

Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, XIV¹⁾Übergangsmetall-Schwefelylidkomplexe, XXVIII²⁾

Zur Reaktivität von Phosphaalkenyl- und Phosphavinyliden-Komplexen des Molybdäns und Wolframs gegenüber dem Schwefelylid $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$. Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}-\text{CH}_2-\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{CH}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$

Lothar Weber^{a*}, Thomas Matzke^a und Roland Boese^bFakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 11. Oktober 1989

Key Words: Phosphido complexes / Phosphavinylidene complexes

Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes, XIV¹⁾. – Transition-Metal Sulfur Ylide Complexes, XXVIII²⁾. – Reactivity of Phosphaalkenyl and Phosphavinylidene Complexes of Molybdenum and Tungsten towards the Sulfur Ylide $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$. X-ray Structure Analysis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}-\text{CH}_2-\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{CH}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$

The phosphavinylidene complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ [**3**, M = Mo (**a**); W (**b**)] react with equimolar amounts of sulfur ylide $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ (**1**) to afford the red metallophosphane-substituted sulfur ylides $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{CH}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**5a**, **b**). Compounds **3a**, **b** as well as **5a**, **b** are transformed to the metallaheterocycles $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -

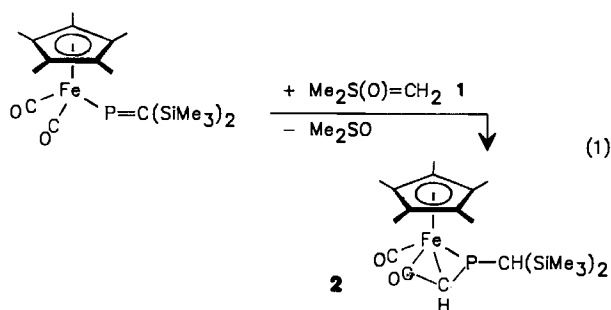
$(\text{CO})_2\text{M}-\text{CH}_2-\text{P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{CH}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**6a**, **b**) by excess of ylide. Constitution and configuration of **5** and **6** were established by spectroscopic means (IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR and MS). In addition, the molecular structure of **6a** was elucidated by single crystal X-ray diffraction analysis.

Dimethyloxosulfonio-methanid, $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ (**1**) hat sich in der organischen Chemie zu einem wertvollen Standardreagenz für Cyclopropanierungen von aktivierten Olefinen entwickelt³⁾. Wir sind der Frage nachgegangen, ob das Ylid auch mit Übergangsmetall-substituierten Doppelbindungssystemen schwerer p-Block-Elemente zu dreigliedrigen Heterocyclen reagiert.

Für erste Untersuchungen boten sich aufgrund einer aus der Schrägbeziehung im Periodensystem vermuteten Verwandtschaft von Kohlenstoff- und Phosphorchemie Versuche mit Diphosphenen und Phosphaalkenen an.

So konnten wir kürzlich über die Umsetzung von Schwefelyliden mit den Diphosphenyl-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{P}-\text{Aryl}$ (M = Fe, Ru; Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) berichten, wobei die gewünschten Diphosphirane erhalten wurden⁴⁾. Alle Versuche, diese Ergebnisse auf Phosphaalkenyl-Komplexe im Hinblick auf Übergangsmetall-substituierte Phosphirane zu erweitern, scheiterten jedoch bisher. Die Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ lieferte statt des erwarteten Phosphirans den *syn*-konfigurierten Phosphaallyleisen-Komplex **2** (Gl. 1)²⁾.

Experimente mit Phosphaalkenyl-Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{R}$ (R = Ph, 2,4,6-Me₃-C₆H₂) führten zu den bereits bekannten Acylphosphido-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{PH}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ ^{5,6)}.



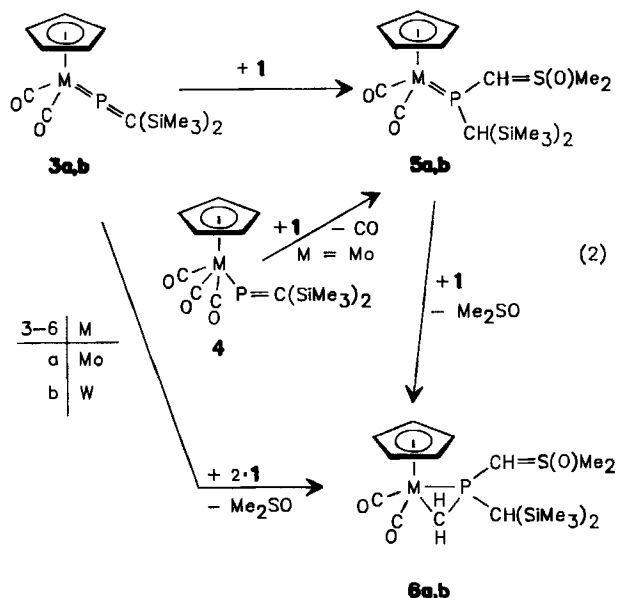
Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir nun über Ergebnisse der Untersuchungen von **1** mit den Phosphavinyliden-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3a**: M = Mo; **3b**: M = W) und den Phosphaalkenyl-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**4a**: M = Mo; **4b**: M = W).

Präparative Ergebnisse

Bei der Behandlung der Phosphavinyliden-Komplexe **3a**⁷⁾ und **3b**⁸⁾ mit äquimolaren Mengen $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ (**1**)⁹⁾ in Ether (20°C) verfärbt sich die Reaktionslösung von tiefrot nach weinrot. Nach wenigen Minuten fallen die schwerlöslichen Komplexe **5a**, **b** als ziegelrote, mikrokristalline Feststoffe mit 74 bzw. 68% Ausbeute aus (Gl. 2).

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, diamagnetischen Metallophosphan-substituierten Schwefelylide (oder Schwe-

felylid-funktionalisierten Phosphido-Komplexe **5** lösen sich in polaren Solventien wie THF, Aceton oder CH_2Cl_2 , mäßig in Benzol und Ether und schlecht in gesättigten Kohlenwasserstoffen. In Lösung tritt rasche Zersetzung ein, die auch bei -78°C nicht völlig zu unterdrücken ist. Der Komplex **5a** wird ebenfalls bei der Umsetzung des Phosphaalkenyl-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**4a**) mit **1** in THF-Lösung gebildet. Offenbar wird **4a** vor der Reaktion mit **1** zu **3a** decarbonyliert. Der analoge Wolframkomplex **4b** verhält sich anders. Mit äquimolaren Mengen an **1** wird als einziger identifizierbarer Komplex das Dimere $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_6$ gebildet.

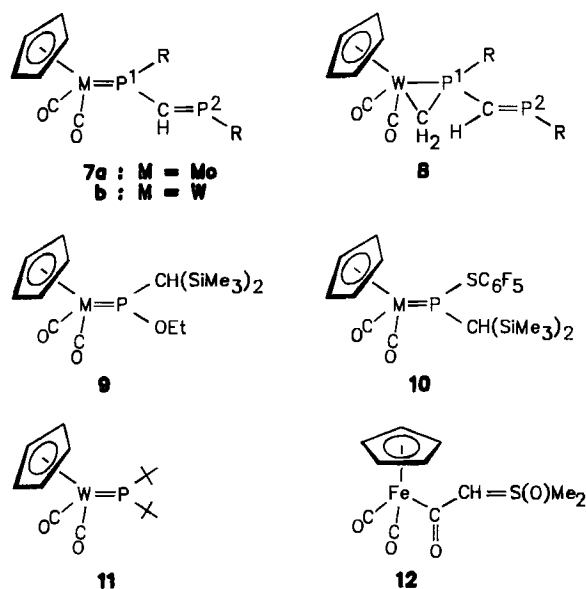


Wiederum anders gestaltet sich die Umsetzung der Phosphavinyliden-Komplexe **3a, b** mit überschüssigem **1** (2.5 Äquivalente) in THF bei 20°C . Die zu Beginn dunkelrote Lösung hellt sich allmählich auf und ist nach 20 Stunden gelb. Die ^{31}P -NMR-Kontrolle zeigt das schnelle Entstehen von **5a, b** und deren langsame Umwandlung in **6a, b** an. Die dreigliedrigen Metallheterocyklen **6a, b** werden als zitronengelbe äußerst luftempfindliche kristalline Feststoffe mit 62 (**6a**) bzw. 57% Ausbeute (**6b**) durch Kristallisation aus Ether erhalten. Zu entsprechenden Resultaten führen auch die Umsetzungen von **5a, b** mit weiterem **1** in THF (Gl. 2).

Der Phosphaalkenylmolybdän-Komplex **4a** wird von überschüssigem Ylid ebenfalls in **6a** übergeführt, während das Wolfram analoge dabei zu $(\text{Me}_3\text{SO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]$ gespalten wird. Der Verbleib des Phosphors ist unklar. Die Verbindungen **6a, b** lösen sich gut nur in Benzol sowie in polaren Solventien und zeigen in Lösung eine stärker ausgeprägte Zersetzungsneigung als **5a, b**. Die Organophosphor-Liganden in **5a, b** können als η^1 -Phosphido-System verstanden werden, das hierin als Drei-Elektronendonator mit planar konfiguriertem Phosphor auftritt. Die Seitenkette desselben ist durch eine Schwefelylid-Funktion modifiziert. Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit drei Elektronen liefernden Phosphido-Liganden wurden von Cowley aus **3a**

durch die Addition protonenaktiver Substanzen wie EtOH , HNMe_2 und HSC_6F_5 an die $\text{P}=\text{C}$ -Bindung gewonnen^{7a}. Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}=\text{PR}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erhielten Malisch¹⁰ bzw. Karsch¹¹ und Paine¹² bei der thermisch induzierten Decarbonylierung der Tricarbonyl- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}-\text{PR}^2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sowie bei 1,2-Eliminierungen an Phosphankomplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-HM}-\text{P}(\text{X})\text{R}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}_2\text{N}$).

Über Metallaphosphacyclopentane (η^2 -Phosphinomethanid-Komplexe) wurde verschiedentlich berichtet. Sie sind zum einen durch die Cyclopropanierung der $\text{M}=\text{P}$ -Bindung in Komplexen des Typs $\text{L}_n\text{M}=\text{PR}^1\text{R}^2$ mit Diazomethan zugänglich¹⁰. Die $\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2$ -Einheit entsteht zum anderen auch aus freien bzw. komplexgebundenen PMe_3 -Liganden im Zuge von oxidativen Additions- oder Deprotonierungsprozessen¹³⁻¹⁷. Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ mit Alkylpentacarbonylmangan führen unter Beteiligung einer CO-Einschiebung zum Strukturelement $\text{Mn}-\text{C}(\text{R})(\text{OSiMe}_3)\text{PPh}_2$ ¹⁸. Es schien somit sinnvoll, die spektroskopischen Daten von **5** und **6** mit denen der Verbindungen **7-11** zu vergleichen.

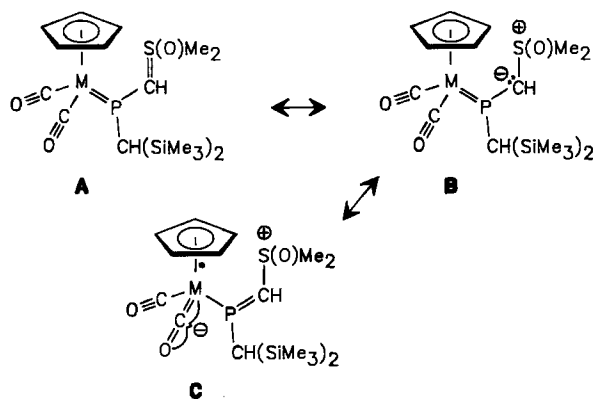


Spektren

Die $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppe gibt sich in den IR-Spektren (Nujol) der Komplexe **5** durch zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erkennen. (**5a**: 1878, 1797; **5b**: 1877, 1802 cm^{-1}). Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen treten damit deutlich längerwellig auf als etwa in **7a** (1932, 1850), **7b** (1928, 1842 cm^{-1})¹¹ und anderen vergleichbaren Metallphosphido-Komplexen (1920–1948; 1845–1870 cm^{-1})^{10, 12}. Dieser Effekt kann durch die Resonanzformen A–C verständlich gemacht werden.

In den Metallacyklen **6a, b** sind die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden (Nujol) relativ zu jenen in **5a, b** kräftig zu kürzeren Wellen verschoben (**6a**: 1916, 1819; **6b**: 1913, 1810 cm^{-1}). Der ausgeprägte Elektronenschub des Ylidsubstituenten macht sich jedoch auch hier besonders bemerkbar. So treten im analog gebauten Komplex **8** die $\nu(\text{CO})$ -Moden bei signifikant kürzeren Wellen auf (1999, 1935 cm^{-1})^{11a}. In den IR-Spek-

tren der Verbindungen **5** und **6** findet man die Bande der S=O-Valenzschwingung lagekonstant bei $1149 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Im Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2$ (**12**)¹⁹ wird die $\nu(\text{SO})$ -Schwingung als starke Bande bei 1152 cm^{-1} (Nujol) beobachtet. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5a**, **b** sind Resonanzen bei $\delta = 306.4$ (**5a**) bzw. 244.8 (**5b**) charakteristisch für das Vorliegen einer Metall-Phosphor-Doppelbindung mit trigonal-planar konfiguriertem Phosphor. Ein weiterer Beleg hierfür ist die große Kopplungskonstante $^1J_{\text{PW}} = 604 \text{ Hz}$ in **5b**. Diese Werte sind gut mit **7a**, **b** vergleichbar [**7a**: $\delta = 304$; **7b**: $\delta = 246.75$ ($^1J_{\text{PW}} = 637.9 \text{ Hz}$)].



Schnelle Zersetzung der Komplexe **5** und **6** in Lösung hat die Aufnahme von ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erschwert. Als am besten geeignete Solventien hierfür erwiesen sich $[\text{D}_3]\text{THF}$ und CD_2Cl_2 . Die ^1H -NMR-Spektren von **5** (Tab. 1) zeigen fünf Signale, die aufgrund von Multiplizität und Intensität eindeutig zuzordnen sind. Die Protonen des Ringliganden wie der Trimethylsilylgruppen absorbieren als Singulets im Erwartungsbereich. Besonders auffällig ist die starke Entschirmung des ylidischen Methinprotons, das ein Dublett liefert. Ähnliches findet man in Carbonyl-stabilisierten Schwefelyliden mit Enolat-Struktur wie z. B. in **12** ($\delta = 4.81 \text{ s}$). Die sehr kleine Kopplungskonstante $^2J_{\text{PH}} = 1.3$ (**5a**) und 1.8 Hz (**5b**) (in $[\text{D}_8]\text{THF}$) deutet darauf hin, daß das ylidische Methinproton und die $\text{Mo} = \text{P}$ -Bindung in der *trans*-Orientierung zueinander stehen. Das ist wegen des großen Raumspruches der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ - und $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})$ -Gruppen verständlich. Gut vergleichbar ist auch die Lage des Singulets für die Methylprotonen an der Oxosulfonium-Funktion von **12** ($\delta = 3.36$) mit jener in **5**. Bei -80°C zeigen Spektren von **5** keine zusätzlichen Aufspaltungen der Signale.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5** werden die CO-Liganden als Dubletts bei $\delta = 240.8$ ($^2J_{\text{PC}} = 17.0 \text{ Hz}$) (**5a**) bzw. 230.8 ($^2J_{\text{PC}} = 6.4 \text{ Hz}$) registriert. Der Vergleich mit den entsprechenden Resonanzen in **7a** ($\delta = 231$, d , $^2J_{\text{PC}} = 10.3 \text{ Hz}$) oder **9** ($\delta = 237.2$, d , $^2J_{\text{PC}} = 19.1 \text{ Hz}$) zeigt den stärkeren Donorcharakter des Ylid-funktionalisierten Phosphor-Liganden an. Der Enolat-Charakter, wie in Grenzstruktur **C** betont, kommt in der Entschirmung des ylidischen Methin-Kohlenstoffatoms bei $\delta = 86.2$ (**5a**) bzw. 81.6 (**5b**) zum Ausdruck. Das Methin-Kohlenstoffatom der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe wird als Dublett bei $\delta = 47.2$ ($^1J_{\text{PC}} = 13.3 \text{ Hz}$) (**5a**)

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **5a**, **b**, **6a**, **b** und **12** gegen int. TMS-Standard, δ -Werte, J in Hz (**6a**, **b** bei -78°C , alle übrigen bei 20°C)

Verb.	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{SCH})$	$\delta(\text{CH}_2\text{S})$	$\delta(\text{Si}_2\text{CH})$	$\delta(\text{SiCH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	Solvens
5a	5.34 s	5.16 (d, $^2J_{\text{PH}} = 1.3$)	3.48 s	1.89 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.5$)	0.24 s		$[\text{D}_8]\text{THF}$
5a	5.36 s	4.96 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.4$)	3.44 s	1.86 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.1$)	0.22 s		CD_2Cl_2
5b	5.43 s	5.06 (d, $^2J_{\text{PH}} = 1.8$)	3.43 s	1.96 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.3$)	0.24 s		$[\text{D}_8]\text{THF}$
5b	5.43 s	4.83 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.3$)	3.39 s	1.87 (d, $^2J_{\text{PH}} = 9.3$)	0.22 s		CD_2Cl_2
12	4.94 s	4.81 s	3.36 s				$[\text{D}_6]\text{Aceton}$
6a	5.18 s	2.53s br	3.15 s br	0.16 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14.1$)	0.27 s a)		CD_2Cl_2
					0.28 s		
6a	5.12 s	2.17 (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.8$)	2.92 s	-0.49 (d, $^2J_{\text{PH}} = 15.1$)	0.12 s	0.67 m	CD_2Cl_2
	5.21 s	2.78 s	3.01 s	-0.63 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14.0$)	0.19 s	0.50 m	
			3.03 s		0.22 s	0.06 m	
			3.38 s				
6b	5.26 s	2.55 s br	3.16 s br	0.08 s	0.26 s b)		CD_2Cl_2
				(z.T. verdeckt)	0.27 s		
6b	5.21 s	2.22 (d, $^2J_{\text{PH}} = 6.6$)	2.96 s	-0.64 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14.3$)	0.11 s c)		CD_2Cl_2
	5.32 s	2.84 s	3.02 s	(z.T. verdeckt)	0.17 s		
			3.31 s		0.19 s		
			3.35 s		0.21 s		
d)							
a)	$\delta(\text{CH}_2)$ ABX-Spektrum, $\delta_A = 0.64$, $\delta_B = 0.5$ br, $\Delta_{AB} = 8.0$.						
b)	$\delta(\text{CH}_2)$ ABX-Spektrum, $\delta_A = 0.72$, $\delta_B = 0.58$, $\Delta_{AB} = 7.5$, $\Delta_{BX} = 4.0$, $\Delta_{AX} \approx 0$.						
c)	$\delta(\text{CH}_2)$ AB-Spektrum, $\delta_A = 0.71$, $\delta_B = 0.63$, $\Delta_{AB} = 7$.						
d)	$\delta(\text{CH}_2)$ AB-Spektrum, $\delta_A = 0.46$, $\delta_B = 0.36$ br, $\Delta_{AB} = 7$.						

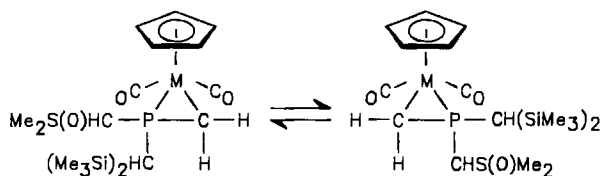
bzw. 47.8 ($^1J_{\text{PC}} = 9.0 \text{ Hz}$) (**5b**) beobachtet, was mit dem entsprechenden Wert in **9** ($\delta = 51.0$, d , $J_{\text{PC}} = 13.3 \text{ Hz}$) in Einklang steht. Die Methylenkohlenstoff-Atome am Schwefel bzw. Silicium werden als Singulets bei $\delta = 44.3$ und 1.8 (**5a**) bzw. 44.3 und 1.7 (**5b**) gefunden.

Malisch beobachtet für die Komplex **11** in den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren, daß die Rotation der $\text{P}(\text{tBu})_2$ -Gruppe um die $\text{M} = \text{P}$ -Bindung bei -50°C eingefroren wird und schätzt den ΔG^\ddagger -Wert für diesen Prozeß zu 10.3 kcal/mol ab. Bei **5** wird ein solches Verhalten bis -80°C nicht beobachtet.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF) von **6a** wird ein sehr breites Signal ($h/2 = 232 \text{ Hz}$) bei $\delta = -34.0$ registriert. Für den ^{31}P -Kern von **6b** wird ein Singulett bei $\delta = -76.8$ mit einer Kopplungskonstanten zu den ^{183}W -Satelliten von $^1J_{\text{WP}} = 157 \text{ Hz}$ verzeichnet. Die ausgeprägte Hochfeldlage der ^{31}P -NMR-Signale und die Größenordnung der W-P-Kopplung sind Indizien für Dreiring-Strukturen. Für Verbindung **8** lauten die entsprechenden Daten $\delta = -73.09$ ($^1J_{\text{WP}} = 192.3 \text{ Hz}$).

Das chirale **6a** müßte in Anlehnung an die Röntgenstrukturanalyse als starres Molekül folgendes Erwartungsspektrum zeigen: Für die beiden diastereotopen Methylgruppen am Schwefel sowie die Me_3Si -Gruppen der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Einheit sind jeweils zwei diskrete Singulets zu erwarten. Die Ringmethyleneprotonen sollten zu einem ABX-Spektrum Anlaß geben. Für die CH-Protonen der Ylid- wie auch $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Funktionen sollten wegen der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung Dubletts beobachtet werden. Ein Singulett wäre für die Protonen des Fünfring-Liganden typisch. Die ^1H -NMR-Spektren von **6a**, **b** in CD_2Cl_2 zeigen jedoch bei -78°C die doppelte Anzahl der erwarteten Signale bzw. Signalgruppen (Tab. 1). So werden für die Molybdänverbindung **6a** zwei intensitätsgleiche Dubletts bei $\delta = 5.12$ und 5.21 für die Cp-

Protonen und vier Singulets für die *S*-Methylprotonen [$\delta = 2.92, 3.01, 3.30$ und 3.38 (1:1:1:1)] beobachtet. Die H-Atome der Trimethylsilylgruppen geben Anlaß zu drei Singulets bei $\delta = 0.12, 0.19$ und 0.22 (1:2:1). Das ylidische Methinproton wird durch intensitätsgleiche Resonanzen bei $\delta = 2.17$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.8$ Hz) und 2.78 (s) wiedergegeben. Dubletts bei $\delta = -0.49$ ($^2J_{\text{PH}} = 15.1$ Hz) und -0.63 ($^2J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz) (1:1) ordnen wir dem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Proton zu. Die diastereotopen Methylenprotonen des Ringes werden als Multipletts bei $\delta = 0.67, 0.50$ und 0.05 beobachtet und sind teilweise durch Signale der Me_3Si -Gruppen verdeckt. Bei Raumtemperatur vereinfacht sich das Spektrum deutlich. So werden Singulets bei $\delta = 5.18, 3.15$ (br), 0.27 und 0.28 im Verhältnis 5:6:9:9 für die ^1H -Kerne am Cp-Ring, der $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ - und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen beobachtet. Ein sehr breites und flaches Signal bei $\delta = 2.53$ ist möglicherweise dem ylidischen Methinproton, das sich nahe am Koaleszenzpunkt befindet, zuzuordnen. Ein ABX-Signal, dessen Hochfeldteil breit und schlecht aufgelöst ist, bei $\delta_{\text{A}} = 0.64$ ($J_{\text{AB}} = 8.0$ Hz) und $\delta_{\text{B}} \approx 0.5$, wird durch die CH_2 -Gruppe des Dreirings verursacht, während das Proton der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe als Dublett bei $\delta = 0.16$ ($J = 14.1$ Hz) registriert wird. Ein vergleichbares Bild bietet das ^1H -NMR-Spektrum von **6b**. Offensichtlich sind **6a, b** keine starren Moleküle, sondern zeigen wie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}-\text{CH}_2-\text{As}t\text{Bu}_2$ dynamisches Verhalten, welches auf einer „olefinartigen Rotation“ des η^2 -gebundenen Liganden beruht²⁰. Dort wird bei einer Koaleszenztemperatur von 248 K die freie Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G^\ddagger = 12.4$ kcal/mol geschätzt²⁰. Nehmen wir für **6a, b** als obere Grenze für die Koaleszenztemperatur 298 K an, so läßt sich ΔG^\ddagger für **6b** zu 13.6 kcal/mol abschätzen.



Wegen der großen Zersetzungsneigung konnten von **6a, b** keine brauchbaren ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden.

Röntgenstrukturanalyse von **6a**

Zur zweifelsfreien Charakterisierung der Metallheterocyclen wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **6a** durchgeführt. Im Komplex ist eine Phosphinomethylen-Gruppe als η^2 -Ligand an das Metallatom des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Fragments koordiniert (Abb. 1, Tab. 2–4). Wechselnde Abstände vom Mo zu den Ring-Kohlenstoff-Atomen [2.327(2)–2.382(3) Å] zeigen die unsymmetrische Fixierung des Cyclopentadienyl-Liganden an, wobei der Ring vom Phosphinomethylen-Baustein weg in Richtung auf die Carbonylgruppen geneigt ist. Der Organophosphor-Ligand ist ebenfalls unsymmetrisch an das Metallatom gebunden. Der Mo–P-Abstand [2.415(1) Å] ist deutlich länger als jener in **3a** [2.174(1) Å]⁷ oder **9** [2.207(2) Å]^{7b} und fällt in den

Bereich, der für Mo-Phosphan-Komplexe (2.40–2.57 Å)²¹ typisch ist.

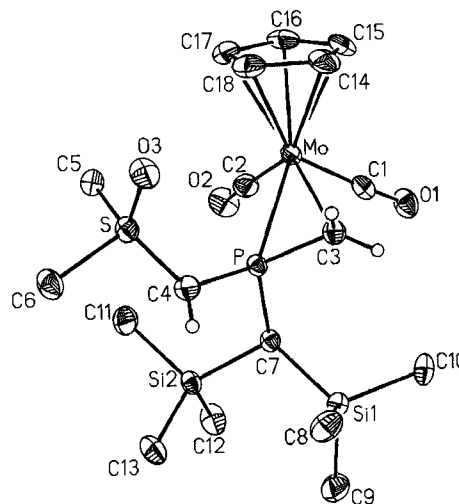
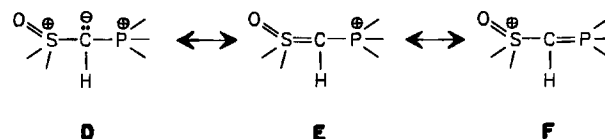


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** im Kristall

Die Atome Phosphor und Kohlenstoff C(3) des dreigliedrigen Ringes sind durch 1.753(3) Å voneinander getrennt. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Abstand vom P zum ylidischen Kohlenstoff-Atom C(4) [1.761(3) Å], aber signifikant kürzer als der Abstand zum Kohlenstoff-Atom C(7) des Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten [1.835(2) Å]. Der Standardwert einer P–C-Bindung beträgt 1.85 Å, während für P=C-Bindungen in freien Phosphaalkenen Werte von 1.65–1.72 Å bestimmt werden. Die Konfiguration am verzerrt tetraedrischen Phosphor ist von besonderem Interesse. Der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Rest mit dem größeren sterischen Anspruch liegt unterhalb der Ebene Mo–P–C(3) und ist den CO-Gruppen benachbart. Die kleinere Dimethylsulfoniomethanid-Funktion und der Cyclopentadienyl-Ligand besetzen die gleiche Seite am Dreiring. Hierbei weicht das $\text{S}(\text{O})\text{Me}_2$ -Fragment der Me_3Si -Gruppe aus und befindet sich in *trans*-Position zur Bindung P–C(7). Die Verkürzung der Bindungen P–C(4) wie auch S–C(4) [1.638(3) Å] relativ zu P–C(7) bzw. S–C(5) [1.772(3) Å] und S–C(6) [1.769(3) Å] dokumentiert, daß sowohl das Oxosulfonium-Zentrum wie auch der tetrakoordinierte Phosphor als Phosphonium-Zentrum um das freie Elektronenpaar an C(4) konkurrieren.



Der Winkel P–C(4)–S beträgt 124.6(1)°. Die Ebene P–C(4)–S und die Ebene Mo–P–C(3) bilden einen Interplanarwinkel von 107.0°, während die Ebenen C(4)–P–C(7) und Mo–P–C(3) einen Winkel von 88.6° einschließen. Das Schwefel-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der S–O-Abstand [1.467(2)] ist gut mit dem

entsprechenden Wert im Ylid $\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{S}(\text{O})\text{Me}$ [$1.476(5) \text{ \AA}^3$]²¹ vergleichbar und entspricht einer Doppelbindung.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) für **6a**

	x	y	z	U_{eq}
Mo	3423(1)	4468(1)	7948(1)	184(1)*
P	5913(1)	2691(1)	7253(1)	165(2)*
S	8397(1)	3905(1)	6397(1)	204(2)*
Si(1)	6231(1)	-9(1)	6875(1)	216(3)*
Si(2)	7916(1)	504(1)	8544(1)	196(2)*
C(1)	2004(3)	3542(3)	8400(2)	244(10)*
O(1)	1074(2)	3032(2)	8678(2)	332(8)*
C(2)	3760(3)	3858(3)	9391(2)	269(10)*
O(2)	3895(3)	3492(2)	10255(2)	374(9)*
O(3)	7891(2)	4880(2)	5605(2)	287(8)*
C(3)	4554(3)	3156(2)	6452(2)	217(9)*
C(4)	7895(3)	2675(2)	6575(2)	216(9)*
C(5)	7771(3)	4650(3)	7692(2)	263(10)*
C(6)	10561(3)	3305(3)	6019(2)	277(10)*
C(7)	6208(3)	1136(2)	7853(2)	177(8)*
C(8)	7573(4)	110(3)	5455(2)	336(12)*
C(9)	7039(4)	-1675(3)	7308(3)	364(13)*
C(10)	4106(4)	269(3)	6853(3)	398(14)*
C(11)	8049(4)	1742(3)	9294(3)	329(12)*
C(12)	7393(4)	-609(3)	9639(3)	336(12)*
C(13)	9975(3)	-291(3)	7556(2)	292(11)*
C(14)	2621(4)	6086(3)	6690(3)	339(12)*
C(15)	1303(4)	6255(3)	7667(3)	366(12)*
C(16)	1751(3)	6500(2)	8555(3)	318(11)*
C(17)	3383(3)	6464(2)	8123(2)	273(10)*
C(18)	3914(3)	6216(2)	6971(2)	291(10)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) von **6a**

Mo-P	2.415 (1)	Mo-C(1)	1.923 (3)
Mo-C(2)	1.969 (3)	Mo-C(3)	2.285 (3)
Mo-C(14)	2.378 (3)	Mo-C(15)	2.331 (3)
Mo-C(16)	2.327 (2)	Mo-C(17)	2.339 (3)
Mo-C(18)	2.382 (3)	P-C(3)	1.753 (3)
P-C(4)	1.761 (3)	P-C(7)	1.835 (2)
S-O(3)	1.467 (2)	S-C(4)	1.638 (3)
S-C(5)	1.772 (3)	S-C(6)	1.769 (3)
Si(1)-C(7)	1.911 (3)	Si(1)-C(8)	1.872 (3)
Si(1)-C(9)	1.876 (3)	Si(1)-C(10)	1.876 (4)
Si(2)-C(7)	1.911 (3)	Si(2)-C(11)	1.875 (4)
Si(2)-C(12)	1.873 (3)	Si(2)-C(13)	1.864 (2)
C(1)-O(1)	1.172 (4)	C(2)-O(2)	1.161 (4)
C(14)-C(15)	1.412 (4)	C(14)-C(18)	1.415 (6)
C(15)-C(16)	1.410 (6)	C(16)-C(17)	1.423 (4)
C(17)-C(18)	1.418 (4)		

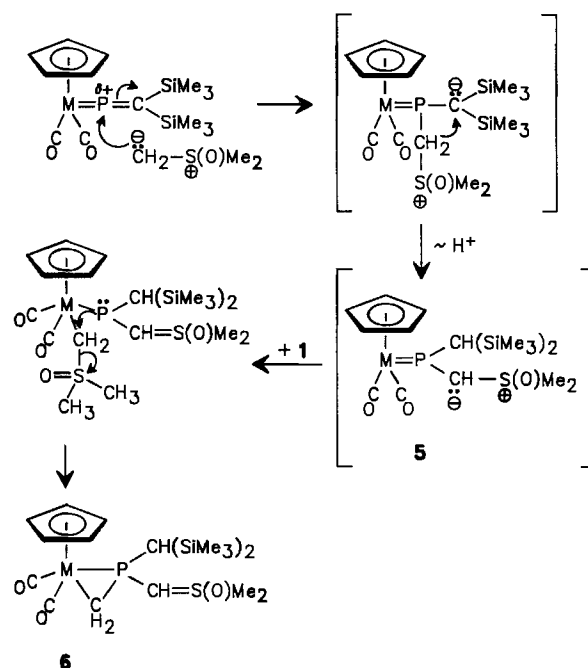
Vorschlag zum Reaktionsmechanismus

Theoretische Berechnungen und experimentelle Ergebnisse zur nucleophilen Addition an **3a** haben gezeigt, daß

Tab. 4. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel ($^\circ$) von **6a**

P-Mo-C(1)	95.9(1)	P-Mo-C(2)	83.181
P-Mo-C(3)	43.7(1)	C(1)-Mo-C(2)	79.7(1)
C(1)-Mo-C(3)	82.0(1)	C(2)-Mo-C(3)	120.9(1)
Mo-P-C(3)	64.2(1)	Mo-P-C(4)	128.2(1)
Mo-P-C(7)	121.9(1)	C(3)-P-C(4)	115.8(1)
C(3)-P-C(7)	113.9(1)	C(4)-P-C(7)	105.6(1)
O(3)-S-C(4)	122.0(2)	O(3)-S-C(5)	107.1(1)
O(3)-S-C(6)	107.7(1)	C(4)-S-C(5)	109.1(1)
C(4)-S-C(6)	105.0(1)	C(5)-S-C(6)	104.6(2)
P-C(4)-S	124.6(1)	Mo-C(1)-O(1)	176.7(2)
Mo-C(2)-O(2)	177.0(3)	Mo-C(3)-P	72.1(1)
P-C(7)-Si(1)	112.5(1)	P-C(7)-Si(2)	114.8(2)
Si(1)-C(7)-Si(2)	114.9(1)		
Cp*-Mo-C(1)	122.2°	S-C(4)-P-C(7)	151.0
Cp*-Mo-C(2)	122.1°	S-C(4)-P-C(3)	-82.0
Cp*-Mo-C(3)	115.3°	S-C(4)-P-Mo	-5.6
Cp*-Mo-P	135.8°	C(7)-P-C(3)-Mo	115.4

sich in diesem Molekül an Mo und P die Positionen höchster Elektrophilie befinden⁷. Hiermit im Einklang vollzieht sich der Angriff des carbanionischen Ylidzentrums am P-Atom. Rasche nachfolgende Umylidierung führt zu den Komplexen **5**.



Für den Angriff des zweiten Ylidteilchens sind zwei Wege denkbar. Aus der Addition des Ylids am Metall würde ein Phosphido-Ylidkomplex resultieren, der im Zuge einer intramolekularen Verdrängung des DMSO den Metallacyclus **6** liefert. Hierfür spricht die Bereitschaft von Komplexen mit $\text{M}=\text{E}$ (P, As) Doppelbindung, Liganden wie CO, Me₃P und *t*BuNC am Metall zu addieren²⁰. Für die intermolekulare Substitution des DMSO aus Me₂S(O)CH₂-Carbonylmetall-Komplexen mit tert. Phosphanen existieren ebenfalls Beispiele in der Literatur²³. Cowley stellt die Addition

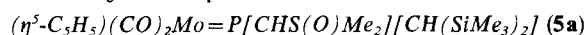
von zwei Molekülen CD_3OD an **3a** vor, wobei allerdings vom zweiten Äquivalent Deuteriomethanol die Deuteriomethoxygruppe am Phosphor und das D-Atom am Metall addiert wird^{7a)}. Daher ist die Zweitaddition des Ylids an das P-Atom in **5** und die nachfolgende DMSO-Verdrängung unter Dreiringbildung nicht völlig auszuschließen, wenngleich sie aus der Sicht der großen Raumfüllung des Ylids wie auch der Substituenten am Phosphor weniger wahrscheinlich ist.

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der Firma *BASF AG*, Ludwigshafen, in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

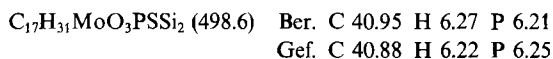
Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahmen der Spektren erfolgten unter N_2 -Schutzgas in N_2 -gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3a**, **b**)^{7,8)} und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**4a**, **b**)⁸⁾ sowie das Ylid **1**⁹⁾ wurden nach Literaturangaben erhalten. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 598. — ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker AM 300. — Massenspektren: Varian MAT 312.

Darstellung der Komplexe

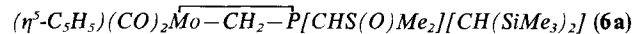
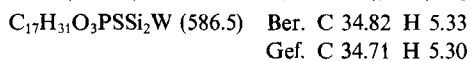


Methode 1: Von 5.00 ml (1.80 mmol) einer 0.36 M Lösung von $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ (**1**) in THF wird das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend entfernt und der Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen. Eine Lösung von 0.730 g (1.80 mmol) **3a** in 20 ml Ether wird unter kräftigem Rühren tropfenweise mit der etherischen Lösung von **1** versetzt. Bereits nach kurzer Zeit fällt aus der Lösung weinrotes **5a** aus. Man rührt eine weitere Stunde bei Raumtemp., filtriert und wäscht mit Petrolether (10 ml, Siedebereich 40–60°C). Der leuchtend rote Feststoff wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.660 g (74%) **5a**.

Methode 2: Zu einer Lösung von 0.620 g (1.43 mmol) **3a** in 30 ml THF läßt man bei Raumtemp. 2.60 ml (1.43 mmol) einer 0.55 M Lösung von **1** in THF tropfen und rührt noch 2 h. Dann wird i. Vak. zur Trockene eingengt und der braune Rückstand 1 h bei 10^{-2} Torr getrocknet. Umkristallisieren aus Ether liefert 0.380 g (53%) **5a** als dunkelrote Kuben. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1898 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1815 sst [$\nu(\text{CO})$], 1152 m [$\nu(\text{S}=\text{O})$]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1878 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1797 sst [$\nu(\text{CO})$], 1150 m [$\nu(\text{S}=\text{O})$], 1105 m, 1025 m, 940 m, 905 m. — MS/EI: $m/z = 500$ (M^+), 422 ($\text{M}^+ - \text{DMSO}$), 394 ($\text{M}^+ - \text{DMSO} - \text{CO}$), 366 ($\text{M}^+ - \text{DMSO} - 2\text{CO}$), 73 (Me_3Si^+).



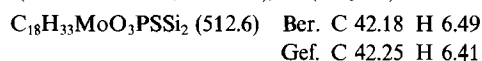
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}=\text{P}[\text{CHS}(\text{O})\text{Me}_2][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**5b**): Die Umsetzung von 0.920 g (1.86 mmol) **3b** mit einem Äquivalent **1** in Ether liefert analog 0.740 g (68%) ziegelrotes **5b**. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1889 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1804 sst [$\nu(\text{CO})$]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1877 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1802 sst [$\nu(\text{CO})$], 1148 m [$\nu(\text{S}=\text{O})$], 1104 s, 1025 s, 990 st, 900 s, 840 m [$\delta(\text{SiMe}_3)$]. — MS/EI (70 eV, 40°C): $m/z = 586$ (M^+), 508 ($\text{M}^+ - \text{DMSO}$), 452 ($\text{M}^+ - \text{DMSO} - 2\text{CO}$), 73 (Me_3Si^+).



Methode 1: Eine Lösung von 0.600 g (1.48 mmol) **3a** in 40 ml THF wird bei 20°C mit 3.71 mmol **1** (10.3 ml einer 0.36 M Lösung an **1** in THF) versetzt und 20 h gerührt. Hierbei färbt sich die anfänglich rote Lösung zitronengelb. Nach Entfernen der flüchtigen

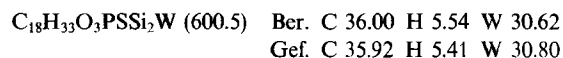
Anteile i. Vak. nimmt man den braungelben öligen Rückstand in 80 ml Ether auf, engt bis zur Bildung eines Ölfilms an der Kolbenwand ein und überläßt die Lösung der Kristallisation bei 4°C. Nach 4 d lassen sich 0.470 g (62%) **6a** als hellgelbe Kristalle isolieren.

Methode 2: Eine Lösung von 0.570 g (1.14 mmol) **5a** in 30 ml THF wird mit 1.40 mmol **1** (3.9 ml einer 0.36 M Lösung an **1** in THF) versetzt und 20 h gerührt. Analoge Aufarbeitung liefert 0.320 g (55%) **6a**. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1929 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1822 sst [$\nu(\text{CO})$]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1916 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1819 sst [$\nu(\text{CO})$], 1150 sst [$\nu(\text{S}=\text{O})$], 1078 s, 1027 s, 1006 Sch. — MS/EI (70 eV, 40°C): $m/z = 514$ (M^+), 436 ($\text{M}^+ - \text{DMSO}$), 408 ($\text{M}^+ - \text{DMSO} - \text{CO}$), 380 ($\text{M}^+ - \text{DMSO} - 2\text{CO}$), 73 (Me_3Si^+).



Methode 1: Zur Lösung von 0.800 g (1.62 mmol) **3b** in 50 ml THF werden 11.3 ml (4.07 mmol) einer 0.36 M Lösung von **1** in THF pipettiert. Dann wird 20 h kräftig gerührt, zur Trockene eingengt und der feste braune Rückstand zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert. Durch Konzentrieren der vereinigten Extrakte und Kristallisieren bei –20°C erhält man 0.555 g (57%) gelbes **6b**.

Methode 2: Die Umsetzung von 0.260 g (0.44 mmol) **5b** mit 1.5 ml (0.54 mmol) einer THF-Lösung von **1** in 50 ml THF liefert analog 0.125 g (47%) **6b**. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1913 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1808 sst [$\nu(\text{CO})$]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1913 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1810 sst [$\nu(\text{CO})$], 1148 m [$\nu(\text{S}=\text{O})$], 1078 m, 1027 m, 840 s. — MS/EI (70 eV, 40°C): $m/z = 600$ (M^+), 522 ($\text{M}^+ - \text{DMSO}$), 466 ($\text{M}^+ - \text{DMSO} - 2\text{CO}$), 73 (Me_3Si^+).



Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (4b**) mit $\text{Me}_2(\text{O})=\text{CH}_2$ (**1**) (1:1):** Zu einer Lösung von 0.640 g (1.23 mmol) **4b** in 40 ml THF tropft man 3.4 ml (1.23 mmol) einer 0.36 M Lösung von **1** in THF und rührt 3 h bei Raumtemp. Man engt i. Vak. zur Trockene ein, nimmt den dunkelroten Rückstand in 50 ml CHCl_3 auf und filtriert. Das Filtrat wird mit 10 ml Hexan versetzt und bei 20°C verwahrt, wobei 0.245 g (60%) rotviolett [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$]₂ kristallisieren. — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 1962 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1925 sst, 1865 sst [$\nu(\text{CO})$]. — IR (CHCl_3)²⁴⁾: $\tilde{\nu} = 1965 \text{ cm}^{-1}$, 1927, 1866 [$\nu(\text{CO})$].

Umsetzung von **4b mit überschüssigem **1**:** Man vereinigt bei Raumtemp. 23 ml (8.3 mmol) einer 0.36 M Lösung von **1** in THF mit einer kräftig gerührten Lösung von 0.870 g (1.67 mmol) **4b** in 30 ml THF. Die zu Beginn dunkelrote Lösung verfärbt sich, wobei sofort ein voluminöser, beigefarbener Niederschlag ausfällt. Nach 5 min wird filtriert, mit Ether gewaschen (2 × 5 ml) und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.640 g (90%) (Me_3SO)⁺ [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$]⁻. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1891 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1755 sst [$\nu(\text{CO})$], 1238 st [$\nu(\text{S}=\text{O})$]. — IR (Nujol)²⁵⁾: $\tilde{\nu} = 1888 \text{ cm}^{-1}$, 1762 [$\nu(\text{CO})$].

Röntgenstrukturanalyse von **6a**²⁶⁾: $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{MoO}_3\text{PSSi}_2$ (512.6). Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Ether bei 4°C gezüchtet, ungefähre Kristalldimensionen 0.33 × 0.29 × 0.16 mm³, Nicolet-R3/mV-Röntgenvierkreisdiffraktometer, Mo-K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Meßtemperatur 125 K, Zeldimensionen verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen ($20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$): $a = 9.262(1)$, $b = 11.623(2)$, $c = 12.734(2)$ Å, $\alpha = 83.60(1)$, $\beta = 71.76(1)$, $\gamma = 67.38(1)^\circ$, $V = 1201.6$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.417 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin. Die ω -Scan-Datensammlung erbrachte 5465 unabhängige Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$) und 5092 beobachtete Intensitäten [$F_0 \geq 4\sigma(F)$]. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 0.79 \text{ mm}^{-1}$) mit den PSI-Scan-Daten

von acht Reflexen im 2 Θ -Bereich von 3–40°, maximale/minimale Transmission 0,989/0,826. Die Strukturklärung mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung in der vollen Matrix (281 Parameter) erfolgten mit SHELXTL-Plus (Vers. 3.4), wobei die Atomlagen der Wasserstoff-Atome der Methylgruppen jeweils mit gleichen isotropen Temperaturfaktoren als starre Gruppen verfeinert wurden (C–H 0,96 Å, H–C–H 109,5°). Die Wasserstoffatomlagen an C(3) und C(4) wurden frei verfeinert. $R = 0,035$, $R_w = 0,038$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 9 \cdot 10^{-5} F^2$, maximale Restelektronendichte 1,26e/Å³ im Abstand von 0,85 Å von Mo.

CAS-Registry-Nummern

1: 70775-39-2 / 3a: 91239-79-1 / 3b: 103310-49-2 / 4b: 103310-43-6 / 5a: 124891-76-5 / 5b: 124891-77-6 / 6a: 124891-78-7 / 6b: 124891-79-8 / $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]_2$: 12091-65-5 / $(\text{Me}_3\text{SO})^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]^-$: 41375-29-5

- ¹⁾ XIII. Mitteilung: L. Weber, E. Lücke, A. Müller, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ XXVII. Mitteilung: L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 23.
- ³⁾ B. M. Trost, L. M. Melvin, Jr., *Sulfur Ylides Emerging Synthetic Intermediates*, Academic Press, New York 1975.
- ⁴⁾ L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics* **7** (1988) 978.
- ⁵⁾ E. Lücke, *Dissertation*, Universität Essen, 1989.
- ⁶⁾ L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1857.
- ⁷⁾ ^{7a)} A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, S. Quashie, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Organometallics* **8** (1989) 1878. — ^{7b)} A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5007.
- ⁸⁾ D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687.
- ⁹⁾ E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1353.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **98** (1986) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 92. — ^{10b)} E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **96** (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 738. — ^{10c)} W. Malisch, K. Jörg, U. Hofmockel, M. Schmeusser, R. Schlemm, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 205.
- ¹¹⁾ ^{11a)} H. H. Karsch, H. U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, *New J. Chem.* **13** (1989) 319. — ^{11b)} H. H. Karsch, H. U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, W. Malisch, K. Jörg, *Angew. Chem.* **98** (1986) 468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 455.
- ¹²⁾ ^{12a)} L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **3** (1984) 399. — ^{12b)} L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4521.
- ¹³⁾ ^{13a)} H. H. Karsch, H. F. Klein, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **87** (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 637. — ^{13b)} J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3272.
- ¹⁴⁾ H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) C60.
- ¹⁵⁾ H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 726.
- ¹⁶⁾ H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 584.
- ¹⁷⁾ K. W. Chin, C. G. Howard, H. S. Rzepa, R. N. Sheppard, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1** (1982) 441.
- ¹⁸⁾ G. D. Vaughn, K. A. Krein, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 245.
- ¹⁹⁾ L. Weber, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) 69.
- ²⁰⁾ M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 416.
- ²¹⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974; I. D. Brown, M. C. Brown, F. C. Hawthorne, *Bond Index to the Determinations of Inorganic Crystal Structures*, Institute for Materials Research Mc Master University; Hamilton Ontario, Canada 1969–1971.
- ²²⁾ L. Weber, *Angew. Chem.* **95** (1983) 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 516.
- ²³⁾ ^{23a)} L. Weber, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 49. — ^{23b)} H. Fischer, L. Weber, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3340.
- ²⁴⁾ G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 209.
- ²⁵⁾ W. Malisch, *Angew. Chem.* **85** (1973) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 235.
- ²⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320032, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[332/89]