

ÜBERGANGSMETALLKETTEN-VERBINDUNGEN

XXVIII *. SYNTHESE WOLFRAMHALTIGER FÜNFRINGHETEROCYCLEN DURCH ADDITION VON TRIMETHYLPHOSPHIN AN PHOSPHINO- UND ARSINOKETENKOMPLEXE

FRITZ R. KREISSL*, MATTHIAS WOLFGRUBER und ULF THEWALT **

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Juni 1986)

Summary

The reaction of phosphino- and arsino-ketene complexes of tungsten η^5 - $C_5H_5(CO)[P(CH_3)_3]XW[\eta^1-R_2Y(C_6H_4CH_3)C=C=O]$ ($X = Cl, I$; $Y = P, As$) with trialkylphosphines does not lead to a substitution of the phosphino- and arsino-ketene ligands but to a nucleophilic attack of the phosphine at the central ketene carbon and a concomitant substitution of the halogene ligand via the former ketene oxygen, affording the cationic complexes $\{\eta^5-C_5H_5(CO)[P(CH_3)_3]W[\eta^2-R_2YC(C_6H_4CH_3)=C(PR'_3)O]\}X$ with novel P,O and As,O chelate ligands. The substitution products $R_2Y(C_6H_4CH_3)C=C=O$ and $\eta^5-C_5H_5(CO)[P(CH_3)_3]XW(PR'_3)$ initially expected could only be obtained as a result of a selective rearrangement/elimination reaction as shown in the case of the arsenic substituted complex $\eta^5-C_5H_5(CO)(PMe_3)IWAs(CH_3)_2C(C_6H_4CH_3)C=O$.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der Phosphino- und Arsinoketenkomplexe $\eta^5-C_5H_5(CO)[P(CH_3)_3]XW[\eta^1-R_2Y(C_6H_4CH_3)C=C=O]$ ($X = Cl, I$; $Y = P, As$) mit Trialkylphosphinen führt nicht zur Substitution der Phosphino- bzw. Arsinoketenliganden sondern unter nukleophilem Angriff des Phosphins am zentralen Ketenkohlenstoffatom und gleichzeitiger Substitution des Halogenliganden durch den ehemaligen Ketensauerstoff zur Ausbildung kationischer Komplexe $\{\eta^5-C_5H_5(CO)[P(CH_3)_3]W[\eta^2-R_2YC(C_6H_4CH_3)=C(PR'_3)O]\}X$ mit neuen P,O- bzw. As,O-

* XXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Permanente Adresse: Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.).

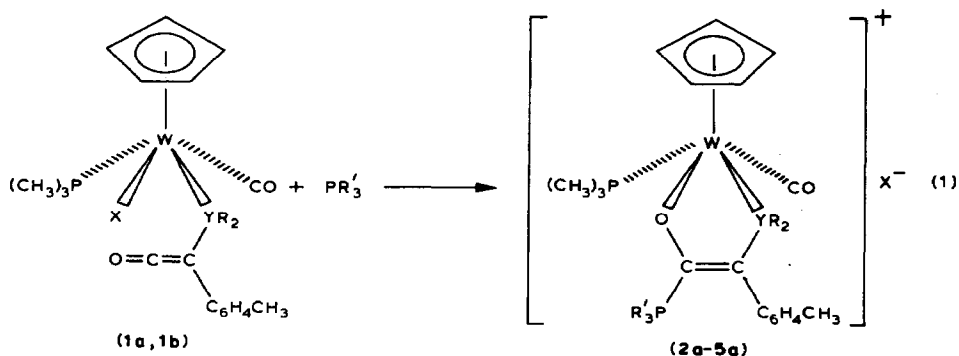
Chelatliganden. Die ursprünglich erwarteten Substitutionsprodukte $R_2Y(C_6H_4-CH_3)C=C=O$ und $\eta^5-C_5H_5(CO)[P(CH_3)_3]XW(PR'_3)$ konnten nur in einer selektiven Umlagerungs/Eliminierungsreaktion, wie im Fall der Arsenverbindung $\eta^5-C_5H_5(CO)(PMe_3)IWAs(CH_3)_2C(C_6H_4CH_3)C=O$, erhalten werden.

Einleitung

Elektronische und koordinative Möglichkeiten der Übergangsmetalle erlauben oftmals unter Verwendung einfacher organischer Grundbausteine die Darstellung spezieller Moleküle, welche nach klassischen organischen Synthesemethoden bisher nicht oder nur schwer zugänglich sind. Unter diesem Gesichtspunkt erweist sich die Ketenylfunktion in Molybdän- und Wolframketenylkomplexen $\eta^5-C_5H_5(CO)(PR_3)M[\eta^2-C(R)CO]$ ($M = Mo, W$; $R = \text{alkyl, aryl, SiR}_3, \text{Ferrocenyl}$) [2–5] als vielseitiger Synthesebaustein, u. a. für σ - oder π -gebundene Alkine [6,7] oder Sulfineinheiten [8]. Mit monohalogenierten Phosphinen oder Arsinen XYR_2 ($Y = P, As$; $X = Cl, I$) gelang nun erstmals die Darstellung von Phosphino- oder Arsinoketenen [9,10], welche über das Heteroatom (P, As) komplexgebunden vorliegen. Diese setzen sich mit Methanol oder Dimethylamin zu entsprechenden metallsubstituierten Estern oder Amidinen [10,11], mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Anilin zu Lactonen, Thiolactonen und Lactamen [12] um.

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung ausgewählter Phosphino- oder Arsinoketenkomplexe (**1a, 1b**) mit einer Reihe von Trialkylphosphinen PR'_3 ($R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_4H_9$) führt in ausgezeichneten Ausbeuten zu kationischen Komplexen mit P,O- bzw. As,O-Chelatliganden [13]. Diese Additions-Umlagerungsreaktion erfordert primär den Angriff der Phosphinbasen am elektrophilen zentralen Ketenkohlenstoffatom, gefolgt von der Substitution des Halogenliganden durch den ehemaligen Ketensauerstoff.



(a: $Y = P$; $X = Cl$; $R = C_6H_5$;

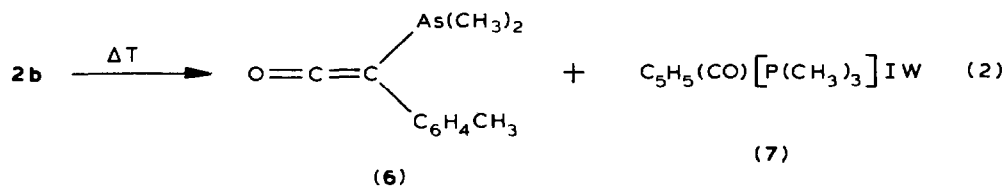
b: $Y = As$; $X = I$; $R = CH_3$)

	2	3	4	5
R'	CH_3	C_2H_5	$i-C_3H_7$	$n-C_4H_9$

Schwächer basische Phosphine wie $P(C_6H_5)_3$, Phosphite oder tertiäre Amine wie Diazabicyclo[2.2.2]octan addieren sich bei Trockeneisttemperatur ebenfalls am zentralen Ketenkohlenstoffatom, jedoch lassen sich die gebildeten Addukte bisher nicht analysenrein isolieren.

Die diamagnetischen Komplexverbindungen fallen als kräftig orangefarbene (**2a–5a**) bzw. tiefgelbe (**2b**) Kristalle an, welche sich nur in polaren Solventien wie Dichlormethan lösen. Unter Argonatmosphäre sind sie bei Raumtemperatur beständig.

Die sich bei massenspektroskopischen Untersuchungen (FD) der Komplexe **2a–5a** andeutende Möglichkeit einer thermischen Freisetzung des ursprünglichen Phosphino- bzw. Arsinoketenliganden konnte im Falle der Arsenverbindung **2b** im präparativen Massstab nachvollzogen werden [14]. In siedendem Toluol bildet sich das freie Arsinoketen **6** nahezu zu quantitativ neben dem Wolframkomplex **7**.



Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

In den IR-Lösungsspektren der neuen Verbindungen tritt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich anstelle der sehr intensiven Ketenabsorption bei den Edukten eine um nahezu 600 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen verschobene mittelstarke Bande auf (Tabelle 1), welche der wolframkoordinierten Enolatfunktion zugeordnet (Vergl. [15]) wird. Die Metallcarbonylabsorption erscheint im Vergleich zu den Ausgangsketenkomplexen bei geringfügig höheren Wellenzahlen.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DEN VERBINDUNGEN **2a–7** IN DICHLORMETHAN (cm^{-1})

	2a	2b	3a	4a	5a	6	7
W–CO	1800	1782	1802	1805	1805	–	1771
C=C–O/C=C=O	1532	1565	1530	1525	1530	2074	–

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die Protonenkernresonanzspektren der Komplexe **2a–7** (Tabelle 2) stehen mit den angenommenen Strukturen bestens im Einklang: Das Signal für die zusätzliche PR'_3 -Gruppe deutet mit seiner gegenüber metallkoordinierten Phosphinen signifikant vergrößerten $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante auf einen vierbindigen Phosphor mit positiver Aufladung [16] hin – vergleichbar mit den Werten für Methylphosphoniumionen [17], Trimethylmethylenphosphan [18] oder metallsubstituier-

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN 2a–7 IN CD₂Cl₂. (Chemische Verschiebungen relativ CHDCl₂ = 5.4 ppm; Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

Verbindung R	C ₆ H ₄ CH ₃	C ₅ H ₅	PR' ₃	W–P(CH ₃) ₃
2a	7.66–7.38 (m,10H)	6.76 (m,4H) 2.30 (s,3H)	5.00 (s,5H)	1.91 (d, J 14.5, 9H) 1.75 (d, J 9.5, 9H)
2b	1.74 (s,3H) 1.70 (s,3H)	7.22(m,4H) 2.50 (s,3H)	5.44 (d, J 0.9, 5H)	1.87 (d, J 14.8, 9H) 1.67 (d, J 10.2, 9H)
3a	7.63–7.30 (m,10H)	6.70 (m,4H) 2.28 (s,5H)	4.97 (s,5H)	2.33–0.83 (m,15H) 1.75 (d, J 9.4, 9H)
4a	7.63–7.30 (m,10H)	6.88 (m,4H) 2.28 (s,3H)	4.99 (s,5H)	2.65 (m,3H) 1.81 (d, J 9.0, 9H) 1.32 (m,18H)
5a	7.63–7.31 (m,10H)	6.72 (m,4H) 2.30 (s,3H)	4.96 (s,5H)	2.16–1.03 (m,27H) 1.78 (d, J 9.4, 9H)
6	1.26 (s,6H)	7.17 (s,4H) 2.38 (s,3H)		
7			5.13 (t, J 1.1, 5H)	1.82 (N 8.8, 18H)

ten Yliden [19,20]. Bei **2b** führt die magnetische Nichtäquivalenz beider As-Trimethylgruppen zu einer Aufspaltung in zwei getrennte Singulets. Für das freie Arsinoketen **6** findet man drei Singulets bei δ 7.17, 2.38 und 1.26 ppm, die aufgrund ihrer relativen Intensitäten den aromatischen, den Methyl- und den Arsen-Methylprotonen zuzuordnen sind.

³¹P-NMR-Spektren

In den protonenrauschentkoppelten ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen **2a–5a** finden sich zwei Dubletts sowie ein Doppeldublett (Tabelle 3), welches von Wolframsatelliten begleitet und der WPR₂-Gruppe zugeordnet wird. Die zweifache Aufspaltung beruht auf einer ³J(³¹P–³¹P)-Kopplung mit dem ylidischen Phosphoratom und auf einer zusätzlichen ²J(³¹P–³¹P)-Wechselwirkung mit dem Trimethylphosphinliganden, welcher selbst im Bereich von δ –4.9 bis –9.2 ppm als Dublett gefunden wird. Das einzige Signal ohne Wolframkopplung steht für den ylidischen Phosphor und weist die hierfür charakteristische Verschiebung [18–20] auf.

TABELLE 3

³¹P-(¹H)-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN 2a–7 IN CD₂Cl₂ (Chemische Verschiebungen relativ H₃PO₄ ext. = 0 ppm. Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	W-PR ₂	C-PR' ₃	W-P(CH ₃) ₃
2a	77.5 (dd,36.6/34.2) ^a ; (305.2) ^b	17.2 (d,34.2) ^a	–7.2 (d,36.6) ^a ; (297.8) ^b
2b		12.4 (s)	–4.9 (s); (308.2) ^b
3a	79.0 (dd,36.6/33.6) ^a ; (301.4) ^b	35.6 (d,33.6) ^a	–9.2 (d,36.6) ^a ; (302.1) ^b
4a	83.1 (dd,39.7/33.6) ^a ; (293.0) ^b	41.0 (d,33.6) ^a	–8.2 (d,39.7) ^a ; (299.1) ^b
5a	79.0 (dd,36.6/33.6) ^a ; (302.1) ^b	28.6 (d,33.6) ^a	–7.2 (d,36.6) ^a ; (296.0) ^b
7			–25.9 (s); (253.3) ^b

^a ²J(³¹P–³¹P) und ³J(³¹P–³¹P). ^b ¹J(¹⁸³W–³¹P).

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 4) der Heterocyclen bestätigen sowohl die Ringstruktur als auch den ylidischen Charakter des addierten Phosphins bestens. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Signale des Chelatliganden R₂YC(3)-(C₆H₄CH₃)=C(2)PR'₃O. So beobachtet man für die Resonanz des Kohlenstoffatoms C(2) im Falle der Wolframa-phospha-oxa-cyclopentene **2a–5a** das Aufspaltungsmuster ddd. Die erste sehr grosse Kopplung von ca. 90 Hz resultiert aus einer Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem ylidischen Phosphor, wie ein Vergleich mit CH₂=P(CH₃)₃ [21] zeigt. Die zweite Aufspaltung von etwa 35 Hz beruht auf einer Kopplung mit dem ³¹P-Kern der PR₂-Gruppe und fehlt folglich im Fall der Arsenverbindung **2b**. ²J(³¹P–¹³C)-Kopplungskonstanten vergleichbarer Grössenordnung finden sich in phosphinsubstituierten Alkenen [22]. Für die dritte Aufspaltung von ca. 6 Hz ist letztlich eine ³J(³¹P–¹³C)-Wechselwirkung mit dem Trimethylphosphinliganden verantwortlich. Der verbleibende olefinische Ringkohlenstoff (C(3)) erscheint in dem für Alkene typischen Verschiebungsbereich [23] und wird bei den PR₂-haltigen Komplexen **2a–5a** infolge einer Spin-Spin-Wechselwirkung mit beiden Phosphoratomen des Chelatsystems in ein Doppeldublett aufgespalten. Das Signal des addierten Phosphins PR'₃ weist chemische Verschiebungen und J(³¹P–¹³C)-Kopplungskonstanten auf, wie sie für vierfach koordinierten Phosphoratomen positiver Ladung typisch sind [24,25]. Im Spektrum von Dimethylarsino(4-methylphenyl)keten **6** finden sich die hierfür zu erwartenden Signale (Chemische Verschiebungen relativ CD₂Cl₂ 54.2 ppm: C=C=O 28.8, C=C=O 183.8, C₆H₄ 134.9, 130.4, 129.3, 127.4, CH₃ 21.5, AsCH₃ 11.1 ppm). Der terminale Ketenkohlenstoff wird stark abgeschirmt und erscheint bei δ 28.8 ppm, während für den zentralen Ketenkohlenstoff eine chemische Verschiebung von δ 183.8 ppm gefunden wird. Beide Werte liegen in für Ketenkohlenstoffatome üblichen Bereichen [26,27].

Massenspektroskopischen Untersuchungen

Die massenspektroskopische Untersuchung der Komplex mit Hilfe der Felddesorptionstechnik zeigt für **2a** das Signal des Kations bei *m/z* = 745. Stärkeres Erhitzen des Emitterfadens führt bei **2a**, **2b** und **5a** zu einer thermischen Freisetzung der ursprünglichen Ketenliganden YR₂(C₆H₄CH₃)C=C=O unter Bildung von η⁵-Cyclopentadienyl(halogeno)bisphosphinwolfram. Die eingangs als alternative Reaktionsmöglichkeit erwogene Verdrängung des Ketenliganden mittels stark basischer Phosphine kann somit über die Zwischenstufe der heterocyclischen Komplexe erzielt werden.

Das Arsinoketen **6** liefert unter EI-Bedingungen das Molekülion bei *m/z* = 224, gefolgt von der sukzessiven Abspaltung eines Methylradikals und eines Kohlenmonoxidmoleküls.

Röntgenstrukturanalyse

Der für die Wolframheterocyclen anhand spektroskopischer und analytischer Daten aufgestellte Strukturvorschlag wird durch eine Röntgenstrukturanalyse von **2b** bestätigt. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer bei –40°C an einem Kristall (0.18 × 0.22 × 0.30 mm³), der in einem Glasröhrchen eingeschlossen war; Mo-K_α-Strahlung (λ 0.71069 Å), Graphitmonochromator, ω-Scans, 2θ(max) 48°, (+*h* +*k* ±*l*)-Reflexe. Lp- und empirische

TABELLE 4

¹³C-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN **2a-5a** IN CD₂Cl₂ BEI -20°C. (Chemische Verschiebungen relativ CD₂Cl₂ = 54.2 ppm, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

Verbindung	W-CO	C-PR ₃	C-PR ₂	C ₆ H ₄ /R'	C ₅ H ₅	CH ₃	W-P(CH ₃) ₃	PR ₃
2a	253.7 (dd,19.5/19.5)	167.8 (ddd,90.1/34.6/6.8)	121.0 (dd,37.8/29.3)	138.4-127.3	91.6	21.1	17.9 (d,31.3)	9.7 (d,53.7)
2b	253.1 (d,20.8)	157.6 (dd,94.0/4.9)	123.8 (d,39.1)	138.1-129.6	88.9	21.2	17.3	10.0
3a	252.6 (dd,21.9/19.5)	163.5 (ddd,82.4/34.2/6.1)	123.0 (dd,35.4/28.1)	138.3-127.7	91.2	21.0	18.0 (d,31.7)	12.6 (d,46.4) 6.4 (d,3.7)
4a	251.5 (dd,22.0/19.5)	163.0 (ddd,75.7/34.2/6.1)	123.6 (dd,33.6/27.5)	138.0-127.4	91.0	20.8	18.8 (d,29.3)	22.3 (d,40.3) 17.7 (d,7.3)
5a	252.6 (dd,20.8/20.8)	164.6 (ddd,81.8/34.2/6.1)	122.9 (dd,35.4/28.1)	138.5-128.4 15.8-13.6	91.3	20.8	18.0	24.3-23.2 13.5

TABELLE 5
 LAGEPARAMETER FÜR 2b

Atom	x	y	z
W	0.18119(3)	0.07515(4)	0.43606(2)
As	0.01457(7)	0.19235(9)	0.40237(5)
I	0.55841(5)	0.28556(7)	0.70293(3)
P(1)	0.2330(2)	0.4630(2)	0.3503(1)
P(2)	0.3282(2)	0.1498(3)	0.5138(1)
Cl(1)	0.3793(4)	0.6343(4)	0.5760(2)
Cl(2)	0.4171(4)	0.6941(5)	0.7012(2)
O(1)	0.1058(5)	0.0632(7)	0.5512(3)
O(2)	0.2249(5)	0.2527(6)	0.4030(3)
C(1)	0.1334(7)	0.0696(9)	0.5057(5)
C(2)	0.1607(7)	0.3444(9)	0.3788(4)
C(3)	0.0596(7)	0.3488(9)	0.3747(5)
C(4)	-0.0652(8)	0.2490(10)	0.4571(5)
C(5)	-0.0978(8)	0.1333(11)	0.3363(5)
C(30)	-0.0129(7)	0.4556(9)	0.3561(4)
C(31)	-0.0839(7)	0.4564(10)	0.2986(5)
C(32)	-0.1559(7)	0.5547(9)	0.2840(5)
C(33)	-0.1556(7)	0.6540(9)	0.3254(5)
C(34)	-0.0861(8)	0.6511(9)	0.3797(5)
C(35)	-0.0162(7)	0.5508(9)	0.3947(4)
C(36)	-0.2352(8)	0.7605(10)	0.3076(5)
C(40)	0.2310(9)	-0.0223(11)	0.3541(6)
C(41)	0.2926(9)	-0.0717(11)	0.4103(5)
C(42)	0.2252(9)	-0.1318(10)	0.4391(5)
C(43)	0.1224(10)	-0.1198(10)	0.4022(6)
C(44)	0.1285(9)	-0.0491(11)	0.3499(6)
C(50)	0.3745(9)	0.0439(11)	0.5784(5)
C(51)	0.4445(8)	0.1895(12)	0.4915(6)
C(52)	0.3046(9)	0.2999(10)	0.5486(6)
C(60)	0.1557(9)	0.5773(11)	0.2999(5)
C(61)	0.3108(8)	0.3786(11)	0.3115(5)
C(62)	0.3137(10)	0.5459(11)	0.4105(5)
C(70)	0.3707(12)	0.5767(14)	0.6472(7)

Absorptionskorrektur (letztere basierend auf ψ -Scans für 10 Reflexe mit χ nahe 270° ; μ 56.2 cm^{-1}). Die weiteren Rechnungen basieren auf 4138 Reflexen mit $I > 2.0 \sigma(I)$. Die wichtigsten Kristalldaten: Monoklin, $P2_1/n$, a 13.529(4), b 10.574(3), c 23.172(7) Å, β $105.34(2)^\circ$ (bei -40°C), D_c 1.822 g cm^{-3} entsprechend der Formel $\text{AsC}_{24}\text{Cl}_2\text{H}_{38}\text{IO}_2\text{P}_2\text{W}$ und $Z = 4$.

Zur Strukturlösung wurden die Schweratommethode und zur Verfeinerung anisotrope Temperaturfaktoren benutzt. Die Wasserstoff-Atome wurden in allen Stadien ignoriert. Die abschliessende R -Indizes waren $R = 0.048$ und $R_w(F) = 0.044$. Die Streufaktoren für Neutralatome und Korrekturwerte wurden Literaturangaben [28,29] entnommen. Die Rechnungen erfolgten unter Verwendung des SHELX-Programmsystems [30]. Die Lageparameter der Atome sind in der Tabelle 5 angegeben; weitere Informationen (anisotrope Temperaturfaktoren, F_0/F_c -Liste) können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52012, der Autoren

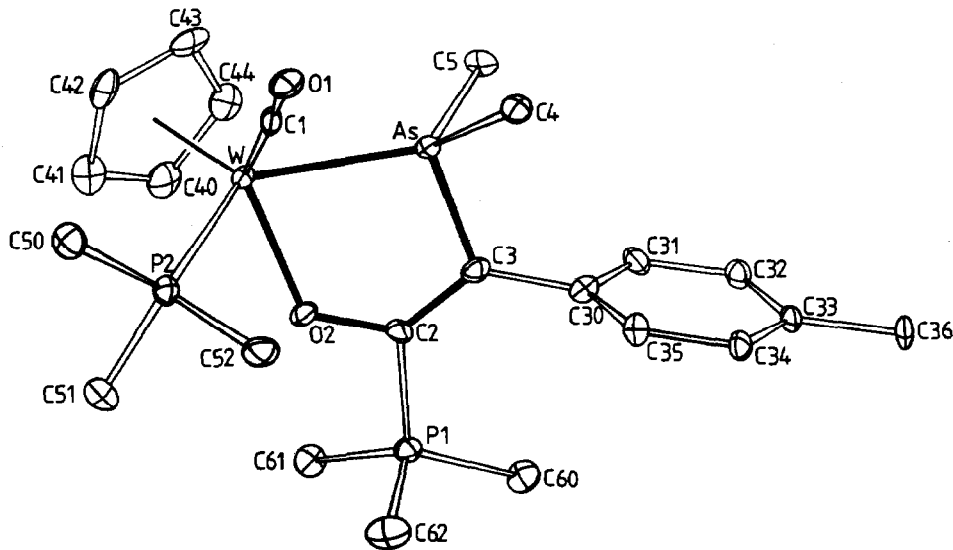


Fig. 1. Geometrie des Komplexations 2b.

und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Geometrie des arsenhaltigen Komplexations ist der Fig. 1 zu entnehmen, die Bindungsabstände und Winkel sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Im Mittelpunkt des Interesses stehen die Bindungslängen im Fünfring sowie die ylidische P–C-Bindung. Bemerkenswerterweise ist der Metallacyclus nahezu eben, wobei für die Abweichung der einzelnen Atome von der durch die Ringatome definierten besten Ebene (= W-Ringebene) folgende Werte gelten: W 0.00, As -0.01 , C(3) 0.02 , C(2) -0.03 , O(2) 0.01 Å. Die am Ring gebundenen Atome P(1) und C(30) liegen mit -0.21 bzw. 0.17 Å nur geringfügig ausserhalb der W-Ringebene. Die O(2)–C(2)- und C(2)–C(3)-Bindungsabstände befinden sich mit 1.323 und 1.347 Å in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, welche für vergleichbare nickelhaltige Systeme berichtet werden [31,32]. Der Cyclopentadienylring liegt nicht völlig symmetrisch an das Wolframzentrum gebunden vor, der Winkel zwischen der C_5 -Normalen und dem Vektor von W zum Ringzentrum beträgt 4.2° .

Zwischen dem W-Atom des Komplexations und den umgebenden I^- -Anionen und Kristall-Dichlormethanmolekülen treten keine engen Kontakte auf. Die engsten Wechselwirkungen (≤ 4.10 Å) zwischen Iod und den umgebenden Atomen sind: $I \cdots C(70)$ 3.98 Å, $I \cdots C(61)$ ($1-x, 1-y, 1-z$) 4.02 Å, $I \cdots C(61)$ ($1/2-y, 1/2-y, 1/2-z$) 4.06 Å, $I \cdots C(62)$ ($1-x, 1-y, 1-z$) 3.93 Å.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Aufnahmen im CO-Bereich, Perkin-Elmer Modell 283B, LiF-Optik. 1H -NMR-Spektren: JEOL PMX 60. ^{13}X -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q. ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker HFX 90. Massenspektren: Varian MAT 311A mit kombinierter EI/FD-Quelle und SS200.

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt; sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Na/K-Legierung, P_4O_{10}) und argongesättigt.

TABELLE 6

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) FÜR 2b

W-As	2.509(1)	Z-W-As	118.1
W-O(2)	2.168(7)	Z-W-C(1)	122.8
W-P(2)	2.434(2)	Z-W-O(2)	116.1
W-C(1)	1.892(12)	Z-W-P(2)	117.5
W-Z	1.986(12)	As-W-C(1)	78.4(3)
W-C(40)	2.408(14)	As-W-O(2)	76.6(2)
W-C(41)	2.349(12)	As-W-P(2)	124.1(1)
W-C(42)	2.265(11)	C(1)-W-O(2)	121.0(4)
W-C(43)	2.273(10)	C(1)-W-P(2)	77.0(3)
W-C(44)	2.339(12)	O(2)-W-P(2)	74.6(2)
As-C(3)	1.929(10)	W-As-C(3)	101.0(3)
As-C(4)	1.964(13)	W-As-C(4)	123.5(3)
As-C(5)	1.954(9)	W-As-C(5)	122.3(3)
		C(3)-As-C(4)	103.2(5)
C(3)-C(2)	1.347(14)	C(3)-As-C(5)	105.2(4)
C(3)-C(30)	1.484(13)	C(4)-As-C(5)	99.1(5)
C(2)-O(2)	1.323(11)	As-C3-C(2)	110.6(7)
C(2)-P(1)	1.819(11)	C3-C2-O(2)	126.5(9)
		C2-O2-W	125.1(6)
C(1)-O(1)	1.210(14)		
		W-C(1)-O(1)	177.6(8)
C(40)-C(41)	1.447(15)		
C(41)-C(42)	1.415(18)	C(44)-C(40)-C(41)	108.4(12)
C(42)-C(43)	1.432(16)	C(40)-C(41)-C(42)	107.2(10)
C(43)-C(44)	1.446(18)	C(41)-C(42)-C(43)	109.0(10)
C(44)-C(40)	1.392(18)	C(42)-C(43)-C(44)	106.5(11)
		C(43)-C(44)-C(40)	108.9(10)
P(2)-C(50)	1.843(11)		
P(2)-C(51)	1.830(13)	W-P(2)-C(50)	116.1(4)
P(2)-C(52)	1.846(12)	W-P(2)-C(51)	117.5(4)
		W-P(2)-C(52)	113.6(3)
P(1)-C(60)	1.808(11)		
P(1)-C(61)	1.792(13)	C(2)-P(1)-C(60)	114.9(5)
P(1)-C(62)	1.761(11)	C(2)-P(1)-C(61)	106.4(5)
		C(2)-P(1)-C(62)	109.6(5)
C(30)-C(31)	1.421(13)		
C(31)-C(32)	1.403(14)	C(35)-C(30)-C(31)	118.9(9)
C(32)-C(33)	1.421(15)	C(30)-C(31)-C(32)	118.9(9)
C(33)-C(34)	1.358(14)	C(31)-C(32)-C(33)	120.5(8)
C(34)-C(35)	1.402(14)	C(32)-C(33)-C(34)	119.1(9)
C(35)-C(30)	1.356(14)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(10)
C(33)-C(36)	1.537(14)	C(34)-C(35)-C(30)	122.3(8)
Cl(1)-C(70)	1.789(18)	Cl(1)-C(70)-Cl(2)	108.5(8)
Cl(2)-C(70)	1.756(16)		

1. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-(4)-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-4-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopenten-3]-chlorid (2a)

Eine Lösung von 1.2 g (1.7 mmol) des Phosphinoketenkomplexes 1a in 20 ml Dichlormethan versetzt man bei -78°C mit 0.2 ml (2 mmol) Trimethylphosphin und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Nach dem Entfernen des

überschüssigen Phosphins am Hochvakuum wird das Rohprodukt mit Ether/Pentan (1/5) ausgefällt. Die weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether/Pentan und Trocknen am Hochvakuum liefert **2a** als kräftig orangefarbenes Pulver. Ausbeute 1.27 g (96% bez. auf $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{ClWP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C=O}$). Gef.: C, 50.82; H, 5.20. $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{ClO}_2\text{P}_3\text{W}$ (780.9) ber.: C, 50.76; H, 5.16%.

2. *[1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-4-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-arsa-5-oxa-cyclopenten-3]iodid (2b)*

Wie unter 1. beschrieben versetzt man eine Lösung von 1.3 g (1.8 mmol) **1b** in 20 ml Dichlormethan bei -78°C mit 0.2 ml (2 mmol) Trimethylphosphin. Die analoge Aufarbeitung und Reinigung ergeben ein tiefgelbes Kristallpulver. Ausbeute 1.36 g (95% bez. auf $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{IWAs}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C=O}$). Gef.: C, 35.19; H, 4.57; I, 15.79. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{AsIO}_2\text{P}_2\text{W}$ (792.2) ber.: C, 34.87; H, 4.58%, I, 16.02%.

3. *[1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-4-triethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopenten-3]-chlorid (3a)*

Analog 1. werden 0.9 g (1.27 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan mit 0.2 ml (2.1 mmol) Triethylphosphin umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten und Reinigung erhält man ein orangenes Kristallpulver. Ausbeute 0.97 g (93% bez. auf $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{ClWP})\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C=O}$). Gef.: C, 52.37; H, 5.61. $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{ClO}_2\text{P}_3\text{W}$ (823.0) ber.: C, 52.54; H, 5.63%.

4. *[1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-4-triisopropylphosphoranyliden-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopenten-3]-chlorid (4a)*

Zu einer Lösung von 0.8 g (1.13 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan gibt man bei -78°C 0.2 ml Triisopropylphosphin und erhält nach der Aufarbeitung und Reinigung wie unter 1. beschrieben den Komplex als rotoranges Pulver. Ausbeute 0.9 g (92% bez. auf $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{ClWP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C=O}$). Gef.: C, 54.18; H, 6.24; Cl, 4.21. $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{ClO}_2\text{P}_3\text{W}$ (865.1) ber.: C, 54.15; H, 6.06; Cl, 4.10%.

5. *[1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-4-tri-n-butylphosphoranyliden-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopenten-3]-chlorid (5a)*

Eine Lösung von 1.0 g (1.4 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan wird wie unter 1. beschrieben mit 0.3 ml Tri-n-butylphosphin zur Reaktion gebracht. Die analoge Weiterverarbeitung ergibt ein rotoranges Pulver. Ausbeute 1.12 g (88% bez. auf $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{ClWP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C=O}$). Gef.: C, 56.03; H, 6.79;. $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{W}$ (907.2) ber.: C, 55.61; H, 6.44%.

6. *Dimethylarsino(4-methylphenyl)keten (6)*

Eine Suspension von 1.7 g (2.15 mmol) **2b** wird in 35 ml Toluol unter Rückfluss bis zur vollständigen Auflösung erhitzt. Anschliessend engt man die tiefrote Lösung im Hochvakuum auf 10 ml ein und extrahiert das Keten mit Pentan. Die weitere Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Abziehen des Lösungsmittels und erneute

Extraktion mit Pentan bei -40°C . Nach dem Trocknen im Hochvakuum fällt **2b** als gelbes, kakodylartig riechendes Öl an. Ausbeute 0.42 g (85% bez. auf $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\eta^2\text{-(CH}_3)_2\text{As-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)=\text{C}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{O}]\}\text{I}$). $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{AsO}$ (236.2). Mol.Masse (Feinmassenbestimmung) 236.0191.

7. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iodobis(trimethylphosphin)wolfram (7)

Der bei 6. nach der Extraktion des Ketens verbleibende Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und bei -10°C an Kieselgel chromatographiert, wobei **7** mit Dichlormethan/Ether (5/1) als rote Zone eluiert werden kann. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und mehrstündigem Trocknen am Hochvakuum erhält man **7** als rotbraunes Pulver. Ausbeute 0.97 g (81% bez. auf $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\eta^2\text{-(CH}_3)_2\text{AsC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)=\text{C}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{O}]\}\text{I}$). Gef.: C, 26.18; H, 4.20; I, 22.62; P, 10.91; W, 32.95. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{IOP}_2\text{W}$ (556.0) ber.: C, 25.92; H, 4.17; I, 22.82; P, 11.14; W, 33.07%. Mol.Masse 556 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W).

Dank

Wir danken Herrn J. Riede für die Mithilfe bei der Röntgenstrukturuntersuchung, Frl. S. Kreibich für die massenspektroskopischen Untersuchungen, Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Priv.-Doz. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für die Aufnahme einiger NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn Bad-Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, G. Reber und G. Müller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 642.
- 2 F.R. Kreissl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 102.
- 3 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 4 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2527.
- 5 F.R. Kreissl, in R.B. King und J.J. Eisch (Hrst.), *Organometallic Syntheses*, Vol. 3, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986.
- 6 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 859.
- 7 W. Sieber, M. Wolfgruber, D. Neugebauer, O. Orama und F.R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 67.
- 8 F.R. Kreissl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1485.
- 9 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 102; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 148.
- 10 M. Wolfgruber, W.J. Sieber und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 427.
- 11 M. Wolfgruber, Dissertation TU München, 1983.
- 12 M. Wolfgruber und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C9.
- 13 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *Organometallics*, 2 (1983) 1266.
- 14 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1001.
- 15 E.O. Fischer und P. Friedrich, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 327.
- 16 C.E. Griffin und M. Gordon, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 414.
- 17 H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70 (1966) 751.

- 18 H. Schmidbaur, W. Bucher und D. Scheutzow, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1251.
- 19 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3283.
- 20 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meinecke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.
- 21 H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2649.
- 22 R.C. Taylor, R.L. Keiter und L.W. Cary, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1928.
- 23 M. Herberhold, G.O. Wiedersatz und C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 35.
- 24 F.J. Weigert und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4940.
- 25 T.A. Albright, W.J. Freemann und E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 940.
- 26 J. Firl und W. Runge, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 393.
- 27 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 28 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 29 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.8
- 30 SHELX-Programmsystem, G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- 31 W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 503; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 655.
- 32 W. Keim, F.H. Kowaldt, R. Goddard und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 466.