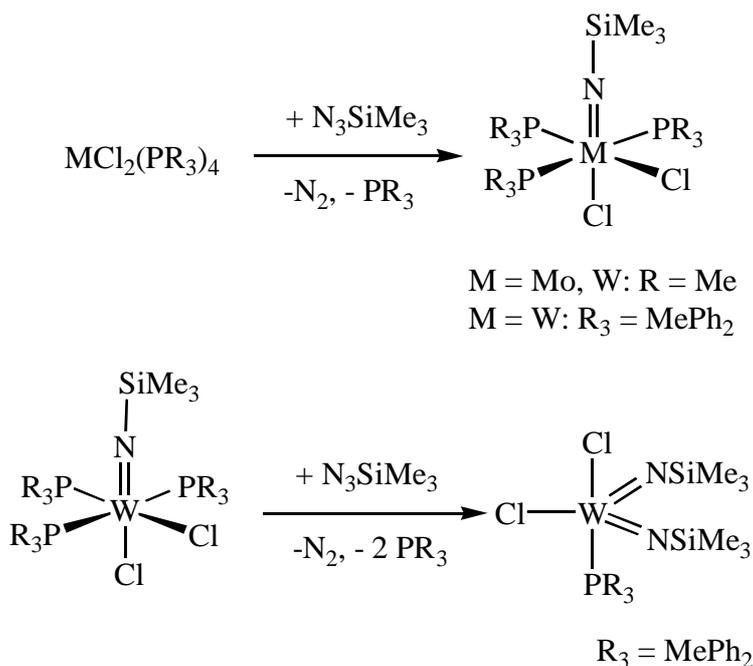


*D.E. Wigley* schreibt die geringe Anzahl bisher bekannter Tris- und Tetraimido-Komplexe der Metalle der Gruppe 6 einer durch die Erniedrigung der Metall-Stickstoff-Bindungsordnung wesentlich erhöhten Reaktivität der Imidoliganden zu [114]. Drei gute  $\sigma, \pi$ -Donorliganden, von denen jeder neben einer  $\sigma$ - noch zwei  $\pi$ -Bindungen zum Metallzentrum ausbilden kann, konkurrieren um die Metallorbitale mit  $\pi$ -Symmetrie, von denen bei tetraedrischer Koordination des Metalls nur fünf zur Verfügung stehen [97]. Der Ersatz mindestens eines der Organoimido-Liganden durch einen Heteroimido-Liganden mit einer geringeren Donorstärke sollte zu einer Stabilisierung des Komplexes führen.

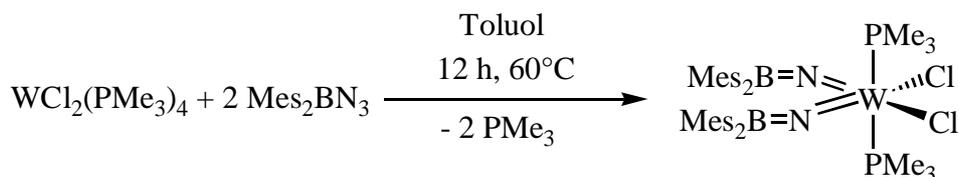
Aus der Klasse der N-Heteroatom-substituierten Verbindungen der Metalle der Gruppe 6 ist, neben den im vorherigen Kapitel behandelten N-Sulfonylimido-Komplexen, auch eine Reihe an N-Silylimido-Komplexen bekannt [58, 65b, 115]. So gelang *G. Wilkinson* und Mitarbeitern

unter anderem die Synthese der Verbindungen  $[\text{Cr}(\text{NSiMe}_3)(\text{O})(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{py})]_2$ ,  $[\text{Mo}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{OSiMe}_3)_2]$  und  $[\text{W}(\text{NSiMe}_3)(\text{OSiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{py})]$  durch Umsetzung der Oxochloride  $[\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  [115d].

*N.M. Doherty* und Mitarbeiter nutzten die Umsetzung niedervalenter Übergangsmetall-Komplexe mit Elementaziden zur Darstellung von Mono- und Diimido-Komplexen der Metalle Molybdän und Wolfram [65b].

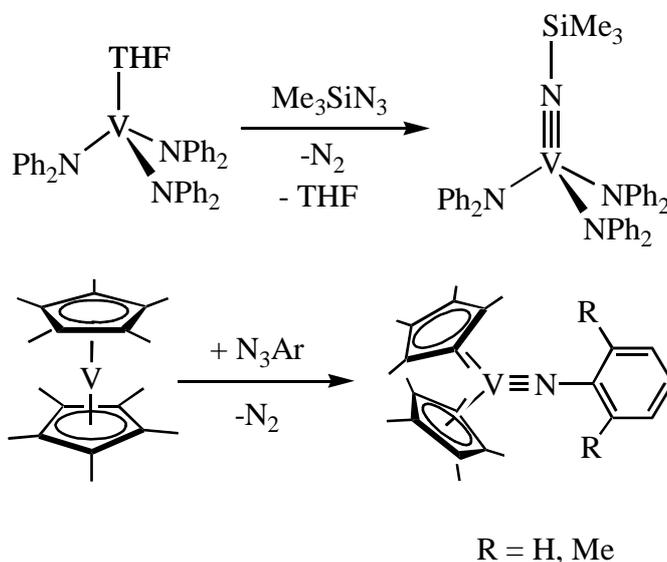


*G. Wilkinson* und Mitarbeiter konnten auf dieser Syntheseroute die Verbindung  $[\text{W}(\text{NBMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  synthetisieren [58].

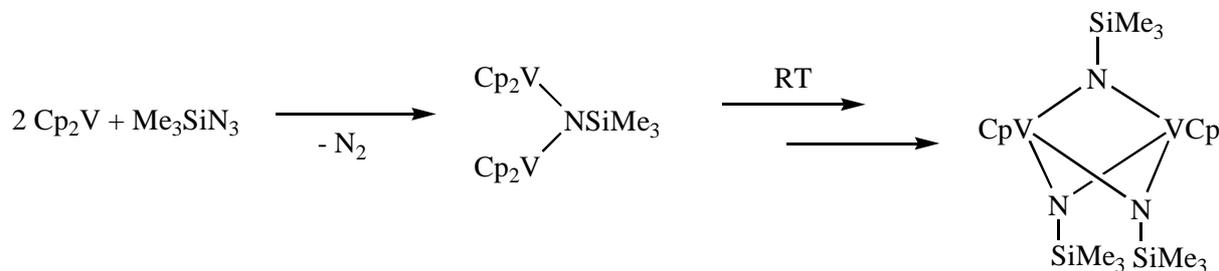


Dieser Komplex wurde anhand einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert und ist unseres Wissens der bisher einzige kristallstrukturanalytisch charakterisierte N-Borylimido-Komplex. Vanadiumkomplexe mit der Baueinheit  $[\text{V}=\text{N}-\text{E}]$  ( $\text{E} \neq \text{C}, \text{N}$ ) konnten bereits auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. Bei den meisten dieser Verbindungen handelt es sich um N-Silylimido- [116] oder Phosphoraniminato-Komplexe [3, 117, 118]. Auch einige wenige weitere Vertreter wie N-Halogeno-substituierte Imidokomplexe [87, 119], N-protonierte Nitridokomplexe [116j, k] sowie Verbindungen mit anderen Liganden wie  $[\text{NSPh}_2]^-$  [120], die ebenfalls Stickstoff-Metall-Mehrfachbindungen ausbilden können, sind

bekannt. Daneben wurden Cyclophosphazeno- [121] und Cyclothiazeno-Komplexe [122] des Vanadiums beschrieben. Die große Mehrzahl dieser Verbindungen enthält Halogenide, Alkoxy- oder Amidogruppen als Coliganden. Einige metallorganische Derivate von Vanadium-Imidokomplexen mit Cp- [108, 116i, 123] und Alkyl- [116f, 123c-e, 124] oder Aryl-Coliganden [124a, 125] sind ebenfalls bekannt. Meist handelt es sich bei diesen jedoch um N-Organimid- und nicht um N-Heteroatom-substituierte Imidokomplexe. Der erfolgreiche Einsatz der Metallvariante der *Staudinger*-Reaktion zur Synthese terminaler Imido- [65c, 108, 123a] und N-Silylimido-Komplexe [116c, e, i, j] des Vanadiums wurde bereits mehrfach beschrieben, wie zum Beispiel in der Darstellung der Verbindungen  $[V(NPh_2)_3(NSiMe_3)]$  [116c] und  $[Cp_2^*V(NAr)]$  (Ar = Ph, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) [108, 123a].

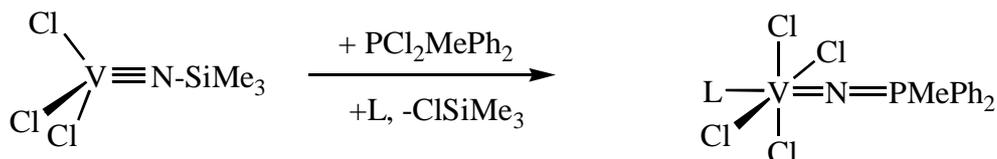
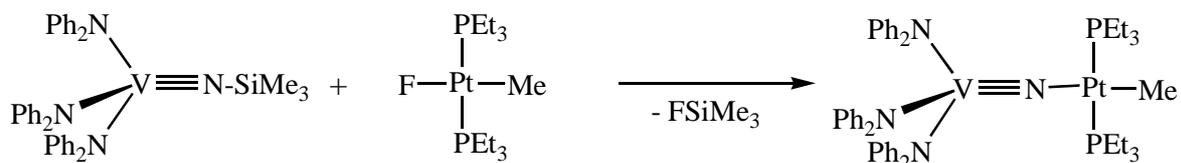


Für die Synthese einiger Derivate ist diese Methode jedoch nicht geeignet. So wird bei der Umsetzung von Vanadocen  $Cp_2V$  mit  $Me_3SiN_3$  nicht ein monomerer Komplex, sondern eine über Imidoliganden verbrückte Zweikern-Verbindung gebildet [116i].



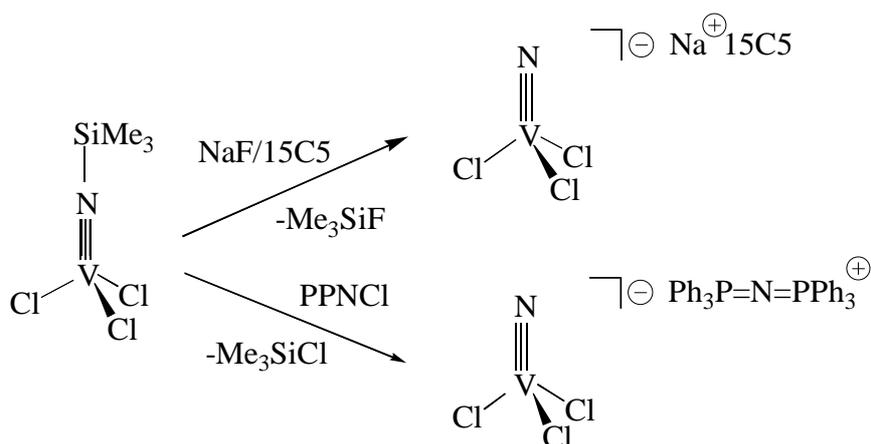
Durch die Reaktivität des Silylimido-Liganden hinsichtlich einer Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe dienen N-Silylimido-Komplexe des Vanadiums zur Synthese einer Reihe von weiteren Verbindungen mit V-N-Mehrfachbindung [126]. Unter anderem ist die

Ausbildung von Nitridobrücken zu anderen Übergangsmetallen [126a, c, f] sowie die Synthese von Phosphoraniminato-Komplexen [117b] möglich.



L = MeCN, THF, py

Insbesondere Fluoride sind geeignet zur Abstraktion einer  $\text{SiR}_3$ -Gruppe. Durch die große Bindungsenthalpie der Si-F-Bindung besteht eine besondere Triebkraft für die Bildung des flüchtigen  $\text{Me}_3\text{SiF}$ . Dieses kann zudem leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt und das Bildungsgleichgewicht dadurch auf die Seite der Produkte verschoben werden. *K. Dehnicke* und Mitarbeitern gelang es, durch Umsetzung von  $[\text{V}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3]$  mit NaF und 15-Krone-5 (15C5) den Nitridokomplex  $[\text{Na-15-Krone-5}][\text{VNC}_3]$  zu erhalten [127]. Das Anion  $[\text{VNC}_3]^-$  ist auch durch Umsetzung von  $[\text{V}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3]$  mit  $\text{PPNCl}$  zugänglich [128].



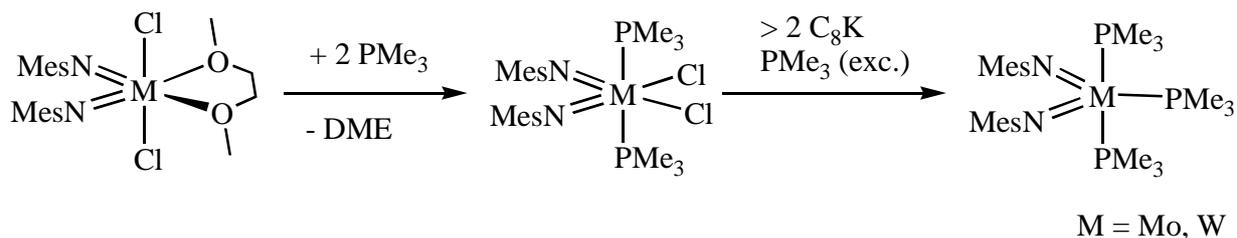
Darüber hinaus sind Vanadium-Imidokomplexe nicht nur von rein akademischem, sondern auch von praktischem Interesse. So zeigen verschiedene dieser Verbindungen eine Aktivität als Katalysator in der Olefin-Polymerisation [20b, d].

Im Gegensatz zu der großen Zahl an Verbindungen mit der Einheit  $[\text{M}=\text{N}-\text{C}]$  und der ebenfalls gut dokumentierten Klasse der N-Silylimido-Komplexe sind Verbindungen mit terminalen Imidoliganden  $[\text{NGeR}_3]^{2-}$  und  $[\text{NSnR}_3]^{2-}$  gänzlich unbekannt. Allerdings konnten

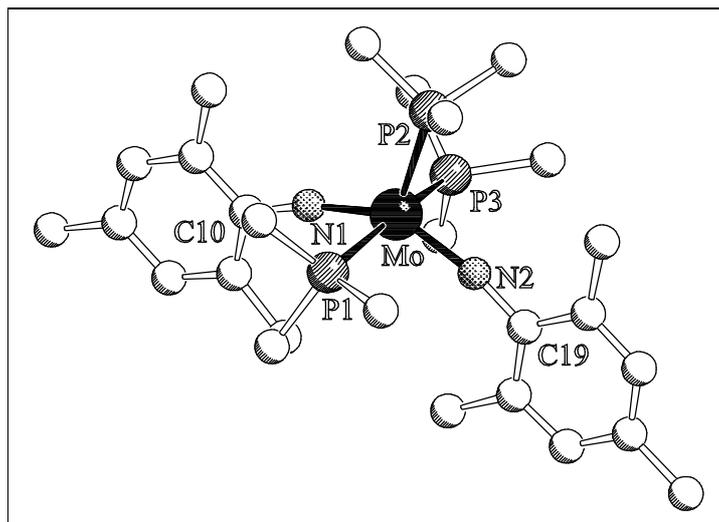
von *H.W. Roesky* und Mitarbeitern zwei Komplexe  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{R}_5)(\mu\text{-NSnMe}_3)\text{X}]_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit einem Stannylimido-Liganden in verbrückender Position strukturell charakterisiert werden [129].

### 1.3. Eigene Vorarbeiten

Die oben erwähnten Erfolge der Metallvariante der *Staudinger*-Reaktion in der Synthese von N-Heteroatom-substituierten Imidokomplexen ermutigten dazu, auf diesem Wege auch die Darstellung von Verbindungen der Art  $[\text{M}(\text{NR})_2(\text{NER}_3)\text{L}_n]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) zu versuchen. Als Edukte für diese oxidative Syntheseroute können Diimido-Komplexe der Elektronenkonfiguration  $d^2$  dienen. Beispiele solcher Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)-Verbindungen sind die von *U. Radius* erstmals beschriebenen Komplexe  $[\text{M}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [66a]. Diese können durch Reduktion der entsprechenden  $d^0$ -Diimidokomplexe bei Anwesenheit eines Überschusses an Phosphan erhalten werden. Hierbei wird die Zwischenstufe des  $d^0$ -Phosphankomplexes durchlaufen.



*V.C. Gibson* und Mitarbeiter erhielten bei Reduktion der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NDip})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  mit Magnesium in Anwesenheit von  $\text{PMe}_3$  dagegen einen tetraedrischen Komplex  $[\text{Mo}(\text{NDip})_2(\text{PMe}_3)_2]$  [66b]. *R.R. Schrock* und Mitarbeiter erhielten bei der Reduktion des homologen Komplexes  $[\text{W}(\text{NDip})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  mit Natriumamalgam in Anwesenheit der Phosphane  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  oder  $\text{PMePh}_2$  ebenfalls tetraedrische Komplexe  $[\text{W}(\text{NDip})_2(\text{PR}_3)_2]$  [130]. Der Grund für die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien ist wahrscheinlich der größere sterische Anspruch der Diisopropylphenyl- im Vergleich zur Mesitylgruppe. Durch eine Kristallstrukturanalyse im Rahmen der eigenen Diplomarbeit gelang es, den oben angegebenen trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit zwei äquatorialen Imidoliganden zu bestätigen [131].



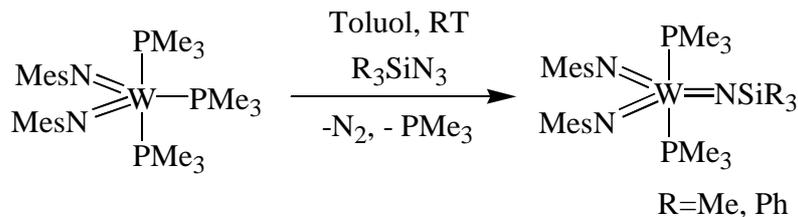
**Abb. 27:** Struktur der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  im Kristall.

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ .

<b>Mo-N1</b>	184.7(8)	<b>Mo-N1-C10</b>	169.3(7)
<b>Mo-N2</b>	184.0(7)	<b>Mo-N2-C19</b>	168.1(7)
<b>Mo-P1</b>	249.1(3)	<b>P1-Mo-P2</b>	96.6(12)
<b>Mo-P2</b>	240.8(4)	<b>P2-Mo-P3</b>	95.2(12)
<b>Mo-P3</b>	249.2(3)	<b>N1-Mo-N2</b>	145.5(3)
<b>N1-C10</b>	137.4(11)	<b>N1-Mo-P1</b>	90.9(2)
<b>N2-C19</b>	136.9(11)	<b>N1-Mo-P3</b>	90.2(2)
		<b>N2-Mo-P1</b>	86.1(2)
		<b>N2-Mo-P3</b>	86.1(2)

Mit Winkeln von  $168.1^\circ$  und  $169.3^\circ$  am Stickstoffatom können die beiden Imidoliganden noch als linear angesehen werden. Die Ringe der Mesitylimido-Liganden sind nur wenig aus der äquatorialen Ebene herausgedreht. In  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  sind die Metall-Stickstoff-Abstände mit durchschnittlich 184.4 pm deutlich länger als in den strukturell charakterisierten  $d^2$ -Monoimido-Komplexen  $[\text{Mo}(\text{NE})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  ( $\text{E} = \text{Tol}, \text{tBu}, \text{Tos}$ ), in denen Metall-Stickstoff-Abstände von 171.7 pm - 177.0 pm gemessen wurden (Tabelle 2, S. 20).

Die Wolfram(IV)-Verbindung  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  erwies sich als geeignetes Edukt für die Synthese von Triimido-Komplexen. So gelang in eigenen Vorarbeiten die Darstellung zweier N-Silylimido-Komplexe des Wolframs durch die Metallvariante der *Staudinger*-Reaktion [131].



Bislang konnten diese Verbindungen nicht strukturell charakterisiert werden. Die spektroskopischen Daten weisen jedoch auf die angegebene Struktur mit den drei Imidoliganden in der äquatorialen Ebene eines trigonal-bipyramidalen Komplexes hin.

## 2. Zielsetzung

Zur Absicherung des Strukturvorschlages sollten von einer der Verbindungen  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiR}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  Einkristalle gezüchtet und anhand einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Eine Ausdehnung der Synthesestrategie auf weitere Elementazide lag ebenso nahe wie die Darstellung der homologen Molybdänverbindungen. Hierbei ist die Synthese von Vertretern aus der bisher unbekanntem Reihe an Komplexen mit terminalen Germyl- und Stannylimido-Liganden eines der Ziele.  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{thf})]$  [132] und  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  [133] sind zwei weitere gut zugängliche Komplexe der Elektronenkonfigurationen  $d^2$  und  $d^3$ . Sie eröffnen die Möglichkeit, ein Metall der Gruppe 5 in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund möglicher Anwendungen in katalytischen Prozessen von Bedeutung. Da diese Verbindungen zudem keine Phosphanliganden tragen, werden mögliche Nebenreaktionen, wie die Bildung von Phosphoranylid-triazen-Komplexen oder Iminophosphoranen, ausgeschlossen.

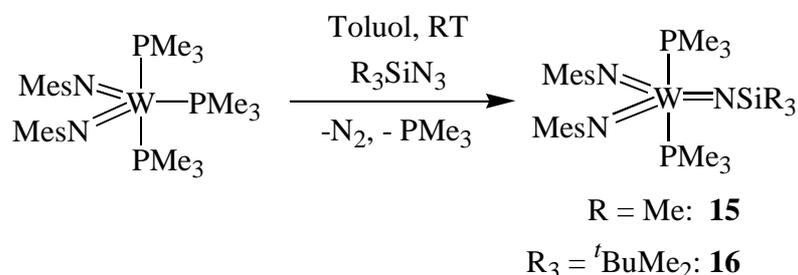
Triaryl-monoimido-Komplexe des Vanadiums sind nur sehr wenige bekannt. Der unseres Wissens bisher einzige Komplex  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})]$  konnte nur unvollständig charakterisiert werden [124a]. Somit war es naheliegend durch Umsetzung der Vanadium(III)-aryl-Verbindung  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{thf})]$  mit den verschiedensten Elementaziden  $[\text{EN}_3]$ , neue Vertreter dieser Verbindungsklasse  $[\text{Ar}_3\text{V}(\text{NE})]$  zu synthetisieren.

### 3. Wolframverbindungen

#### 3.1. N-Silylimido-Komplexe des Wolframs

##### 3.1.1. Darstellung der Verbindungen $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$ (**15**) und $[W(NMes)_2(NSi^tBuMe_2)(PMe_3)_2]$ (**16**)

Durch Reaktion des Wolfram(IV)-Komplexes  $[W(NMes)_2(PMe_3)_3]$  [66a] mit den Silylaziden  $Me_3SiN_3$  bzw.  $^tBuMe_2SiN_3$  in Toluol lassen sich die trigonal-bipyramidalen Wolfram(VI)-Komplexe  $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$  (**15**) und  $[W(NMes)_2(NSi^tBuMe_2)(PMe_3)_2]$  (**16**) unter Abspaltung von Stickstoff darstellen. Umsetzungen mit weiteren Silylaziden wie  $^iPr_3SiN_3$  und  $Ph_2MeSiN_3$  führen, wie aus den NMR-Daten geschlossen werden kann, zu homologen Komplexen deren Reindarstellung bisher jedoch nicht gelungen ist. Die Verbindungen **15** und **16** werden als dunkelrote, sehr luft- und hydrolyseempfindliche Feststoffe erhalten. Sie sind thermisch instabil und zersetzen sich wahrscheinlich unter Abspaltung von Trimethylphosphan bei 96°C (**15**) bzw. 145°C (**16**).



Im NMR-Experiment wird beobachtet, daß bei der Umsetzung von  $[W(NMes)_2(PMe_3)_3]$  mit  $Me_3SiN_3$  ein Äquivalent  $PMe_3$  aus der Koordinationssphäre des Wolframzentrums verdrängt wird. Bei Raumtemperatur findet zunächst keine Reaktion zwischen freigesetztem Phosphan und überschüssigem Silylazid statt. Ein Überschuß an Azid führt jedoch zu einer langsamen Zersetzung des als Produkt erhaltenen Triimido-Komplexes. Signale des freien Iminophosphorans  $Me_3SiN=PMe_3$  sind nicht zu beobachten. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum erscheint ein scharfes Singulett bei -7.92 ppm mit Satelliten, die durch eine Kopplung  $J(WP)$  hervorgerufen werden, die Kopplungskonstante beträgt 306 Hz. Es kann sich hier um die Resonanz eines an das Wolframzentrum koordinierten Iminophosphorans handeln.

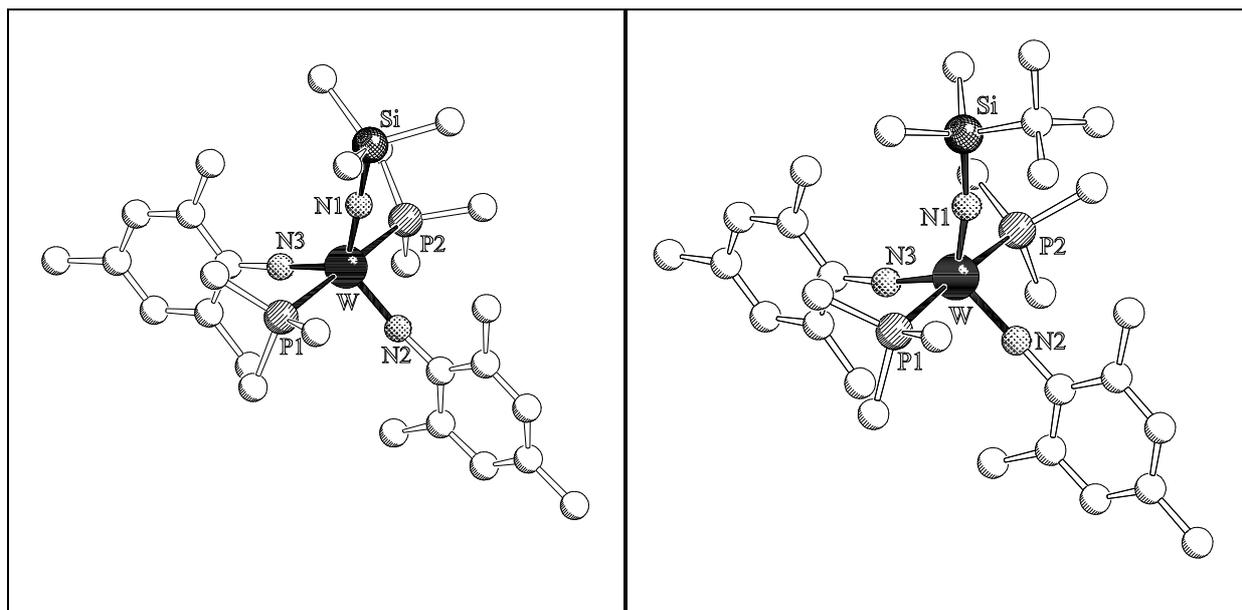
Anhand der  $^1H$ - sowie  $^{13}C$ -NMR-Daten der Verbindungen **15** und **16** bei Raumtemperatur kann im Rahmen der NMR-Zeitskala auf eine freie Rotation der magnetisch äquivalenten

Mesityl-Liganden um die C-N-Achse geschlossen werden. Das Resonanzsignal für die  $\text{PMe}_3$  Liganden ist jeweils etwas verbreitert, eine P-H- oder P-C-Kopplung wird nicht aufgelöst. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheint bei Raumtemperatur für beide Verbindungen ein stark verbreitertes Signal bei ca. -32 ppm (**15**: -32.4 ppm; **16**: -31.5 ppm).

Bei 203 K werden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren drei Signale im Integrationsverhältnis 1:1:1 für die Methylgruppen der Mesitylliganden beobachtet. Dies steht im Einklang mit zwei äquivalenten, aber rotationsgehinderten Mesitylliganden, die annähernd coplanar in der äquatorialen Ebene des trigonal-bipyramidalen Komplexes ausgerichtet sind. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen ist bei 203 K für die Trimethylphosphan-Liganden ein virtuelles Triplet zu erkennen, wie es für zwei äquivalente Phosphanliganden in trans-Anordnung häufig gefunden wird [46]. Die Gesamtkopplungen  $\text{N}(\text{PC})$  betragen bei beiden Verbindungen 24 Hz. Für die  $\text{NSi}^t\text{BuMe}_2$  substituierte Verbindung **16** wird auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein virtuelles Triplet beobachtet, die Gesamtkopplung  $\text{N}(\text{PH})$  beträgt in diesem Fall 5.9 Hz. Die Resonanz des ipso-Kohlenstoffatoms der Mesitylimido-Liganden erscheint im Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Experiment für beide Verbindungen bei ca. 156 ppm (**15**: 155.9 ppm; **16**: 155.7 ppm). Eine Verschiebung gegenüber dem Spektrum bei Raumtemperatur wird somit nicht beobachtet. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt bei beiden Verbindungen jeweils ein scharfes Singulett für die magnetisch äquivalenten  $\text{PMe}_3$ -Liganden auf. Dieses ist von Satelliten-Signalen begleitet, die durch eine skalare Kopplung zum Wolframzentrum hervorgerufen werden (**15**:  $^1\text{J}(^{183}\text{WP}) = 319$  Hz; **16**:  $^1\text{J}(^{183}\text{WP}) = 320$  Hz). Die Resonanz ist gegenüber dem Spektrum bei Raumtemperatur leicht zu tiefem Feld verschoben (**15**: -31.2 ppm; **16**: -31.3 ppm). Diese Temperaturabhängigkeit des spektroskopischen Verhaltens entspricht der des Eduktes  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ .

### 3.1.2. Struktur der Verbindungen $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]$ (**15**) und $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSi}^t\text{BuMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ (**16**) im Kristall

Von beiden N-Silylimido-Komplexen  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiR}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  ( $\text{R}=\text{Me}$ : **15**,  $\text{R}_3 = ^t\text{BuMe}_2$ : **16**) lassen sich aus einem Gemisch von Toluol und Hexan (1:1) für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Um die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur abzusichern und um den Einfluß des sterischen Anspruchs der Liganden auf die Bindungslängen und Winkel in der Einheit  $\text{M}=\text{N}-\text{E}$  abschätzen zu können, wurde für beide Verbindungen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

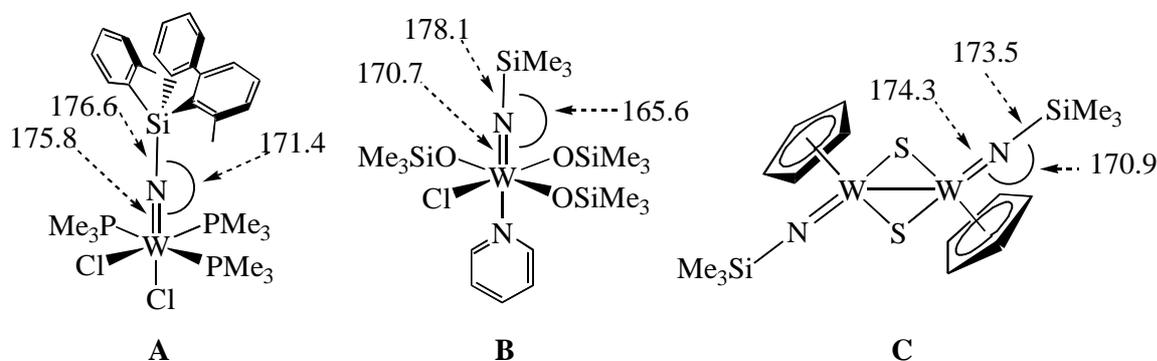


**Abb. 28:** Strukturen der Verbindungen  $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$  (**15**) und  $[W(NMes)_2(NSi^tBuMe_2)(PMe_3)_2]$  (**16**) im Kristall.

**Tabelle 13:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindungen  $[W(NMes)_2(NSiMe_3)(PMe_3)_2]$  (**15**) und  $[W(NMes)_2(NSi^tBuMe_2)(PMe_3)_2]$  (**16**) mit denen des trigonal-bipyramidalen Komplexes  $[W(NSiMe_3)_2Cl_2(PMePh_2)]$  (**A**) [65b].

	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>A</b>
<b>W-N1</b>	181.0(4)	180.6(4)	170(3)
<b>W-N2</b>	182.2(4)	182.7(3)	170(3)
<b>W-N3</b>	183.0(4)	181.7(4)	
<b>W-P1</b>	254.2(1)	253.8(1)	254.8(8)
<b>W-P2</b>	253.9(2)	254.7(1)	
<b>N1-Si</b>	171.3(4)	172.0(4)	180(3)/182(3)
<b>W-N1-Si</b>	178.8(3)	169.3(2)	165.6(9)
<b>W-N2-C</b>	173.4(3)	176.9(3)	
<b>W-N3-C</b>	172.6(4)	171.7(4)	
<b>N1-W-N2</b>	119.2(2)	118.14(16)	110.1(14)
<b>N1-W-N3</b>	118.3(2)	119.16(16)	
<b>N2-W-N3</b>	122.5(2)	122.70(18)	
<b>P1-W-P2</b>	175.39(4)	175.45(4)	

Es handelt sich bei den Verbindungen **15** und **16** unseres Wissens um die ersten strukturell charakterisierten trigonal-bipyramidalen Triimido-Komplexe eines Metalls der Gruppe 6. Ein Vergleich der Bindungslängen und Winkel zeigt, daß beide Komplexe strukturell nahezu identisch sind. Die Arylimido-Liganden sind, wie in Lösung im NMR-Experiment bei tiefen Temperaturen beobachtbar, coplanar zur äquatorialen Ebene ausgerichtet. Die Bindungslänge zwischen Metall und Stickstoffatom des Silylimido-Liganden ist etwas kürzer als die entsprechende Bindungslänge zu den Arylimido-Liganden. Dies deutet auf eine bessere Donorfähigkeit des Silylimido-Liganden  $[\text{NSiR}_3]^{2-}$  im Vergleich zum Arylimido-Liganden  $[\text{NAr}]^{2-}$  hin. Der einzige signifikante Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist die stärkere Abwinkelung der Einheit  $[\text{M}=\text{N}-\text{Si}^t\text{BuMe}_2]$  in Vergleich zu  $[\text{M}=\text{N}-\text{SiMe}_3]$ . Die Abwinkelung rührt vom sterischen Anspruch der zusätzlichen tert.-Butylgruppe her. Eine Auswirkung der Abwinkelung auf die Länge der Metall-Stickstoff-Bindung ist nicht zu beobachten. Die Bindung zum  $[\text{NSi}^t\text{BuMe}_2]^{2-}$ -Liganden ist trotz des kleineren Winkels um 0.4 pm kürzer. In dem trigonal-bipyramidalen zweifach-substituierten Wolfram-N-silylimido-Komplex  $[\text{W}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Cl}_2(\text{PMePh}_2)]$  (siehe Tabelle 13) sind die Wolfram-Stickstoff-Bindungen durchschnittlich ca. 12 pm kürzer, die Stickstoff-Silizium-Bindungen durchschnittlich ca. 10 pm länger [65b]. Auch in anderen strukturell charakterisierten N-Silylimido-Komplexen des Wolframs [58, 115b, d] sind die W-N-Bindungslängen kürzer und die N-Si-Abstände größer als in den Verbindungen  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{NSiR}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  (**15**, **16**).



**Abb. 29:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $[\text{°}]$  weiterer strukturell charakterisierter Wolfram-N-silylimido-Komplexe **A**: [58], **B**: [115d], **C**: [115b].

Es ist jedoch häufig zu beobachten, daß eine kurze M-N-Bindung nicht eine lange N-Si-Bindung zur Folge hat. Eine ähnlich kurze N-Si-Bindung wie in **15** und **16** ist jedoch nur in der Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{IrNSi}^t\text{BuMe}_2]$  mit einem Metallzentrum der Elektronenkonfiguration  $d^6$  zu finden [134].

An diesem Vergleich der strukturellen Daten wird erneut die Flexibilität des Imidoliganden deutlich. Je nach elektronischer Absättigung des Metallzentrums kann der  $[\text{NE}]^{2-}$ -Ligand als vier- bis sechs- $\sigma, \pi$ -Elektronendonoren wirken. Ist aufgrund der  $\pi$ -Bindungssättigung des Metallzentrums nur eine verringerte Übertragung von Elektronendichte vom Stickstoffatom in

d-Orbitale des Metalls möglich, so kann das System durch Übertragung von Elektronendichte auf die SiR<sub>3</sub>-Gruppe stabilisiert werden. Diese Wechselwirkung führt zu einer Verkürzung der M-E-Bindung. Eine vergleichsweise kurze N-E-Bindung weist daher auf eine  $\pi$ -Bindungssättigung des Metallzentrums hin. Bei der Abhängigkeit zwischen der M-N- und der N-E-Bindungslänge läßt sich jedoch nur ein allgemeiner Trend, keine exakte Korrelation feststellen. Die Verbindungen [W(NMes)<sub>2</sub>(NSiR<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, **16**) können als 18-VE-Komplexe mit einer Bindungsordnung von je 2.33 zwischen dem Metall und den drei Stickstoffatomen angesehen werden.

Die NMR-Spektroskopie ist im Fall der Verbindungen [W(NMes)<sub>2</sub>(NSiR<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] weniger geeignet, um Auskunft über die Elektronendichte am Metallzentrum zu erhalten. So ist es bisher nicht gelungen, von **15** oder **16** <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren zu erhalten. Eventuell sind die Resonanzen durch Kopplung mit dem Quadrupolkern <sup>14</sup>N zu stark verbreitert, um sie zu detektieren. Für die schon bekannten kristallstrukturanalytisch charakterisierten N-Silylimido-Komplexe des Wolframs liegen ebenfalls keine <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren vor [58, 65b, 115b, d].

Die Resonanzen der [Si<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>]-Gruppe im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Wolfram(VI)-Komplexes **16** werden bei niedrigerem Feld detektiert als die entsprechenden Signale der elektronenreichen Iridium(III)-Verbindung [Cp<sup>\*</sup>Ir(NSi<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>)]. Dies deutet zunächst auf eine geringere Elektronendichte an der Silylgruppe in [W(NMes)<sub>2</sub>(NSi<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) und damit eine stärkere Metall-Stickstoff-Bindung hin. Das Signal der Kohlenstoffatome der Trimethylsilyl-Gruppe im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung [W(NMes)<sub>2</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) erscheint bei 4.57 ppm, es ist gegenüber der entsprechenden Resonanz des Wolfram(IV)-Komplexes [W(NSiMe<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (1.5 ppm) [65b] ebenfalls zu tieferem Feld verschoben. Für die am besten vergleichbare trigonal-bipyramidale Wolfram(VI)-Verbindung [W(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)] werden keine <sup>13</sup>C-NMR-Daten mitgeteilt [65b]. Eine Interpretation der <sup>13</sup>C-NMR-Daten dieser Komplexe hinsichtlich der Donorstärke der N-Silylimido-Liganden bzw. der elektronischen Absättigung des Metallzentrums ist jedoch schwierig. In der Regel wird mit Zunahme der Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung in N-tert.-Butylimido-Komplexen das Signal des  $\alpha$ -C-Atoms zu tieferem Feld, das des  $\beta$ -C-Atoms jedoch zu höherem Feld verschoben. *W.A. Nugent* und *B.L. Haymore* schlagen als Maß für die Donorstärke des tert.-Butylimido-Liganden nicht die absolute chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum vor, sondern den Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen C <sub>$\alpha$</sub>  und C <sub>$\beta$</sub>  [13a]. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen des NSiR<sub>3</sub>-Liganden entsprechen C <sub>$\beta$</sub>  der NCMe<sub>3</sub>-Gruppe, so daß die Tieffeldverschiebung der Signale des [NSiR<sub>3</sub>]-Liganden in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Triimido-Verbindungen eher auf eine größere elektronische Absättigung des Metallzentrums schließen läßt.

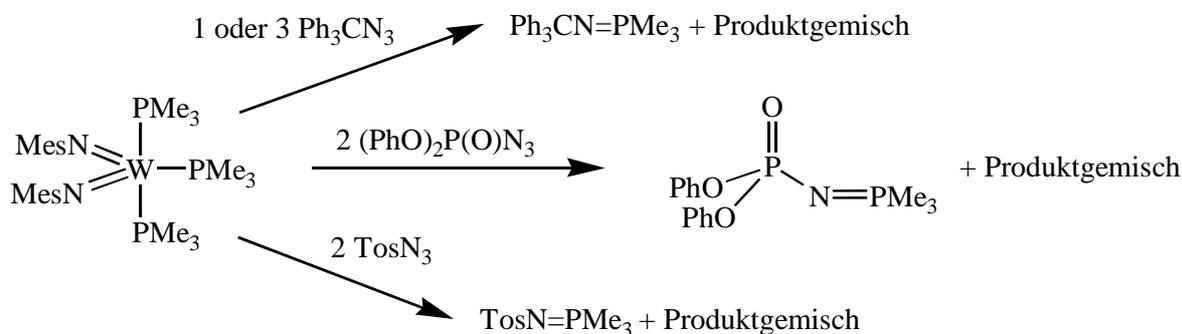
Daß [W(NDip)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)] in tetraedrischer und die Komplexe [W(NMes)<sub>2</sub>(NSiR<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Me: **15**; R<sub>3</sub> = <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>: **16**) in trigonal-bipyramidaler Komplexgeometrie vorliegen, ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der Imidoliganden zurückzuführen. Eine

tetraedrische Koordinationssphäre ist sowohl aus sterischen Gesichtspunkten als auch wegen der größeren Anzahl an Orbitalen mit  $\pi$ -Symmetrie bei sehr starken  $\pi$ -Donorliganden energetisch günstiger [97]. Nachdem sich aus den Bindungslängen jedoch ableiten läßt, daß  $[\text{R}_3\text{SiN}]^{2-}$  im Vergleich zu  $[\text{ArN}]^{2-}$  der bessere Donor ist und  $[\text{MesN}]^{2-}$  ungefähr die selbe Donorstärke wie  $[\text{DipN}]^{2-}$  besitzen sollte, ist der erhöhte sterische Anspruch des NDip-Liganden verglichen mit dem NMes-Liganden die wahrscheinlichste Erklärung für die Koordinationszahl. Bei den Molybdän(IV)-Komplexen  $[\text{Mo}(\text{NR})_2(\text{PMe}_3)_n]$  (R = Mes: n = 3 [66a, 131]; R = Dip: n = 2 [66b]) wird im Falle des sterisch anspruchsvolleren  $[\text{NDip}]^{2-}$  Liganden ebenfalls die kleinere Koordinationszahl bevorzugt. Die iso-Propylgruppen der NDip-Liganden kämen sich in einem trigonal-bipyramidalen Komplex mit der für die Verbindungen  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiR}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  beobachteten Anordnung der Ringe des aromatischen Systems sehr nahe.

### 3.2. Weitere Verbindungen der Art $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{E})(\text{PMe}_3)_2]$

#### 3.2.1. Darstellung des Komplexes $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NBMes}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ (17)

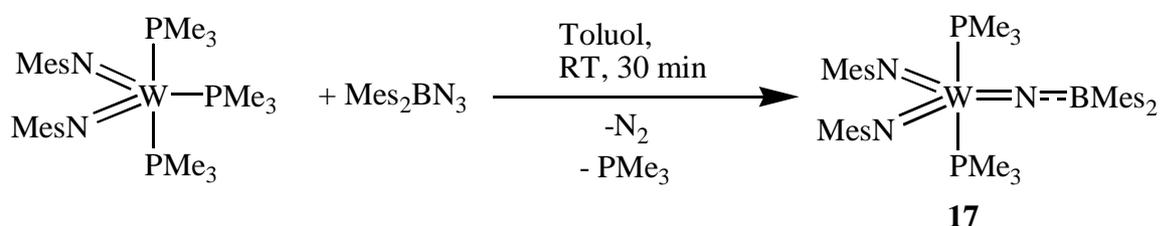
Ein Ligand  $[\text{NE}]^{2-}$  mit einem elektronenziehenden Rest E wie  $-\text{SO}_2\text{R}$  oder  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$  am Imidstickstoff sollte zu einer Stabilisierung des elektronisch übersättigten trigonal-bipyramidalen Komplexes  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NE})(\text{PMe}_3)_2]$  führen, die Verbindung sollte somit leichter darzustellen und stabiler sein. Diese Annahme erwies sich zunächst als falsch. Die Umsetzungen des Komplexes  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{TosN}_3$ , zwei Äquivalenten  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  sowie einem oder drei Äquivalenten  $\text{Ph}_3\text{CN}_3$  ergaben als einziges isolierbares diamagnetisches Produkt jeweils das entsprechende Iminophosphoran.



Die Affinität der eingesetzten elektronenarmen Azide zu dem labil gebundenen Phosphan ist offenbar größer als zum Metallfragment.  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  und  $\text{TosN}_3$  reagieren schon bei Raumtemperatur mit  $\text{PMe}_3$  in stark exothermer Reaktion zu den entsprechenden

Iminophosphoranen. Nachdem in der Reaktion mit dem Wolfram-Komplex zumindest ein Äquivalent Phosphan aus der Koordinationssphäre verdrängt wird, wurden zwei Äquivalente des Azids eingesetzt. Ein Äquivalent sollte mit dem freigesetzten Phosphan, das andere Äquivalent mit dem eventuell als Zwischenstufe auftretenden  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$  reagieren. Im Fall eines als Produkt ebenfalls möglichen tetraedrischen Komplexes  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{NE})(\text{PMe}_3)]$  werden zwei Äquivalente Phosphan abgespalten. Bei einem sterisch besonders anspruchsvollen Imidoliganden wird eventuell diese tetraedrische Koordinationsgeometrie bevorzugt, deshalb wurde in der Reaktion mit dem sterisch anspruchsvollen Tritylazid eine 1:3 Stöchiometrie gewählt. Als Produkt der drei Umsetzungen wird nach Kristallisation jeweils das entsprechende Iminophosphoran isoliert. Im Fall der Reaktion mit Tritylazid wird eine fraktionierende Kristallisation durchgeführt. Als zweite Fraktion kann aus Pentan jedoch erneut nur das Iminophosphoran  $\text{Ph}_3\text{CN}=\text{PMe}_3$  isoliert werden. Um sicher zu gehen, daß das Iminophosphoran bei dieser Umsetzung nicht auf einen Überschuß Azid zurückzuführen ist, wird eine Lösung von einem Äquivalent  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$  in Toluol tropfenweise mit einer Lösung von einem Äquivalent  $\text{Ph}_3\text{CN}_3$  in Toluol versetzt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann neben freiem Phosphan nur das Iminophosphoran  $\text{Ph}_3\text{CN}=\text{PMe}_3$  nachgewiesen werden. Dieses wird auch als einziges diamagnetisches Produkt isoliert.

Bei der Synthese der literaturbekannten Verbindung  $[\text{W}(\text{NBMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  [58] werden ebenfalls zwei Äquivalente Phosphan freigesetzt. Dennoch kann der N-Borylimido-Komplex durch stöchiometrische Umsetzung von einem Äquivalent  $[\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$ , wenn auch in nur 25% Ausbeute, erhalten werden. Es erschien somit einen Versuch wert, durch die Umsetzung von  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  einen Triimido-Komplex zu erhalten. Wird ein äquimolares Gemenge von  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_3]$  und  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  in Toluol gelöst, so bildet sich unter starker  $\text{N}_2$ -Entwicklung die Verbindung  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$  (**17**). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus einem Gemisch von Toluol und Hexan kann der Komplex in guter Ausbeute (87%) in Form dunkelroter Kristalle erhalten werden.

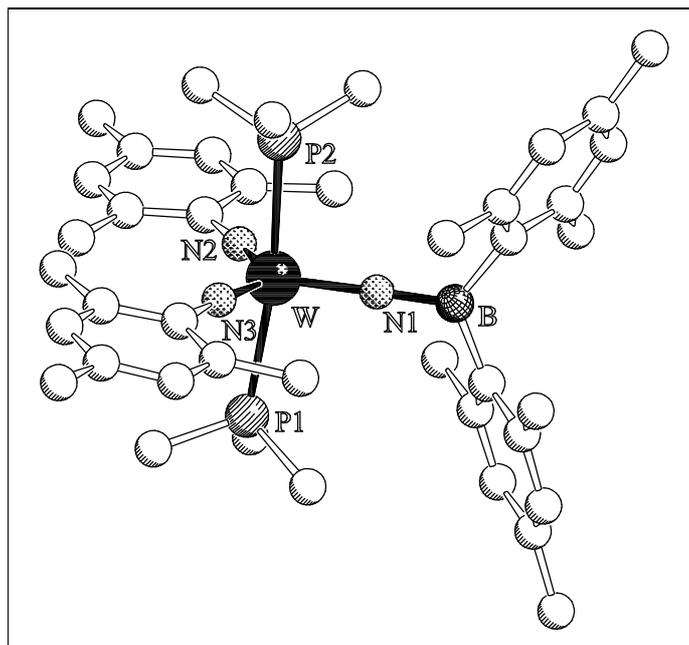


Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen im wesentlichen denen der analogen N-Silylimido-Verbindungen  $[\text{W}(\text{NMe}_3)_2(\text{NSiR}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  (R = Me: **15**,  $\text{R}_3 = \text{}^t\text{BuMe}_2$ : **16**) und werden in einem späteren Abschnitt (Kapitel 3.3) mit diesen zusammen diskutiert. Die vier Mesitylliganden können bei 300 K in Lösung, im Rahmen der NMR-Zeitskala, frei um die

$C_{\text{ipso-N}}$ - bzw.  $C_{\text{ipso-B}}$ -Achse rotieren. *G. Wilkinson* und Mitarbeiter beobachten hingegen, daß bei Raumtemperatur in  $[\text{W}(\text{NBMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  sowohl die Rotation um die C-B als auch die Rotation um die B-N- (bzw. W-N-) Achse gehindert ist. Bei Erwärmung tritt ab  $70^\circ\text{C}$  freie Rotation um die C-B-Achse auf. Die Rotation um die B-N-Achse erscheint im Einklang mit einem Mehrfachbindungscharakter erst oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  ungehindert ( $^1\text{H-NMR}$ , 270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) [58]. Aus der magnetischen Äquivalenz der an das Boratom gebundenen Mesitylliganden in  $[\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$  (**17**) ist nicht zwangsweise auf eine freie Rotation um die B-N-Bindung und damit eine Einfachbindung zu schließen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 203 K stimmen mit den für paarweise äquivalente, aber rotationsgehinderte Mesitylliganden erwarteten Spektren überein. Die Rotation um die C-N oder C-B Achse ist im Rahmen der Zeitskala der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie jedoch noch nicht vollständig eingefroren, wie zwei extrem breite Signale im Bereich der Resonanzen der ortho-Methylgruppen zeigen. Das Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur erscheint als sehr breites Singulett bei 45.0 ppm. Gegenüber dem Edukt (54.3 ppm) [135] ist eine Hochfeldverschiebung festzustellen. Das in Bezug auf die Bindungsverhältnisse des Boratoms vergleichbare Anion  $[\text{Mes}_2\text{B}=\text{N}=\text{BMe}_2]^-$  führt zu einer Resonanz bei 44 ppm [136]. Auf Grundlage der chemischen Verschiebung kann daher auf einen B-N-Mehrfachbindungsanteil in der Verbindung  $[\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$  (**17**) geschlossen werden. Wie erwartet, ist der Komplex thermisch stabiler als die isostrukturellen N-Silylimido-Verbindungen, er schmilzt bei  $182^\circ\text{C}$  ohne sichtbare Zersetzung. Gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist er ebenfalls unempfindlicher.

### 3.2.2. Struktur der Verbindung $[\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ (**17**) im Kristall

Aus Toluol werden bei  $-30^\circ\text{C}$  Einkristalle erhalten, die zur Klärung der Bindungsverhältnisse strukturell charakterisiert wurden. Abb. 30 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes im Kristall.



**Abb. 30:** Struktur der Verbindung  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**).

**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindungen  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**) und  $[W(NBMes_2)_2Cl_2(PMe_3)_2]$  (**B**) [58].

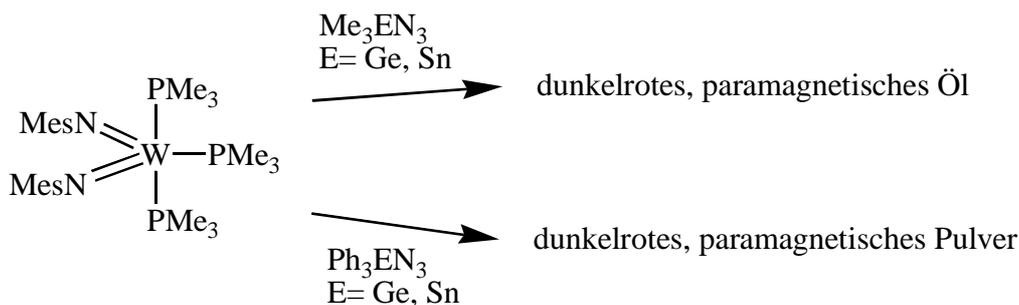
	<b>17</b>	<b>B</b>		<b>17</b>	<b>B</b>
<b>W-N1</b>	184.6(6)	177.5(9)	<b>W-N1-B</b>	177.7(5)	175.9(6)
<b>W-N2</b>	183.5(6)	178.3(10)	<b>W-N2-C20</b>	171.7(5)	
<b>W-N3</b>	182.8(6)		<b>W-N3-C10</b>	176.4(5)	
<b>W-P1</b>	256.9(2)	257.4(6)	<b>N1-W-N2</b>	115.4(3)	
<b>W-P2</b>	256.3(2)	255.9(6)	<b>N1-W-N3</b>	115.7(3)	
<b>N1-B</b>	139.0(10)	143.3(8)	<b>N2-W-N3</b>	128.9(3)	
<b>N2-B</b>		143.5(7)	<b>N1-W-P1</b>	94.10(19)	
			<b>N1-W-P2</b>	93.90(19)	
			<b>N2-W-P1</b>	90.86(19)	
			<b>N2-W-P2</b>	86.73(19)	
			<b>N3-W-P1</b>	85.8(2)	
			<b>N3-W-P2</b>	89.7(2)	
			<b>W-N2-B2</b>		176.4(7)

Das Wolframatom in dem Komplex  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**) ist verzerrt trigonalbipyramidal von fünf Liganden umgeben, wobei die Phosphanliganden die axialen Positionen besetzen. Die aromatischen Ringe der Mesitylimido-Liganden sind coplanar in der

äquatorialen Ebene ausgerichtet. Zur Verminderung der Abstoßung zwischen den nahe benachbarten ortho-Methylgruppen der Mesitylliganden ist der Winkel zwischen den beiden Imidoliganden aufgeweitet, der Winkel zum Borylimido-Liganden dafür verkleinert. Die beiden axialen Phosphanliganden weichen dem sterisch anspruchsvollen Borylimido-Liganden aus. Alle drei Imidoliganden sind als linear anzusehen. Die Metall-Stickstoff-Bindung zum Borylimido-Liganden ist nur um 1.4 pm länger als der durchschnittliche Metall-Stickstoff-Abstand zu den beiden Mesitylimido-Liganden (183.2 pm), jedoch um 6.6 pm länger als in der Verbindung  $[W(NBMes_2)_2Cl_2(PMe_3)_2]$  ( $\varnothing = 178$  pm). Der Abstand zwischen Stickstoff und Bor ist im Triimido-Komplex dagegen um 4.4 pm kürzer als in der Diimido-Verbindung. Die Bor-Stickstoff-Bindungslänge von ca. 139 pm ist vergleichbar mit denen in verschiedenen Verbindungen  $R_2B=NR_2'$  und wird von *P. Paetzold* als typisch für eine Doppelbindung (141 pm) bezeichnet, als Einfachbindungsabstand werden 158 pm angegeben [137]. In dem Komplex  $[Cr(CO)_5(C\equiv N-BR_2)]$  ( $R = CH(SiMe_3)_2$ ) [138] beträgt der Bor-Stickstoff-Bindungsabstand allerdings 147.5 pm und ist damit nur um 8.5 pm länger als in **17**. Die Einheit  $[Cr-C\equiv N-BR_2]$  kann als Standard für eine Bor-Stickstoff-Einfachbindung zwischen einem Stickstoffatom der Koordinationszahl 2 und einem Boratom der Koordinationszahl 3 angesehen werden. Der Abstand C-N in diesem Komplex entspricht mit 116 pm einer Dreifachbindung. Am besten sollte das  $[Mes_2B=N=BMes_2]^-$  Anion [136] mit dem in **17** vorliegenden System  $Mes_2B=N=[M]$  vergleichbar sein. Mit 134.5 pm ist die Bor-Stickstoff-Bindung in diesem Anion nur 4.5 pm kürzer als in  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**). Es ist somit zumindest von einem großen B-N-Mehrfachbindungsanteil in **17** auszugehen.

### 3.2.3. Versuche zur Darstellung von N-Germylimido-Verbindungen

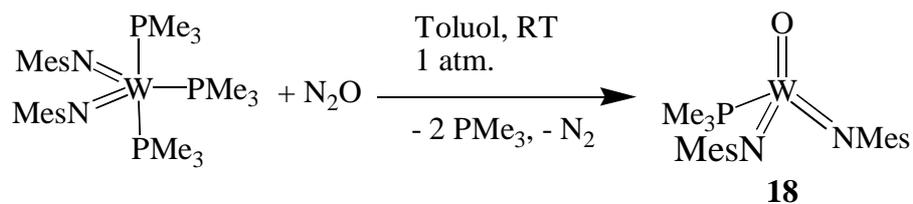
Nachdem einige trigonal-bipyramidale Wolfram-N-silylimido-Komplexe synthetisiert werden konnten, lag es nahe zu versuchen, auch die analogen Germanium- und Zinnverbindungen zu erhalten. Umsetzungen mit  $R_3SnN_3$  ( $R = Me, Ph$ ) ergeben nur paramagnetische Produkte [131]. Bringt man  $[W(NMes)_2(PMe_3)_3]$  mit  $R_3GeN_3$  ( $R = Me, Ph$ ) zur Reaktion, so ist eine Gasentwicklung zu beobachten und die zunächst weinrote Lösung wird hellrot, analog zu den Umsetzungen mit den silylierten Aziden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein rotes Öl ( $R = Me$ ) bzw. ein roter Feststoff ( $R = Ph$ ) erhalten.



Die NMR-Spektren zeigen jedoch nicht die erwarteten Resonanzen. Das Produkt scheint hauptsächlich aus einer paramagnetischen Verbindung zu bestehen. Das durch Umsetzung mit  $\text{Ph}_3\text{GeN}_3$  erhaltene Reaktionsprodukt zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei  $1020\text{ cm}^{-1}$ , diese k\u00f6nnte von einer  $[\text{M-N-Ge}]$ -Kombinations-Schwingung herr\u00fchren. Die NMR-spektroskopischen Daten weisen auf die Abspaltung zumindest eines der Imidoliganden als  $\text{MesNH}_2$  hin. Das EI-Massenspektrum deutet mit Signalen  $m/z$  weit \u00fcber tausend Masseneinheiten auf die Bildung eines Mehrkernkomplexes hin, dessen Struktur bisher nicht aufgekl\u00e4rt werden konnte. Es gelang nicht, f\u00fcr eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten.

#### 3.2.4. Darstellung der Verbindung $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{O})(\text{PMe}_3)]$ (18)

Oxo- und Imidoliganden f\u00fchren aufgrund ihrer \u00e4hnlichen Donoreigenschaften h\u00e4ufig zu strukturell vergleichbaren Komplexen [13]. Zur Beantwortung der Frage nach der relativen Donorst\u00e4rke verschiedener terminaler  $\sigma, \pi$ -Donorliganden war auch der direkte Vergleich zwischen an dasselbe Metallzentrum gebundenen Oxo- und Imidoliganden interessant. Die Bindungsl\u00e4ngen der Arylimido-Liganden in  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{E})(\text{PMe}_3)_2]$  sollten hier wieder als Indikator f\u00fcr die Donorst\u00e4rke des Liganden E (in diesem Fall  $[\text{O}]^{2-}$ ) dienen. Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit des Eduktes  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  erschien es wenig aussichtsreich, eine gezielte Oxidation mit Luftsauerstoff zu versuchen. Als sehr mildes Synthon f\u00fcr ein Oxen  $[\text{O}]$  konnte Distickstoffmonoxid  $\text{N}_2\text{O}$  bereits erfolgreich zur Darstellung verschiedener \u00dcbergangsmetall-Oxokomplexe eingesetzt werden [139]. Unter anderem diente es zur Synthese von  $[\text{Cp}_2^*\text{V}(\text{O})]$  [140]. Die Reaktion von  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  bei Normaldruck in Toluol ergibt in guten Ausbeuten ein gelbes Pulver, das in Toluol deutlich schlechter l\u00f6slich ist als die bisher synthetisierten Verbindungen  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{E})(\text{PMe}_3)_2]$ .



Die NMR-Daten weisen darauf hin, daß es sich um einen tetraedrischen Komplex handelt, der nur noch eine koordinierte  $\text{PMe}_3$ -Gruppe enthält. Sowohl das Integrationsverhältnis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als die im Vergleich zu den trigonal-bipyramidalen Komplexen **15**, **16** und **17** deutlich geringere Wolfram-Phosphor-Kopplung (83 Hz) sprechen für diesen Strukturvorschlag. Auch die Elementaranalyse steht mit der entsprechenden Zusammensetzung im Einklang.

Wird die Umsetzung von  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt, so können in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch neben einem Äquivalent des Komplexes  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{O})(\text{PMe}_3)]$  zwei Äquivalente nicht koordinierten Phosphans nachgewiesen werden. Signale des Phosphanoxids  $\text{Me}_3\text{PO}$  oder eines trigonal-bipyramidalen Komplexes  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{O})(\text{PMe}_3)_2]$  werden nicht detektiert. Die Verbindung  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{O})(\text{PMe}_3)]$  (**18**) kann selbst mit einem großen Überschuß an Trimethylphosphan nicht in einen trigonal-bipyramidalen Bisphosphankomplex überführt werden.

### 3.3. Vergleichende Betrachtung der spektroskopischen Daten der synthetisierten Wolframverbindungen

**Tabelle 15:** Vergleich charakteristischer NMR-Daten der Verbindungen  $[W(NMes)_2(E)(PMe_3)_n]$  bei 298 K und 203 K (in { }).

	n= 2 E= NSiMe <sub>3</sub> <b>15</b>	n= 2 E= NSiMe <sub>2</sub> tBu <b>16</b>	n= 2 E= NBMes <sub>2</sub> <b>17</b>	n= 1 E= O <b>18</b>
<sup>13</sup> C: <u>C</u> <sub>i</sub> (NMes)	156.0 {155.9}	156.0 {155.7}	156.3 {155.9}	153.9
<sup>13</sup> C: P( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	14.2 (br) {12.8 (vt)}	13.9 (br) {12.8 (vt)}	13.1 (br) {12.0 (vt)}	17.6
<sup>31</sup> P: <u>P</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-32.4 (br) {-31.2 (s)}	-31.5 (br) {-31.3 (s)}	-31.0 (br) {-29.2 (s)}	11.3 (s)
<sup>1</sup> H: P( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.78 (s) {0.60 (s)}	0.80 (s) {0.66 (s)}	0.72 (br) {0.63 (br)}	1.08 (d, <sup>2</sup> J(PH)= 9.5 Hz)

Die N-Silylimido-Verbindungen **15** und **16** unterscheiden sich in den NMR-spektroskopischen Daten des Komplexfragmentes  $[W(NMes)_2(PMe_3)_2]$  bei Raumtemperatur nur wenig, bei tiefen Temperaturen sind sie nahezu identisch. Der N-Borylimido-Komplex unterscheidet sich NMR-spektroskopisch ebenfalls nur sehr geringfügig von den beiden N-Silylimido-Komplexen. Auf die chemische Verschiebung des ipso-Kohlenstoffatoms im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Mesitylimido-Liganden ist mit einer maximalen Differenz von 0.6 ppm nur ein sehr geringer Einfluß festzustellen. Durchschnittlich treten die Signale der N-Silylimido-substituierten Verbindungen bei etwas höherem Feld auf, was auf eine größere Donorstärke der NSiR<sub>3</sub>-Liganden hinweist. Die Resonanzen der Trimethylphosphan-Liganden in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des N-Borylimido-Komplexes **17** bei 298 K und bei 203 K sind im Vergleich zu den N-Silylimido-Verbindungen zu tieferem Feld verschoben. Diese Entschirmung zeigt die erwartete schlechtere Donorfähigkeit des NBMes<sub>2</sub>-Liganden. Dem widerspricht die stärkere Abschirmung der Kohlenstoffatome der PMe<sub>3</sub>-Liganden in  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**) nicht, wie es bereits für die Verschiebung der Kohlenstoffatome der NSiR<sub>3</sub>-Liganden erläutert wurde. Die chemischen Verschiebungen der Trimethylphosphan-Liganden zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit. Sehr wahrscheinlich sind sie vor allem von der Komplexgeometrie abhängig. So erscheint die Resonanz der PMe<sub>3</sub>-Gruppe in den <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der tetraedrischen Verbindung  $[W(NMes)_2(O)(PMe_3)]$  (**18**) bei wesentlich geringerer Feldstärke als die entsprechenden Resonanzen der trigonal-bipyramidalen Komplexe. Das Signal der ipso-

Kohlenstoffatome der Mesitylimido-Liganden ist dagegen vergleichsweise wenig beeinflusst und erscheint bei etwas höherem Feld. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung des  $\text{PMe}_3$ -Liganden in den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren läßt sich in dieser Größenordnung ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\Delta\delta = 42$  ppm) nicht mit einer wesentlich schlechteren Donorstärke des Oxoliganden erklären. Die ipso-Kohlenstoff-Atome der Mesitylimido-Liganden müßten entsprechend stärker entschirmt und nicht abgeschirmt sein. Von der strukturell vergleichbaren Verbindung  $[\text{W}(\text{NDip})_3(\text{PMe}_3)]$  werden nur die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mitgeteilt [114c]. Mit  $\delta(\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3) = 16.7$  ppm entspricht die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der  $\text{PMe}_3$ -Gruppe dieser Verbindung mehr derjenigen der Verbindung  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{O})(\text{PMe}_3)_2]$  (**18**) (17.6 ppm) als der, die für die trigonal-bipyramidalen Komplexe  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NE})(\text{PMe}_3)_2]$  ( $\text{E} = \text{SiR}_3, \text{BMes}_2$ ) (12.8-14.2 ppm) gefunden wird. Eine sichere Aussage hinsichtlich der relativen Donorstärke der Liganden  $[\text{ArN}]^{2-}$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Dip}$ ) und  $[\text{O}]^{2-}$  auf Basis der NMR-Daten läßt sich in diesem Fall nicht treffen.

## 3.4. Vergleich der strukturanalytischen Daten

**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der strukturell vergleichbaren Komplexe  $[W(NMes)_2(NE)(PMe_3)_2]$ .

	 <b>15</b>	 <b>16</b>	 <b>17</b>
<b>W-N1(E)</b>	181.0(4)	180.6(4)	184.6(6)
<b>W-N2</b>	182.2(4)	182.7(3)	183.5(6)
<b>W-N3</b>	183.0(4)	181.7(4)	182.8(6)
<b>W-P1</b>	254.2(1)	253.8(1)	256.9(2)
<b>W-P2</b>	253.9(2)	254.7(1)	256.3(2)
<b>N1-E</b>	171.3(4)	172.0(4)	139.0(10)
<b>W-N1-E</b>	178.8(3)	169.3(2)	177.7(5)
<b>W-N2-C</b>	173.4(3)	176.9(3)	171.7(5)
<b>W-N3-C</b>	172.6(4)	171.7(4)	176.4(5)
<b>N1-W-N2</b>	119.2(2)	118.14(16)	115.4(3)
<b>N1-W-N3</b>	118.3(2)	119.16(16)	115.7(3)
<b>N2-W-N3</b>	122.5(2)	122.70(18)	128.9(3)
<b>P1-W-P2</b>	175.39(4)	175.45(4)	171.92(7)

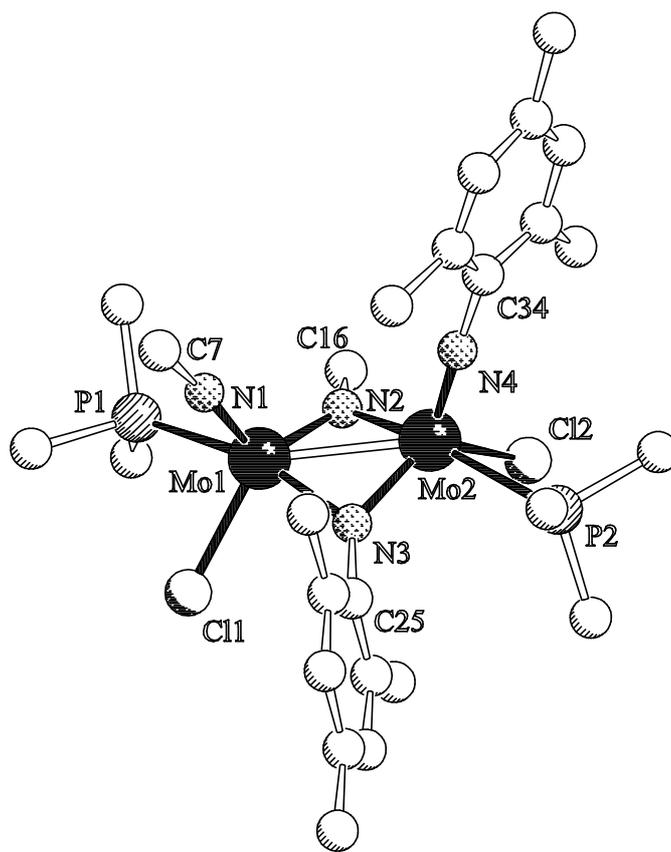
In Einklang mit der erwarteten geringeren Donorstärke des Borylimido-Liganden ist die Metall-Stickstoff-Bindung des  $NBMes_2$ -Liganden in  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**) etwas länger als der durchschnittliche Metall-Stickstoff-Abstand der Mesitylimido-Liganden in den drei Verbindungen. Trotz dieser geringeren Donorstärke sind auch die anderen Metall-Stickstoff- und Metall-Phosphor-Bindungen in  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**) länger als in den isostrukturellen N-Silylimido-Verbindungen  $[W(NMes)_2(NSiR_3)(PMe_3)_2]$  (**15**, **16**). Dies kann an der größeren Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Koordination des Metallzentrums liegen. Die Winkel zwischen den Liganden in  $[W(NMes)_2(NBMes_2)(PMe_3)_2]$  (**17**) zeigen eine Verzerrung des Koordinationspolyeders in Richtung einer quadratischen Pyramide mit dem Borylimido-Liganden in apicaler Position. Insgesamt ist der durch Ersatz der  $SiR_3$ -Gruppe durch eine  $BMes_2$ -Gruppe hervorgerufene Effekt auf die Bindungslängen, genauso wie die Änderung der chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren, unerwartet gering.

## 4. Versuche zur Synthese N-Heteroatom-substituierter Imidoverbindungen des sechswertigen Molybdäns

### 4.1. Synthese und Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$ (**19**)

Nachdem auch die zu  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  homologe Molybdänverbindung bekannt ist [66a], lag die Darstellung der entsprechenden Triimido-Verbindungen des Molybdäns nahe. Die Umsetzung des nach der Literaturvorschrift dargestellten  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit den Aziden  $\text{R}_3\text{SiN}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ;  $\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{tBu}$ ),  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  und mit Distickstoffmonoxid in Toluol oder Benzol führt jedoch überraschenderweise in allen Fällen nach Aufarbeitung zu einem gelben Pulver, dessen NMR-Spektren auf eine identische Substanz schließen lassen. Nach den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten liegen zwei magnetisch inäquivalente, rotationsgehinderte Mesitylimido-Liganden sowie ein Trimethylphosphan-Ligand vor. Diese  $\text{PMe}_3$ -Gruppe ergibt als Resonanzsignal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Dublett bei  $-8.6$  ppm mit  $^2\text{J}(\text{PH}) = 8.8$  Hz und  $^1\text{J}(\text{PC}) = 22.2$  Hz. Diese Daten weichen stark ab von denjenigen, die für die entsprechenden Wolfram-Verbindungen erhaltenen werden. Signale, die auf eingeführte Heteroimido-Liganden schließen lassen, können nicht detektiert werden. Im EI-Massenspektrum ergibt sich kein Molpeak. Die IR-Spektren lassen ebenfalls auf mehrere Imidoliganden schließen. Eine Bande, die auf die Übertragung eines Azidions hindeutet, ist nicht vorhanden. Die Elementaranalyse ist mit keinem zunächst denkbaren Produkt in Einklang zu bringen. Durch Kristallisation des aus der Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  erhaltenen gelben Pulvers aus Benzol/Hexan konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete gelbe Einkristalle erhalten werden.

Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, handelt es sich bei dem Produkt um das zweifach durch Mesitylimido-Liganden verbrückte  $d^1$ - $d^1$ -Dimer  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  (**19**).

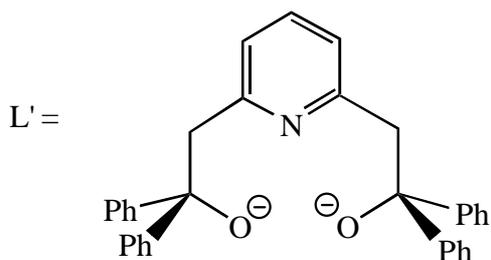


**Abb. 31:** Struktur der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  (**19**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden von je einem der beiden äquivalenten Mesitylimido-Liganden nur die ipso-Kohlenstoffatome dargestellt.

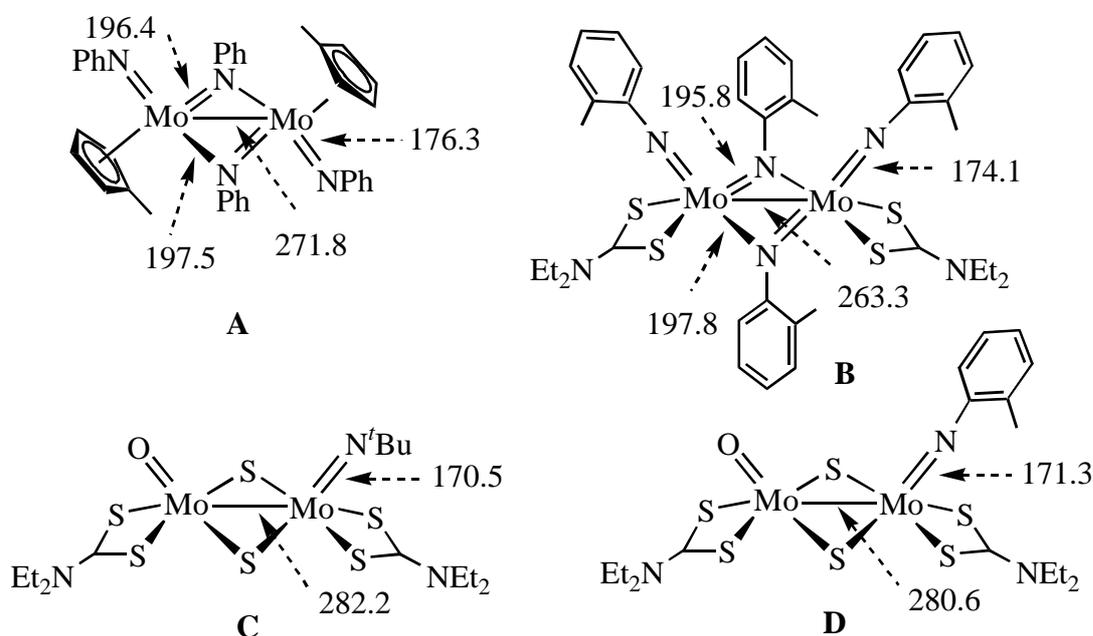
**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  (**19**).

Mo1-N1	175.5(6)	N1-Mo1-N2	119.7(3)
Mo1-N2	193.5(6)	N1-Mo1-Cl1	111.0(2)
Mo1-N3	202.0(6)	N2-Mo1-Cl1	126.96(19)
Mo1-P1	255.4(2)	P1-Mo1-N3	162.01(18)
Mo1-Cl1	240.1(2)	Cl1-Mo1-P1	79.10(8)
Mo2-N4	178.6(6)	Cl1-Mo1-N3	85.50(17)
Mo2-N3	194.3(6)	N3-Mo2-N4	119.4(3)
Mo2-N2	200.4(6)	N3-Mo2-Cl2	126.56(19)
Mo2-P2	256.6(2)	Cl2-Mo2-N4	111.5(2)
Mo2-Cl2	240.7(2)	P2-Mo2-N2	162.43(17)
Mo1-Mo2	265.7(1)	N4-Mo2-N2	109.4(3)
		N4-Mo2-P2	84.9(2)
		Mo1-N1-C7	172.6(5)
		Mo2-N4-C34	173.6(5)
		Mo1-N2-Mo2	84.8(2)
		Mo1-N2-C16	142.0(5)
		Mo2-N2-C16	133.0(5)
		Mo1-N3-Mo2	84.2(2)
		Mo1-N3-C25	135.1(4)
		Mo2-N3-C25	140.7(5)

Die beiden Molybdänatome in  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  (**19**) sind verzerrt trigonal-bipyramidal von je drei Stickstoff-, einem Chlor- und einem Phosphoratom umgeben. Das Phosphoratom und je eines der Stickstoffatome der verbrückenden Imidoliganden bilden die beiden Spitzen der Bipyramide. Die Bindung zwischen dem Zentralatom und dem Stickstoffatom des verbrückenden Imidoliganden in axialer Position ist länger als die M-N-Bindung zu dem verbrückenden Imidoliganden in äquatorialer Position. Die beiden terminalen Imidoliganden sind nahezu linear und stehen in syn-Stellung bezüglich der Mo-Mo-Verbindungsachse, die  $\text{PMe}_3$  Liganden dagegen in anti-Stellung. Mit 175.5 pm und 178.6 pm ist der Metall-Stickstoff-Abstand zu den beiden terminalen Imidoliganden vergleichbar mit dem in anderen trigonal-bipyramidalen Molybdän-Imidokomplexen wie  $[\text{Mo}(\text{NDip})_2(\text{L}')]$  [94] (176.0 pm und 177.1 pm).

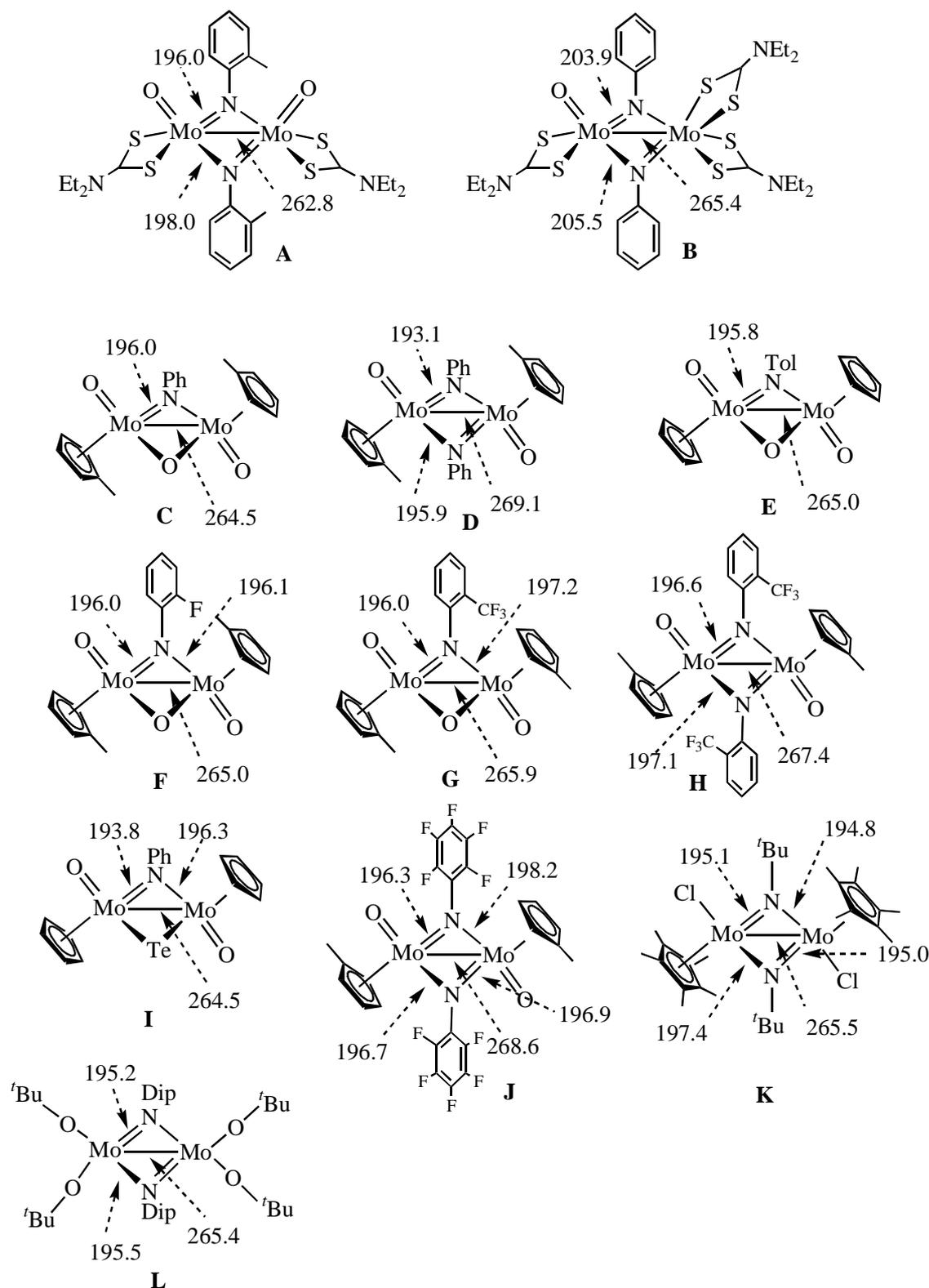


Dieser Abstand ist deutlich kürzer als im Edukt  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  (184.4 pm) [131]. In verschiedenen strukturell charakterisierten dimeren Mo(V)-Komplexen mit terminalen Imidoliganden werden Abstände von 170.5 pm bis 176.3 pm zwischen Metall und terminalem Imidoliganden beobachtet [141] (vgl. Abb. 32).



**Abb. 32:** Ausgewählte Bindungslängen einiger strukturell charakterisierter dimerer Mo(V)-Imidokomplexe **A**: [141a, b], **B**: [141c], **C** und **D**: [141d].

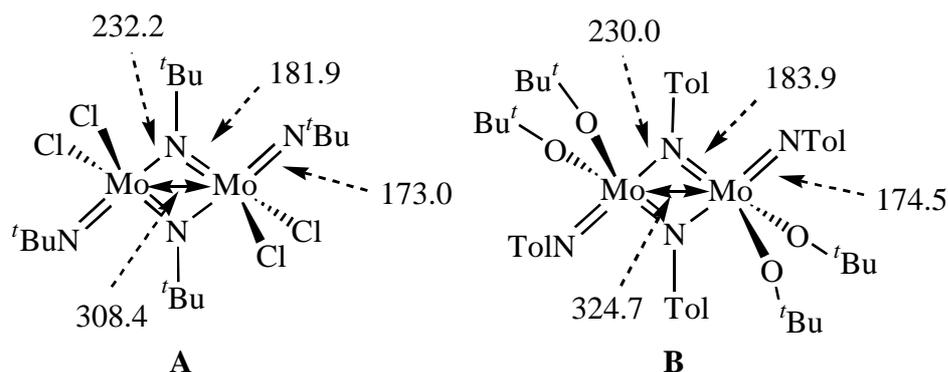
Die Abstände zu den verbrückenden Imido-Stickstoffatomen sind ebenfalls mit den in anderen Imido-verbrückten Mo-d<sup>1</sup>-d<sup>1</sup>-Dimeren vergleichbar, es sind Werte von 191.7 pm bis 198.2 pm bekannt [141, 142] (vgl. Abb. 32 und Abb. 33). In **19** ist die Asymmetrie der Metall-Stickstoff-Abstände der verbrückenden Imidoliganden jedoch vergleichsweise groß. Die beiden längeren Bindungen sind etwas länger als in anderen Imido-verbrückten Mo-d<sup>1</sup>- und d<sup>2</sup>-Komplexen, jedoch kürzer als in dem Mo-d<sup>1</sup>-d<sup>2</sup>-Dimer  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\mu\text{-NPh})_2\text{Mo}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$ . Es ist von einer symmetrischen Verbrückung mit je zwei Stickstoff-Metallbindungen, deren Bindungsgrad zwischen dem einer Einfach- und dem einer Doppelbindung liegt, auszugehen.



**Abb. 33:** Beispiele strukturell charakterisierter Imido-verbrückter dimerer Molybdän(IV)- und Molybdän(V)-Verbindungen **A** und **B**: [141d], **C** und **D**: [142b], **E**: [142a], **F**, **G** und **H**: [142f], **I**: [142h], **J**: [142d], **K**: [142g], **L**: [142c].

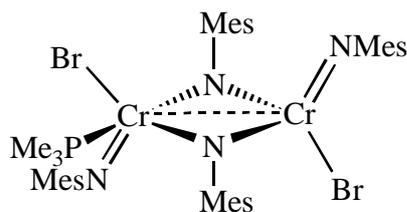
In Mo-d<sup>0</sup>-d<sup>0</sup>-Dimeren [143] (vgl. Abb. 34) ist die Asymmetrie der verbrückenden Imidoliganden größer, die kürzere Bindung deutlich kürzer und die längere signifikant länger

als in **19**. Bei diesen asymmetrischen  $d^0$ - $d^0$ -Komplexen erfolgt die Dimerisierung alleine durch die verbrückende Wirkung der Imidoliganden, eine Metall-Metall-Bindung ist nicht möglich, der Mo-Mo-Abstand beträgt über 300 pm. Der Metall-Metall-Abstand in  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  (**19**) entspricht mit 265.7 pm einer Einfachbindung [141b]. Daß dieser Abstand nicht alleine durch die Wirkung der verbrückenden Liganden, sondern durch eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung zustande kommt, wurde auch anhand von MO-Berechnungen am Beispiel von  $[\text{CpMo}(\text{NH})(\mu\text{NH})]_2$  gezeigt [141b].



**Abb. 34:** Beispiele strukturell charakterisierter dimerer Molybdän(VI)-Verbindungen mit ausgewählten Bindungslängen und den Metall-Metall-Abständen [pm] **A:** [143a], **B:** [143b, c].

Neben den gezeigten Molybdänverbindungen ist noch ein der Verbindung **19** sehr ähnlicher Chromkomplex bekannt [144]:



**Abb. 35:** Dimerer d1-d1-Chromkomplex [144].

Interessanterweise unterscheiden sich die Koordinationszahlen der beiden Chrom(V)-zentren der in Abb. 35 gezeigten Verbindung. Während das Substitutionsmuster des einen Chromzentrums dem der Molybdänatome in  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  (**19**) entspricht, trägt das zweite Chromzentrum keinen Phosphanliganden. Die Imido- und Bromliganden stehen in der Chromverbindung in anti-Stellung bezüglich der Metall-Metall-Verbindungsachse.

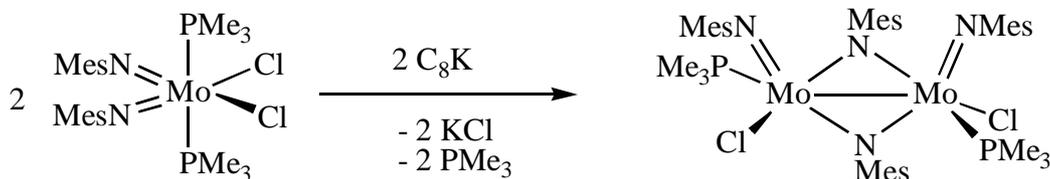
Wie eine Chloranalyse des nach [66a] ohne Kristallisation erhaltenen Molybdän-Eduktes ergab, enthielt diese Substanz noch ca. 1.3% Chlor. Es stellte sich nun die Frage, wie es zur

Bildung des beobachteten Produktes kommt. Es sind zwei Möglichkeiten besonders wahrscheinlich:

1. Beim Versuch der Darstellung der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  könnte aufgrund unvollständiger Reduktion nicht der gewünschte Komplex, sondern die monomere und daher paramagnetische  $d^1$ -Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]$  gebildet worden sein. Diese könnte dann mit den eingesetzten Aziden oder  $\text{N}_2\text{O}$  unter Abspaltung eines der Phosphanliganden zu den Iminophosphanen bzw. Phosphanoxid und der dimeren Spezies führen.

2. Neben der Molybdän(IV)-Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  könnte in geringerer Menge auch die dimere Molybdän(V)-Verbindung vorliegen.  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  reagiert mit den eingesetzten Aziden oder  $\text{N}_2\text{O}$  zu einer sehr gut löslichen Verbindung, so daß beim Versuch, das Produkt auszukristallisieren, das schwerer lösliche  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  erhalten wird.

Es wurde nun versucht gezielt eine der beiden möglichen Molybdän(V)-Verbindungen durch Reduktion von  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  mit einem Äquivalent  $\text{C}_8\text{K}$  zu synthetisieren. In Toluol wird ein Gemisch von  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ , der dimeren Verbindung und nicht umgesetztem Edukt erhalten. Wird dieses Gemisch aus Toluol zur Kristallisation gebracht, kann zunächst nur das am schwersten lösliche  $d^0$ -Edukt  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  isoliert werden. In Hexan verläuft die Reaktion langsamer, nach Aufarbeitung wird ein Gemisch des Eduktes und der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  erhalten. Wird das aus Toluol erhaltene Gemisch in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  umgesetzt, so werden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Signale der dimeren Verbindung neben dem Signal des freien  $\text{PMe}_3$  sowie einige Signale deutlich geringerer Intensität detektiert. Die Resonanzen der Molybdän(IV)-Verbindung treten nicht mehr auf. Wird das aus Hexan erhaltene Gemisch der  $d^0$ - und  $d^1$ -Verbindung im NMR-Versuch mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  umgesetzt, so ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine Verstärkung des Signals der  $d^1$ -Verbindung gegenüber dem Signal der  $d^0$ -Verbindung zu beobachten. In beiden NMR-Versuchen werden keine Signale detektiert, die auf den Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  schließen lassen. Somit trifft die zweite der beiden oben angeführten Möglichkeiten für die Bildung von  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  zu.



19

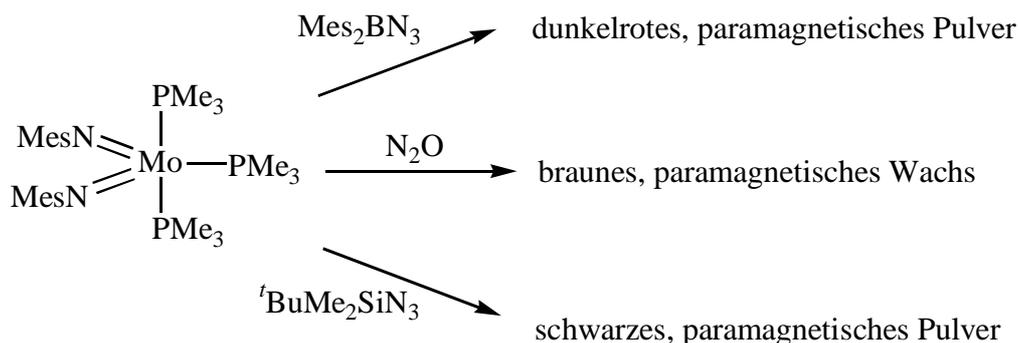
Die Azide bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  reagieren mit dem Molybdän(IV)-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  zu einer paramagnetischen gut löslichen Verbindung, der im Edukt nur als Verunreinigung enthaltene dimere Komplex kann kristallisiert werden. Durch Kristallisation des nach

Literatur [66a] erhaltenen Rohproduktes aus einem Gemisch von Toluol und Hexan ist  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  jedoch analysenrein darzustellen.

#### 4.2. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit elementorganischen Aziden und $\text{N}_2\text{O}$

Das Ergebnis der bisherigen Versuche zur Synthese trigonal-bipyramidaler Molybdän(VI)-Triimido-Komplexe durch oxidative Addition von Aziden zeigte die schon häufiger beobachtete geringere Stabilität der höchsten Oxidationsstufe (+VI) von Molybdän im Vergleich zu Wolfram. Dies wird zum Beispiel auch an der unterschiedlichen Reaktivität der Komplexe  $[\text{M}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) deutlich. Dennoch war zu versuchen ob die gewünschten Verbindungen, ausgehend von analysenreinem Edukt, dargestellt werden können.

Durch Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  in Toluol wird nur ein braunes wachsartiges Produkt erhalten, das offensichtlich paramagnetisch ist und keinen Molpeak im EI-Massenspektrum ergibt. Die Reaktion mit  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$  ergibt ein schwarzes, ebenfalls paramagnetisches Produkt, dessen EI-Massenspektrum auf die Bildung von Mehrkernkomplexen schließen läßt. Das IR-Spektrum zeigt keine Azidbande, weist aber auf terminal gebundene Imido- und Silylimido-Liganden hin. Ein plausibler Strukturvorschlag war bisher dennoch nicht möglich, es gelang auch nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten.



$[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  reagiert mit  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  ebenfalls zu einem paramagnetischen Produkt, dessen Struktur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Da die Reaktionen wesentlich langsamer verlaufen als bei den Umsetzungen mit der analogen Wolframverbindung, kann eine Gasentwicklung nicht beobachtet, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Die IR-Spektren zeigen, daß keine Azidokomplexe gebildet wurden. Eventuell werden als Produkt Imido-verbrückte paramagnetische  $d^1$ -Mo-Cluster erhalten. Es ist jedoch auch die Bildung eines Phosphoranyliden-triazen-Komplexes mit einem Molybdän- $d^2$ -Zentrum in high-spin-

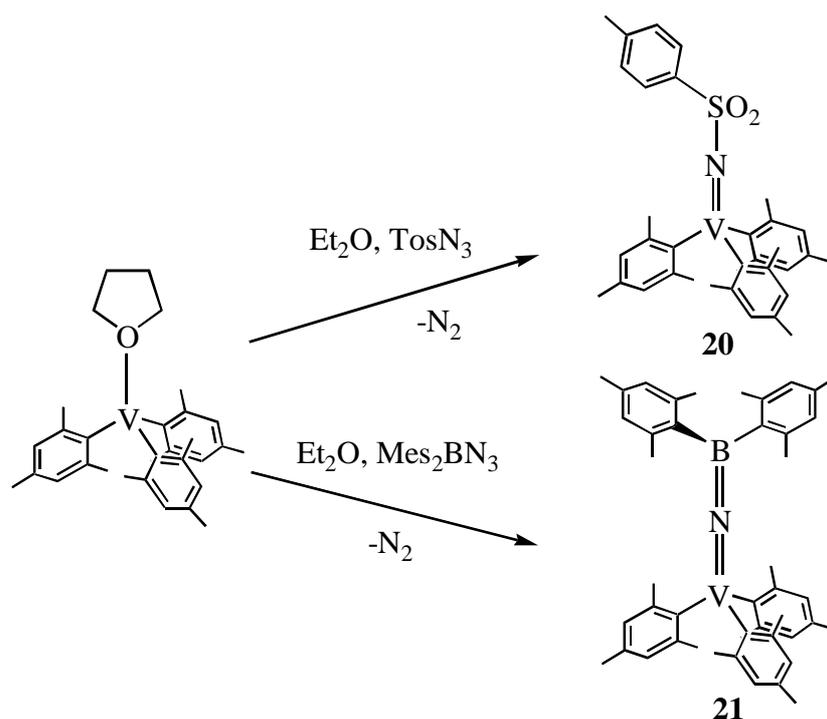
Konfiguration oder die Bildung eines Tetraazenido-Komplexes denkbar. Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, ist die Bildung von Phosphoranyliden-triazen- oder Tetraazenido-Komplexen vor allem bei sehr elektronenreichen Komplexfragmenten häufig bevorzugt. Nun ist der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  vergleichsweise elektronenreich, zusätzlich hat sich nicht zuletzt in dieser Arbeit erwiesen, daß Molybdän(VI)-Verbindungen im Vergleich zu den homologen Wolfram(VI)-Verbindungen instabiler sind. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung von Verbindungen der Art  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{NE})(\text{PMe}_3)_n]$  sind vor diesem Hintergrund nicht mehr allzu verwunderlich.

## 5. N- Heteroatom-substituierte Imidokomplexe des Vanadiums

### 5.1. [V(Mes)<sub>3</sub>(thf)] als phosphanfreies Edukt für die oxidative Addition von Elementaziden

#### 5.1.1. *Synthese von Triaryl-Komplexen des fünfwertigen Vanadiums mit Nitridobrücken zu Lewis-aciden Coliganden*

[Mes<sub>3</sub>V(thf)] reagiert in Diethylether mit den elektrophilen Aziden TosN<sub>3</sub> und Mes<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> in exothermer Reaktion unter Gasentwicklung zu den Triaryl-monoimido-Verbindungen [Mes<sub>3</sub>V(NTos)] **20** und [Mes<sub>3</sub>V(NBMes<sub>2</sub>)] **21**.

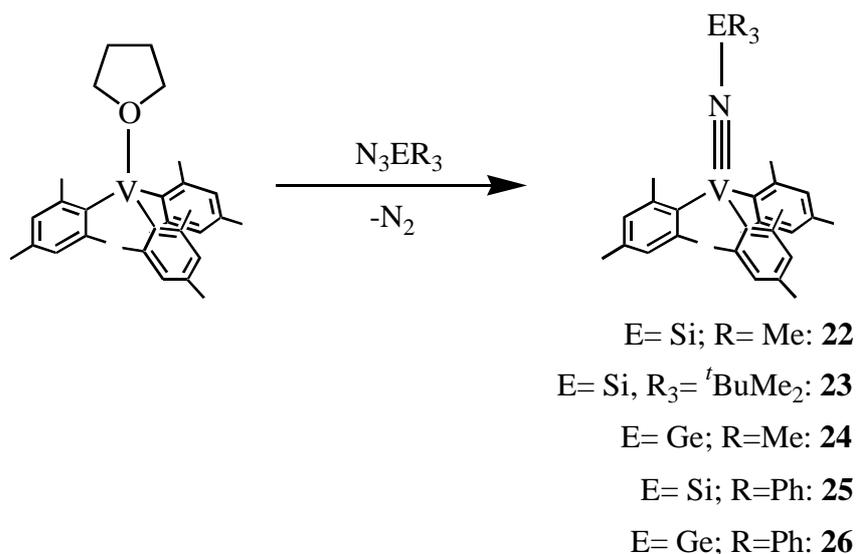


Beide Verbindungen werden als hellrote Pulver erhalten. Sie sind luft-, wärme- sowie lichtempfindlich und zersetzen sich auch unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage unter Bildung eines schwarzen Öls. Als einziges diamagnetisches Zersetzungsprodukt ist Mesitylen NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Die Komplexe weisen aufgrund der geringen Atommasse des Metallzentrums ungewöhnlich hohe Kohlenstoffgehalte von bis zu 80% auf. Die absoluten Abweichungen von bis zu drei Prozent zwischen berechnetem und gefundenem Kohlenstoffgehalt in der Verbrennungsanalyse, bei

durchweg zu geringem Kohlenstoffgehalt, sind sehr wahrscheinlich auf eine unvollständige Verbrennung und Bildung von Vanadiumcarbid zurückzuführen. Relativ zum Gesamtkohlenstoffgehalt sind sie auch vergleichsweise gering. Von ähnlich hohen Abweichungen in der Verbrennungsanalyse von Vanadiumkomplexen wurde auch schon von anderen Autoren berichtet [116b, i, 117a, c]. Absolute Abweichungen von 1% werden im Fall von Imidoverbindungen des Vanadiums noch häufiger gefunden. Aufgrund der hohen thermischen Empfindlichkeit ist für beide Verbindungen kein Signal für das Molekülion im EI-Massenspektrum zu detektieren, dennoch besteht kein Zweifel an der Zusammensetzung der Verbindungen. Die beiden Komplexe  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NTos})]$  **20** und  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NBMe}_2)]$  **21** konnten sowohl IR-spektroskopisch als auch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopisch, Verbindung **21** zusätzlich  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Mit 43.8 ppm ist die Resonanz der  $\text{BMe}_2$ -Gruppe im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum gegenüber dem Edukt (54.3 ppm) deutlich zu höherem Feld verschoben. Auch im Vergleich zu der Wolframverbindung  $[\text{W}(\text{NMe}_2)_2(\text{NBMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$  (**17**) ( $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 45.0$  ppm) ist eine leicht erhöhte Abschirmung des Bor-Kerns festzustellen. Der Mehrfachbindungsanteil der Bor-Stickstoff-Bindung sollte deshalb in **21** gegenüber **17** etwas größer, die Metall-Stickstoff-Bindungsordnung entsprechend verringert sein. Die B-N-Bindungsordnung ist auf Grundlage dieser Daten mit dem Bindungsgrad in dem Anion  $[\text{Me}_2\text{B}=\text{N}=\text{BMe}_2]^-$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 44$  ppm) vergleichbar. Dieses Anion entspricht gut dem Fragment  $[\text{M}=\text{N}=\text{BMe}_2]$  hinsichtlich der Bindungsverhältnisse sowie der Hybridisierung am Stickstoffatom und an den Boratomen. Die weiteren NMR-Daten werden zusammen mit denen der isostrukturellen Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NE})]$  in Kapitel 5.1.6 diskutiert.

### 5.1.2. *Synthese von N-Silyl- und N-Germylimido-Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums*

Versuche zur Synthese von metallorganisch substituierten Verbindungen  $[\text{R}_3\text{V}(\text{NE})]$  (R = Aryl, Alkyl) durch Umsetzung von  $[\text{Cl}_3\text{V}(\text{NE})]$  mit Lithium-Organen oder Grignardreagenzien führen aufgrund von Redoxprozessen nicht immer zur Bildung des gewünschten Produktes [125, 145]. Die Darstellung von  $[\text{Cl}_3\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$  gelingt nicht durch Reaktion von  $[\text{Cl}_3\text{V}(\text{thf})_3]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  [106, 117d], sondern durch eine Redoxreaktion von  $[\text{VCl}_4]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  [116c]. Nach der gelungenen Synthese der Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NTos})]$  **20** und  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NBMe}_2)]$  **21** war auch die Umsetzung des, im Vergleich zu  $[\text{Cl}_3\text{V}(\text{thf})_3]$ , elektronenreicheren Komplexes  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{thf})]$  mit Aziden  $\text{R}_3\text{EN}_3$  der Elemente der Kohlenstoff-Gruppe erfolgversprechend.

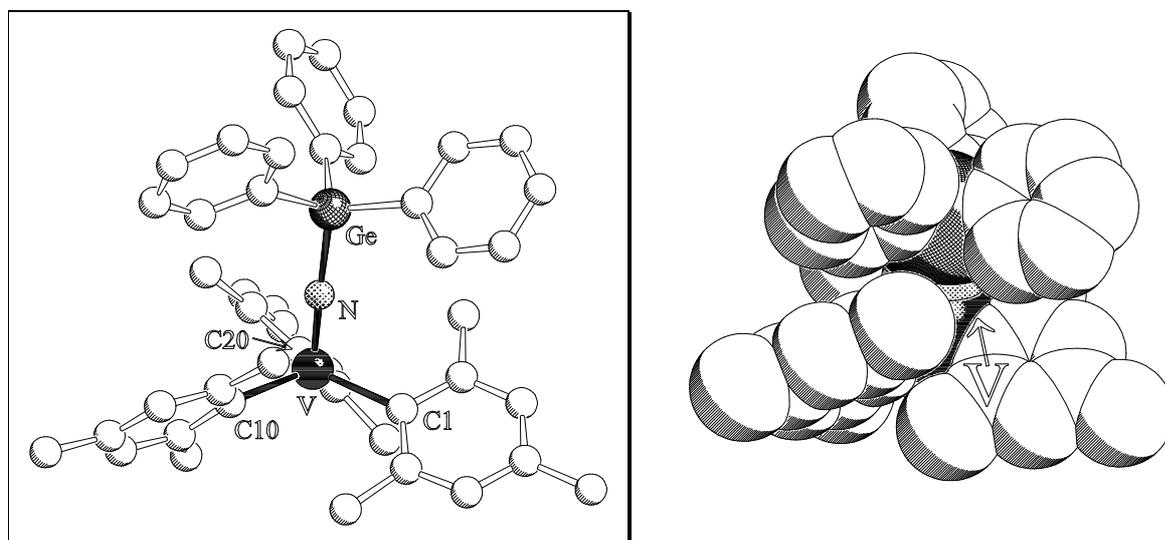


Die Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NER}_3)]$  (**22-26**) werden als gelbe, hydrolyse-, licht- und wärmeempfindliche Pulver erhalten. Auch unter Lichtausschluß tritt bei Raumtemperatur innerhalb mehrerer Tage vollständige Zersetzung zu einem schwarzen Öl ein. Als einziges diamagnetisches Zersetzungsprodukt ist Mesitylen nachzuweisen. Von *F. Preuss* und Mitarbeitern konnte gezeigt werden, daß die ebenfalls lichtempfindliche Vanadium-Alkylverbindung  $[\text{Np}_2\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})]$  bei Bestrahlung unter M-C-Homolyse den dimeren diamagnetischen  $d^1-d^1$ -Komplex  $[\text{NpV}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})]_2$  ergibt [123e]. Bei  $-30^\circ\text{C}$  und unter Ausschluß von Licht können die Verbindungen **22-26** mehrere Monate unzersetzt gelagert werden.

Wie bei den Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NTos})]$  **20** und  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NBMe}_2)]$  **21** beobachtet, weichen die Elementaranalysen im Kohlenstoffgehalt teilweise erheblich von den berechneten Werten ab. Die Verbindungen **22-26** konnten IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Hingegen gelang es nicht, von den Silizium-substituierten Verbindungen **22**, **23** und **25** entsprechende  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zu erhalten. Dies ist wahrscheinlich auf eine Linienverbreiterung durch Kopplung mit dem Kern  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) zurückzuführen. Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der oben angegebenen Struktur der Verbindungen. Resonanzen im Integrationsverhältnis von 2:1 für die ortho- und para-ständigen Methylgruppen der drei magnetisch äquivalenten Mesitylliganden zeigen freie Drehbarkeit um die Achse  $\text{V-C}_{\text{ipso}}$ . Die Integrationsverhältnisse der Signale der Mesitylliganden zu den Signalen der jeweiligen N-Heteroatom-substituierten Imidoliganden weisen auf die angegebene Zusammensetzung hin. Alle wesentlichen Daten werden in einer vergleichenden Übersicht in Abschnitt 5.1.6 diskutiert.

### 5.1.3. Struktur der Verbindung $[(\text{Mes})_3\text{V}(\text{NGePh}_3)]$ (**26**) im Kristall

Von der Verbindung  $[(\text{Mes})_3\text{V}(\text{NGePh}_3)]$  konnten durch Kristallisation aus einem Gemisch von Dioxan und Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Es handelt sich unseres Wissens um die erste strukturell charakterisierte N-Germylimido-Verbindung sowie um den ersten strukturell charakterisierten Triaryl-Imidokomplex des fünfwertigen Vanadiums.



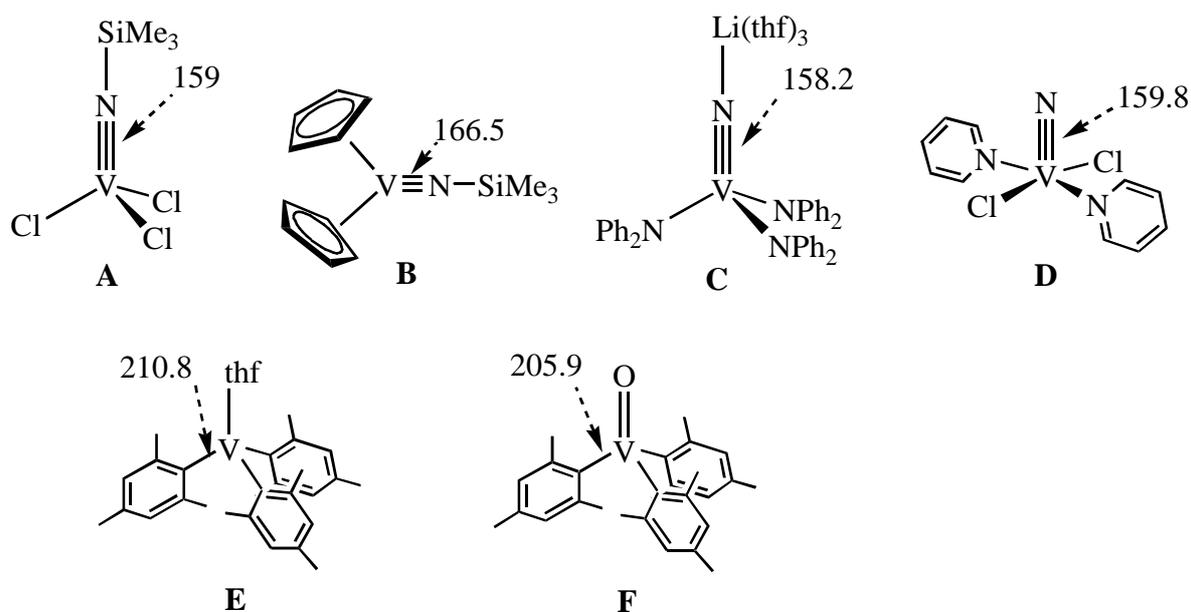
**Abb. 36:** Struktur der Verbindung  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$  (**26**) im Kristall und daraus berechnetes Kalottenmodell.

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $[\circ]$  der Verbindung  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$  (**26**).

<b>V-N</b>	161.6(3)	<b>V-N-Ge</b>	177.8(2)
<b>N-Ge</b>	186.8(3)	<b>N-V-C(1)</b>	102.14(17)
<b>V-C(1)</b>	207.0(4)	<b>N-V-C(10)</b>	101.90(16)
<b>V-C(10)</b>	208.3(4)	<b>N-V-C(20)</b>	101.07(16)
<b>V-C(20)</b>	207.3(4)	<b>C(1)-V-C(10)</b>	116.43(17)
		<b>C(1)-V-C(20)</b>	116.45(16)
		<b>C(20)-V-C(10)</b>	115.09(17)

Der auf Grundlage der spektroskopischen Daten angegebene Strukturvorschlag konnte anhand der Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit einem Molekül **26** und einem halben Molekül nicht koordiniertem Dioxan in der

asymmetrischen Einheit. Das Vanadiumzentrum ist verzerrt tetraedrisch von drei 2,4,6-Trimethylphenyl- und einem NGePh<sub>3</sub>-Liganden umgeben. Das Kalottenmodell zeigt, daß die Aryl-Ringebenen sowohl am tetraedrischen Vanadium- als auch am tetraedrischen Germaniumzentrum eine gleichsinnige, helikale Konformation einnehmen. Der durchschnittliche Winkel C<sub>ipso</sub>Mes-V-N beträgt 101.7°. Der Winkel V-N-Ge beträgt 177.8(2)°, die Imidogruppe ist somit nahezu linear.

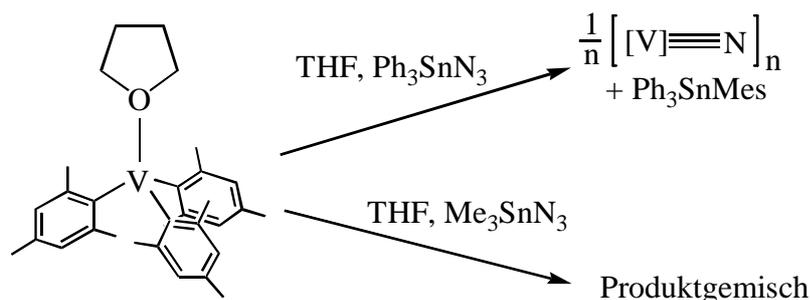


**Abb. 37:** Ausgewählte Bindungslängen weiterer strukturell charakterisierter Vanadiumkomplexe **A**: [116c], **B**: [116i], **C**: [116e], **D**: [146], **E**: [147], **F**: [148].

Der V-N-Abstand von 161.6 pm entspricht dem einer Dreifachbindung, er liegt zwischen den entsprechenden Abständen der beiden strukturell charakterisierten Vanadium-N-silylimido-Verbindungen [VCl<sub>3</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)] [116c] und [Cp<sub>2</sub>V(NSiMe<sub>3</sub>)] [116i]. Selbst in Vanadium-Nitridokomplexen wie Li[V(NPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N)] [116e] und [V(N)Cl<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] [146] ist der Abstand zum Stickstoffatom des Nitridoliganden nur wenig kürzer als in **26**. Der durchschnittliche Abstand V-Mes(C<sub>ipso</sub>) ist mit 207.5 pm etwas kürzer als in der Ausgangsverbindung [V(Mes)<sub>3</sub>(thf)] [147]. Die gegenüber der strukturell vergleichbaren Oxoverbindung [V(Mes)<sub>3</sub>(O)] [148] verlängerte Vanadium-Kohlenstoff-Bindung weist auf eine bessere Donorfähigkeit des N-Germylimido- im Vergleich zum Oxoliganden hin, jedoch könnte auch der größere sterische Anspruch des Liganden [NGePh<sub>3</sub>] mit verantwortlich sein.

## 5.1.4. Versuche zur Darstellung analoger N-Stannylimido-Verbindungen

Die Umsetzung von  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{thf})]$  mit  $\text{Ph}_3\text{SnN}_3$  führt nicht zu dem erwünschten Monoimido-Komplex, sondern nach Kristallisation aus Acetonitril zu schwarzen nadelförmigen Kristallen, die für eine Kristallstrukturanalyse nicht geeignet sind. In den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren werden nur Signale detektiert, die  $\text{Ph}_3\text{SnMes}$  zugeordnet werden können. Resonanzen, die für eine Vanadium-mesityl-Verbindung charakteristisch sind, werden nicht gefunden. Dennoch tritt im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei 133 ppm auf. Dieses weicht stark von den für die Verbindungen **20-26** gefundenen chemischen Verschiebungen im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von 758 - 1048 ppm ab. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten weisen darauf hin, daß das schwarze Produkt neben  $\text{Ph}_3\text{SnMes}$  einen paramagnetischen Vanadiumkomplex enthält. Wahrscheinlich wird zunächst ein  $[\text{Ph}_3\text{Sn}]$ -Radikal abgespalten, durch radikalische Abstraktion eines der Mesitylliganden aus dem Vanadiumkomplex wird dann die beobachtete zinnorganische Verbindung gebildet. Der als metallhaltiges Produkt entstandene, paramagnetische Vanadiumkomplex führt zur Resonanz im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum. Dieses Phänomen, daß für eine paramagnetische Vanadiumverbindung zwar eine Resonanz im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum auftritt, nicht jedoch in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, wurde bereits an anderen Komplexen beobachtet [149]. Auf Grundlage der IR-spektroskopischen Daten läßt sich die Bildung eines Azidokomplexes ausschließen. Eine sehr starke Absorption bei  $1071\text{ cm}^{-1}$  weist auf eine Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{VNE})$  hin, wie sie für Imido- oder Nitridokomplexe charakteristisch ist. Wahrscheinlich handelt es sich um einen oligomeren Nitridokomplex, eine strukturelle Charakterisierung ist bisher jedoch noch nicht gelungen.



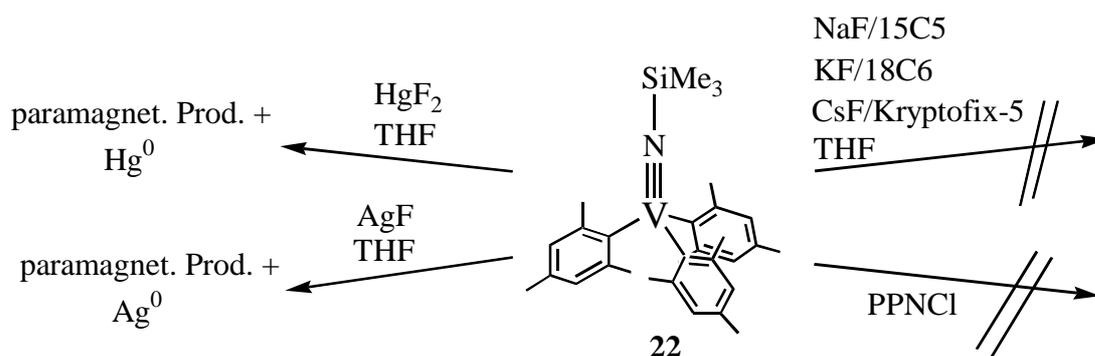
Durch Reaktion von  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{thf})]$  mit  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$  wird ein ebenfalls schwarzer, mikrokristalliner Feststoff erhalten, der, wie sich aus den NMR-spektroskopischen Daten schließen läßt, aus einem Produktgemisch besteht. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf die Bildung des erwünschten N-Stannylimido-Komplexes.

5.1.5. *Reaktivität der Verbindung [V(Mes)<sub>3</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)] (22)*

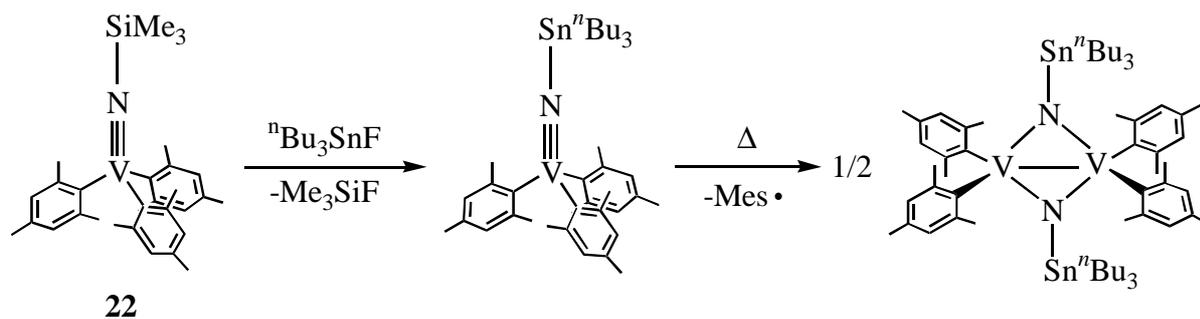
Wie schon an Anfang dieses Kapitels erwähnt, können N-Silylimido-Verbindungen wegen der Reaktivität des NSiMe<sub>3</sub>-Liganden hinsichtlich der Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe als Edukte für die Synthese von Nitridokomplexen dienen.

Die Darstellung von [VMes<sub>3</sub>(N)]<sup>-</sup> durch Umsetzung von [Mes<sub>3</sub>V(NSiMe<sub>3</sub>)] (**22**) mit PPNCl, NaF/15-Krone-5, KF/18-Krone-6 oder CsF/Kryptofix-5 gelingt jedoch nicht. Bei Raumtemperatur ist keinerlei Reaktion zu beobachten. Erwärmt man die Reaktionsmischung, so tritt rasche Zersetzung des thermolabilen Eduktes ein. Ein definiertes Produkt wird nicht erhalten.

Eine Umsetzung von [Mes<sub>3</sub>V(NSiMe<sub>3</sub>)] (**22**) mit AgF oder HgF<sub>2</sub> in THF führt zu einer Redoxreaktion unter Bildung von metallischem Silber beziehungsweise Quecksilber und einer vollständigen Zersetzung des Eduktes [Mes<sub>3</sub>V(NSiMe<sub>3</sub>)] (**22**). Im Reaktionsprodukt kann keine definierte, diamagnetische vanadiumhaltige Verbindung nachgewiesen werden.



Im NMR-Versuch ergibt die Umsetzung von [Mes<sub>3</sub>V(NSiMe<sub>3</sub>)] (**22**) mit <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>SnF unter Abspaltung von Me<sub>3</sub>SiF ein neues diamagnetisches Produkt, bei dem es sich um den erwünschten N-Stannylimido-Komplex handeln kann. Die zunächst gebildete Verbindung reagiert innerhalb einiger Tage teilweise weiter zu einem zweiten, ebenfalls diamagnetischen Produkt. Daneben ist Mesitylen zu beobachten. Eventuell handelt es sich bei diesem zweiten Produkt um ein diamagnetisches imidoverbrücktes Vanadium(IV)-Dimer, analog dem von C. Floriani und Mitarbeitern erhaltenen Komplex [VMes<sub>2</sub>(μ-NTol)]<sub>2</sub> [125]. Ein solches Dimer kann sich nach einer thermisch induzierten Abspaltung eines Mesityl-Radikals bilden.



**Abb. 38:** Denkbare Produkte der Reaktion von  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$  (**22**) mit  ${}^n\text{Bu}_3\text{SnF}$ .

Dieses Mesityl-Radikal bildet nach radikalischer H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel (THF) das NMR-spektroskopisch nachgewiesene Mesitylen. Da sich die breiten Signale der Butylgruppen im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überlagern und noch überschüssiges  ${}^n\text{Bu}_3\text{SnF}$  vorliegt, ist eine genaue Integration nicht möglich. In einem präparativen Ansatz wird das Gemisch der beiden im NMR-Versuch beobachteten Produkte erhalten, dieses ist durch Kristallisation aus Acetonitril jedoch nicht aufzutrennen. Es war deshalb bisher noch nicht möglich, Auskunft über die genaue Struktur der Verbindungen zu erhalten.

#### 5.1.6. Vergleichende Betrachtung der spektroskopischen Daten

Während es bei den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen häufig nicht gelingt, die Bande der Kombinationsschwingung  $[\text{M}=\text{N}-\text{E}]$  sicher zuzuordnen, ist dies in den Monoimido-Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NE})]$  (**20-26**) vergleichsweise einfach möglich. Es ist nur eine Gruppe mit einer Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung vorhanden, und das restliche Substitutionsmuster am Metallzentrum bleibt konstant. Im Erwartungsbereich für die Valenzschwingung der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung von ca.  $950\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  tritt für alle diese Verbindungen nur eine sehr starke Bande auf, die der Kombinationsschwingung  $[\text{M}-\text{N}-\text{E}]$  zugeordnet werden kann.

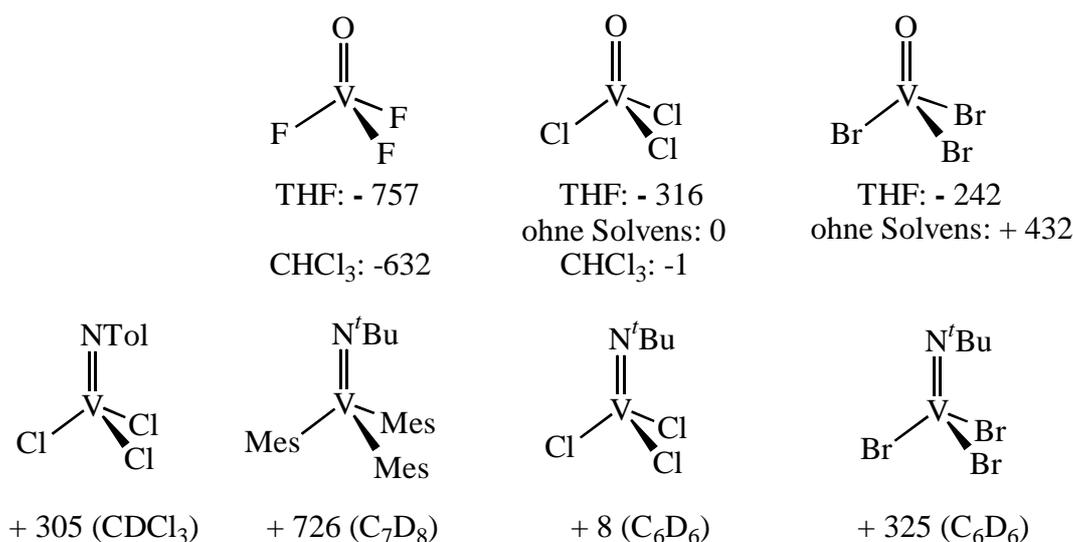
**Tabelle 19:** Absorption für  $\nu_{\text{as}}(\text{MNE})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] im IR-Spektrum (Nujol) der Verbindungen **20-26** und  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NCMe}_3)]$  [124a] (in Klammern relative Atommasse des Elementes E).

E:	$[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NTos})]$	$[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NBMe}_2)]$	$[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NER}_3)]$		
			R = Me	R = Ph	$\text{R}_3 = \text{}^t\text{BuMe}_2$
B (10.8)		1048			
C (12.0)			1205		
Si (28.1)			1102	1111	1096
S (32.1)	1076				
Ge (72.6)			1074	1083	

Sowohl für R = Me als auch für R = Ph spiegelt die Abnahme der Wellenzahl von  $\nu_{\text{as}}(\text{MNE})$  beim Übergang von E = C bzw. Si zu E = Ge die zunehmende Masse des Elementes E wider. Der Vergleich der Absorptionen der Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$  und  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NSi}^t\text{BuMe}_2)]$  zeigt, daß auch die Masse der weiteren an E gebundenen Reste einen, wenn auch geringen, Einfluß auf die Schwingungsfrequenz hat. Es ist davon auszugehen, daß die beiden Trialkyl-silylimido-Liganden annähernd die gleiche Donorstärke besitzen. Die Phenylgruppe hat im Vergleich zur Methylgruppe die höhere Masse, so daß bei gleicher Donorstärke mit einer Abnahme der Schwingungsfrequenz zu rechnen ist. Es wird jedoch eine Zunahme der Wellenzahl für die Absorptionen der Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NER}_3)]$  (E = Si, Ge) bei Ersatz von R = Me gegen R = Ph beobachtet, dies deutet daher auf eine leicht erhöhte Donorstärke des  $\text{NPh}_3$ -Liganden hin. Die Lage der Absorptionsbande der  $\nu(\text{MNE})$  in  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NTos})]$  ist nahezu identisch zu der in  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NGeR}_3)]$  (R = Me, Ph). Dies ist nicht nur mit der Masse des Schwefelatoms, sondern auch mit einer geringeren Donorstärke des NTos-Liganden zu erklären, da Schwefel im Vergleich zu Silizium eine nur wenig größere Atommasse besitzt. Germanium hat hingegen eine mehr als doppelt so hohe Atommasse. Die Tatsache, daß in  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NBMe}_2)]$  die geringste Frequenz für  $\nu(\text{MNE})$  der Verbindungen **20-26** beobachtet wird, zeigt die vergleichsweise schlechten Donoreigenschaften des  $\text{NBMe}_2$ -Liganden. Die  $\text{BMe}_2$ -Gruppe ist als der leichteste Ligand in dieser Reihe anzusehen.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **20-26** sind hinsichtlich einer Beurteilung der relativen Donorstärke der verschiedenen Imidoliganden uninformativ. Die Signale der ipso-Kohlenstoffatome der Mesityl-Liganden sind aufgrund der Kopplung zum Kern  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) so stark verbreitert, daß sie nicht detektiert werden können. Dieses Problem wurde bereits an anderen Vanadium-alkyl- und -aryl-Verbindungen beobachtet [124a]. Auch ein Spektrum bei tiefer Temperatur (243 K) führte nicht zu einer genügenden Beschleunigung der Quadrupolrelaxation des koppelnden Kerns  $^{51}\text{V}$  und dadurch zu einem detektierbaren Signal für das ipso-Kohlenstoffatom der Verbindung  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NSiMe}_3)]$  (**22**).

Aufgrund der für ein Metall sehr guten NMR-Eigenschaften der Kerns  $^{51}\text{V}$  [150] konnten die Verbindungen **20-26** auch anhand der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 20 angegeben. Die Korrelation zwischen chemischer Verschiebung des Metallzentrums im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum und Donorstärke der Liganden ist jedoch vorsichtig zu treffen. Eine Erhöhung der Elektronegativität der an das Vanadiumatom gebundenen Liganden führt oft zu einer Verschiebung des Signals im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zu höherem Feld. Diese sogenannte „inverse Halogen-Abhängigkeit“ ist schon lange bekannt und wird häufig beobachtet [145, 151].



**Abb. 39:** Vergleich der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Vanadium-oxo-halogenide in Lösung und als Reinsubstanzen [151] sowie der Imidokomplexe  $[\text{V}(\text{NTol})\text{Cl}_3]$  [145],  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})]$  [124] und  $[\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{X}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [152].

Die durch eine Erhöhung des Bindungsgrades der N-E-Bindung meist bewirkte Verringerung der Stärke der M-N-Bindung führt jedoch zu einer Verschiebung der Resonanz im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zu tiefem Feld, wie es bei verringerter Elektronendichte am Metallzentrum erwartet wird [145, 153]. Dies wurde zum Beispiel an den isostrukturellen Komplexen  $[\text{VCl}_3(\text{NR})]$  ( $\text{R} = ^t\text{Bu}, p\text{-Tol}$ ) beobachtet (vgl. Abb. 39). In Übereinstimmung mit der Theorie führt im Tolylimido-substituierten Komplex eine antibindende Komponente durch eine Wechselwirkung  $\text{N-C}(\text{Aryl})_{\pi}^*$  zu einer starken Tieffeldverschiebung der Resonanz im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum [145]. Das bedeutet, daß induktiver und mesomerer Effekt teilweise eine entgegengesetzte Wirkung auf die chemische Verschiebung der Signale in den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren ausüben.

**Tabelle 20:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Verbindungen **22-26** sowie der Verbindung  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})]$  [124a]:  $\delta$  [ppm] ( $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz]) {Elektronegativität des Elementes E nach Allred und Rochow}[154].

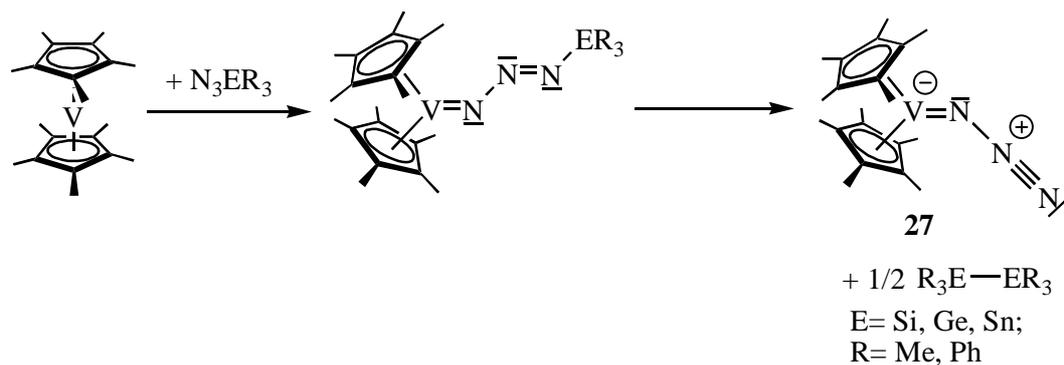
E:	$[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NTos})]$	$[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NBMes}_2)]$	$[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NER}_3)]$		
			R = Me	R = Ph	R <sub>3</sub> = $^t\text{BuMe}_2$
C {2.5}			726 (380)		
S {2.4}	1034				
B {2.0}		1048			
Ge {2.0}			758 (163)	829 (219)	
Si {1.7}			818 (133)	912 (151)	853

Die Verschiebung der Resonanzen im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zu tieferen Feld folgt der plausiblen Abnahme der Donorfähigkeit der Liganden  $[\text{NEMe}_3]^{2-} > [\text{NEPh}_3]^{2-} > [\text{NTos}]^{2-} > [\text{NBMes}_2]^{2-}$ . Ob die Tieffeldverschiebung innerhalb der Reihen der homologen Verbindungen  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NER}_3)]$  mit R = Me und R = Ph von Kohlenstoff bzw. Germanium zu Silizium auf eine in dieser Richtung abnehmende Donorfähigkeit hinweist oder nur mit dem Gang der Elektronegativität des Elementes E gemäß der inversen Halogen-Abhängigkeit korreliert, ist noch unklar. Zur Klärung dieser Frage können eventuell weitere kristallstrukturanalytische Untersuchungen beitragen.

## 5.2. Decamethyl-Vanadocen als Edukt für oxidative Additionen

### 5.2.1. Versuche zur Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{V}(\text{NER}_3)]$

Die Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  mit den Aziden  $\text{Me}_3\text{EN}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{EN}_3$  (E = Ge, Sn) ergibt nur  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ , wie für  $\text{Ph}_3\text{CN}_3$  und  $\text{R}_3\text{SiN}_3$  (R = Me, Ph) bereits berichtet wurde [108]. Wird das Produkt der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  mit  $\text{Ph}_3\text{SnN}_3$  aus Hexan fraktionierend kristallisiert, so besteht die erste farblose Kristallfraktion aus einem Gemisch von Hexaphenyldistanan und wenig  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3\text{SnPh}_3]$ . Dieses Gemisch kann durch erneutes Kristallisieren aus einem Gemisch von Toluol und Hexan nicht weiter aufgetrennt werden. Bei  $-80^\circ\text{C}$  werden aus der blaugrünen Mutterlauge der ersten Kristallisation ebenfalls blaue Kristalle des Komplexes  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$  erhalten.

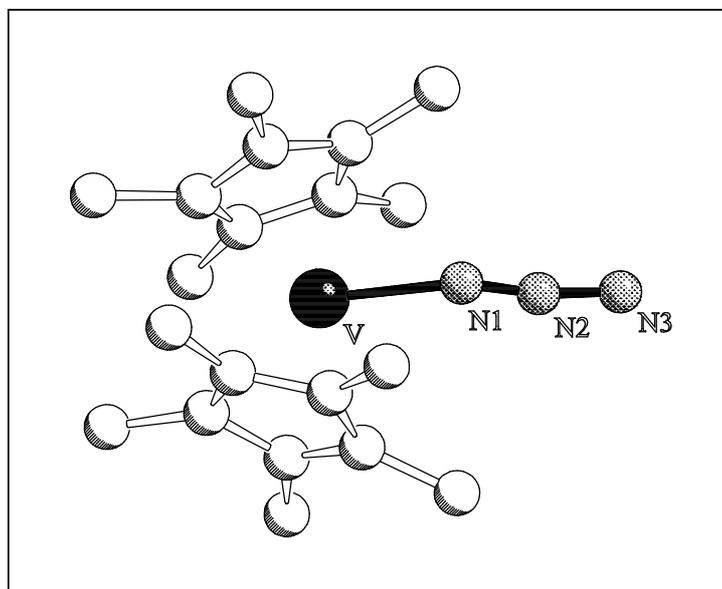


Die IR-spektroskopischen Daten des erhaltenen Produktes entsprechen den in der Literatur für  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$  angegebenen Werten [108].

Der als Zwischenstufe auftretende Triazenido-Komplex, der für die Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  mit  $\text{Ph}_3\text{SnN}_3$  massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, konnte bisher nicht isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden. Wahrscheinlich kommt ihm die oben angegebene Struktur mit über das  $\gamma$ -Stickstoffatom an das Metallzentrum koordiniertem  $\text{Ph}_3\text{SnN}_3$ -Liganden zu. Komplexe  $[\text{MN}_3\text{R}]$  mit terminalem  $\text{N}_3\text{R}$ -Liganden konnten bisher nur wenige strukturell charakterisiert werden [65c, 105]. Die Bildung von  $\text{R}_3\text{E}-\text{ER}_3$  durch Reaktion von  $\text{N}_3\text{ER}_3$  mit  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  läßt auf einen radikalischen Mechanismus für die Abspaltung der  $\text{ER}_3$ -Gruppe aus dem intermediär gebildeten  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3\text{ER}_3]$  schließen. Durch eine Reaktionsführung unter Ausschluß von Licht und in der Kälte sollte der Triazenido-Komplex eventuell quantitativ erhältlich sein.

## 5.2.2. Struktur des Decamethyl-Vanadocen-Azids

Das nach der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  mit  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$  aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhaltene kristalline Produkt erwies sich als geeignet für eine Kristallstrukturanalyse.



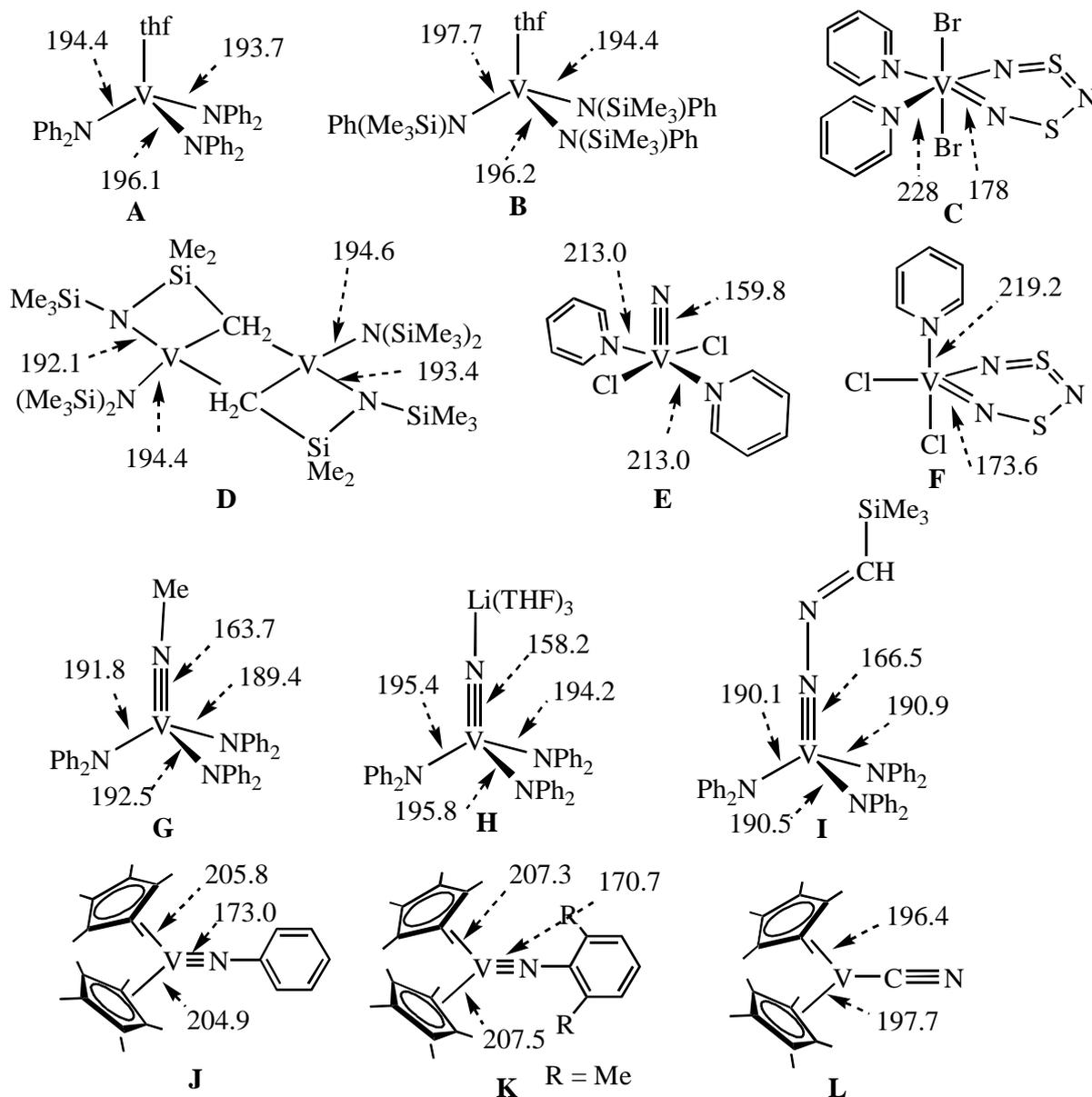
**Abb. 40:** Struktur der Verbindung  $[\text{Cp}_2^*\text{VN}_3]$  (**27**) im Kristall.

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $[\circ]$  der Verbindung  $[\text{Cp}_2^*\text{VN}_3]$  (**27**) (CENTR1 und CENTR2 bezeichnet die Centroide der beiden  $\text{Cp}^*$ -Liganden).

<b>V-CENTR1</b>	197.5	<b>CENTR1-V-CENTR2</b>	147.8
<b>V-CENTR2</b>	197.8		
<b>V-N1A</b>	206.3(8)	<b>V-N1A-N2</b>	151.3(8)
<b>N1A-N2</b>	112.4(8)	<b>N1A-N2-N3A</b>	171.1(11)
<b>N2-N3A</b>	117.6(15)		
<b>V-N1B</b>	203.8(7)	<b>V-N1B-N2</b>	142.6(6)
<b>N1B-N2</b>	121.9(8)	<b>N1B-N2-N3B</b>	172.4(9)
<b>N2-N3B</b>	112.1(14)		

Die Struktur ist in den Lagen der Stickstoffatome N1 und N3 fehlgeordnet, die beiden Positionen werden mit jeweils 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit festgesetzt. Aus dieser Fehlordnung resultieren unterschiedliche Bindungslängen und Winkel. Der Abstand V-N1 ist deutlich länger als in den strukturell charakterisierten Komplexen  $[\text{Cp}_2^*\text{VNR}]$  (R = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  [108]; R = Ph [123a]) und länger als die V-NR<sub>2</sub>-Abstände, wie sie in verschiedenen

Amidokomplexen des dreiwertigen Vanadiums auftreten [155] (vgl. Abb. 41). Erwartungsgemäß ist der Abstand noch kürzer als der Abstand zu einem Pyridin-N-Atom, wie er in Komplexen wie  $[V(N)Cl_2(py)_2]$  [146] und  $[VCl_2(N_3S_2)(py)]$  [122a] gefunden wird. Es ist wechselseitig ein kurzer und ein langer Abstand N1-N2 und N2-N3 zu finden, dies hat jedoch kaum Auswirkungen auf die Abwinkelung an N2 des nahezu linearen  $N_3$ -Liganden. Die N-N-Abstände entsprechen denen in anderen strukturell charakterisierten Azidokomplexen [107, 156].

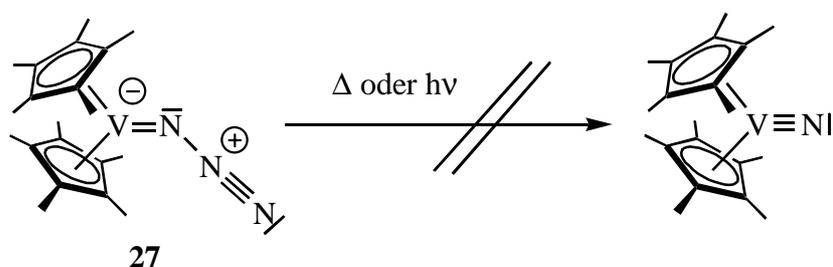


**Abb. 41:** Bindungslängen weiterer strukturell charakterisierter Vanadiumverbindungen A: [155b], B: [155c], C: [122b], D: [155a], E: [146], F: [122a], G, H und I: [116e], J: [123a], K: [108] L: [133].

Mit ca. 198 pm ist der Abstand zu den Centroiden der Cp<sup>\*</sup>-Ringe kürzer als in den beiden strukturell charakterisierten Komplexen [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VNR] (R= 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> [108]; R= Ph [123a]). Die Abstände zu den Cp<sup>\*</sup>-Ringen entsprechen nahezu exakt denen in [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>V(CN)] [133].

### 5.2.3. Versuche zur Reaktivität von [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VN<sub>3</sub>] (27)

Die sehr hydrolyseempfindliche Verbindung [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VN<sub>3</sub>] (27) erweist sich als erstaunlich stabil gegenüber einer Abspaltung von N<sub>2</sub>. Weder thermisch, die Verbindung schmilzt bei 112°C unzersetzt, noch photochemisch kann eine Abspaltung von Distickstoff initiiert werden. Obwohl diese Reaktion für andere Azidokomplexe in mittleren Oxidationsstufen bereits mehrfach beobachtet wurde [65a, 157], kann auf diesem Weg kein Nitridokomplex [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VN] erhalten werden.

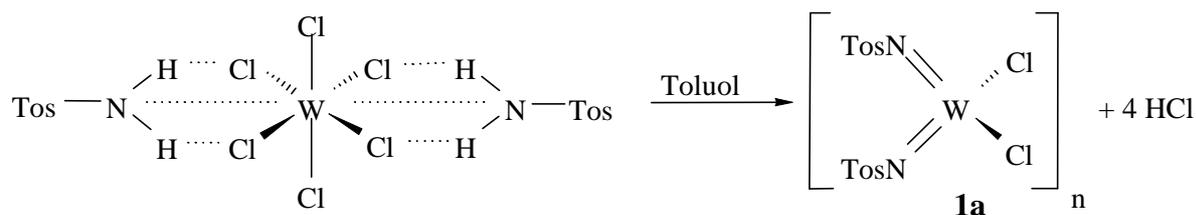


Auch wenn der Versuch, durch Umsetzung von [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>V] mit den Aziden Me<sub>3</sub>EN<sub>3</sub> und Ph<sub>3</sub>EN<sub>3</sub> (E= Si, Ge, Sn) N-Heteroatom substituierte Imidokomplexe des Typs [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VNER<sub>3</sub>] darzustellen, mißlang, kann das erhaltene Produkt [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VN<sub>3</sub>] seinerseits ein wertvolles Edukt zur Synthese von Verbindungen des Typs [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>V(NE)] sein. Verschiedene Azidokomplexe wurden bereits erfolgreich zur Synthese von Phosphoraniminato-Komplexen eingesetzt. In einer weiteren Variante der *Staudinger*-Reaktion reagieren Komplexe [M]-N<sub>3</sub> mit Phosphanen PR<sub>3</sub> unter Abspaltung von N<sub>2</sub> zu Phosphoraniminato-Komplexen [M]=NPR<sub>3</sub> [73b, 103]. Die Umsetzung von [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VN<sub>3</sub>] mit PMe<sub>3</sub> hat bisher jedoch nicht zu dem erwünschten Komplex [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>VNPMe<sub>3</sub>] geführt.

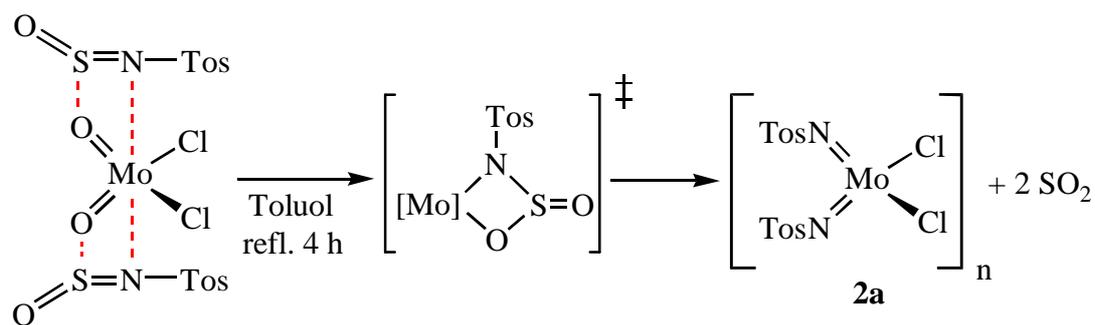
## V. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese, Struktur und Reaktivität von Komplexen der Metalle der 5. und 6. Gruppe, die terminale N-Heteroatom-substituierte Imido- sowie Phosphoraniminato-Liganden tragen. Es wird die relative Donorstärke der Ligandfunktionen  $[\text{NE}]^{2-}$  in Abhängigkeit vom Substituenten E ( $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{Ar}$ ,  $-\text{CMe}_3$ ,  $-\text{SiR}_3$ ,  $\text{GeR}_3$ ,  $-\text{BR}_2$ ) am Stickstoffatom durch spektroskopische Methoden und Kristallstrukturuntersuchungen evaluiert. Darüber hinaus werden homologe Komplexe des zur Einheit  $[\text{NE}]^{2-}$  isoelektronischen Oxoliganden in die Untersuchungen mit einbezogen.

Im ersten Teil wird die Chemie Lewis-acider höhervalenter **N-Toluolsulfonylimido-Komplexe** der Metalle Molybdän und Wolfram untersucht. Auf zwei einfachen und effizienten, neuen Syntheserouten gelingt der Zugang zu N-Tosylimido-Komplexen der Art  $[\text{M}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  ( $\text{M} = \text{W}$ : **1a**,  $\text{M} = \text{Mo}$ : **2a**). Die Wolframverbindung kann in einer Protolysereaktion aus  $\text{WCl}_6$  und Toluolsulfonylamid dargestellt werden:

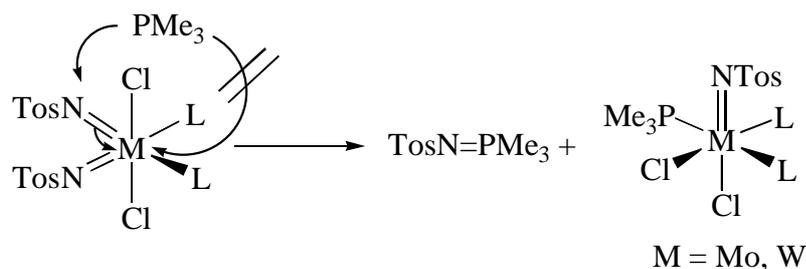


Zur homologen Molybdänverbindung gelangt man über eine Metathesereaktion von Molybdylchlorid und Toluolsulfonyl-sulfinylamid:

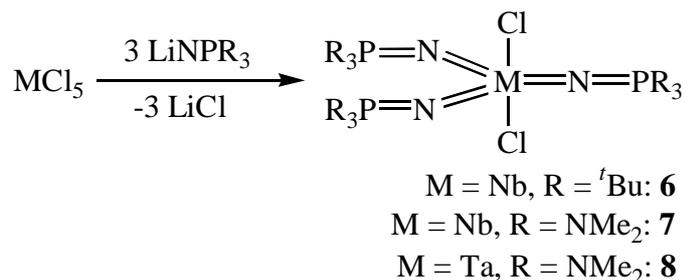
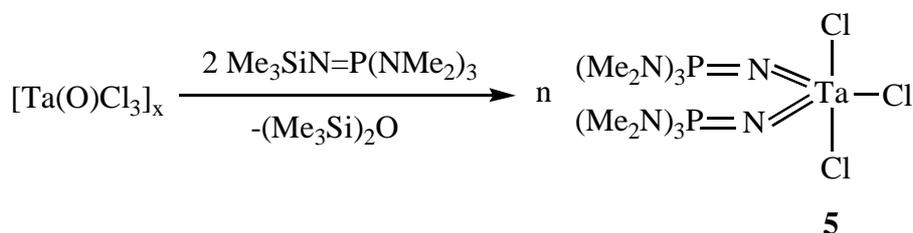


Die als Koordinationspolymer vorliegenden Komplexe zeigen Lewis-acide Eigenschaften. Sie lassen sich leicht in die entsprechenden molekularen DME-Addukte überführen.



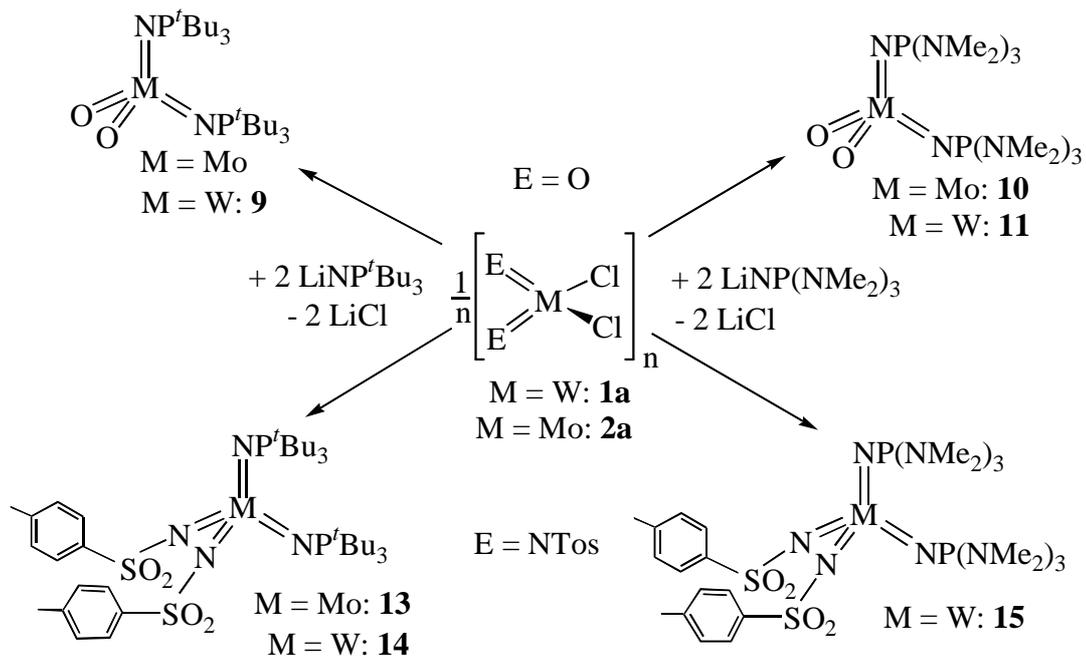


Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit **Phosphoraniminato-Komplexen** der Metalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram, die sterisch extrem anspruchsvolle Liganden  $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]^-$  und  $[\text{NP}^t\text{Bu}_3]^-$  tragen. Zur Einführung dieser Liganden haben sich die entsprechenden N-lithiierten Iminophosphorane bewährt.

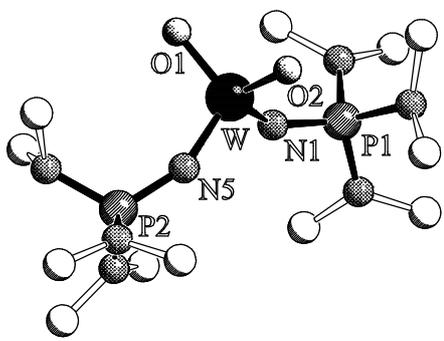


Die Verbindungen **6** – **8** sind die ersten dreifach-substituierten Vertreter dieser Komplexfamilie. Im Fall der Niobverbindung  $[\text{Nb}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_3\text{Cl}_2]$  (**7**) gelingt es im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment, die in Lösung bisher äußerst selten beobachtete skalare Kopplung  $2J(^{93}\text{Nb}^{31}\text{P}) = 279 \text{ Hz}$  als Dezett aufzulösen.

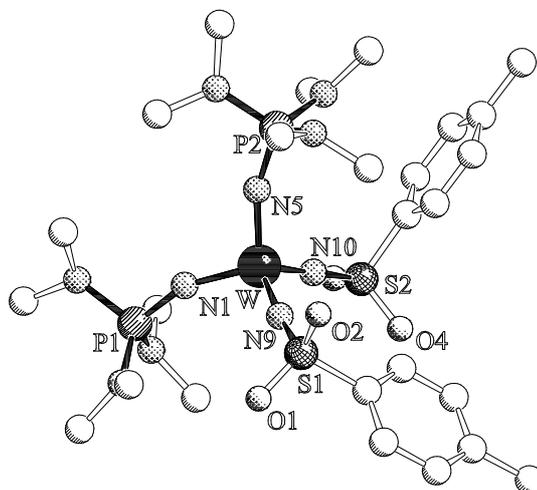
Ausgehend von den Komplexen  $[\text{M}(\text{E})\text{Cl}_2]_n$  (M = Mo, W; E = O, NTos) können Phosphoraniminato-Komplexe mit vier  $\sigma, \pi$ -Donor-Liganden in tetraedrischer Koordination synthetisiert werden:



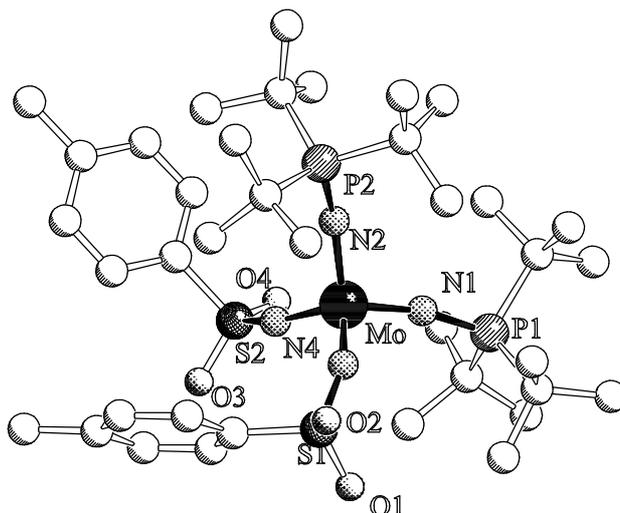
Es gelingt erstmals die strukturelle Charakterisierung d-elektronenarmer Übergangsmetallkomplexe des Liganden  $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]^-$ . Von einem strukturell vergleichbaren Komplex des zu  $[\text{OSi}'\text{Bu}_3]$  isoelektronischen  $[\text{NP}'\text{Bu}_3]^-$ -Liganden konnte ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden:



$[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**11**)



$[\text{W}(\text{NTos})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$  (**14**)

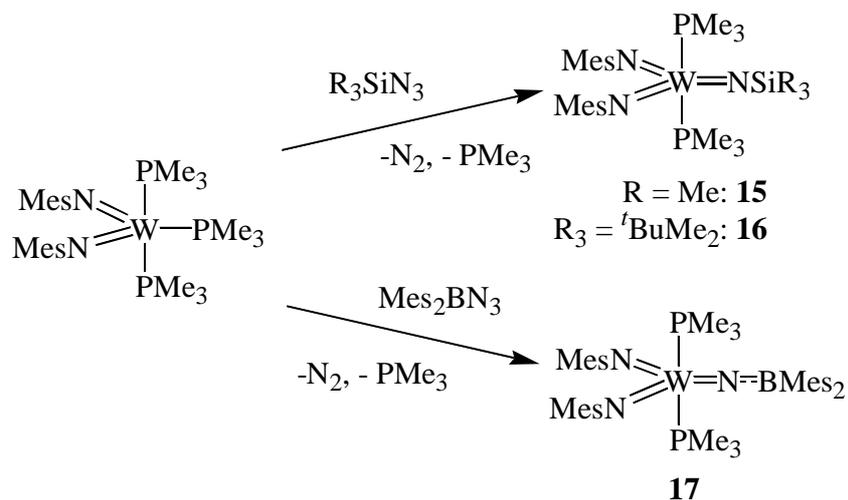


[Mo(NTos)<sub>2</sub>(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**)

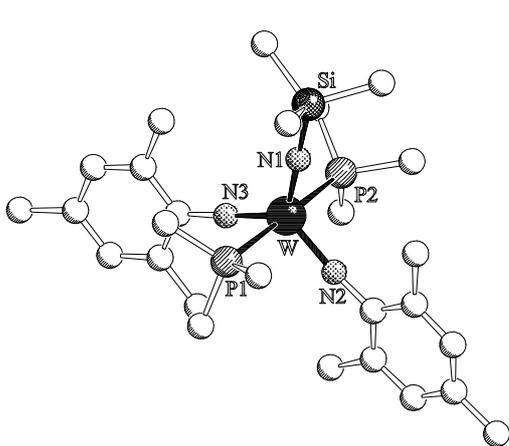
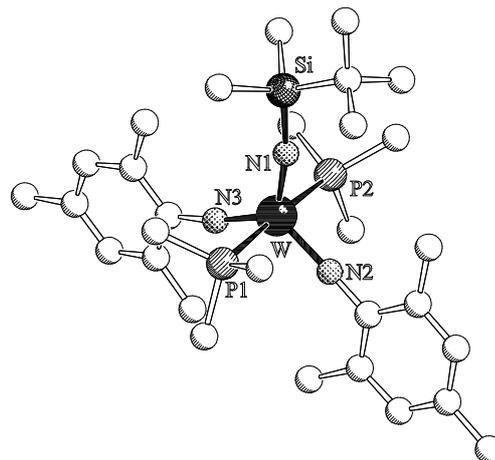
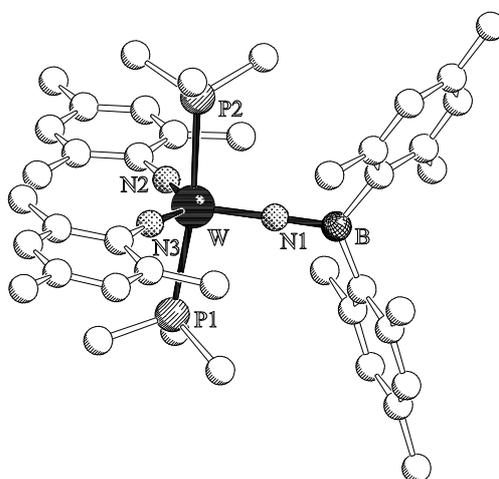
Basierend auf den aus Kristallstrukturuntersuchungen erhaltenen Daten lassen sich die vier Liganden hinsichtlich ihrer Donorstärke wie folgt einordnen:



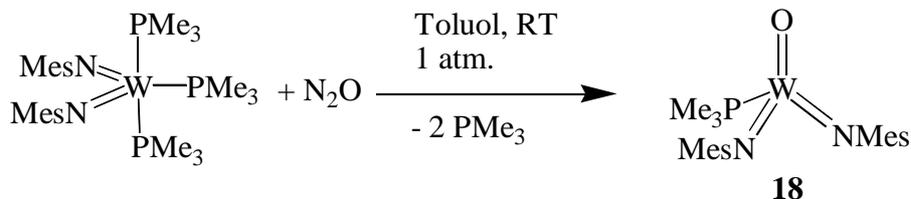
Im letzten Teil wird die Synthese verschiedener **N-Heteroatom-substituierter Imidokomplexe** der Metalle Wolfram und Vanadium über die oxidative Addition von Elementaziden untersucht. Diese Methode ist zur Synthese verschiedener N-Silyl- und N-Borylimido-Komplexe des Wolframs geeignet.



Die Verbindungen **15**, **16** und **17** können auch strukturell charakterisiert werden.

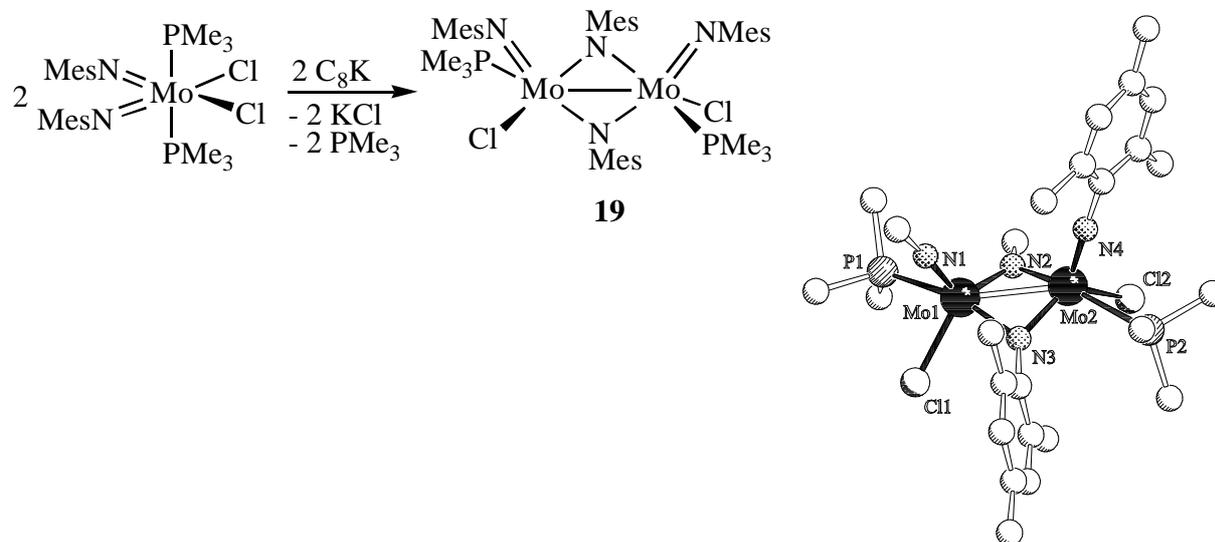
[W(NMes)<sub>2</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (15)[W(NMes)<sub>2</sub>(NSi<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (16)[W(NMes)<sub>2</sub>(NBMes<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (17)

In allen drei Triimido-Verbindungen ist das Wolfram-Zentrum trigonal-bipyramidal koordiniert. Die der Nitrenterfer-Reaktion entsprechende Oxen-Übertragung von N<sub>2</sub>O auf den d<sup>2</sup>-Komplex [W(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] führt hingegen zu einer Verbindung mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie um das Wolframatom:

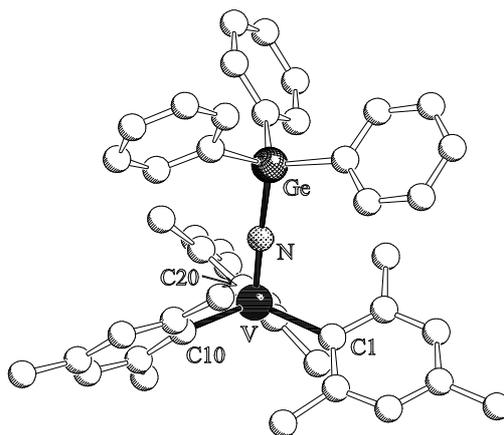
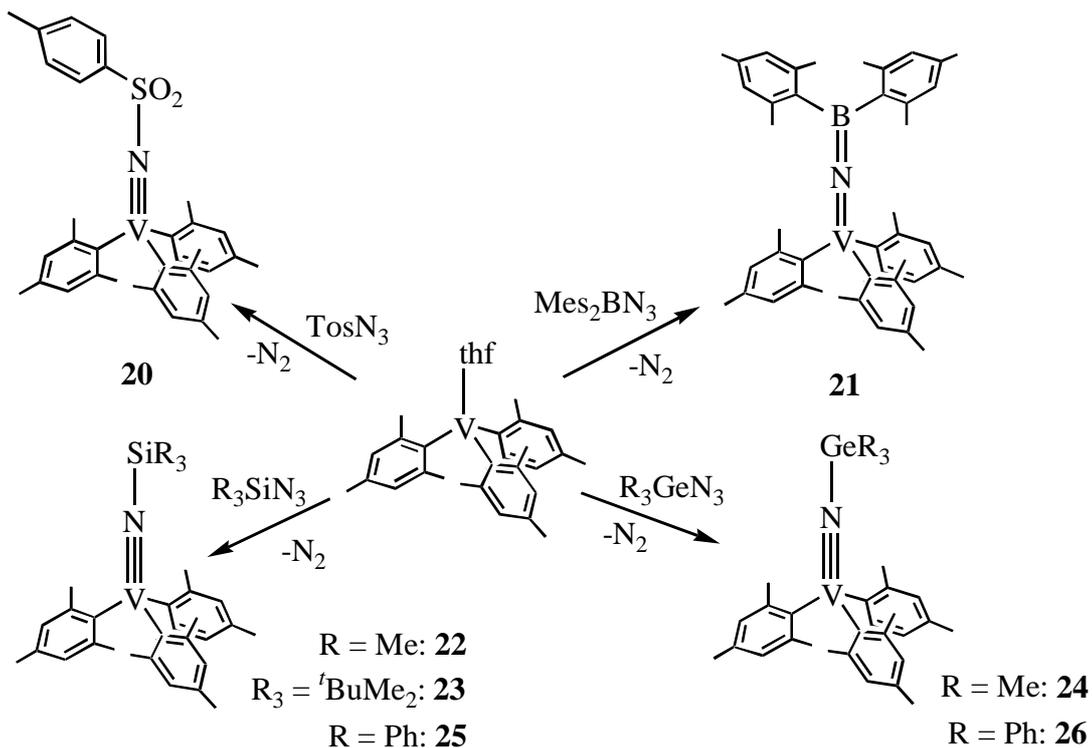


Bei dem Versuch, auf diese Weise die homologen Molybdän(VI)-Komplexe zu erhalten, zeigt sich die geringere Stabilität von Verbindungen, die Molybdän in seiner höchsten Oxidationsstufe enthalten. Selektive Reaktionen mit Elementaziden werden mit [Mo(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] als Edukt nicht beobachtet. Es gelingt nur, den dimeren Molybdän(V)-

Komplex  $[\text{Mo}(\text{NMe}_s)(\mu\text{-NMe}_s)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]$  (**19**) zu charakterisieren, der als Produkt der unvollständigen Reduktion von  $[\text{Mo}(\text{NMe}_s)_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  zu  $[\text{Mo}(\text{NMe}_s)_2(\text{PMe}_3)_3]$  gebildet wird.



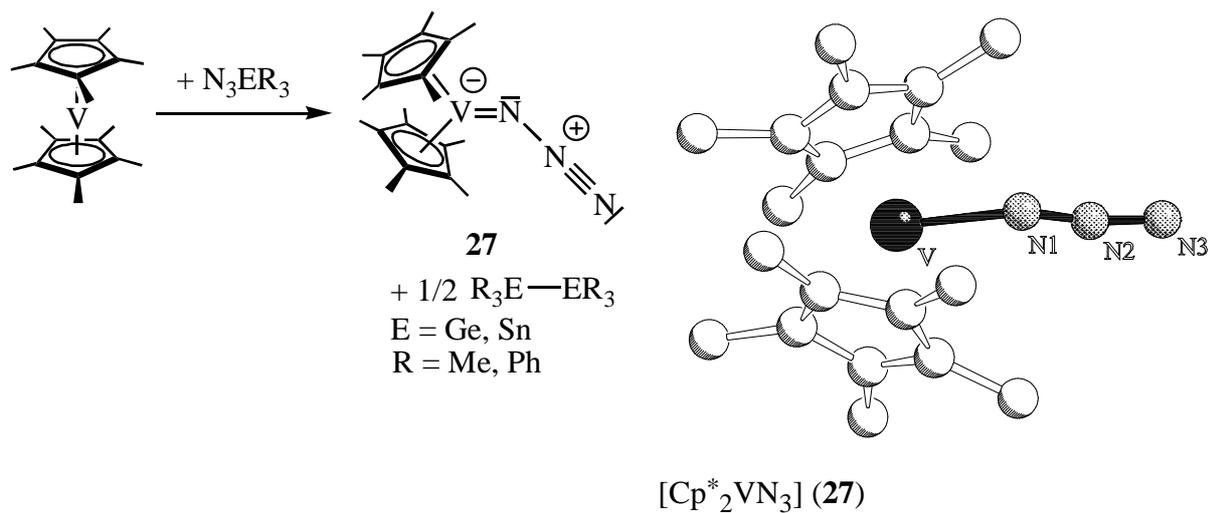
Für die Synthese N-Heteroatom-substituierter Imidokomplexe des Vanadiums erweist sich die  $d^2$ -Verbindung  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{thf})]$  als sehr nützliches Edukt. Über die oxidative Addition von Elementaziden werden nicht nur Komplexe der elektronenziehenden Imidoliganden  $[\text{NTos}]^{2-}$  und  $[\text{NBMe}_s_2]^{2-}$  sondern auch die ersten bekannten N-Germylimido-Verbindungen **24** und **26** erhalten. Eine Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{NGePh}_3)]$  bestätigt die tetraedrische Koordination des Metallzentrums.



[Mes<sub>3</sub>V(NGePh<sub>3</sub>)] (**26**)

Vertreter der bislang unbekanntenen Komplexe mit terminalem Stannylimido-Liganden konnten auf dieser Syntheseroute nicht dargestellt werden.

Die Umsetzung von Decamethyl-Vanadocen mit Stannylaziden  $\text{R}_3\text{SnN}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) ergibt ebenfalls nicht die erwünschten Komplexe mit terminalem Stannylimido-Liganden. Es ist statt dessen ein Azid-Transfer unter Bildung der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$  zu beobachten. Dieser Komplex konnte auch strukturell charakterisiert werden.



Umsetzungen mit Germylaziden  $R_3GeN_3$  (R = Me, Ph) führen zu dem selben Ergebnis.

Die interessante Frage, ob sich diese N-Heteroatom-substituierten Imidokomplexe in der homogenen Katalyse bewähren, wird zur Zeit in weiteren Forschungsprojekten der Arbeitsgruppe geklärt.

---

## VI. Experimenteller Teil

---

### 1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Versuche wurden in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum (ca.  $10^{-2}$  mbar) abgekühlten Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon 4.8 (Trocknung mit  $P_4O_{10}$ -Granulat) durchgeführt.

Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie, die Einwaage sowie die längerfristige Lagerung von luftempfindlichen Ausgangsverbindungen erfolgten in einer Glovebox (Typen MB150B-G und LabMaser 130, Fa. M. Braun) unter einer nachgereinigten Stickstoffatmosphäre. Die Lösungsmittel wurden durch gebräuchliche Methoden unter Schutzgasatmosphäre gereinigt und getrocknet sowie über aktiviertem Molekularsieb (Fluka 3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

Die Handhabung lichtempfindlicher Substanzen erfolgte in mit Aluminiumfolie umwickelten Reaktionsgefäßen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren dieser Verbindungen wurden spezielle getönte NMR-Rohre verwendet.

### 2. Analytische Methoden

Die **Elementaranalysen** (C, H, N) wurden durch die zentrale Routineanalytik des Fachbereiches Chemie der Universität Marburg mit einem CHN-Rapid Gerät der Firma Heraeus durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Die **Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte** wurden mittels eines Schmelzpunktbestimmungsgerätes B-540 der Firma Büchi bestimmt. Die Angaben erfolgen ohne Thermometerkorrektur.

Die **Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** der Verbindungen **11**, **14**, **16** und **26** wurden an einem Stoe IPDS Diffraktometer vermessen, die Verbindungen **12**, **15** und **17** an einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer. Die Datensammlung der Verbindungen **3**, **19** und **27** erfolgte an einem Enraf-Nonius CAD 4 Vierkreisdiffraktometer. Für alle Kristallstrukturanalysen wurde monochromatische Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.07$  pm) verwendet.

Am Stoe Diffraktometer kam das Programm Stoe Expose zur Steuerung, das Programm Stoe Cell für die Zellbestimmung sowie das Programm Stoe Integrate zur Datenreduktion zum Einsatz.

Die Gerätesteuerung des Enraf-Nonius Vierkreisdiffraktometers sowie die Zellverfeinerung wurden mit dem Programm CAD4 Express durchgeführt, zur Datenreduktion wurde das Programm XCAD4 (Harms, 1997) herangezogen. Am Siemens P4 Diffraktometer kamen hierfür die Programme Siemens XSCANS (Messung und Zellverfeinerung) sowie Siemens SHELXTL (Datenreduktion) zum Einsatz.

Die Lösung erfolgte nach direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode durch Differenzfouriertransformation. Als Verfeinerungsmethode wurde die Vollmatrix-Verfeinerung an  $F^2$  angewandt. Die Lage der H-Atome wurde nach idealer Geometrie, bei festgesetzten Temperaturfaktoren berechnet. Für die Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme SHELXS-97, SHELXL-97 sowie SHELXTL benutzt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau Dipl.-Chem. A. Schorm durchgeführt.

### 3. Spektroskopische Methoden

Die Aufnahme der **Kernresonanzspektren** erfolgte an folgenden Geräten:

-Bruker ARX200:  $^1\text{H}$  (200.13 MHz),  $^{13}\text{C}$  (50.32 MHz),  $^{31}\text{P}$  (81.01 MHz).

-Bruker AMX300:  $^1\text{H}$  (300.14 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.47 MHz),  $^{11}\text{B}$  (96.30 MHz).

-Bruker DRX400:  $^1\text{H}$  (400.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (100.6 MHz),  $^{31}\text{P}$  (162.0 MHz),  $^{51}\text{V}$  (105.10 MHz),  $^{119}\text{Sn}$  (149.21 MHz).

-Bruker AMX500:  $^1\text{H}$  (500.13 MHz),  $^{13}\text{C}$  (125.78 MHz),  $^{31}\text{P}$  (202.45 MHz).

Alle aufgeführten  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind Off-Resonance-entkoppelt. Methylen-Resonanzen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind durch DEPT- bzw. APT-Messungen nachgewiesen. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der aromatischen Liganden wurden, soweit möglich, anhand von gated-decoupling Experimenten zugeordnet. Die chemische Verschiebung bezieht sich auf die  $\delta$ -Skala.

Als Standard für die  $^1\text{H}$ - (Restprotonensignal) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden die Signale der deuterierten Lösungsmittel verwendet, mit folgenden Werten (jeweils bezogen auf Tetramethylsilan mit 0 ppm):

$^1\text{H}$ -NMR:  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.15 ppm;  $\text{C}_7\text{D}_8$ : 2.03 ppm;  $\text{CDCl}_3$ : 7.24 ppm;  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1.93 ppm;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ : 7.30 ppm,  $d_8$ -THF: 3.58 ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128 ppm;  $\text{C}_7\text{D}_8$ : ppm;  $\text{CDCl}_3$ : 77 ppm;  $\text{CD}_3\text{CN}$ : ppm;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ : 122.2 ppm,  $d_8$ -THF: 67.4 ppm.

Für die Heterokerne wurden folgende externe Standards (jeweils mit 0 ppm) verwendet:

$^{31}\text{P}$ -NMR: 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

$^{51}\text{V}$ -NMR:  $\text{VOCl}_3$ .

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

$^{11}\text{B}$ -NMR:  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

$^{119}\text{Sn}$ -NMR:  $\text{Me}_4\text{Sn}$ .

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, vt = virtuelles Triplett, m = Multipllett, br = breites Signal.

Resonanzen von Kernen, die Satelliten durch Kopplung zu Kernen mit einer natürlichen Häufigkeit kleiner 100% aufweisen, werden als Singuletts angegeben, da die rechnerische Mitte des Satelliten-Dubletts in aller Regel mit dem Singulett-Signal zusammenfällt. Die angegebene Kopplungskonstante bezieht sich auf das Dublett der Satelliten.

**Infrarotspektren** wurden auf einem Nicolet 510 M Spektrometer als Nujolverreibungen zwischen KBr-Einkristallplatten gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, ihre Form und Intensität durch folgende Abkürzungen beschrieben:

w= weak, m= medium, s= strong, vs= very strong, br= broad, sh= shoulder.

Die **EI-Massenspektren** wurden an einem Varian MAT CH7, die **APCI-Massenspektren** an einem Hewlett Packard HP 5989 B Massenspektrometer aufgenommen. Die angegebenen m/z Werte entsprechen dem stärksten Signal aus der sich aufgrund der Isotopenverteilung des jeweiligen Fragmentes ergebenden Signalgruppe. Es werden in der Regel neben dem Basissignal nur die wichtigsten Fragmente bei großem m/z angegeben, die Zuordnung der Signale wurde durch ein für das jeweilige Fragment berechnetes Isotopenmuster überprüft.

## 4. Ausgangsverbindungen

TosNSO und  $\text{Cp}^*\text{Li}$  wurden von Mitgliedern der eigenen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt.  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  waren eine Hochschulspende der Fa. H.C. Starck. Alle weiteren käuflichen Edukte und Reagenzien wurden, soweit nicht anders angegeben, vom Chemikalienhandel bezogen und wie erhalten eingesetzt.

$\text{PMe}_3$  wurde aus Trimethyl-phosphonium-hydrochlorid (Spende der Fa. Hoechst) durch Umsetzung mit Natriumhydroxid freigesetzt und destillativ gereinigt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:  $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$  [158],  $[\text{NbOCl}_3]$  [159],  $[\text{TaOCl}_3]$  [160],  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ ,  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  [66],  $[\text{Mes}_3\text{V}(\text{thf})]$  [132],  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  [133],  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  [161],  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}^t\text{Bu}_3$  [162],  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^t\text{Bu}$  [163],  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  [164],  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  [135].

Die N-lithiierten Iminophosphorane wurden aus den entsprechenden silylierten Verbindungen durch Alkoholyse nach Lit. [69, 165] zum Iminophosphoran und nachfolgender Deprotonierung durch MeLi in Et<sub>2</sub>O [78, 166] dargestellt.

<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>GeN<sub>3</sub> und Ph<sub>3</sub>GeN<sub>3</sub> wurden analog einer Vorschrift für Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> [167] synthetisiert. Die Reinigung erfolgte durch Kristallisation aus Toluol/Hexan (Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> und Ph<sub>3</sub>GeN<sub>3</sub>) bzw. Destillation (<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>GeN<sub>3</sub>).

## 5. Modifizierte Literaturvorschriften

### 5.1. Darstellung von [Mo(O)<sub>2</sub>(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

In Anlehnung an Lit. [82] wird in Gemenge von 327 mg (1.64 mmol) [Mo(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und 710 mg (3.18 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PNLi bei -40°C in 20 ml Diethylether suspendiert und nach Erwärmen auf Raumtemperatur drei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Toluol heiß extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt, mit Hexan versetzt und das Produkt bei -30°C zur Kristallisation gebracht.

**Ausbeute:** 357 mg (41% d. Th.) farblose Kristallnadeln.

**Zersetzungspunkt:** 177°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200.13 MHz, 298 K): δ = 1.46 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 13.3 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 200.13 MHz, 298 K): δ = 1.44 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 13.4 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200.13 MHz, 298 K): δ = 1.29 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 13.0 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50.32 MHz, 298 K): δ = 29.63 (s, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.93 (d, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 47.0 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 50.32 MHz, 298 K): δ = 29.93 (s, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.06 (d, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 47.0 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.32 MHz, 298 K): δ = 29.70 (s, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.82 (d, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 47.0 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 81.02 MHz, 298 K): δ = 53.21 ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 81.02 MHz, 298 K): δ = 54.09 ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 81.02 MHz, 298 K): δ = 50.77 ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1393 m, 1360 m, 1225 s, 1196 s, 1182 s, 1113 br vs, 1105 br vs, 1098 br vs, 1022 s, 941 m, 930 m, 889 vs, 878 vs, 808 s, 625 s, 494 m, 438 w cm<sup>-1</sup>.

**APCI-MS** (Acetonitril): pos.: m/z = 604 (M<sup>++</sup>MeCN+H, 12%), 563 (M+H<sup>+</sup>, 16%), 218 (NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub><sup>++</sup> 2H, 100%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 51.40	H: 9.74	N: 4.80
<b>C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub></b> (529.62)	ber.:	C: 51.42	H: 9.71	N: 5.00

### 5.2. Darstellung von [Mo(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

In Anlehnung an Lit. [66a] wird ein Gemenge von 3.48 g (6.65 mmol) [Mo(NMes)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] und 2.30 g (17.0 mmol) C<sub>8</sub>K in 50 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 3 ml (2.29 g, 30.1 mmol) PMe<sub>3</sub> wird die Mischung 12 h durch Ultraschall zur Reaktion gebracht. Die nunmehr dunkelgrüne Lösung wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite (Durchmesser der Fritte mindestens 2.5 cm) abfiltriert und der schwarze, unlösliche Rückstand mit viermal 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vollständig eingeeengt. Der schwarze Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und von wenig Ungelöstem über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert. Die dunkelgrüne Lösung wird mit 15 ml Hexan versetzt und das Produkt bei -30°C kristallisiert.

**Ausbeute:** 2.86 g (73% d. Th.) dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 54.60	H: 8.16	N: 4.95
<b>C<sub>27</sub>H<sub>49</sub>MoN<sub>2</sub>P<sub>3</sub></b> (590.56)	ber.:	C: 54.91	H: 8.36	N: 4.74

### 5.3. Darstellung von [W(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

In Anlehnung an Lit. [66a] wird ein Gemenge von 4.20 g (6.87 mmol) [W(NMes)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] und 2.53 g (18.7 mmol) C<sub>8</sub>K in 50 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 4 ml (3.05 g, 40.1 mmol) PMe<sub>3</sub> wird die Mischung 12 h durch Ultraschall zur Reaktion gebracht. Die nunmehr bordeauxrote Lösung wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite (Durchmesser der Fritte mindestens 2.5 cm) abfiltriert und der schwarze, unlösliche Rückstand mit viermal 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden unter Erwärmung auf 30°C im Vakuum vollständig eingeeengt.

**Ausbeute:** 2.86 g (73% d. Th.) mikrokristalliner, schwarzer Feststoff.

## 6. Beschreibung der Versuche

### 6.1. Darstellung von $[W(NTos)_2Cl_2]_n$ (**1a**) und den Lewisbasen-Addukten $[W(NTos)_2Cl_2L_2]$ (L = PMe<sub>3</sub>, L<sub>2</sub> = DME, 4,4'-Me<sub>2</sub>bipy) (**1b-d**)

#### 6.1.1. $[W(NTos)_2Cl_2]_n$ (**1a**)

Ein Gemenge von 1.54 g (3.88 mmol) WCl<sub>6</sub> und 1.33 g (7.77 mmol) TosNH<sub>2</sub> wird in 30 ml Toluol suspendiert und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich zunächst eine rote Lösung, im Laufe der Reaktion fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Nach 2 h wird unter weiterem Erhitzen das entstandene HCl-Gas durch Einleiten von Argon aus dem Reaktionskolben verdrängt. Das Produkt wird heiß abfiltriert, dreimal mit je 10 ml heißem Toluol gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.16 g (94% d. Th.) hellgelber, amorpher Feststoff.

**Zersetzungspunkt:** 282 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.48 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 7.44, 7.76 (je m, inges. 8 H, Tos-H<sub>ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.33 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 21.65 (Tos-CH<sub>3</sub>), 128.54 (Tos-C<sub>o</sub>), 130.88 (Tos-C<sub>m</sub>), 136.39 (Tos-C<sub>p</sub>), 145.73 (Tos-C<sub>i</sub>) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1594 m ν(C=C), 1289 s, 1173 m, 1111 vs, 1059 vs, 1011 vs, 810 m, 689 s, 610 m, 565 m, 558 m, 525 w, 471 w cm<sup>-1</sup>.

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 28.45	H: 2.51	N: 4.83
<b>C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>W</b> (593.16)	ber.:	C: 28.35	H: 2.38	N: 4.72

#### 6.1.2. $[W(NTos)_2Cl_2(dme)]$ (**1b**)

Durch Kristallisation von **1a** aus DME wird bei -30°C das DME-Addukt **1b** erhalten.

**Zersetzungspunkt:** 205°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.14 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 2.48 (s, 6 H, Tos-CH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 4 H, H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 7.42 (d, 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.8 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>), 7.76 (d, 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.5 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.47 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 21.70$  (Tos- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 58.88 ( $\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{OCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{O}}\text{CH}_3$ ), 72.49 ( $\text{H}_3\text{CO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ ), 128.61 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{m}}$ ), 130.57 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{p}}$ ), 130.94 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{o}}$ ), 145.78 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{i}}$ ) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1595$  m  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1325 s, 1298 m, 1182 m, 1163 vs br, 1119 m, 1072 br vs, 1045 vs, 862 vs, 814 s, 704 m, 673 vs, 606 vs, 594 vs, 563 vs, 554 vs, 525 m, 413  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 31.43	H: 3.56	N: 4.19
<b><math>\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{W}</math> (651.28)</b>	ber.:	C: 31.64	H: 3.54	N: 4.10

### 6.1.3. Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**1c**)

Eine Suspension von 204 mg (0.344 mmol)  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**1a**) in 10 ml Toluol wird mit einem Überschuß (0.150 ml, 111 mg, 1.46 mmol)  $\text{PMe}_3$  versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung nimmt langsam eine grüne Farbe an. Es wird 18 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Aus der nunmehr olivgrünen Lösung fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird nach Abpipettieren der überstehenden Lösung im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in 5 ml THF aufgenommen, von wenig blauem, ungelöstem Feststoff abfiltriert und mit Diethylether überschichtet. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wird das Produkt in Form gelber Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 183 mg (71% d. Th.) gelbe Kristalle.

**Zersetzungspunkt:**  $190^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR** (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 1.76$  (vt, 18 H,  $\text{N}(\text{PH}) = 10.5$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.41 (s, 6H, Tos- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 7.30 und 7.78 (je d, je 4 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.50$  Hz, Tos- $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 14.35$  (vt,  $\text{N}(\text{PC}) = 33.40$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 21.64 (Tos- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 127.48 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{o}}$ ), 129.84 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{m}}$ ), 136.49 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{p}}$ ), 144.04 (Tos- $\underline{\text{C}}_{\text{i}}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (81.01 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -1.28$  (s,  $^1\text{J}(\text{WP}) = 272.1$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1595$  w  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1414 m, 1327 vs, 1290 s, 1182 m, 1161 vs, 1130 vs, 1022 vs, 1007 vs, 953 vs, 855 w, 826 w, 754 w, 706 w, 665 vs, 598 s, 544 vs, 433  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 32.00	H: 4.60	N: 3.57
<b><math>\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{W}</math> (745.31)</b>	ber.:	C: 32.23	H: 4.33	N: 3.76

### 6.1.4. Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})]$ (**1d**)

Ein Gemenge von 368 mg (0.620 mmol)  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**1a**) wird in 40 ml Toluol suspendiert, 4 h mit Hilfe von Ultraschall digeriert sowie 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand mit 10 ml Hexan gewaschen und

im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen, von Ungelöstem abfiltriert, im Vakuum auf 10 ml eingengt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.

**Ausbeute:** 356 mg (74% d. Th.) gelbe Kristalle.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , 298 K):  $\delta = 1.98$  (s, 6 H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-CH}_3$ ), 6.58 (d, 2 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.5$  Hz,  $\text{Me}_2\text{bipy-H}^5$ ) 7.00 (d, 4 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.3$  Hz, Tos- $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.36 (s, 2 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-H}^3$ ), 7.99 (d, 4 H, Tos- $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.51 (d, 2 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.7$  Hz,  $\text{Me}_2\text{bipy-H}^6$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 2.41$  (s, 6 H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-CH}_3$ ), 7.25 (d, 4 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.1$  Hz, Tos- $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.46 (d, 2 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.1$  Hz,  $\text{Me}_2\text{bipy-H}^5$ ), 7.73 (d, 4 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.1$  Hz, Tos- $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.03 (s, 2 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-H}^3$ ), 9.45 (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.9$  Hz,  $\text{Me}_2\text{bipy-H}^6$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 21.67$  ( $\text{Me}_2\text{bipy-CH}_3$ ), 21.15 (Tos- $\text{CH}_3$ ), 123.65 ( $\text{Me}_2\text{bipy-C}(5)$ ), 127.76 (Tos- $\text{C}_o$ ), 128.60 ( $\text{Me}_2\text{bipy-C}(3)$ ), 129.62 (Tos- $\text{C}_m$ ), 136.46 (Tos- $\text{C}_p$ ), 143.78 ( $\text{Me}_2\text{bipy-C}(4)$ ), 150.72 (Tos- $\text{C}_i$ ), 152.99 ( $\text{Me}_2\text{bipy-C}(6)$ ), 153.75 ( $\text{Me}_2\text{bipy-C}(2)$ ).

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1618$  m, 1595 w, 1325 m, 1300 m, 1159 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ , 1055 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{MoNS})$ , 1017 s, 928 w, 835 w, 814 w, 704 w, 679 s, 594 m, 551 m, 519 w  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{W}$  (777.39)

## 6.2. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ (2a) und $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (2b)

### 6.2.1. $[\text{Mo}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$ (2a)

Ein Gemenge von 1.50 g (7.54 mmol)  $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$  und 3.29 g (15.1 mmol) TosNSO wird in 20 ml Toluol suspendiert und die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erhitzt bis die  $\text{SO}_2$ -Entwicklung beendet ist. Nach Abkühlen im Argonstrom wird der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit 20 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.67 g (96% d. Th.) hellgelber, amorpher Feststoff.

**Zersetzungspunkt:**  $196^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.49$  (s, 6H, Tos- $\text{CH}_3$ ), 7.48 und 7.79 (je d, je 4 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.27$  Hz, Tos- $\text{H}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 21.73$  (Tos- $\text{CH}_3$ ), 129.35 (Tos- $\text{C}_o$ ), 131.09 (Tos- $\text{C}_m$ ), 133.93 (Tos- $\text{C}_p$ ), 146.86 (Tos- $\text{C}_i$ ) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1582 m  $\nu$ (C=C), 1461 vs, 1378 s, 1318 m, 1293 s, 1094 vs, 1065 vs, 994 vs, 808 m, 685 s, 606 m, 556 s, 517 w, 469 w, 436 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 33.33	H: 2.99	N: 5.50
<b>C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub></b> (505.25)	ber.:	C: 33.28	H: 2.79	N: 5.54

### 6.2.2. [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)](2b)

Unter analogen Bedingungen kann [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] (**2b**) direkt aus dem DME-Addukt [Mo(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] und TosNSO erhalten werden. Die Umsetzung von 2.03 g (7.03 mmol) [Mo(O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] und 3.09 g (14.5 mmol) TosNSO ergibt nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß 3.45 g des Produktes als gelben, mikrokristallinen Feststoff. **2b** ist weiterhin durch Kristallisation des solvensfreien Komplexes **2a** aus DME/Et<sub>2</sub>O in analysenreiner Form erhältlich.

**Ausbeute:** 3.45 g (82% d.Th.) gelber mikrokrist. Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 158°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.14 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  = 2.45 (s, 6H, Tos-CH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 6H, H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.45 (s, 4H, H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 7.49 und 7.79 (je d, je 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.10 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.47 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  = 21.79 (Tos-CH<sub>3</sub>), 58.89 (H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 72.49 (H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 129.45 (Tos-C<sub>o</sub>), 129.82 (Tos-C<sub>m</sub>), 131.18 (Tos-C<sub>p</sub>) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1595 m, 1335 vs, 1298 w, 1186 w, 1167 vs, 1157 vs, 1100 s, 1032 vs, 982 br vs, 862 s, 812 m, 702 w, 671 vs, 602 m, 592 m, 561 s, 550 vs, 517 w, 480 w, 455 w, 412 m  $\text{cm}^{-1}$ .

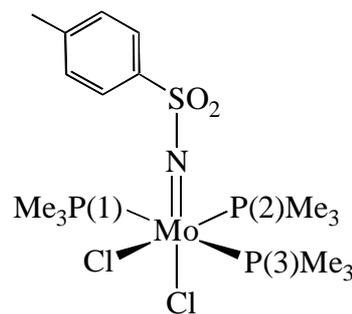
<b>CHN:</b>	gef.:	C: 36.36	H: 3.95	N: 4.43
<b>C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub></b> (595.38)	ber.:	C: 36.31	H: 4.06	N: 4.71

### 6.3. Darstellung von [Mo(NTos)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**3**)

Zu einer Lösung von 9.15 g (18.1 mmol) [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2a**) in 50 ml THF werden 8 ml (5.90 g, 77.6 mmol) PMe<sub>3</sub> getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich hierbei und nimmt eine grüne Farbe an. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h auf 60°C erhitzt. Die grüne Lösung wird, nach Abkühlung auf Raumtemperatur, mit 25 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Hierbei fällt das als Nebenprodukt gebildete TosN=PMe<sub>3</sub> in Form eines hellgelben Pulvers aus. Dieses wird durch Filtration über eine Schicht ausgeheiztes Celite abgetrennt, das Lösungsmittel aus dem

Filtrat im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Bei 4°C wird das Produkt in Form großer grüner Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 5.32 g (52% d. Th.) grüne Kristalle.



**Zersetzungspunkt:** 152°C.

**Abb. 42:** Numerierung der Phosphoratome in Verbindung **3**.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.37 (vt, 18 H, N(PH) = 7.75 Hz, P(1/3)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.50 (d, 9 H, <sup>2</sup>J(PH) = 8.51 Hz, P(2)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3 H, Tos-CH<sub>3</sub>), 6.77 und 7.91 (je d, je 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.25 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.33 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 16.43 (vt, N(PC) = 24.33 Hz, P(1/3)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.15 (Tos-CH<sub>3</sub>), 22.61 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 25.57 Hz, P(2)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 127.32 (Tos-CO), 129.63 (Tos-Cm), 137.89 (Tos-Cp), 143.57 (Tos-Ci).

**<sup>31</sup>P-NMR** (81.01 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = -7.79 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 17.80 Hz, P(1/3)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.53 (t, <sup>2</sup>J(PP) = 17.80 Hz, P(2)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1316 m, 1292 w, 1285 w, 1156 s  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ , 1076 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{MoNS})$ , 951 s, 735 w, 727 w, 703, 679 m, 598 m, 561 w cm<sup>-1</sup>.

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 34.48	H: 6.18	N: 2.48
<b>C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>MoNO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>S</b> (564.28)	ber.:	C: 34.06	H: 6.07	N: 2.48

**Kristallographische Daten:** monoklin, P2<sub>1</sub>/n; a = 1441.1(1) pm, b = 959.1 (1) pm, c = 1855.8(2) pm; α = 90°; β = 92.337(12)°; γ = 90°; Z = 4; V = 2562.8(4)·10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; D<sub>ber.</sub> = 1.462 g/cm<sup>3</sup>; R = 0.0536; R<sub>w</sub> = 0.1354; Restelektronendichte 1.102·10<sup>30</sup>/-0.615·10<sup>30</sup> e/m<sup>3</sup>.

Die Messung erfolgte bei 208 K, ω-scan, gemessener θ-Bereich 2.20° bis 25.98°. Zur Bestimmung der Zellkonstanten wurden 25 Reflexe von θ = 18.2° bis 20.0° verwendet. Es wurden 11019 Reflexe gemessen, davon 10054 unabhängig, 8862 beobachtet. Kristalldimension: (0.50 · 0.30 · 0.10) mm<sup>3</sup>.

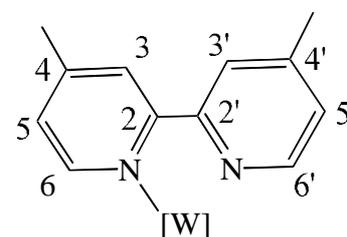
Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Formeleinheiten mit geringfügig differierenden Bindungslängen und Winkeln.

#### 6.4. Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\kappa^1\text{-4,4'-Me}_2\text{bipy})(\text{PMe}_3)_2]$ (**4**)

Eine Lösung von 194 mg (0.250 mmol)  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})]$  (**1d**) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.07 ml (53 mg, 0.702 mmol)  $\text{PMe}_3$  versetzt. Die gelbe Lösung wird innerhalb von 5 min grün. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird ein grünes Öl erhalten, das neben dem Produkt das Iminophosphoran  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$  enthält.

Beim Versuch der sublimativen Trennung des Produktgemisches im Vakuum ( $2 \cdot 10^{-5}$  bar) tritt bei  $100^\circ\text{C}$  Zersetzung des Wolframkomplexes ein.

Auch durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  oder Acetonitril war eine Trennung des Gemisches bisher nicht möglich.



**Abb. 43:** Numerierung der C-Atome des  $\kappa^1\text{-4,4'-Me}_2\text{bipy}$ -Liganden in Verbindung **4**.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 1.14$  (vt, 18 H,  $\text{N}(\text{PH}) = 8.75$  Hz,  $\text{W-P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 1.66 (d, 9 H,  $^2\text{J}(\text{PH}) = 13.3$  Hz,  $\text{TosN}=\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 2.37 (s, 3 H,  $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_3$ ), 2.42 (s, 3 H,  $\text{W}=\text{NTos-CH}_3$ ), 2.74 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(4')\underline{\text{CH}}_3$ ), 3.65 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(4)\underline{\text{CH}}_3$ ), 7.06 (dd, 1 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(5')\underline{\text{H}}$ ), 7.23 (d, 2 H,  $\text{Me}_3\text{P}=\text{NTos-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.25 (dd, 1 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(5)\underline{\text{H}}$ ), 7.36 (dm, 2 H,  $\text{W}=\text{NTos-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.70 (dm, 2 H,  $\text{W}=\text{NTos-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.74 (d, 2 H,  $\text{Me}_3\text{P}=\text{NTos-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.62 (d, 1 H,  $^2\text{J}(\text{HH}) = 6.00$  Hz,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(6')\underline{\text{H}}$ ), 8.89 (d, 1 H,  $^2\text{J}(\text{HH}) = 6.50$  Hz,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(6)\underline{\text{H}}$ ), 9.15 (s, 1 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(3')\underline{\text{H}}$ ), 9.27 (s, 1 H,  $\text{Me}_2\text{bipy-C}(3)\underline{\text{H}}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81.01 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 27.02$  (s,  $\text{TosN}=\underline{\text{P}}\text{Me}_3$ ),  $-27.18$  (s,  $^1\text{J}(\text{WP}) = 292$  Hz,  $\text{W-}\underline{\text{P}}\text{Me}_3$ ) ppm.

#### 6.5. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{PhN}_3$

Eine grüne Lösung von 183 mg (0.324 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) in 10 ml Toluol wird mit 50 mg (0.420 mmol)  $\text{PhN}_3$  versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum aus der nunmehr braunen Lösung entfernt. Es bleibt ein öliger brauner Rückstand.

Im  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind nur die Resonanzen des Eduktes  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  zu erkennen.

#### 6.6. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$

Eine Lösung von 356 mg (0.631 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) in 20 ml Benzol wird mit 0.15 ml (131 mg, 1.14 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  versetzt und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird aus der nun dunkelbraunen Lösung im Vakuum abdestilliert und der feste schwarzbraune Rückstand mit 40 ml Toluol extrahiert. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wird aus dem Extrakt ein braunes Pulver erhalten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sehr schwache Signale eines Produktgemisches, in dem die Resonanzen des Eduktes und  $\text{TosNPMe}_3$  zugeordnet werden können.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2064$  vs  $\nu(\text{N}_3)$ , 1289 m, 1152 m, 1107 m, 1032 br vs, 951 br vs  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 246$  (18%,  $\text{TosNPMe}_3$ ), 77 (100%,  $\text{HPMe}_3^+$ ).

#### 6.7. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^t\text{Bu}$

Eine Lösung von 193 mg (0.342 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) in 10 ml Toluol wird mit einer Lösung von 68.9 mg (0.317 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^t\text{Bu}$  in 1 ml Toluol versetzt und 7 d auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei ist keine Farbänderung zu erkennen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

In den NMR-Spektren werden nur die Signale der Edukte detektiert.

#### 6.8. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$

Die analoge Umsetzung von 205 mg (0.363 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) in 10 ml Toluol mit 206 mg (0.408 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  ergibt ebenfalls keine Reaktion.

### 6.9. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Li}_3\text{N}$

Ein Gemenge von 220 mg (0.390 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) und 26 mg (0.746 mmol)  $\text{Li}_3\text{N}$  wird in 10 ml THF suspendiert und 3 h mit Hilfe von Ultraschall zur Reaktion gebracht. Danach wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert und das Lösungsmittel aus dem tiefdunkelroten Filtrat im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand wird in einem Gemisch von 5 ml THF und 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Aus dieser Lösung wird bei  $-30^\circ\text{C}$  ein braunes amorphes Pulver erhalten.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des erhaltenen Produktes in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CD}_3\text{CN}$  zeigen nur Signale des Lösungsmittels und schwache Signale des freien Phosphans  $\text{PMe}_3$ .

### 6.10. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit Methylvinylketon

Eine Lösung von 283 mg (0.502 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  (**3**) in 7 ml Toluol wird mit einem Überschuß Methylvinylketon versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt sowie 1 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Erkalten des nun tiefdunkelroten Reaktionsgemisches wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml THF extrahiert.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des gelben Extraktionsrückstandes zeigt nur die Signale des Iminophosphorans  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$ .

Nach Überschichten des THF-Extraktes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-30^\circ\text{C}$  ein braunes amorphes Pulver erhalten. Das  $^1\text{H}$ - sowie das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen ein komplexes Produktgemisch. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind neben den Signalen des Eduktes  $[\text{Mo}(\text{NTos})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  und des Iminophosphorans  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$  einige weitere schwache Resonanzen phosphorhaltiger Produkte zu erkennen.

### 6.11. Darstellung von $[\text{Ta}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2\text{Cl}_3]$ (**5**)

Eine Suspension von 464 mg (1.53 mmol)  $[\text{TaOCl}_3]$  in 10 ml 1,2-Dichlorethan wird bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 1.15 g (4.59 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{NMe}_2)_3$  versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 3 d bei  $65^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der ölige beige Rückstand mit 20 ml Hexan gewaschen und anschließend mit 60 ml Toluol heiß extrahiert. Das Extrakt wird heiß über Celite filtriert, im Vakuum bis zur beginnenden Trübung eingengt, mit Hexan überschichtet und die Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  vervollständigt. **Ausbeute:** 870 mg (89% d. Th.) hellbeiges, mikrokristallines Pulver.

**Schmelzpunkt:** 220°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.1 MHz, 298 K): δ = 2.69 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 10.2 Hz, P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})<sub>3</sub> ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298 K): δ = 37.02 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 3.8 Hz, P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})<sub>3</sub> ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 162.0 MHz, 297 K): δ = 25.06 (s) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1302 s, 1245 s, 1187 sh, 1144 vs  $\nu_{\text{as}}$ (TaNP), 1071 m, 988 vs, 751 s, 670 m, 479 m cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (70eV): m/z = 642 (M<sup>+</sup>, 6.68%), 605 (M<sup>+</sup>-Cl, 100%), 465 (M<sup>+</sup> - NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 47.73%), 119.2 (P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 26.70%), 44 (NMe<sub>2</sub>, 64.62%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 22.75	H: 6.03	N: 17.39
<b>C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Ta</b> (641.73)	ber.:	C: 22.46	H: 5.65	N: 17.46

### 6.12. Darstellung von [Nb(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] (6)

Ein Gemenge von 205 mg (0.759 mmol) [NbCl<sub>5</sub>] und 564 mg (2.53 mmol) LiNP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> wird in 20 ml Benzol suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur mit Hilfe von Ultraschall zur Reaktion gebracht. Aus der zunächst gelben Suspension bildet sich eine rote Lösung. Diese wird noch 12 h auf 80°C erhitzt, wobei sich wieder eine gelbe Reaktionsmischung bildet, aus der ein farbloser Feststoff ausgefallen ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Nach Abzentrifugieren der unlöslichen Bestandteile wird die überstehende gelbe Lösung abpipettiert, mit 20 ml Hexan überschichtet und das Produkt bei -30°C bis -80°C kristallisiert.

**Ausbeute:** 238 mg (39% d. Th.) farbloser mikrokristalliner Feststoff.

**Zersetzungspunkt:** 316°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz, 298 K): δ = 1.55 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 7.71 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz, 298 K): δ = 30.20 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.09 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 45.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 81.01 MHz, 298 K): δ = 46.47 (s) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1206 s, 1192 s, 1185 s, 1171 s, 1078 vs br  $\nu_{\text{as}}$ (NbNP), 1020 s, 939 m, 870 w, 806 s, 700 vs br, 627 s, 607 w, 498 m, 438 w cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (70eV): m/z = 595 (M<sup>+</sup>- NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>, 1.73%), 57 (<sup>t</sup>Bu, 100%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 53.85	H: 10.88	N: 5.11
<b>C<sub>36</sub>H<sub>81</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>NbP<sub>3</sub></b> (812.79)	ber.:	C: 53.20	H: 10.04	N: 5.17

### 6.13. Darstellung von $[\text{Nb}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_3\text{Cl}_2]$ (7)

Eine Suspension von 564 mg (2.96 mmol)  $\text{LiNP}(\text{NMe}_2)_3$  in 15 ml Benzol wird mit einer Suspension von 210 mg (0.777 mmol) fein pulverisiertem  $\text{NbCl}_5$  in 15 ml Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Anwendung von Ultraschall digeriert und anschließend 5 d auf  $79^\circ\text{C}$  erhitzt. Die noch warme Lösung wird über eine Schicht Celite von ungelösten Bestandteilen abfiltriert und der Filtrationsrückstand mit 60 ml Toluol heiß extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum bis zur beginnenden Trübung eingengt und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 462 mg (85% d. Th.) hellgelbe kristalline Schuppen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 2.49$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.3$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 2.61$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.2$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.33 MHz, 300 K):  $\delta = 36.89$  (d,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.3$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.32 MHz, 300 K):  $\delta = 37.44$  (d,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.3$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , 161.97 MHz, 300 K):  $\delta = 9.97 - 24.8$  (br) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , 161.97 MHz, 383 K):  $\delta = 17.9$  (dezett,  $^2\text{J}(\text{NbP}) = 279$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1571$  w, 1293 vs, 1137 br vs  $\nu_{\text{as}}(\text{NbNP})$ , 1069 s, 978 br vs, 803 w, 741 s, 697 m, 627 w, 550 s, 479 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 694$  ( $\text{M}^+$ , 2.47%), 660 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 43.32%), 517 ( $\text{M}^+ - \text{NP}(\text{NMe}_2)_3$ , 84.22%), 91 (Toluol, 100%), 44 ( $\text{NMe}_2$ , 86.51%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 31.26	H: 7.38	N: 23.75
<b><math>\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{NbP}_3</math></b> (695.44)	ber.:	C: 31.09	H: 7.83	N: 24.17

### 6.14. Darstellung von $[\text{Ta}\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_3\text{Cl}_2]$ (8)

Ein Gemenge von 292 mg (0.815 mmol) fein pulverisiertem  $\text{TaCl}_5$  und 497 mg (2.70 mmol)  $\text{LiNP}(\text{NMe}_2)_3$  wird in 15 ml Benzol suspendiert und 18 h mit Hilfe von Ultraschall zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch geht hierbei mit gelber Farbe in Lösung. Es wird 3 d auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt und noch heiß über Celite von wenig ausgefallenem Feststoff abfiltriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 40 ml Toluol heiß extrahiert. Die gesammelten Filtrate werden im Vakuum auf 20 ml eingengt, bis zur beginnenden Trübung mit Hexan versetzt und die Fällung bei  $-30^\circ\text{C}$  vervollständigt.

**Ausbeute:** 580 mg (91% d. Th.) blaßgelber amorpher Feststoff.

**Zersetzungspunkt:**  $208^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.1 MHz, 298 K):  $\delta = 2.60$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.3$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz, 298 K):  $\delta = 37.39$  (d,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.3$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz, 297 K):  $\delta = 25.2$  (br) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1293$  m, 1167 br vs  $\nu_{\text{as}}(\text{TaNP})$ , 1069 w, 986 br s, 741 m, 693 w, 481 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 783$  ( $\text{M}^+$ , 15.10%), 753 ( $\text{M}^+ - 2 \text{Me}$ , 83.99%), 606 ( $\text{M}^+ - \text{NP}(\text{NMe}_2)_3$ , 100%), 44 ( $\text{NMe}_2$ , 25.57%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 28.15	H: 7.33	N: 20.92
<b><math>\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{P}_3\text{Ta}</math></b> (783.48)	ber.:	C: 27.59	H: 6.95	N: 21.45

### 6.15. Darstellung von $[\text{W}(\text{O})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ (9)

Ein Gemenge von 328 mg (1.14 mmol)  $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$  und 501 mg (2.24 mmol)  $t\text{Bu}_3\text{PNLi}$  wird bei  $-60^\circ\text{C}$  in 10 ml THF suspendiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 3 d auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml heißem Toluol extrahiert. Nach Einengen des Extraktes im Vakuum und Versetzen mit Hexan kristallisiert das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  aus.

**Ausbeute:** 320 mg (44% d. Th.) farblose, nadelförmige Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $284^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR** (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 1.45$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 13.3$  Hz,  $\text{PC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 1.27$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 13.2$  Hz,  $\text{PC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 29.58$  ( $\text{PC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 41.91 (d,  $\text{P}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 47.4$  Hz) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 29.63$  ( $\text{PC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 41.81 (d,  $\text{P}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 47.8$  Hz) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (81.02 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 56.73$  ( $^2\text{J}(\text{WP}) = 100.46$  Hz) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 54.52$  ( $^2\text{J}(\text{WP}) = 100.45$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1393$  m, 1248 m, 1200 s, 1132 br vs  $\nu_{\text{as}}(\text{WNP})$ , 1022 m, 903 vs, 878 vs, 808 m, 627 m, 496 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**APCI-MS** (Acetonitril): pos.:  $m/z = 867$  ( $\text{M} + \text{NP}^t\text{Bu}_3^- + 2\text{H}^+$ , 100%), 690 ( $\text{M} + \text{MeCN} + \text{H}^+$ , 20%), 649 ( $\text{M} + \text{H}^+$ , 22%), 218 ( $\text{NP}^t\text{Bu}_3^- + 2\text{H}^+$ , 21%).

**APCI-MS** (Acetonitril): neg.:  $m/z = 591$  ( $\text{M} - t\text{Bu}^+$ , 100%).

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 592$  ( $\text{M}^+ - t\text{Bu} + \text{H}$ , 45.55%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 44.74	H: 8.55	N: 4.22
<b><math>\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{W}</math></b> (648.50)	ber.:	C: 44.45	H: 8.39	N: 4.32

### 6.16. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ (10)

Ein Gemenge von 360 mg (1.81 mmol)  $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$  und 700 mg (3.18 mmol)  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNLi}$  wird in 40 ml Benzol suspendiert und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite von Ungelöstem abfiltriert und zweimal mit je 20 ml Toluol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der braune Rückstand wird mit 5 ml Pentan gewaschen, nochmals im Vakuum getrocknet, in 15 ml Toluol aufgenommen, mit Hexan versetzt und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 486 mg (56% d.Th.) hellgelbe Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $82^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 2.47$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.0$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 2.64$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.3$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , 298 K):  $\delta = 2.51$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.3$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 37.22$  (d,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.30$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 37.51$  (d,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.71$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , 298 K):  $\delta = 37.01$  (d,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.30$  Hz,  $\text{P}\{\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 27.99$  ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.02 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 28.93$  ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , 298 K):  $\delta = 28.02$  ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1294$  s, 1113 br vs  $\nu_{\text{as}}(\text{MoNP})$ , 1064 s, 987 vs, 967 vs, 897 vs, 883 vs, 745 s, 704 w, 566 w, 478 m, 417 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 484$  ( $\text{M}^+$ , 3.51%), 441 ( $\text{M}^+ - \text{NMe}_2 + \text{H}$ , 12.53%), 397 ( $\text{M}^+ - 2 \text{NMe}_2 + \text{H}$ , 25.52%), 44 ( $\text{NMe}_2$ , 100%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 29.92	H: 7.67	N: 23.04
<b><math>\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{MoN}_8\text{O}_2\text{P}_2</math> (482.36)</b>	ber.:	C: 29.88	H: 7.52	N: 23.23

### 6.17. Darstellung von $[\text{W}(\text{O})_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}_2]$ (11)

Ein Gemenge von 498 mg (1.74 mmol)  $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2]$  und 612 mg (3.32 mmol)  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNLi}$  wird in 40 ml Benzol suspendiert und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird über ausgeheiztes Celite abfiltriert, je zweimal mit 40 ml Toluol nachgewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum vollständig eingengt. Es bleibt ein braunes, klares Öl zurück. Dieses wird in wenig Toluol gelöst, die Lösung mit Hexan versetzt und bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.

**Ausbeute:** 462 mg (47% d.Th.) farblose Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 95.5 °C (reversibel).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 2.45 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 10.3 Hz, P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 41.82 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 3.67 Hz, P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 33.41 (s, <sup>2</sup>J(WP) = 105.5 Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1294 br s, 1140 br vs  $\nu_{\text{as}}$ (WNP), 1063 br s, 988 br vs, 968 sh vs, 910 vs, 882 vs, 745 s, 700 s, 563 m, 478 s, 415 m cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (70eV): m/z = 570 (M<sup>+</sup>, 24.5%), 483 (M<sup>+</sup>-2NMe<sub>2</sub>+H, 100%), 44 (NMe<sub>2</sub>, 51.15%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 25.76	H: 6.05	N: 19.24
<b>C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W</b> (570.27)	ber.:	C: 25.27	H: 6.36	N: 19.65

**Kristallographische Daten:** monoklin, P2<sub>1</sub>/n; a = 1237.4(5) pm, b = 1119.2(2) pm, c = 1727.5(5) pm; α = 90°; β = 109.98(4)°; γ = 90°; Z = 4; V = 2248.5(13)·10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; D<sub>ber.</sub> = 1.685 g/cm<sup>3</sup>; R = 0.0598; R<sub>w</sub> = 0.1977; Restelektronendichte 0.817·10<sup>30</sup>/-1.104·10<sup>30</sup> e/m<sup>3</sup>.

Die Messung erfolgte bei 193 K, ψ-scan, gemessener θ-Bereich 2.21° bis 25.92°. Zur Zellbestimmung wurden 5000 Reflexe aus dem θ-Bereich 2.21° bis 25.92° verwendet. Es wurden 8523 Reflexe gemessen, davon 8523 unabhängig, 5654 beobachtet, 8523 verwendet. Kristalldimension: (0.25 · 0.20 · 0.10) mm<sup>3</sup>.

Der vermessene Kristall war verzwillingt.

### 6.18. Darstellung von [Mo(NTos)<sub>2</sub>(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (12)

Ein Gemenge von 338 mg (0.568 mmol) [Mo(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] **2b** und 252 mg (1.13 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PNLi wird in 10 ml THF suspendiert. Innerhalb von wenigen Minuten bildet sich eine klare orangefarbene Lösung. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur hat die Lösung eine gelbe Farbe angenommen. Es wird von einer geringen Menge eines dunklen Feststoffs abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der gelbe ölige Rückstand mit Hilfe von Ultraschall in 10 ml Diethylether digeriert. Der so erhaltene amorphe hellgelbe Rückstand wird, nach Abpipettieren der überstehenden gelben Lösung, im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig THF gelöst und die Lösung mit Diethylether überschichtet. Nach 12 h bei Raumtemperatur kristallisiert das Produkt in analysenreiner Form aus.

**Ausbeute:** 302 mg (61% d. Th.) gelbe Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 232°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 1.41 (d, 54 H, <sup>3</sup>J(PH) = 14.0 Hz, PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6 H, Tos-CH<sub>3</sub>), 7.18 und 7.67 (je d, je 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.20 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (50.32 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 21.40$  (Tos- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 29.79 (PC( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ ), 42.38 (d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 41.26$  Hz,  $\underline{\text{P}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ) 127.24 (Tos- $\underline{\text{C}}_o$ ), 129.86 (Tos- $\underline{\text{C}}_m$ ), 141.98 (Tos- $\underline{\text{C}}_p$ ), 143.42 (Tos- $\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (81.02 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 65.35$  (s) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1597$  w, 1267 s, 1192 m, 1136 s, 1078 br vs, 939 m, 804 m, 710 m, 675 s, 627 m, 611 m, 552 s, 515 m, 502 m, 492 m, 434 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 52.22	H: 7.86	N: 6.00
<b><math>\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2</math></b> (866.99)	ber.:	C: 52.52	H: 7.89	N: 6.45

**Kristallographische Daten:** monoklin,  $\text{P}2_1/n$ ;  $a = 1288.4(2)$  pm,  $b = 1684.6(2)$  pm,  $c = 2047.3(2)$  pm;  $\alpha = 89.947(12)^\circ$ ;  $\beta = 101.648(13)^\circ$ ;  $\gamma = 90.010(7)^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $V = 4352.1(10) \cdot 10^{-30}$   $\text{m}^3$ ;  $D_{\text{ber.}} = 1.323$   $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $R = 0.0328$ ;  $R_w = 0.0934$ ; Restelektronendichte  $0.411 \cdot 10^{30}/0.706 \cdot 10^{30}$   $\text{e}/\text{m}^3$ .

Die Messung erfolgte bei 223 K,  $\omega$ -scan, gemessener  $\theta$ -Bereich  $2.02^\circ$  bis  $25.05^\circ$ . Zur Zellbestimmung wurden 40 Reflexe von  $\theta = 4.6^\circ$  bis  $12.5^\circ$  verwendet. Es wurden 8524 Reflexe gemessen, davon 8524 unabhängig, 5655 beobachtet. Kristalldimension:  $(0.60 \cdot 0.40 \cdot 0.25)$   $\text{mm}^3$ .

### 6.19. Darstellung von $[\text{W}(\text{NTos})_2(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_2]$ (13)

Ein Gemenge von 214 mg (0.361 mmol)  $[\text{W}(\text{NTos})_2\text{Cl}_2]_n$  (**1a**) und 163 mg (0.730 mmol)  $^t\text{Bu}_3\text{PNLi}$  wird bei  $-60^\circ\text{C}$  in 5 ml THF suspendiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich eine blaßgelbe Lösung. Nach 24 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit 30 ml Toluol extrahiert, über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert und der Extrakt im Vakuum vollständig eingeeengt. Der farblose ölige Rückstand wird mit Hilfe von Ultraschall in 5 ml Diethylether digeriert und der so erhaltene Feststoff nach Abpipettieren der überstehenden farblosen Lösung im Vakuum getrocknet. Durch Kristallisation aus THF/Diethylether wird das Produkt in analysenreiner Form erhalten.

**Ausbeute:** 252 mg (73% d.Th.) farblose Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $232^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR** (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 1.40$  (d, 54 H,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.0$  Hz, PC( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ ), 2.35 (s, 6 H, Tos- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 7.18 und 7.67 (je d, je 4 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.00$  Hz, Tos- $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (50.32 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 21.39$  (Tos- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 29.71 (PC( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_3$ ), 42.06 (d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 43.71$  Hz,  $\underline{\text{P}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ) 127.09 (Tos- $\underline{\text{C}}_o$ ), 129.87 (Tos- $\underline{\text{C}}_m$ ), 141.80 (Tos- $\underline{\text{C}}_p$ ), 144.36 (Tos- $\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (81.02 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 66.23$  ( $^2\text{J}(\text{WP}) = 94$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1534 w, 1290 s, 1263 s, 1123 vs (sehr br), 1017 sh, 981 vs, 855 w, 826 w, 812 m, 725 s, 710 m, 700 s, 677 s, 608 s, 557 s, 534 m, 527 m, 473 s  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 47.73	H: 6.66	N: 5.84
<b>C<sub>38</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W</b> (954.91)	ber.:	C: 47.80	H: 7.68	N: 5.87

### 6.20. Darstellung von [W(NTos)<sub>2</sub>{NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (14)

Ein Gemenge von 309 mg (0.452 mmol) [W(NTos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1a**) und 193 mg (1.05 mmol) (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNLi wird in 40 ml Benzol suspendiert und 4 d unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert, der gelbe Filtrationsrückstand mit 30 ml Toluol extrahiert und das Lösungsmittel aus den vereinigten Filtraten im Vakuum abdestilliert. Der gelbe ölige Rückstand wird in 30 ml Toluol gelöst und 2 d bei -30°C aufbewahrt, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet. Die überstehende gelbe Lösung wird abdekantiert, mit 10 ml Hexan überschichtet und das Produkt bei -30°C kristallisiert.

**Ausbeute:** 247 mg (62.3% d.Th.) gelbe Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 117°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 1.96 (s, 6 H, Tos-CH<sub>3</sub>), 2.38 (d, 36 H, <sup>3</sup>J(PH) = 10.5 Hz, P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}), 6.91 und 8.23 (je m, je 2 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.25 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br, 298 K):  $\delta$  = 2.12 (s, 6 H, Tos-CH<sub>3</sub>), 2.41 (d, 36 H, <sup>3</sup>J(PH) = 10.5 Hz, P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}), 6.96 (d, 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 7.75 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>), 8.06 (d, 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.27 Hz, Tos-H<sub>ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br, 298 K):  $\delta$  = 21.15 (Tos-CH<sub>3</sub>), 36.59 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 4.13 Hz, P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}), 126.63 (Tos-C<sub>o</sub>), 128.66 (Tos-C<sub>m</sub>), 139.92 (Tos-C<sub>p</sub>), 143.58 (Tos-C<sub>i</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 34.71 (<sup>2</sup>J(WP) = 113 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br, 298 K):  $\delta$  = 34.63 (<sup>2</sup>J(WP) = 113 Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1598 w, 1395 m, 1269 s, 1196 m, 1138 s  $\nu_{\text{as}}$ (SO), 1096 br vs und 1069 br vs  $\nu_{\text{as}}$ (WNE), 1019 s, 939 m, 804 m, 709 m, 676 s, 628 m, 608 m, 554 m, 517 m, 554 m, 495 m, 434 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV): m/z = 876 (M<sup>+</sup>, 0.83%), 789 (M<sup>+</sup>-2NMe<sub>2</sub>+H, 100%), 721 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>Tol, 51.17%), 155 (SO<sub>2</sub>Tol, 52.67%), 91 (Tol, 100%), 44 (NMe<sub>2</sub>, 41.43%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 35.62	H: 5.64	N: 15.55
<b>C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W</b> (876.67)	ber.:	C: 35.62	H: 5.75	N: 15.98

**Kristallographische Daten:** triklin, P $\bar{1}$ ; a = 1104.0(1) pm, b = 1357.1(1) pm, c = 1363.0(1) pm;  $\alpha$  = 109.258(9)°;  $\beta$  = 99.628(9)°;  $\gamma$  = 99.518(9)°; Z = 2; V = 1846.4(3)·10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; D<sub>ber.</sub> = 1.577 g/cm<sup>3</sup>; R = 0.0293; R<sub>w</sub> = 0.0747; Restelektronendichte 0.924·10<sup>30</sup>/-1.765·10<sup>30</sup> e/m<sup>3</sup>.

Die Messung erfolgte bei 193 K,  $\psi$ -scan, gemessener  $\theta$ -Bereich  $1.93^\circ$  bis  $25.95^\circ$ . Zur Zellbestimmung wurden 5000 Reflexe von  $\theta = 1.9^\circ$  bis  $25.9^\circ$  verwendet. Es wurden 17188 Reflexe gemessen, davon 4995 unabhängig, 4504 beobachtet. Kristalldimension:  $(0.30 \cdot 0.24 \cdot 0.09) \text{ mm}^3$ .

### 6.21. Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]$ (15)

Zu einer Lösung von 206 mg (0.30 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 15 ml Toluol werden 150  $\mu\text{l}$  (131 mg, 0.61 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  gegeben. Es wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Anteile werden im Vakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wird in Toluol gelöst, die Lösung mit Hexan versetzt und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Die überstehende dunkelrote Lösung wird entfernt und die angefallenen dunkelroten Kristalle im Argonstrom getrocknet.

**Ausbeute:** 146 mg (81% d.Th.) dunkelrote Kristalle.

**Zersetzungspunkt:**  $96^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = 0.35$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 0.60 (s, 18 H,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.27 (s, 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.71, 2.82 (s, je 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 7.00, 7.04 (s, je 2 H,  $\text{Mes}-\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 0.33$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 0.78 (s, 18 H,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.31 (s, 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.76 (s, 12 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 7.07 (s, 4 H,  $\text{Mes}-\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = 4.57$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 12.79 (vt,  $\text{N}(\text{PC}) = 23.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 17.87 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 21.40 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 128.7, 129.2 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_m$ ), 129.7 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 130.3, 132.4 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 155.9 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 4.43$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 14.21 (br,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 20.22 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 21.19 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 128.5 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_m$ ), 130.38 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 131.03 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 156.04 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = -31.17$  ( $^1\text{J}(\text{WP}) = 319.0 \text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = -32.35$  (br,  $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1414$  w, 1321 s und 1284 m  $\nu_{\text{as}}(\text{WNC})$ , 1235 w, 1090 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{WNSi})$ , 968 w, 946 m, 833 m, 739 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**$\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{P}_2\text{SiW}$**  (689.6)

**Kristallographische Daten:** triklin,  $\text{P}\bar{1}$ ;  $a = 1072.5(1) \text{ pm}$ ,  $b = 1324.5(1) \text{ pm}$ ,  $c = 1569.4(1) \text{ pm}$ ;  $\alpha = 101.662(6)^\circ$ ;  $\beta = 99.456(7)^\circ$ ;  $\gamma = 111.155(7)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $V = 1966.2(3) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $D_{\text{ber.}} = 1.428 \text{ g/cm}^3$ ;  $R = 0.0334$ ;  $R_w = 0.0896$ ; Restelektronendichte:  $0.923 \cdot 10^{30} / -0.887 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$ .

Die Messung erfolgte bei 223 K,  $\omega$  scan, gemessener  $\theta$ -Bereich  $1.37^\circ$  bis  $25.01^\circ$ , Scanwinkel  $\phi = 0.82^\circ$ . Für die Bestimmung der Parameter der Zelle wurden 14 Reflexe von  $\theta = 5.1^\circ$  bis  $8.3^\circ$  verwendet. Es wurden 8016 Reflexe gemessen, davon 6812 unabhängig, 6045 beobachtet. Kristalldimension:  $(0.30 \cdot 0.30 \cdot 0.20)$  mm<sup>3</sup>.

Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei Toluol-Moleküle.

## 6.22. Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NSi}^i\text{BuMe}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ (16)

Zu einer Lösung von 571 mg (0.842 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 20 ml Toluol wird bei  $-80^\circ\text{C}$  eine Lösung von 158 mg (1.00 mmol)  $^i\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$  in 1 ml Toluol getropft. Während der Erwärmung auf Raumtemperatur färbt sich die bordeauxrote Lösung orange und es ist Gasentwicklung zu beobachten. Das Lösungsmittel wird nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein dunkelroter Feststoff zurück, der in wenig Toluol gelöst wird. Die Lösung wird mit Hexan überschichtet und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 471 mg (76% d. Th.) dunkelrote Kristalle.

**Zersetzungspunkt:**  $145^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = 0.29$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 0.66 (vt, 18 H,  $\text{N}(\text{PH}) = 5.85$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 1.28 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 2.27 (s, 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$ ), 2.69 und 2.89 (s, je 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$ ), 7.00 (s, 4 H,  $\text{Mes}-\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 0.29$  (s, 6 H,  $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ), 0.80 (s, 18 H,  $\text{P}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 1.29 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 2.30 (s, 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_p$ ), 2.78 (s, 12 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{CH}}_3)_o$ ), 7.06 (s, 4 H,  $\text{Mes}-\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.76 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = 0.38$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 12.78 (vt,  $\text{N}(\text{PC}) = 23.9$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 19.68 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.98 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 21.20 und 21.30 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 27.23 ( $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ) 128.47 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_m$ ), 129.41 und 130.18 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 130.76 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 155.70 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.78 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 0.39$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 13.86 (br,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 19.61 ( $\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.66 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 21.16 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 27.42 ( $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ) 128.54 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_m$ ), 130.47 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 131.64 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 156.04 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.45 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = -31.29$  (s,  $^1\text{J}(\text{WP}) = 320.4$  Hz) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.01 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -31.54$  (br) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1314$  s und  $1287$  m  $\nu_{\text{as}}(\text{WNC})$ ,  $1017$  vs  $\nu_{\text{as}}(\text{WNSi})$ ,  $951$  m,  $853$  w,  $799$  m  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 49.25	H: 6.63	N: 5.51
<b><math>\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{P}_2\text{SiW}</math> (731.67)</b>	ber.:	C: 49.25	H: 8.03	N: 6.29

**Kristallographische Daten:** triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a = 1126.0(1)$  pm,  $b = 1345.6(1)$  pm,  $c = 1419.4(1)$  pm;  $\alpha = 103.452(6)^\circ$ ;  $\beta = 95.946(7)^\circ$ ;  $\gamma = 95.228(7)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $V = 2065.6(2) \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $D_{\text{ber.}} = 1.324$  g/cm<sup>3</sup>;  $R = 0.0345$ ;  $R_w = 0.0744$ ; Restelektronendichte  $1.726 \cdot 10^{30} / -2.017 \cdot 10^{30}$  e/m<sup>3</sup>.

Die Messung erfolgte bei 193 K,  $\phi$  scan, gemessener  $\theta$ -Bereich  $1.65^\circ$  bis  $26.05^\circ$ , Scanwinkel  $0^\circ - 250.5^\circ$ . Für die Bestimmung der exakten Zelle wurden 5000 ausgewählte Reflexe verwendet. Es wurden 20457 Reflexe gemessen, davon 7483 unabhängig, 6140 beobachtet. Kristalldimension:  $(0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.20)$  mm<sup>3</sup>.

### 6.23. Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{TosN}_3$

Eine Lösung von 196 mg (0.289 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 10 ml Toluol wird mit einer Lösung von 115 mg (0.544 mmol)  $\text{TosN}_3$  in 0.7 ml Toluol versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst weinrote Lösung wird rot und es ist Gasentwicklung zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der rote ölige Rückstand mit Hilfe von Ultraschall in 5 ml Hexan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet.

Sowohl das <sup>1</sup>H- als auch das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigen neben schwachen Signalen eines Produktgemisches die Resonanzen des Iminophosphorans  $\text{TosN}=\text{PMe}_3$ .

$\text{TosN}=\text{PMe}_3$  konnte auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen an  $\text{PMe}_3$  und  $\text{TosN}_3$  in Benzol bei Raumtemperatur dargestellt werden. Die NMR-Daten stimmen überein:

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = 0.98$  (d, 9 H,  $^2J(\text{PH}) = 14.1$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.95 (s, 3 H,  $\text{Tos}-\text{CH}_3$ ), 6.87 und 8.10 (je d, je 2 H,  $^3J(\text{HH}) = 8.0$  Hz,  $\text{Tos}-\text{H}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (81.01 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = 24.4$  ppm.

### 6.24. Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$

Eine Lösung von 191 mg (0.282 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 134 mg (0.488 mmol)  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  in 0.5 ml Toluol versetzt. Unter Gasentwicklung wird die zunächst weinrote Reaktionsmischung gelb. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige rote Rückstand wird mit Hilfe von Ultraschall in 5 ml Hexan digeriert. Nach abpipettieren der überstehenden roten Lösung wird der Rückstand im Vakuum getrocknet. Aus einem Gemisch von 4 ml Toluol und 4 ml Hexan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle des Iminophosphorans  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PMe}_3$  erhalten.

Dieses kann auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen an  $\text{PMe}_3$  und  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  in Benzol bei Raumtemperatur dargestellt werden. Die NMR-Daten stimmen überein:

**$^1\text{H}$ -NMR** (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.90$  (d, 9 H,  $^2\text{J}(\text{PH}) = 13.2$  Hz,  $\text{P}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_3$ ), 6.88, 7.11 und 7.61 (je m, insgesamt 10 H,  $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (81.01 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -3.65$  (d,  $^2\text{J}(\text{PP}) = 25.4$  Hz,  $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$ ), 23.59 (d,  $^2\text{J}(\text{PP}) = 25.4$  Hz,  $(\text{PhO})_2\underline{\text{P}}(\text{O})$ ) ppm.

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 54.42	H: 5.84	N: 4.35
$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{P}_2$ (323.08)	ber.:	C: 55.73	H: 5.92	N: 4.33

### 6.25. Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Ph}_3\text{CN}_3$

#### Reaktion in 1:3 Stöchiometrie

Ein Gemenge von 212 mg (0.312 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  und 307 mg (1.08 mmol)  $\text{Ph}_3\text{CN}_3$  wird in 15 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird unter Gasentwicklung langsam gelb. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige hellrote Rückstand wird in 4 ml Toluol gelöst und die Lösung mit 4 ml Hexan überschichtet. Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden gelbe Kristalle erhalten. Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren kann auf die Verbindung  $\text{Me}_3\text{P}=\text{NCPH}_3$  geschlossen werden.

Die Mutterlauge wird im Vakuum zur Trockene eingengt, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und von Ungelöstem abfiltriert. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wird aus der Lösung erneut ein gelbes, kristallines Produkt erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen der ersten Kristallfraktion überein.

Die metallhaltige Verbindung ist, wie in den beiden vorherigen Umsetzungen, paramagnetisch und besser löslich als das Iminophosphoran.

#### Reaktion in 1:1 Stöchiometrie

Eine Lösung von 278 mg (0.410 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 15 ml Benzol wird tropfenweise mit einer Lösung von 115 mg (0.403 mmol)  $\text{Ph}_3\text{CN}_3$  in 10 ml Benzol versetzt. Unter Gasentwicklung wird die zunächst bordeauxrote Lösung hellrot. Die Reaktionsmischung wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote, ölige Rückstand wird mit Hilfe von Ultraschall in 7 ml Hexan digeriert. Die überstehende rote Lösung wird abdekantiert und der gelbe Rückstand im Vakuum getrocknet. Die NMR-Daten stimmen mit denen des Produktes aus vorstehender Umsetzung überein.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.59$  (d, 9 H,  $^2\text{J}(\text{PH}) = 12.0$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 6.97 - 7.19 und 7.82 (je m, insgesamt 15 H,  $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 18.25$  (d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 68.5$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 71.05 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{Ph}_3$ ), 125.62 ( $\text{Ph}-\underline{\text{C}}_p$ ), 127.54 ( $\text{Ph}-\underline{\text{C}}_m$ ), 129.36 ( $\text{Ph}-\underline{\text{C}}_o$ ), 152.31 (d,  $^3\text{J}(\text{PC}) = 10.7$  Hz,  $\text{Ph}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.01 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -3.53$  (s,  $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$ ) ppm.

### 6.26. Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{NBMes}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ (17)

Ein Gemenge von 650 mg (0.985 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  und 290 mg (0.996 mmol)  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  wird in 20 ml Toluol gelöst. Sofort setzt starke Gasentwicklung ein, und die Lösung nimmt eine hellrote Farbe an. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der feste, tiefdunkelrote Rückstand in 15 ml Toluol gelöst. Nach 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert das Produkt in Form großer tiefdunkelroter Kristalle aus.

**Ausbeute:** 738 mg (87% d. Th.) dunkelrote Kristalle.

**Schmelzpunkt:**  $182^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = 0.63$  (br, 18 H,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.20 und 2.22 (s, je 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.6 - 3.0 (br, insges. 36 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 6.66, 6.73, 6.76, 6.83 (br, je 2 H,  $\text{Mes}-\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 0.72$  (br, 18 H,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.20 und 2.25 (s, je 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.68 und 2.82 (s, je 12 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 6.82 und 6.94 (s, je 4 H,  $\text{Mes}-\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.61 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = 11.96$  (vt,  $\text{N}(\text{PC}) = 24.0$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 17.70 und 22.94 ( $\text{NMes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 21.13 und 21.27 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 24.16 (br,  $\text{BMes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 129.09 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}$ ), 135.91 ( $\text{BMes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 139.90 ( $\text{BMes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 140.17 ( $\text{BMes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 143.74 (br,  $\text{BMes}-\underline{\text{C}}_i$ ), 155.93 ( $\text{NMes}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

Ein Teil der Signale im Bereich der Resonanzen der Kohlenstoffatome der Mesitylgruppen wird von den Signalen des Lösungsmittels überdeckt.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 13.06$  (br,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 20.12 und 24.24 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 21.10 und 21.20 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 128.57 und 128.71 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_m$ ), 128.92 ( $\text{NMes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 130.02 ( $\text{NMes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 136.21 ( $\text{BMes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 140.32 ( $\text{BMes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 156.27 ( $\text{NMes}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.01 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -30.98$  (br) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 203 K):  $\delta = -29.23$  (s,  $^1\text{J}(\text{WP}) = 311.1$  Hz) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (96.30 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 44.97$  (br) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1414 s, 1328 sh, 1314 vs, 1284 s, 968 sh, 953 m, 852 m, 843 m, 827 m, 737 w, 563 w, 449 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 58.30	H: 6.99	N: 4.80
<b>C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>BN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W</b> (865.58)	ber.:	C: 58.28	H: 7.22	N: 4.85

**Kristallographische Daten:** triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a = 951.1(2)$  pm,  $b = 1380.6(2)$  pm,  $c = 1853.6(3)$  pm;  $\alpha = 101.579(7)^\circ$ ;  $\beta = 93.597(9)^\circ$ ;  $\gamma = 104.627(7)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $V = 2290.6(6) \cdot 10^{-30}$   $\text{m}^3$ ;  $D_{\text{ber.}} = 1.316$   $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $R = 0.0513$ ;  $R_w = 0.1229$ ; Restelektronendichte  $1.494 \cdot 10^{30} / -1.967 \cdot 10^{30}$   $\text{e}/\text{m}^3$ .

Die Messung erfolgte bei 223 K,  $\omega$ -scan, gemessener  $\theta$ -Bereich  $2.13^\circ$  bis  $25.02^\circ$ , Scanwinkel  $0.9^\circ$ . Es wurden 12084 Reflexe gemessen, davon 7340 unabhängig, 5911 beobachtet. Kristalldimension:  $(0.39 \cdot 0.20 \cdot 0.10)$   $\text{mm}^3$ .

### 6.27. Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Me}_3\text{GeN}_3$

Eine Suspension von 293 mg (0.432 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 20 ml Hexan wird mit 142 mg (0.889 mmol)  $\text{Me}_3\text{GeN}_3$  versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich langsam von bordeauxrot nach orangerot. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird von Ungelöstem abfiltriert und aus dem Filtrat bei  $-30^\circ\text{C}$  ein orangerotes mikrokristallines Pulver erhalten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des abfiltrierten, in Hexan schwerlöslichen Rückstandes zeigt nur sehr schwache Signale eines Produktgemisches.

### 6.28. Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Ph}_3\text{GeN}_3$

Ein Gemenge von 329 mg (0.472 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  und 167 mg (0.483 mmol)  $\text{Me}_3\text{GeN}_3$  wird in 10 ml Toluol gelöst. Unter Aufschäumen verändert sich die Farbe der Lösung von bordeauxrot nach orange. Nach 1 h wird die Lösung im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der feste hellrote Rückstand wird in Toluol gelöst und die Lösung mit Hexan überschichtet. Aus dieser wird bei  $-30^\circ\text{C}$  ein hellroter mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Das  $^1\text{H}$ - sowie das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigen nur sehr schwache Signale eines Produktgemisches, das unter anderem freies Trimethylphosphan und das Hydrolyseprodukt  $\text{MesNH}_2$  enthält.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1316 vs, 1289 s, 1090 w, 1020 vs, 1000 m, 970 s, 951 s, 853 m, 735 s, 700 s, 475 m, 459 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 1453$  (1.5%), 1274 (15.7%), 1095 (26.4%), 545 (10.4%), 305 ( $\text{Ph}_3\text{Ge}^+$ , 100%).

### 6.29. Darstellung von $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{O})(\text{PMe}_3)]$ (18)

Durch eine Lösung von 275 mg (0.405 mmol)  $[\text{W}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 10 ml Toluol wird 2 min lang ein schwacher Strom an  $\text{N}_2\text{O}$  geleitet. Die zunächst bordeauxfarbene Lösung wird hellrot. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur beginnt ein gelber Feststoff auszufallen. Die Lösung wird mit Hexan versetzt und die Fällung bei  $-30^\circ\text{C}$  vervollständigt.

**Ausbeute:** 193 mg (88% d. Th.) gelber, mikrokristalliner Feststoff.

**Zersetzungspunkt:**  $262^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 1.08$  (d, 9 H,  $^2\text{J}(\text{PH}) = 9.5$  Hz,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.24 (s, 6 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.65 (s, 12 H,  $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 6.88 (s, 4 H,  $\text{Mes}-\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 17.55$  (s,  $\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 19.64 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 20.92 ( $\text{Mes}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 128.24 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_m$ ), 131.96 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_p$ ), 132.16 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_o$ ), 153.94 ( $\text{Mes}-\underline{\text{C}}_i$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.01 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 11.26$  (s,  $^1\text{J}(\text{WP}) = 82.7$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1352$  s, 1325 vs, 983 m, 959 m, 941 m, 851 m, 747 w, 733 w, 644 vs, 596 w, 525 w, 436 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 46.30	H: 5.37	N: 5.21
$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{OPW}$ (542.31)	ber.:	C: 46.51	H: 5.76	N: 5.17

### 6.30. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$ (19)

a) *Umsetzung des Rohproduktes aus der Darstellung von  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  mit  $\text{N}_2\text{O}$*

Durch eine Lösung von 586 mg  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  (Rohprodukt) in 30 ml Benzol wird eine Stunde ein schwacher Strom von  $\text{N}_2\text{O}$  geleitet. Hierbei nimmt die zunächst grüne Lösung eine dunkelgelbe Farbe an. Die Reaktionsmischung wird im verschlossenen Kolben noch 30 min weitergerührt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der braune, teils ölige Rückstand wird mit Hilfe von Ultraschall in 20 ml Hexan digeriert. Die überstehende gelbe Lösung wird abpipettiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Durch Kristallisation des gelben Pulvers aus Toluol/Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  wird das Produkt in Form analysenreiner, gelber Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 1.00 (d, 9 H, <sup>2</sup>J(PH) = 8.76 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.82 (br), 1.95, 1.99, 2.22, 2.44 und 2.75 (br) (s, je 3 H, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o/p</sub>), 6.54 und 6.66 (br s, je 1 H,  $\mu$ -NMes-H), 6.83 und 7.01 (s, je 1 H, M=NMes-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 13.14 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 22.2 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.15, 20.36 und 20.47 (M=NMes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 21.04, 21.12 und 21.85 ( $\mu$ -NMes-(CH<sub>3</sub>)), 125.62, 128.45, 128.70, 129.06, 129.25, 131.83, 132.88, 133.45, 134.92 und 136.95 (NMes), 153.86 (M=NMes-C<sub>i</sub>), 162.63 ( $\mu$ -NMes-C<sub>i</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (81.01 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = -8.62 (s) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1512 m, 1287 s, 1261 vs und 1242 vs  $\nu_{\text{as}}$ (WN<sub>terminal</sub>), 1098 br vs und 1020 br vs  $\nu_{\text{as}}$ (WN<sub>verbrückend</sub>), 953 vs, 849 m, 802 vs, 735 m cm<sup>-1</sup>.

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 52.97	H: 6.60	N: 5.76
<b>C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>Cl<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub></b> (947.71)	ber.:	C: 53.23	H: 6.59	N: 5.98

**Kristallographische Daten:** triklin, P $\bar{1}$ ; a = 1131.2(3) pm, b = 1600.5(4) pm, c = 1674.4(5) pm;  $\alpha$  = 85.25(2)°;  $\beta$  = 81.30(3)°;  $\gamma$  = 88.52(2)°; Z = 4; V = 2986.0(14)·10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; D<sub>ber.</sub> = 1.315 g/cm<sup>3</sup>; R = 0.0760; R<sub>w</sub> = 0.2393; Restelektronendichte 1.882·10<sup>30</sup>/-1.175·10<sup>30</sup> e/m<sup>3</sup>.

Die Messung erfolgte bei 203 K,  $\phi$  scan, gemessener  $\theta$ -Bereich 2.55° bis 24.43°, Scanwinkel 1°. Es wurden 10291 Reflexe gemessen, davon 9688 unabhängig, 7579 beobachtet. Kristalldimension: (0.60 · 0.30 · 0.10) mm<sup>3</sup>.

Die Kristalle enthalten auf eine Formeleinheit des dimeren Molybdänkomplexes drei Moleküle Benzol.

*b) Umsetzung des Rohproduktes aus der Darstellung von [Mo(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit Aziden (<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, Mes<sub>2</sub>BN<sub>3</sub>)*

Das Dimer [Mo(NMes)( $\mu$ -NMes)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **19** kann auch durch Reaktion des Rohproduktes aus der Darstellung von [Mo(NMes)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit verschiedenen Aziden erhalten werden. Eine Lösung von 206 mg (1.31 mmol) <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> in 1 ml Toluol wird zu einer Lösung von 754 mg des Rohproduktes in 60 ml Toluol gegeben. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wird die unterdessen rotviolette Reaktionsmischung im Vakuum eingeengt, hierbei nimmt sie eine braune Farbe an. Durch Übersichten mit Hexan wird [Mo(NMes)( $\mu$ -NMes)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **19** bei -30°C in Form eines gelben Pulvers erhalten.

Ebenso reagieren 335 mg (0.567 mmol) des Rohproduktes mit 190 mg (0.652 mmol) Mes<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> in 10 ml Toluol. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Es werden hellrote Kristalle erhalten. Diese sind wahrscheinlich durch einen weiteren, als Verunreinigung enthaltenen, paramagnetischen Komplex rot gefärbt.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten. Sie stimmen mit den für das Produkt der Umsetzung mit Distickstoffoxid angegebenen Werten überein.

c) Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  mit  $\text{C}_8\text{K}$

**In Hexan:**

Ein Gemenge von 198 mg (0.338 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  und 47 mg (0.348 mmol)  $\text{C}_8\text{K}$  wird in 30 ml Hexan suspendiert und 24 h mit Hilfe von Ultraschall digeriert. Es wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum aus dem blauen Filtrat entfernt.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden die Resonanzen des Eduktes  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  und des Produktes  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  detektiert.

**In Toluol:**

Ein Gemenge von 438 mg (0.748 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  und 109 mg (0.806 mmol)  $\text{C}_8\text{K}$  wird in 10 ml Toluol suspendiert und 6 h mit Hilfe von Ultraschall digeriert. Es wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum aus dem grünen Filtrat entfernt.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des Rohproduktes werden die Resonanzen des Eduktes  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , des  $d^1$ - $d^1$ -Dimeren  $[\text{Mo}(\text{NMes})(\mu\text{-NMes})\text{Cl}(\text{PMe}_3)]_2$  und der  $d^2$ -Verbindung  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  detektiert.

Durch Kristallisation aus Toluol/Hexan wird bei  $-80^\circ\text{C}$  wenig eines schwarzen Pulvers erhalten.

Es handelt sich um das Edukt  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ .

### 6.31. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{N}_2\text{O}$

Durch eine grüne Lösung von 510 mg (0.910 mmol) analysenreinem  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 40 ml Toluol wird 15 min ein schwacher Strom von  $\text{N}_2\text{O}$  geleitet. Die nunmehr rote Reaktionsmischung wird im verschlossenen Kolben weitere 30 min gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune wachsartige Rückstand NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Anhand der NMR-Spektren ist zu erkennen, daß ein komplexes Produktgemisch erhalten wird. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum treten mindestens 15 Resonanzsignale auf, von denen nur das des freien Trimethylphosphans eindeutig zugeordnet werden kann. Aus den Signalintensitäten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum läßt sich abschätzen, daß ein großer Teil der Probe aus einer paramagnetischen Substanz besteht.

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 135$  ( $\text{MesNH}_2$ , 100%)

### 6.32. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$

Eine Lösung von 213 mg (0.361 mmol) analysenreinem  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  in 15 ml Toluol wird mit einer Lösung von 76 mg (0.484 mmol)  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$  in 0.5 ml Toluol versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst grüne Lösung nimmt hierbei eine violette Farbe an. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Der dunkle amorphe Rückstand wird in 35 ml Hexan gelöst und bei  $-80^\circ\text{C}$  ein schwarzes Pulver kristallisiert.

Die NMR-Spektren zeigen neben wenig freiem Phosphan verschiedene sehr schwache Signale, vermutlich besteht der größte Teil der Probe aus paramagnetischen Verbindungen.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1298$  s, 1283 vs, 1044 vs, 1003 w, 966 m, 949 s, 853 m, 826 w, 799 m, 818 w, 760 w, 742 w, 669 w, 463 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 1233$  (1.2%), 1229 (2.0%), 624 (11.7%), 135 (MesNH<sub>2</sub>, 100%).

**CHN:** gef.: C: 53.93 H: 7.70 N: 6.66

### 6.33. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Mes}_2\text{BN}_3$

Ein Gemenge von 207 mg (0.350 mmol) analysenreinem  $[\text{Mo}(\text{NMes})_2(\text{PMe}_3)_3]$  und 109 mg (0.374 mmol)  $\text{Mes}_2\text{BN}_3$  wird in 15 ml Toluol gelöst und 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei tritt keine Farbänderung der grünen Lösung ein. Nach 3 d Erhitzen auf  $90^\circ\text{C}$  hat die Lösung eine violette Farbe angenommen. Das Lösungsmittel wird nach dem Erkalten im Vakuum abdestilliert. Bei  $-80^\circ\text{C}$  werden aus einem Gemisch von Toluol und Hexan 65 mg dunkle, rotviolette Kristalle erhalten.

Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt nur sehr schwache Signale eines Produktgemisches. Als Hauptkomponente ist das Hydrolyseprodukt MesNH<sub>2</sub> zuzuordnen. Das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt keine Resonanzen.

### 6.34. Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NTos})]$ (20)

Eine Suspension von 490 mg (1.04 mmol)  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$  in 20 ml Et<sub>2</sub>O wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 296 mg (1.50 mmol) TosN<sub>3</sub> in 5 ml Toluol versetzt. Noch während der Erwärmung auf Raumtemperatur verfärbt sich die blaue Reaktionsmischung unter starker Gasentwicklung rot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand

mit 10 ml MeCN gewaschen. Der nach Abpipettieren der überstehenden Lösung erhaltene hellrote amorphe Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 406 mg (68% d. Th.) hellrotes amorphes Pulver.

Die Verbindung zersetzt sich bei Tageslicht innerhalb weniger Stunden. Bei Raumtemperatur tritt auch unter Lichtausschluß Zersetzung innerhalb weniger Tage ein.

**Zersetzungspunkt:** 143°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = 2.17 (s, 9 H, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.29 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 18 H, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 6.53 (s, 6 H, Mes-H<sub>ar</sub>), 6.95 und 7.60 (je d, je 2 H, <sup>3</sup>J(HH) = 8.27 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-H<sub>o</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = 21.18 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.45 (Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 24.86 (s, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 126.87 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>p</sub>), 127.48 (br, Mes-C<sub>m</sub>), 128.02 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>o</sub>), 129.00 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>m</sub>), 138.33 (Mes-C<sub>o</sub>), 141.56 (Mes-C<sub>p</sub>), 143.25 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>i</sub>) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105.10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 1034 ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1588 m, 1321 m, 1281 m, 1157 s, 1076 vs  $\nu_{as}$ (VNS), 851 w, 815 w, 705 w, 674 s, 608 m, 582 w, 554 w cm<sup>-1</sup>.

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 67.73	H: 6.64	N: 2.46
<b>C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>2</sub>SV</b> (577.70)	ber.:	C: 70.69	H: 6.98	N: 2.42

### 6.35. Darstellung von [V(Mes)<sub>3</sub>(NBMes<sub>2</sub>)] (21)

Ein Gemenge von 500 mg (1.04 mmol) [V(Mes)<sub>3</sub>(thf)] und 330 mg (1.13 mmol) Mes<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> wird bei -30°C in 20 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und auf Raumtemperatur erwärmt. Hierbei verfärbt sich die zunächst blaue Lösung rot, und es ist Gasentwicklung zu beobachten. Nach 30 min wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite von Ungelöstem abfiltriert und das Produkt bei -30°C aus CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O zur Kristallisation gebracht.

**Ausbeute:** 572 mg (82% d.Th.) dunkelgelbe Mikrokristalle.

Bei Tageslicht tritt innerhalb weniger Stunden Zersetzung ein.

**Zersetzungspunkt:** 145°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = 2.14 (s, 9 H, V-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.20 (s, 6 H, B-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.29 (br, 18 H, V-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 2.45 (br, 12 H, B-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 6.48 (s, 6 H, V-Mes-H<sub>ar</sub>), 6.60 (s, 4 H, B-Mes-H<sub>ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = 21.11 (B-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 21.33 (V-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 23.26 (B-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 24.73 (br, V-Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 127.10 (V-Mes-C<sub>m</sub>), 127.81 (B-Mes-C<sub>m</sub>), 137.81 (B-Mes-C<sub>o</sub>), 138.84 (br, V-Mes-C<sub>p</sub>), 139.76 (br, V-Mes-C<sub>o</sub>), 141.34 (B-Mes-C<sub>p</sub>) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105.10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ = 1048 ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (96.30 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta = 43.77$  (br) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1607$  w, 1589 w, 1277 w, 1238 m, 1221 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{VNB})$ , 1211 s, 1176 m, 1096 w, 845  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 79.30	H: 8.22	N: 1.94
<b><math>\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{BNV}</math></b> (671.69)	ber.:	C: 80.47	H: 8.25	N: 2.09

### 6.36. Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ (22)

Eine Lösung von 4.04 g (8.41 mmol)  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$  in 10 ml THF wird mit 1.21 g (10.5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  versetzt. Die blaue Lösung verfärbt sich noch während der Erwärmung auf Raumtemperatur orange, und es ist starke Gasentwicklung zu beobachten. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus ca. 30 ml THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (2:1) bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.

**Ausbeute:** 3.08 g (57% d. Th.) gelbes mikrokristallines Pulver.

Die Verbindung ist lichtempfindlich und reagiert bei Tageslicht innerhalb weniger Stunden zu einem schwarzen Produktgemisch. Auch unter Lichtausschluß zersetzt sie sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter Dunkelfärbung. Ein genauer Zersetzungspunkt kann nicht angegeben werden. Unter Lichtausschluß kann der Komplex bei  $-30^\circ\text{C}$  mehrere Monate gelagert werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.13 MHz,  $d_8$ -THF, 243K):  $\delta = 0.36$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.15 (s, 9 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.56 (s, 18 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 6.61 (s, 6 H,  $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta = 0.38$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.05 (s, 9 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.71 (s, 18 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 6.59 (s, 6 H,  $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta = 0.38$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.20 (s, 9 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.58 (s, 18 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 6.63 (s, 6 H,  $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.62 MHz,  $d_8$ -THF, 243K):  $\delta = 2.04$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 21.53 ( $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 25.94 ( $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 127.95 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_m$ ), 139.46 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_o$ ), 140.00 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_p$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta = 2.05$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 21.33 ( $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 25.41 ( $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 127.10 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_m$ ), 139.02 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_o$ ), 139.24 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_p$ ) ppm.

**$^{51}\text{V}$ -NMR** (105.10 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300K):  $\delta = 818.3$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 133$  Hz) ppm.

**Bem.:** Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist nur ein scharfes Signal bei  $-21$  ppm zu erkennen, das Verunreinigungen durch Schliffett zugeordnet werden muß. Das Produktsignal fällt entweder mit diesem zusammen oder es ist aufgrund einer Kopplung mit dem Kern  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) so stark verbreitert, daß es nicht detektiert werden kann.

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 375$  (100%,  $\text{M}^+\text{-Mes-H}$ ), 91 (66.8%,  $\text{MesH-CH}_3\text{+H}$ ).

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1591 s, 1449 s, 1397 m, 1280 m, 1246 m, 1102 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{VNSi})$ , 1026 w, 839 vs, 752 m, 702 w, 637 w, 584 m, 557 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 70.84	H: 9.12	N: 2.76
<b>C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>NSiV</b> (495.70)	ber.:	C: 72.69	H: 8.54	N: 2.83

### 6.37. Darstellung von [V(Mes)<sub>3</sub>(NSi<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>)] (23)

Eine Lösung von 698 mg (1.56 mmol) [V(Mes)<sub>3</sub>(thf)] in 15 ml THF wird bei -60°C mit einer Lösung von 246 mg (1.56 mmol) Me<sub>2</sub><sup>t</sup>BuSiN<sub>3</sub> in 1.5 ml Toluol versetzt. Die blaue Lösung verfärbt sich noch während der Erwärmung auf Raumtemperatur rot, und es ist starke Gasentwicklung zu beobachten. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird über eine Schicht ausgeheiztes Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum aus dem Filtrat entfernt. Der hellrote Rückstand wird in 5 ml Diethylether gelöst und das Produkt bei -30°C kristallisiert.

**Ausbeute:** 529 mg (63% d.Th.) orange Kristalle.

Das thermische und photochemische Verhalten entspricht dem der Verbindung [V(Mes)<sub>3</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)] (22).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 297 K):  $\delta$  = 0.42 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.87 (s, 9H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.16 (s, 9 H, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.57 (s, 18 H, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 6.57 (s, 6 H, Mes-H<sub>ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 297K):  $\delta$  = -1.09 (Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.15 (Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.32 (Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 25.52 (Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 26.64 (Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 126.94 (Mes-C<sub>m</sub>), 138.81 (Mes-C<sub>o</sub>), 139.22 (Mes-C<sub>p</sub>) ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105.10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 853.36 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 249 Hz) ppm.

**EI-MS** (70eV): m/z = 520 (M<sup>+</sup>-Me-2H, 0.32%), 417 (M<sup>+</sup> - MesH, 29.47%), 120 (MesH, 94.10%), 105 (MesH-Me, 100%).

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1589 m, 1256 m, 1248 m, 1096 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{VNSi})$ , 1005 w, 843 m, 808 s, 777 m, 683 w, 554 w, 411 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 72.75	H: 9.10	N: 2.51
<b>C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>NSiV</b> (537.78)	ber.:	C: 73.70	H: 9.00	N: 2.60

### 6.38. Darstellung von [V(Mes)<sub>3</sub>(NGeMe<sub>3</sub>)] (24)

Eine Lösung von 224 mg (0.466 mmol) [V(Mes)<sub>3</sub>(thf)] in 10 ml THF wird bei -80°C mit einer Lösung von 98.8 mg (0.618 mmol) Me<sub>3</sub>GeN<sub>3</sub> in 0.5 ml THF versetzt. Nach Erwärmung auf

Raumtemperatur wird 12 h gerührt. Die zunächst blaue Lösung nimmt hierbei eine rote Farbe an, und es ist Gasentwicklung zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 15 ml Acetonitril aufgenommen, von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Produkt bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 137 mg (54% d. Th.) hellrote, nadelförmige Kristalle.

Das thermische und photochemische Verhalten entspricht dem der homologen Siliziumverbindung (**22**).

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 0.58$  (s, 9 H,  $\text{Ge}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.18 (s, 9 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 2.52 (s, 18 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 6.60 (s, 6 H,  $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.62 MHz,  $d_8\text{-THF}$ , 243K):  $\delta = 3.57$  ( $\text{Ge}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 21.31 ( $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 25.34 (br,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 126.94 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{m}}$ ), 138.81 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_o$ ), 139.22 ( $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{C}}_p$ ) ppm.

**$^{51}\text{V-NMR}$**  (105.10 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 758.26$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 163$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1589$  s, 1395 m, 1279 s, 1235 w, 1074 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{VNGe})$ , 1026 w, 845 vs, 824 vs, 7634 w, 704 w, 611 w, 583 m, 569 w, 559 w, 413 m  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 63.20	H: 8.04	N: 2.17
<b><math>\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{GeNV}</math></b> (540.20)	ber.:	C: 66.70	H: 7.84	N: 2.59

### 6.39. Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiPh}_3)]$ (**25**)

Eine Lösung von 720 mg (1.61 mmol)  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$  in 5 ml THF wird mit einer Lösung von 490 mg (1.63 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  in 5 ml THF versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der nun orangen Lösung ist ein gelber Niederschlag ausgefallen. Es wird THF bis zur vollständigen Lösung zugegeben, mit 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet und das Produkt bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 683 mg (62% d. Th.) gelbes mikrokristallines Pulver.

Die Verbindung zersetzt sich bei Tageslicht innerhalb von Stunden, unter Ausschluß von Licht, bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Tagen. Das gelbe Pulver wird hierbei schwarz. Durch Erwärmen wird die Zersetzung beschleunigt, ein genauer Zersetzungspunkt kann nicht angegeben werden, da je nach Geschwindigkeit des Aufheizens eine mehr oder weniger schnelle Farbänderung von gelb über braun zu schwarz zu beobachten ist. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Lichtausschluß kann die Verbindung mehrere Monate unzersetzt gelagert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 1.61$  (s, 9 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_p$ ), 1.74 (s, 18 H,  $\text{Mes}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_o$ ), 5.89 (s, 6 H,  $\text{Mes}\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 6.53 (m, 6 H,  $\text{Ph}\text{-}\underline{\text{H}}_{\text{m}}$ ), 6.69 (m, 3 H,  $\text{Ph}\text{-}\underline{\text{H}}_p$ ), 7.02 (m, 6 H,  $\text{Ph}\text{-}\underline{\text{H}}_o$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 21.42$  (Mes-( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>p</sub>), 26.19 (br, Mes-( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>o</sub>), 128.05 (br, Mes- $\underline{\text{C}}_m$ ), 128.31 (Ph- $\underline{\text{C}}_o$ ), 130.41 (Ph- $\underline{\text{C}}_p$ ), 136.15 (Ph- $\underline{\text{C}}_i$ ), 136.95 (Ph- $\underline{\text{C}}_m$ ), 139.82 (Mes- $\underline{\text{C}}_o$ ), 140.52 (Mes- $\underline{\text{C}}_p$ ) ppm.

**$^{51}\text{V-NMR}$**  (105.10 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 911.9$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 151$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1587$  m, 1428 s, 1277 m, 1111 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{VNSi})$ , 1072 w, 1026 w, 855 m, 851 m, 743 w, 710 s, 899 s, 583 m, 553 m, 537 m, 510 s, 440 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 77.94	H: 7.35	N: 1.86
<b><math>\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{NSiV}</math></b> (681.91)	ber.:	C: 79.26	H: 7.09	N: 2.05

#### 6.40. Darstellung von $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NGePh}_3)]$ (26)

Zu einer auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 380 mg (0.849 mmol)  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{thf})]$  in 15 ml THF wird eine Lösung von 301 mg (0.870 mmol)  $\text{Ph}_3\text{GeN}_3$  in 10 ml THF gegeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, die zunächst blaue Lösung nimmt währenddessen eine gelbe Farbe an. Die Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte eingengt und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 319 mg (52% d. Th.) gelbe verwachsene Kristalle.

Das thermische und photochemische Verhalten entspricht dem der analogen Siliziumverbindung **25**.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $d_8$ -THF, 300 K):  $\delta = 1.53$  (s, 9 H, Mes-( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>p</sub>), 1.75 (s, 18 H, Mes-( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>o</sub>), 5.89 (s, 6 H, Mes- $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 6.57 (m, 6 H, Ph- $\underline{\text{H}}_m$ ), 6.71 (m, 3 H, Ph- $\underline{\text{H}}_p$ ), 6.98 (m, 6 H, Ph- $\underline{\text{H}}_o$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.61 MHz,  $d_8$ -THF, 300 K):  $\delta = 21.41$  (Mes-( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>p</sub>), 26.12 (br, Mes-( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>o</sub>), 127.93 (br, Mes- $\underline{\text{C}}_m$ ), 128.95 (Ph- $\underline{\text{C}}_o$ ), 130.36 (Ph- $\underline{\text{C}}_p$ ), 135.05 (Ph- $\underline{\text{C}}_i$ ), 135.73 (Ph- $\underline{\text{C}}_m$ ), 137.95 (Mes- $\underline{\text{C}}_o$ ), 139.98 (Mes- $\underline{\text{C}}_p$ ) ppm.

**$^{51}\text{V-NMR}$**  (105.10 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 828.7$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 219$  Hz) ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1587$  m, 1433 s, 1277 m, 1083 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{VNGe})$ , 1024 w, 998 w, 852 m, 739 s, 698 s, 677 w, 582 m, 557 w, 469 m, 459 m  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 73.62	H: 6.85	N: 1.94
<b><math>\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{GeNV}</math></b> (726.41)	ber.:	C: 74.41	H: 6.66	N: 1.93

Durch erneute Kristallisation aus Dioxan/Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

**Kristallographische Daten:** triklin;  $P\bar{1}$ ;  $a = 1239.6(1)$ ;  $b = 1368.5(1)$ ;  $c = 1445.3(2)$  pm;  $\alpha = 105.940(11)^\circ$ ;  $\beta = 104.337(12)^\circ$ ;  $\gamma = 112.210(10)^\circ$ ;  $V = 2005.2(3) \cdot 10^{-30}$   $\text{m}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber.}} =$

1.276 g/cm<sup>3</sup>; R = 0.051; R<sub>w</sub> = 0.120; F(000) = 808; μ(Mo-Kα) = 1.018 mm<sup>-1</sup>; Restelektronendichte: 0.940·10<sup>30</sup>/-0.521·10<sup>30</sup> e/m<sup>3</sup>. Die Messung erfolgte bei 193 K. Es wurden 19898 Reflexe gemessen, davon 7310 symmetrieunabhängig; 4040 beobachtet. Die Kristallabmessungen betragen: (0.30 · 0.30 · 0.15) mm<sup>3</sup>. Auf eine Formeleinheit des Komplexes wurde ein halbes Molekül Dioxan in den Kristall eingelagert. Der Ether ist jedoch nicht an das Metallzentrum koordiniert.

#### 6.41. Umsetzung von [V(Mes)<sub>3</sub>(thf)] mit Ph<sub>3</sub>SnN<sub>3</sub>

Ein Gemenge von 233 mg (0.520 mmol) [V(Mes)<sub>3</sub>(thf)] und 202 mg (0.515 mmol) Ph<sub>3</sub>SnN<sub>3</sub> wird in 10 ml THF suspendiert und sofort auf -30°C gekühlt. Noch während der Erwärmung auf Raumtemperatur verfärbt sich die zunächst blaue Reaktionsmischung tiefdunkelrot. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Acetonitril extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisieren bei -30°C schwarze nadelförmige Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Die NMR-spektroskopischen Daten weisen darauf hin, daß als einziges diamagnetisches Produkt die Verbindung Ph<sub>3</sub>SnMes erhalten wird:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 2.20 (s, 6 H, <sup>4</sup>J(<sup>117/119</sup>Sn)= 6.2 Hz, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 2.32 (s, 3 H, Mes-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 6.92 (s, 2H, <sup>4</sup>J(<sup>117/119</sup>Sn)= 18.3 Hz, Mes-H), 7.36 (m, 9 H, Ph-H<sub>m</sub> und Ph-H<sub>p</sub>), 7.61(m, 6 H, <sup>3</sup>J(<sup>117/119</sup>Sn) konnte aufgrund der Multipllett-Aufspaltung nicht genau bestimmt werden, Ph-H<sub>o</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 21.06 (Mes-(CCH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 26.68 (Mes-(CCH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 128.25 (Ph-C<sub>p</sub>), 128.54 (<sup>3</sup>J(<sup>119</sup>SnC)= 51.1 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>117</sup>SnC) = 48.9 Hz, Ph-C<sub>m</sub>), 128.64 (Mes-C<sub>m</sub>), 134.02 (Mes-C<sub>i</sub>), 136.83 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>SnC) = 38.14 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>117</sup>SnC) = 36.5 Hz, Ph-C<sub>o</sub>), 139.25 (Mes-C<sub>p</sub>), 141.32 (<sup>1</sup>J(<sup>119</sup>SnC) = 503.1 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>117</sup>SnC) = 477.9 Hz, Ph-C<sub>i</sub>), 146.23 (Mes-C<sub>o</sub>) ppm.

Aufgrund der geringen Signalintensitäten konnten die Sn-Kopplungen zu den Mesityl-Kohlenstoffatomen nicht genau bestimmt werden.

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (149.21 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = -145.8 ppm.

**<sup>51</sup>V-NMR** (105.10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 132.8 ppm.

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1588 m, 1429 s, 1279 m, 1071 vs  $\nu_{as}(\text{VNSn})$ , 1022 m, 997 m, 855 m, 729 s, 581 m, 557 w, 540 w, 444 m cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (70eV): m/z = 392 (Ph<sub>2</sub>MesSnH<sup>+</sup>, 100%), 350 (Ph<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>-H, 20.9%), 119 (Mes<sup>+</sup>, 35.9%).

#### 6.42. Umsetzung von $[V(\text{Mes})_3(\text{thf})]$ mit $\text{Me}_3\text{SnN}_3$

Ein Gemenge von 397 mg (0.826 mmol)  $[V(\text{Mes})_3(\text{thf})]$  und 170 mg (0.826 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnN}_3$  wird bei  $-30^\circ\text{C}$  in 10 ml THF suspendiert. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Die zunächst blaue Reaktionsmischung verfärbt sich unter Gasentwicklung dunkelrot und geht vollständig in Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 10 ml Acetonitril gelöst. Bei  $-30^\circ\text{C}$  fällt wenig eines schwarzen mikrokristallinen Pulvers an, das aus einem Gemisch von mindestens drei Verbindungen besteht, wie aus den Signalen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren hervorgeht.

#### 6.43. Umsetzung von $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ (**22**) mit Alkalifluoriden und Kronenethern

##### a) Kaliumfluorid und 18-Krone-6

Ein Gemenge von 161 mg (0.325 mmol)  $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$  **22** und 73 mg (1.26 mmol) KF wird in 4 ml THF suspendiert, mit 50 mg 18-Krone-6 versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt sowie 6 h mit Hilfe von Ultraschall digeriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei  $-30^\circ\text{C}$  aus MeCN kristallisiert. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren können nur die Signale des Eduktes  $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$  zugeordnet werden.

##### b) Natriumfluorid und 15-Krone-5

Analoge Umsetzungen mit NaF und 15-Krone-5 in THF sowie Acetonitril ergeben ebenfalls keine Reaktion. Nach 5 h unter Rückfluß in Acetonitril haben sich die Reaktanden vollständig zu einem nicht näher identifizierbaren Produktgemisch umgesetzt.

##### c) Cäsiumfluorid und Kryptofix-5

Ein Gemenge von 176 mg (0.355 mmol)  $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$  **22** und 124 mg (0.933 mmol) CsF wird in 15 ml THF suspendiert, mit ca. 50 mg Kryptofix-5 versetzt und 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst gelbe Lösung hat unterdessen eine grüne Farbe angenommen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des so erhaltenen Pulvers sind nur schwache Signale des Eduktes, sowie die Resonanzen von freiem Mesitylen, THF und Kryptand zu erkennen. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt keine Signale. Insgesamt sind die Signale für die gelöste Menge an Substanz sehr

schwach. Weder aus reinem Diethylether noch aus einem Gemisch von THF und Diethylether konnten Kristalle erhalten werden.

#### 6.44. Umsetzung von $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ (**22**) mit $\text{AgF}$

Ein Gemenge von 198 mg (0.399 mmol)  $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$  **22** und 117 mg (0.922 mmol)  $\text{AgF}$  wird in 10 ml THF suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der dunkelroten Lösung ist ein grauer Niederschlag (elementares Silber) ausgefallen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Es handelt sich nur um das Edukt. Der Rückstand wird nun in 10 ml Toluol suspendiert, mit 0.1 ml (74 mg, 0.966 mmol)  $\text{PMe}_3$  versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200.13 MHz, 298K):  $\delta = 2.10$  (s, 9 H, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>p</sub>), 2.72 (s, 18 H, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>o</sub>), 6.77 (s, 6 H, Mes- $\text{H}$ ) ppm.

Daneben sind die Signale des Eduktes und die Signale des freien Mesitylens zuzuordnen.

Da noch Edukt enthalten ist, wird der Rest des Rückstandes nochmals in 20 ml Toluol aufgenommen und die Reaktionsmischung 6 h auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird nach dem Abkühlen im Vakuum entfernt. Es bleibt ein öliges, schwarzes Rückstand.

Wie sich anhand der Resonanzen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen lässt, ist eine vollständige Umsetzung zu einem nicht näher identifizierbaren Produktgemisch eingetreten.

#### 6.45. Umsetzung von $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ (**22**) mit $\text{HgF}_2$

Ein Gemenge von 30 mg (0.065 mmol)  $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$  **22** und 70 mg (0.293 mmol)  $\text{HgF}_2$  wird in 0.2 ml  $d_8$ -THF suspendiert und 2 h mit Hilfe von Ultraschall digeriert. Es bildet sich ein grauer Niederschlag von elementarem Quecksilber.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen neben den Signalen des freien Mesitylens nur Resonanzen von  $\text{Me}_3\text{SiF}$ .

#### 6.46. Umsetzung von $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$ (**22**) mit $^n\text{Bu}_3\text{SnF}$

##### a) NMR-Versuch

Ein Gemenge von 27 mg (0.059 mmol)  $[V(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$  **22** und 20 mg (0.062 mmol)  $^n\text{Bu}_3\text{SnF}$  wird in 0.2 ml  $d_8$ -THF suspendiert und 2 h mit Hilfe von Ultraschall digeriert. Es hat sich neben  $\text{Me}_3\text{SiF}$  ein neues Produkt gebildet.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_8$ -THF, 200.13 MHz, 298K):  $\delta = 0.75 - 1.72$  ppm (m,  $^n\text{Bu-H}$ ), 2.14 (s, 9 H, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>p</sub>), 2.34 (s, 18 H, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>o</sub>), 6.57 (s, 6 H, Mes- $\text{H}$ ) ppm.

Nach 4 d bei Raumtemperatur sind daneben Signale eines weiteren Produktes sowie von Mesitylen zu beobachten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_8$ -THF, 200.13 MHz, 298K):  $\delta = 0.75 - 1.72$  ppm ( $^n\text{Bu-H}$ ), 2.20 (s, 9 H, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>p</sub>), 2.34 (s, 18 H, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>o</sub>), 6.77 (s, 6 H, Mes- $\text{H}$ ) ppm.

Im Bereich der Resonanzen der Protonen der n-Butylgruppen hat die Zahl der Linien zugenommen. Da sich die Signale des Eduktes und der verschiedenen Produkte hier überlagern, ist eine Integration nicht sinnvoll.

### b) Präparativer Ansatz

Ein Gemenge von 150 mg (0.303 mmol)  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{NSiMe}_3)]$  und 97 mg (0.314 mmol)  $^n\text{Bu}_3\text{SnF}$  wird in 20 ml THF gelöst und 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der ölige braune Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen dem Gemisch aus obigem NMR-Versuch nach 4 d. Durch Kristallisation aus Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  war keine Trennung des Produktgemisches zu erreichen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta = 0.89 - 1.61$  (m,  $^n\text{Bu-H}$ ), 2.26 (s, Produkt-1 Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>p</sub>), 2.34 (s, Produkt-2, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>p</sub>), 2.45 (s, Produkt-2, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>o</sub>), 2.64 (s, Produkt-1, Mes-( $\text{CH}_3$ )<sub>o</sub>), 6.69 (s, Produkt-1, Mes- $\text{H}$ ), 6.91 (s, Produkt-2, Mes- $\text{H}$ ) ppm.

Das Integrationsverhältnis der beiden Produkte ist 3.5:1.

## 6.47. Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ (27)

### a) Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$ mit $\text{Me}_3\text{SnN}_3$

Ein Gemenge von 150 mg (0.467 mmol)  $[\text{Cp}^*_2\text{V}]$  und 96 mg (0.466 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$  wird in 20 ml Hexan suspendiert. Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt sowie 18 h unter Rückfluß erhitzt. Die nunmehr klare grüne Lösung wird im Vakuum vollständig eingeeengt. Der feste grüne Rückstand wird in wenig Hexan gelöst und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 86 mg (51% d.Th.) dunkelblaue Kristallnadeln.

**Schmelzpunkt:**  $112^\circ\text{C}$ .

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2072$  vs  $\nu(\text{N}_3)$ , 1262 w, 1159 w, 1098 w, 1067 w 1024 m, 802 w, 724 w, 426 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 363$  ( $M^+$ , 18.3%), 321 ( $Cp^*_2V$ , 26.0%), 135 ( $Cp^*$ , 100%).

**APCI-MS** (Acetonitril): pos.:  $m/z = 363$  ( $M^+$ , 57%), 362 ( $Cp^*_2V + MeCN$ , 91%), 321 ( $Cp^*_2V$ , 100%), 135 ( $Cp^*$ , 33%).

<b>CHN:</b>	gef.:	C: 65.84	H: 8.45	N: 10.45
<b>C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>V</b> (363.42)	ber.:	C: 66.10	H: 8.32	N: 11.56

**Kristallographische Daten:** monoklin;  $P2_1/n$ ;  $a = 1291.4(1)$  pm,  $b = 1020.4(1)$  pm,  $c = 1451.2(1)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.99(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 1911.2(4) \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $D_{ber.} = 1.263$  g/cm<sup>3</sup>;  $F(000) = 776$ ;  $\mu(Mo-K\alpha) = 0.525$  mm<sup>-1</sup>;  $R = 0.0505$ ;  $R_w = 0.1323$ ; Restelektronendichte:  $1.882 \cdot 10^{30} / -1.175 \cdot 10^{30}$  e/m<sup>3</sup>.

Zur Bestimmung der Zellparameter wurden 15 Reflexe im Bereich  $\theta = 9.7^\circ$  bis  $10.6^\circ$  verwendet. Es wurden 3523 Reflexe gemessen, davon 3364 symmetrieunabhängig, 2389 beobachtet. Die Messung erfolgte bei 203 K,  $\omega$  scan, gemessener  $\theta$ -Bereich  $2.44^\circ$  bis  $25.00^\circ$ , Scanwinkel  $1.02^\circ$ . Kristalldimension:  $(0.70 \cdot 0.50 \cdot 0.30)$  mm<sup>3</sup>.

*b) Umsetzung von  $[Cp^*_2V]$  (27) mit  $Me_3GeN_3$*

Eine Lösung von 174 mg (0.541 mmol)  $[Cp^*_2V]$  in 20 ml Hexan wird mit einer Lösung von 89 mg (0.544 mmol)  $Me_3GeN_3$  in 0.9 ml Toluol versetzt und 18 h unter Rückfluß erhitzt. Die klare olivgrüne Lösung wird im Vakuum vollständig eingengt, der ölige schwarze Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und das Produkt innerhalb von 3 d bei  $-30^\circ C$  kristallisiert.

**Ausbeute:** 62 mg (32% d.Th.).

Das IR- sowie das APCI-MS-Spektrum stimmen mit den oben angegebenen Daten überein.

*c) Umsetzung mit  $Me_3SiN_3$*

Eine Lösung von 222 mg (0.691 mmol)  $[Cp^*_2V]$  in 15 ml Hexan wird mit 0.5 ml (438 mg, 3.80 mmol)  $Me_3SiN_3$  versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die braune Lösung im Vakuum auf ca. 4 ml eingengt und bei  $-80^\circ C$  zur Kristallisation gebracht.

**Ausbeute:** 54 mg (22% d. Th.)

Das IR-Spektrum stimmt mit den oben angegebenen Daten überein.

**6.48. Umsetzung von  $[Cp^*_2V]$  mit  $Ph_3SnN_3$  zu  $[Cp^*_2VN_3]$  (27) und  $[Cp^*_2VN_3SnPh_3]$**

Ein Gemenge von 450 mg (1.40 mmol)  $[Cp^*_2V]$  und 610 mg (1.56 mmol)  $Ph_3SnN_3$  wird in 40 ml Hexan suspendiert. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wird die grüne Lösung bis zur beginnenden Trübung eingengt und die Fällung bei  $-30^\circ C$  vervollständigt. Der grüne Rückstand wird abzentrifugiert.

Aus dem Zentrifugat wird bei  $-80^{\circ}\text{C}$   $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$  erhalten.

**Ausbeute:** 85 mg (17% d.Th.) dunkelblaue Kristalle.

(Charakterisierung durch IR-Spektrum und Schmelzpunkt)

Der abzentrifugierte Feststoff wird zweimal mit je 15 ml Hexan sowie 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene hellgelbe Pulver wird in ca. 10 ml Toluol gelöst und die Lösung mit 5 ml Hexan überschichtet. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert ein hellgelbes Pulver aus.

**Zersetzungspunkt:**  $140^{\circ}\text{C}$  (ohne sichtbare Gasentwicklung).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die Signale des Hexaphenylstannylens  $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ .

**IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3065 \text{ m}, 3046 \text{ m}, 1429 \text{ s}, 1262 \text{ w}, 1074 \text{ m}, 1022 \text{ w}, 997 \text{ w}, 725 \text{ vs}, 704 \text{ vs}, 453 \text{ m cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70eV):  $m/z = 715$  ( $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3\text{SnPh}_3]^+\text{H}^+$ , 4.16%),  $637$  ( $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3\text{SnPh}_3]^+\text{-Ph}$ , 82.3%),  $351$  ( $\text{Ph}_3\text{Sn}^+$ , 100%).

#### 6.49. Versuch der photochemischen Zersetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$ (**27**)

Eine Lösung von 34 mg (0.094 mmol)  $[\text{Cp}^*_2\text{VN}_3]$  (**27**) in 20 ml Hexan wird in einem Quarzrohr 24 h mit Licht der Wellenlänge 254 nm belichtet, dabei ist keine Veränderung der Farbe der grünen Lösung zu erkennen. Es wird nochmals 1d bei 308 nm bestrahlt, wobei erneut keine Farbveränderung zu beobachten ist. Nach 3 d bei normalem Umgebungslicht hat die Lösung jedoch eine braune Farbe angenommen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird ein braunes Öl erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta = 1.14 - 2.14$  mehrere äußerst schwache Signale.



---

## VII. Literatur

---

- [1] M.M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 209-214.
- [2] T. Rübenthal, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1741-1749.
- [3] T. Miekisch, K. Harms, S. Wocadlo, W. Massa, B. Neumüller, C. Frommen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52B*, 1484-1490.
- [4] U. Riese, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 549-551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 528-531.
- [5] P.E. Collier, A.J. Blake, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2911-2919.
- [6] H.-T. Chiu, S.-H. Chuang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2443-2445.
- [7] N. Kamijo, T. Watanabé, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, *47*, 373-376.
- [8] C.C. Cummins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1777-1786.
- [9] S. Ritter, R. Hübener, U. Abram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2047-2048.
- [10] M.G. Fickes, A.L. Odom, C.C. Cummins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1993-1994.
- [11] K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 817-822.
- [12] Übersichtsartikel zu acyclischen Derivaten:  
a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707-726;  
b) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19-65;  
Übersichtsartikel zu cyclischen Derivaten:  
c) M. Witt, H.W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1163-1181.
- [13] a) W.A. Nugent, B.L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123-175;  
b) W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**;  
c) D.E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239-482.
- [14] a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451-464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413-426;  
b) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955-977.
- [15] a) J. Chatt, G.L.M. da Câmara Pina, R.L. Richards, *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation*, Academic Press, London, **1980**;  
b) *Biology and Biochemistry of Nitrogen Fixation*, G. Stacey, R.H. Burris, H.J. Evans, Chapman and Hall, New York, **1992**.
- [16] A.F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie/Holleman-Wiberg*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **1985**, S. 544-548.
- [17] a) J. Kim, D.C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553-560;

- b) M.M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J.J. Kornuc, D.C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1653-1659;
- c) J. Kim, D.C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1677-1682.
- [18] J. Chen, J. Christiansen, N. Campobasso, J.T. Bolin, R.C. Tittsworth, B.J. Hales, J.J. Rehr, S.P. Cramer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1661-1663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1592-1594.
- [19] z.B.:
- a) D. Sellmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 67-70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 64-57;
- b) K.D. Demadis, S.M. Malinak, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4038-4046;
- c) D. Sellmann, Vortrag im Rahmen des GDCh-Kolloquiums am 14.5.1999, Universität Marburg.
- [20] a) A. Bell, US Pat. 5.194.534, **1993**;
- b) M.P. Coles, V.C. Gibson, *Polymer Bulletin* **1994**, 33, 529-533;
- c) A. Bell, T.J. Coffy, US Pat. 5.639.900, **1997**;
- d) H.W. Turner, V.J. Murphy, US Pat. 5.851.945, **1998**;
- e) S.C.G. Biagini, R.G. Davies, V.C. Gibson, M.R. Giles, E.L. Marshall, M. North, D.A. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 235-236;
- f) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 428-447.
- [21] Y. Chauvin, H. Olivier, US Pat. 5.589.601, **1996**.
- [22] a) C.J. Schaverin, J.C. Dewan, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771-2773;
- b) R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, K.B. Yap, D.C. Yang, W.M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, 9, 2262-2275;
- c) H.H. Fox, R.R. Schrock, R. O'Dell, *Organometallics* **1994**, 13, 635-639;
- d) R.R. Schrock, S. Luo, J.C. Lee Jr., N.C. Zanetti, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3883-3895.
- [23] V.C. Gibson, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 37-42.
- [24] A.K. Rappé, W.A. Goddard III, *J. Chem. Soc.* **1982**, 104, 448-456.
- [25] a) D.M.-T. Chan, W.C. Fultz, W.A. Nugent, D.C. Roe, T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 251-253;
- b) D.M.-T. Chan, W.A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1422-1424;
- c) E.A. Maatta, Y. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8249-8250;
- d) A. Bashall, P.E. Collier, L.H. Gade, M. McPartlin, P. Mountford, D.J.M. Trösch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2555-2556.
- [26] a) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8729-8731;

- b) C.C. Cummins, S.M. Baxter, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731-8733;
- c) J. de With, A.D. Horton, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 958-960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 903-905.
- [27] C. Mast, M. Krieger, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 232-235.
- [28] S. Agarwal, C. Mast, S. Anfang, M. Karl, K. Dehnicke, A. Greiner, *Polym. Prepr. (Polym. Division)* **1998**, *39*, 414-415.
- [29] M. Weidenbruch, C. Pierrard, H. Pesel, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 1468-1471.
- [30] D.F. Eppley, P.T. Wolczanski, G.D. Van Duyne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 616-617; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 548-549.
- [31] D.R. Neithammer, R.E. LaPointe, R.A. Wheeler, D.S. Richeson, G.D. Van Duyne, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056-9072.
- [32] a) M.W. Bishop, J. Chatt, J.R. Dilworth, B.D. Neaves, P. Dahlstrom, J. Styde, J. Zubieta, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 109-124;
- b) H.W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, P.G. Jones, M. Noltemeyer, T. Schroeder, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 736-739;
- c) M. Witt, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 519-521;
- d) E.W. Harlan, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 186-193;
- e) P.J. Pérez, P.S. White, M. Brookhart, J.L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6050-6056;
- f) J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J.S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1201-1212;
- g) S.-M. Au, W.-H. Fung, M.-C. Cheng, C.-M. Che, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1655-1656;
- h) W.-H. Leung, M.-C. Wu, J.L.C. Chim, W.-T. Wong, *Polyhedron* **1998**, *17*, 457-461;
- i) G. Basenyei, L. Párkányi, I. Foch, L.I. Simándi, A. Kálmán, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1143-1144.
- [33] M. Ludwig, O. Pytela, K. Kalfus, M. Vecera, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1182-1192.
- [34] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter Verlag, Berlin, **1988**, S. 302.
- [35] R.H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401-1449.
- [36] B. Moubaraki, K.S. Murray, P.J. Nichols, S. Thomson, B.O. West, *Polyhedron* **1994**, *13*, 485-495.
- [37] J.T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073-2074.
- [38] a) J.-P. Mahy, G. Bedi, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1988**, 1517-1524;

- b) Z. Li, K.R. Conser, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326-5327;  
c) D.A. Evans, M.M. Faul, M.T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2742-2753;  
d) Z. Li, W. Quan, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5889-5890;  
e) I. Du Bois, C.S. Tomooka, J. Hong, E.M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3179-3180;  
f) S. Minakata, T. Ando, M. Nishimura, I. Ryu, M. Komatsu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3596-3598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3392-3394.
- [39] a) K.B. Sharpless, D.W. Patrick, L.K. Truesdale, S.A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2305-2307;  
b) A.O. Chong, K. Oshima, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3420-3426;  
c) D.W. Patrick, L.K. Truesdale, S.A. Biller, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2628-2638;  
d) S.G. Hentges, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2257-2259.
- [40] a) E. Herranz, S.A. Biller, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3596-3598;  
b) E. Herranz, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2544-2548.
- [41] a) D.A. Dobbs, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3836-3837;  
b) P.A. Shapley, J.M. Shusta, J.L. Hunt, *Organometallics* **1996**, *15*, 1622-1629;  
c) R.L. Elliott, P.J. Nichols, B.O. West, *Polyhedron* **1987**, 2191-2192;  
d) J.-S. Huang, C.-M. Che, C.-K. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 161-163.
- [42] a) G.J.-J. Chen, J.W. McDonald, W.E. Newton, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2612-2615;  
b) R.H. Holm *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183-221.
- [43] a) I.S. Kolomnikov, Y.D. Koreshkov, T.S. Lobeeva, M.E. Volpin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1432;  
b) A. J. Nielson, R.E. McCarley, S.L. Laughlin, C.D. Carlson, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 194-200.
- [44] S. Cenini, M. Pizzotti, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 65-68.
- [45] K. Dreisch, C. Andersson, C. Stålhandske, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2143-2150.
- [46] a) R.K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2275-2281;  
b) D.A. Redfield, J. H. Nelson, L.W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 727-733.
- [47] z.B. in dem quadratisch planaren Osmiumkomplex [Os(NDip)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>):  
a) J.T. Anhaus, T.P. Kee, M.H. Schofield, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1642-1643;  
und in [W(NPh)(ODip)Cl<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>):  
b) L. Wesemann, L. Waldmann, U. Ruschewitz, B. Ganter, T. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1063-1068.
- [48] K.B. Sharpless, A.Y. Teranishi, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3120-3128.
- [49] M.S. Reynolds, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3057-3062.

- [50] W.A. Nugent, R.J. McKinney, R.V. Kasowski, F.A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91-L93.
- [51] a) T.R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879-7888;  
b) T.I. Gountchev, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831-12841.
- [52] H.F. Sleiman, S. Mercer, L. McElwee-White, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8007-8009.
- [53] a) K. Yoon, G. Parkin, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2210-2218;  
b) C. Limberg, M. Büchner, K. Heinze, O. Walter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 872-879.
- [54] C.Y. Chou, D.D. Devore, S.C. Hockett, E.A. Maatta, J.C. Huffman, F. Takusagawa, *Polyhedron* **1986**, *5*, 301-304.
- [55] M.L.H. Green, P.C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2851-2859.
- [56] L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8130-8145.
- [57] D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, A.J. Nielson, R.L. Short, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2651-2657.
- [58] A.A. Danopoulos, C. Redshaw, A. Vaniche, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1061-1071.
- [59] V.C. Gibson, D.N. Williams, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1863-1864.
- [60] A.V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 2652-2656.
- [61] F. Montilla, A. Galindo, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1299-1305.
- [62] a) J. Chatt, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 655-656;  
b) L. Manojlovic-Muir, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2796-2800;  
c) L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 686-690;  
d) F.A. Cotton, M.P. Diepold, W.J. Roth, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2848-2852.
- [63] V.C. Gibson, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 947-956.
- [64] a) G. Parkin, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 455-460;  
b) G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 887-911.
- [65] a) J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 295-321;  
b) J.D. Lichtenhan, S.C. Critchlow, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 439-442;  
c) M.G. Fickes, W.M. Davies, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6384-6385;  
d) S. Cenini, G. La Monica, *Inorg. Chim. Acta.* **1976**, *18*, 279-293.
- [66] a) U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1827-1835;  
b) P.W. Dyer, V.C. Gibson, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3313-3316.
- [67] F.J. de la Mata, J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 85-92.
- [68] a) G. Philipp, K. Harms, K. Dehnicke, C. Maichle-Mössmer, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1927-1934;

- b) M.M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1855-1856 und dort. zit. Lit.
- [69] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 159-164.
- [70] A. Bauer, N.W. Mitzel, A. Schier, D.W.H. Rankin, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 323-328.
- [71] U. Riese, K. Harms, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 746-754.
- [72] R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1420-1422; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1361-1363.
- [73] a) H. Bezler, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1199-1202;  
b) H. Bezler, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 317-320.
- [74] a) F. Weller, D. Nußhär, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 7-10;  
b) D. Nußhär, F. Weller, A. Neuhaus, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 86-92.
- [75] K. Weber, K. Korn, M. Schulz, K. Korth, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1-6.
- [76] E. Rentschler, D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 999-1003.
- [77] a) H.-J. Mai, S. Wocadlo, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 705-712;  
b) M. Grün, K. Harms, R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1091-1096;  
c) T. Miekisch, H.J. Mai, R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, J. Magull, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 583-588;  
d) M. Grün, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 224-230.
- [78] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1120-1128.
- [79] a) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse, B. Hussain, *Polyhedron* **1989**, 8, 2947-2949;  
b) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 896-897;  
c) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2753-2761;  
d) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1990**, 9, 1009-1010;  
e) A.A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, 9, 2625-2634.
- [80] a) D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 507-512;  
b) M. Rhiel, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51B, 1419-1422.
- [81] M. Lemke, *Diplomarbeit*, Universität Marburg, **1998**.

- [82] K. Weber, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**.
- [83] A. Dietrich, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, in Druck.
- [84] zur Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite in Niob-Spektren und Niob-Phosphorkopplungen aus Niob-Spektren siehe: D. Rehder, J. Mason (Hersg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 2. Aufl., **1981**, S. 496 f.
- [85] V.C. Gibson, R. Gobetto, R.K. Harris, C. Langdale-Brown, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 207-211.
- [86] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, **1982**, S. 25-30;  
b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., G. Thieme-Verlag, Stuttgart, **1987**, S. 28-29.
- [87] a) J. Strähle, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *338*, 287-298;  
b) K.-P. Lörcher, J. Strähle, I. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *452*, 123-140;  
c) K. Dehnicke, W. Liebelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *453*, 9-13;  
d) K. Dehnicke, J. Strähle, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 981-994.
- [88] J.H. Osborne, W.C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3098-3099.
- [89] A.V. Korolev, A.L. Rheingold, D.S. Williams, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2647-2655.
- [90] a) P. Legzdins, S.J. Rettig, L. Sánchez, *Organometallics* **1985**, *4*, 1470-1471;  
b) H.G. Alt, H.I. Hayen, R.D. Rogers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1795-1796;  
c) G. Parkin, R.E. Marsh, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3262-3264;  
d) M.S. Rau, C.M. Kretz, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, *Organometallics* **1994**, *13*, 1624-1634;  
e) P. Legzdins, S.J. Rettig, S.F. Sayers, *Acta Crystallogr.* **1996**, *52C*, 1355-1357;  
f) K. Köhler, H.W. Roesky, A. Herzog, H. Gornitzka, A. Steiner, I. Usón, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1773-1777.
- [91] a) M.H. Chisholm, K.S. Kramer, W.E. Streib, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 977-979; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 891-893;  
b) M.H. Chisholm, K. Folting, K.S. Kramer, W.E. Streib, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1549-1554.
- [92] a) K.A. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1521-1522;  
b) A. Bell, W. Clegg, P.W. Dyer, M.R.J. Elsegood, V.C. Gibson, E.L. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2247-2248;  
c) A. Diefenbach, F.M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, in Druck.
- [93] B.L. Haymore, E.A. Maatta, R.A.D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2063-2068.
- [94] V.C. Gibson, E.L. Marschall, C. Redshaw, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4197-4199.

- [95] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1987.
- [96] A. Dietrich, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1247-1249.
- [97] Z. Lin, M.B. Hall, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 149-167.
- [98] für M-O-Schwingung: 890-1090  $\text{cm}^{-1}$ :  
D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd., London, 1967, S.248;  
für S-O-Schwingungen in Sulfonen und Sulfonamiden: 1120-1180  $\text{cm}^{-1}$ :  
M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., G. Thieme-Verlag, Stuttgart, **1987**, S. 50.
- [99] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**, S.92f.
- [100] a) H. Staudinger, J. Mayer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646;  
b) H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 861-886.
- [101] a) L. Horner, A. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 591, 117-134;  
b) W.L. Mosby, M.L. Silva, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1003-1012;  
c) R.D. Kroshefsky, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 3090- 3095;  
d) Y.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353-1406.
- [102] a) E. Leffler, U. Honsberg, Y. Tsuno, I. Forsblad, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4810-4814;  
b) G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 650, 1-20.
- [103] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 478, 115-124.
- [104] M.J. McGlinchey, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1265.
- [105] a) G. Proulx, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6382-6383;  
b) G. Proulx, R.G. Bergman, *Organometallics*. **1996**, 15, 684-692.
- [106] W.A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 965-969.
- [107] D.B. Sable, W.H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 161-163.
- [108] J.H. Osborne, A.L. Rheingold, W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7945-7952.
- [109] a) R.J. Doedens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1271-1272;  
b) S. Otseka, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2542-2544;  
c) M.E. Gross, W.C. Trogler, J.A. Ibers, *Organometallics* **1982**, 1, 732-739;  
d) P. Overbosch, G. van Koten, O. Overbeek, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2091-2093;  
e) P. Overbosch, G. van Koten, O. Overbeek, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2373-2378;  
f) P. Overbosch, G. van Koten, D.M. Grove, A.L. Spek, A.J.M. Duisenberg, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3253-3260;  
g) J. Geisenberger, U. Nagel, A. Sebald, W. Beck, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 911-916;  
h) W.-H. Leung, J.L.C. Chim, H. Hou, T.S.M. Hun, I.D. Williams, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4432-4437;

- i) A.A. Danopoulos, R.S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, S.M. Cafferkey, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3177-3184.
- [110] a) R.I. Michelman, R.G. Bergman, R.A. Andersen, *Organometallics* **1993**, *12*, 2741-2751;  
b) K.E. Meyer, P.J. Walsh, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 974-985;  
c) A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3771-3778.
- [111] a) W. Beck, W. Rieber, H. Kirmaier, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 528-532;  
b) G.L. Hillhouse, B.L. Haymore, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, C23-C26;  
c) G.L. Hillhouse, G. v. Goeden, B.L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2064-2071.
- [112] z.B.:  
a) R Appel, R. Schaaff, *Z. Naturforsch.* **1961**, *16B*, 405;  
b) R. Appel, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 533;  
c) W. Seidel, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 809-810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 785-786;  
d) H. Bock, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch.* **1966**, *21B*, 739-746;  
e) H. Bock, H. tom Dieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 9-22;  
f) J.S. Miller, M.O. Visscher, K.G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1632-1639.
- [113] J.L. Fourquet, M. Leblanc, A. Saravanamuthu, M.R.M. Bruce, A.E. Bruce, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3241-3243.
- [114] a) Y.-W. Chao, P.M. Rodgers, D.E. Wigley, S.J. Alexander, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6326-6328;  
b) D.L. Morrison, D.E. Wigley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 79-80;  
c) D.L. Morrison, P.M. Rodgers, Y.-W. Chao, M.A. Bruck, C. Grittini, T.L. Tajima, S.J. Alexander, A.L. Rheingold, D.E. Wigley, *Organometallics* **1995**, *14*, 2435-2446;  
d) D.L. Morrison, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2610-2616.
- [115] a) N. Wiberg, H.-W. Häring, U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33B*, 1365-1369;  
b) M. Herberhold, W. Jellen, M.L. Ziegler, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *118*, 15-20;  
c) F.-M. Su, J.C. Bryan, S. Jang, J.M. Mayer, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1261-1277;  
d) H.-w. Lam, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1477-1482;  
e) N.C. Mösch-Zanetti, R.R. Schrock, W.M. Davis, K. Wanninger, S.W. Seidel, M.B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037-11048.
- [116] a) F. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C9-C10;  
b) H. Bürger, O. Smrekar, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 292-302;  
c) E. Schweda, K.D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *528*, 117-124;  
d) C.M. Jones, M.E. Lerchen, C.J. Church, B.M. Schomber, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1679-1682;

- e) J.-I. Song, S. Gambarotta, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1258-1263;
- f) J. de With, A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics* **1990**, *9*, 2207-2209;
- g) F. Preuss, E. Fuchslocher, E. Leber, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 271-277; h) A.-F. Shihada, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**; *408*, 9-14;
- i) N. Wiberg, H.-W. Häring, U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 599-603;
- j) S. C. Davies, D. L. Hughes, Z. Janas, L. Jerzykiewicz, R. L. Richards, J. R. Sanders, P. Sobota, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1261-1262;
- k) C.C. Cummins, R.R. Schrock, W.M. Davis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448-1457.
- [117] a) R. Choukroun, D. Gervais, J.R. Dilworth, *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 249-251;
- b) B.M. Schomber, J.W. Ziller, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4488-4490;
- c) T. Rübenstahl, K. Dehnicke, H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1023-1026;
- d) A. Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, R. Prieto-Alcón, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3609-3617;
- e) H.W. Roesky, I. Leichtweis, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5102-5104;
- f) A. Aistars, R.J. Doedens, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4360-4365;
- g) T. Rübenstahl, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1218-1222.
- [118] Mit  $[\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{NPPh}_2=\text{N}]^-$  als Ligand: H.W. Roesky, F. Schrupf, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44B*, 35-40.
- [119] a) J. Strähle, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *357*, 325-337;
- b) G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, F. Weller, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35B*, 153-156.
- [120] H.W. Roesky, M. Zimmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43B*, 1490-1494.
- [121] a) M. Witt, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 852-853; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 850-851;
- b) H.W. Roesky, P. Olms, M. Witt, K. Keller, D. Stalke, T. Henkel, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 366-367;
- c) M. Witt, H.W. Roesky, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1736-1741;
- d) P. Olms, H.W. Roesky, K. Keller, M. Noltemeyer, R. Bohra, H.-G. Schmidt, D. Stalke, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2655-2661;
- e) M. Witt, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3476-3479.
- [122] a) R. Christophersen, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke, D. Rehder, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 1631-1637;
- b) W. Willing, R. Christophersen, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 831-833;
- c) R. Christophersen, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 1420-1425;

- d) D. Rehder, D. Fenske, G. Baum, H. Borgholte, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44B*, 1385-1392.
- [123] a) S. Gambarotta, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C49-C52;  
b) F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43B*, 1195-1200;  
c) F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42B*, 881-888;  
d) F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45B*, 191-198;  
e) F. Preuss, G. Overhoff, H. Becker, H.-J. Häusler, W. Frank, G. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1827-1833;  
f) F. Preuss, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1220-1228.
- [124] a) F. Preuss, H. Becker, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 185-190;  
b) M.C.W. Chan, J.M. Cole, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2345-2346;  
c) V.J. Murphy, H. Turner, *Organometallics* **1997**, *16*, 2495-2497.
- [125] G.A. Solan, P.G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 2572-2574.
- [126] a) N.M. Doherty, S.C. Critchlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7906-7908;  
b) S.C. Critchlow, M.E. Lerchen, R.C. Smith, N.M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8071-8075;  
c) N.W. Hoffman, N. Prokopuk, M.J. Robbins, C.M. Jones, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4177-4181;  
d) K.L. Sorensen, M.E. Lerchen, J.W. Ziller, N.M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2679-2681;  
e) T.S. Haddad, A. Aistars, J.W. Ziller, N.M. Doherty, *Organometallics* **1993**, *12*, 2420-2422;  
f) C.M. Jones, N.M. Doherty, *Polyhedron* **1995**, *14*, 81-91.
- [127] W. Massa, S. Wocadlo, S. Lotz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 79-88.
- [128] K.D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *538*, 119-122.
- [129] a) Y. Bai, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 603-608;  
b) F.-Q. Liu, A. Herzog, H.W. Roesky, I. Usón, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 741-744.
- [130] D.S. Williams, M.H. Schofield, R.R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 4560-4571.
- [131] K. Korn, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1996**.
- [132] a) W. Seidel, G. Kreisel, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 25;  
b) W. Seidel, G. Kreisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *435*, 146-152.
- [133] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1739-1747.

- [134] D.S. Glück, J. Wu, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2041-2054.
- [135] P. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531-1539.
- [136] R.A. Bartlett, H. Chen, H.V.R. Dias, M.M. Olmstead, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 446-449.
- [137] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123-170.
- [138] G. Beck, M.F. Lappert, P.B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 143-148.
- [139] a) F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339-396;  
b) F. Bottomley, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1707-1731.
- [140] M.R. Smith III, P.T. Matsunaga, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7049-7050.
- [141] a) M.L.H. Green, G. Hogarth, P.C. Konidaris, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, C9-C15;  
b) M.L.H. Green, G. Hogarth, P.C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3781-3787;  
c) G.D. Forster, G. Hogarth, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1401-1403;  
d) T.A. Coffey, G.D. Forster, G. Hogarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2337-2349.
- [142] a) H. Alper, J.-F. Petrignani, F.W.B. Einstein, A.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1701-1702;  
b) J. Fletcher, G. Hogarth, D.A. Tocher, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 345-352;  
c) J. Robbins, G.C. Bazan, J.S. Murdzek, M.B. O'Regan, R.R. Schrock, *Organometallics* **1991**, *10*, 2902-2907;  
d) J. Fawcett, J.H. Holloway, E.G. Hope, D.R. Russell, G.C. Saunders, M.L. Atherton, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, C20-C22;  
e) F.A. Cotton, D.J. Maloney, J. Su *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *236*, 21-29;  
f) P. Bhattacharyya, J. Fawcett, J.H. Holloway, E.G. Hope, G.C. Saunders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 199-203;  
g) T. Pedraz, M.A. Pellinghelli, P. Royo, A. Tiripicchio, A.V. de Miguel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 27-33;  
h) P. Mathur, S. Ghose, M.M. Hossain, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 185-188.
- [143] a) W.A. Nugent, R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1759-1760;  
b) M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman, C.C. Kirkpatrick, A.L. Ratermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1305-1306;  
c) M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman, A.L. Ratermann, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 978-982.
- [144] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2111-2123.

- [145] D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408-7416.
- [146] W. Willing, R. Christophersen, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 16-22.
- [147] a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 886-887;  
b) M. Vivanco, J. Ruiz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, *12*, 1794-1801.
- [148] a) J. Ruiz, M. Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 762-764;  
b) M. Vivanco, J. Ruiz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, *12*, 1802-1810.
- [149] F. Preuss, L. Ogger, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37B*, 957-964.
- [150] D. Rehder in J. Mason (Hrsg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York **1981**, 2. Aufl. S. 488-493.
- [151] a) D. Rehder, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 771-775;  
b) W. Pribsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3058-3062.
- [152] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslocher, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 1510-1517.
- [153] F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1663-1671.
- [154] *Periodensystem der Elemente*, Verlag Chemie Weinheim, **1988**.
- [155] a) P. Berno, R. Minhas, S. Hao, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1052-1054;  
b) J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6927-6928;  
c) N. Desmangeles, H. Jenkins, K.B. Rupp, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 1-4.
- [156] a) M.A.S. Goher, M.A.M. Abu-Youssef, F.A. Mautner, A. Popitsch, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2137-2141;  
b) F.A. Mautner, M.A.S. Goher, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2823-2829;  
c) J. Ribas, M. Montfort, X. Solans, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 742-745;  
d) S. Schlecht, N. Faza, W. Massa, S. Dapprich, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 101-114.
- [157] A. Niemann, U. Bossek, G. Haselhorst, K. Wiegardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 906-915.
- [158] V.C. Gibson, T.P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2293-2298.
- [159] V.C. Gibson, T.P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2217-2219.
- [160] F. Fairbrother, A.H. Cowley, N. Scott, *J. Less.-Com. Met.* **1959**, *1*, 206-216.
- [161] O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 275-282.

- [162] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 328-334.
- [163] L. Schuhmann-Ruidisch, N. Kalk, R. Brunnig, *Z. Naturforsch.* **1968**, 23b, 307-312.
- [164] W.L. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 305.
- [165] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1558.
- [166] R. E. Cramer, F. Edelmann, A.L. Mori, S. Roth, J.W. Gilje, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Organometallics* **1988**, 7, 841-849.
- [167] L. Birkofer, A. Ritter, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 414-426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 417-429.