

Darstellung und Struktur kationischer η^2 -Phosphinocarbenkomplexe des Wolframs¹

Th. Lehotkay^a, K. Wurst^b, P. Jaitner^b, F.R. Kreißl^{a,*}

^a Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching, Germany

^b Institut für Allgemeine Anorganische und Theoretische Chemie der Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria

Eingegangen den 11. März 1996

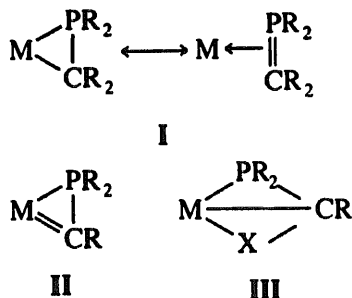
Abstract

The conversion of dicarbonyl cyclopentadienyl carbyne complexes of tungsten $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{alkyl, aryl}$) to metalla-phosphacyclopropene complexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{-PR}'_2][\text{PF}_6]$ can be achieved by addition of chlor-dialkyl/diarylphosphanes in the presence of thallium hexafluorophosphate. The structure of the cationic η^2 -phosphinocarbene complex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Tol})\text{-PMe}_2][\text{PF}_6]$ was determined by X-ray diffraction analysis.

Keywords: η^2 -Phosphinocarbene complexes of tungsten; Carbyne complexes; Carbene complexes

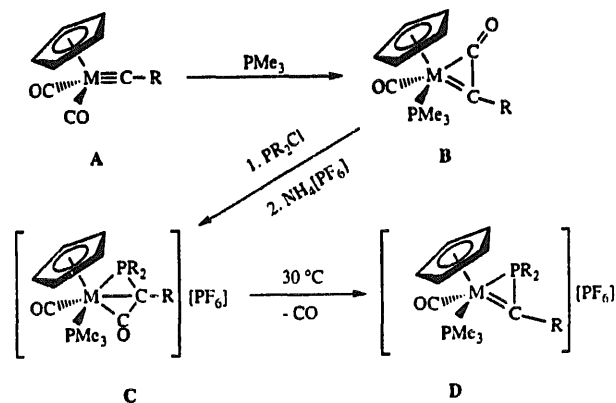
1. Einleitung

Heterocyclische Verbindungen wie Phosphinomethanid- (I), η^2 -Phosphinocarben- (II) oder Metallabicyclo[1.1.0]butankomplexe (III), welche einen Metall-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiring aufweisen, sind insbesondere bei haptotropisomeren Vertretern (I) der Übergangsmetalle Titan [1], Zirkonium [2], Tantal [3], Molybdän [4], Wolfram [5], Mangan [6], Rhenium [7], Eisen [8], Ruthenium [9], Osmium [10], Kobalt [11], Iridium [12], Nickel [13], Palladium [14] und Platin [15] bekannt. Hingegen werden für II und III nur vereinzelt Beispiele mit Tantal [16] und Wolfram [17,18] beschrieben.



Die zum Typ II zählenden kationischen Carbenkom-

plexe mit terminalen Phosphan- oder Carbonylliganden $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{-PR}'_2][\text{X}]$ ($\text{M} = \text{W, Mo}$; $\text{L} = \text{CO, PMe}_3$; $\text{R, R}' = \text{alkyl, aryl}$; $\text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$) lassen sich auf zwei unterschiedlichen Weisen darstellen. Während die trimethylphosphin-substituierten Komplexe (D) in einer mehrstufigen Synthese² via η^2 -Ketenylkomplex [19] (B) und Metallaphosphabicyclo[1.1.0]butanon-hexafluorophosphat [20] (C) zugänglich sind, lassen sich dicarbonyl-substituierte Vertreter durch einfache Umsetzung geeigneter Carbinkomplexe mit Chlordialkyl/arylphosphin in Gegenwart von Natriumtetraphenylborat darstellen [21].

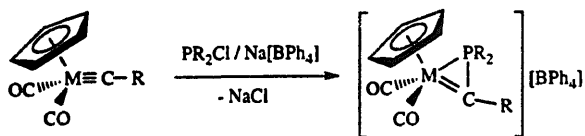


Alle bisherigen Versuche, mittels Röntgenstrukturanalyse genauere Einblicke in die Bindungsverhältnisse

* Corresponding author.

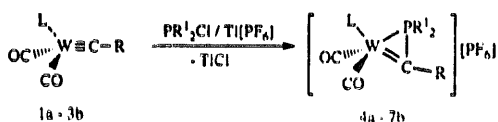
¹ Herrn Prof. Dr. Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

der η^2 -Phosphinocarbenkomplexe zu erhalten, sind an der unzulänglichen Kristallisierbarkeit der betreffenden Verbindungen gescheitert. Hiermit gleichzeitig verbundene Anstrengungen, das relativ voluminöse Tetraphenylborat-Anion durch kleinere, nicht koordinierende PF_6^- bzw. BF_4^- Gegenionen zu ersetzen, sind ebenfalls erfolglos verlaufen.



M = Mo, W; R = alkyl, aryl

Durch Verwendung von Silbertetrafluoroborat bzw. -hexafluorophosphat anstelle von Natriumtetraphenylborat läßt sich zwar das Chloridion als AgCl abfangen, eine gleichzeitige Zersetzung hingegen (Redoxreaktion?) nicht verhindern [22]. Erst der Einsatz des redoxstabilen Thallium(I)-Salzes $\text{Tl}[\text{PF}_6]$ ermöglicht in Gegenwart von Chlordialkyl/arylphosphin die nahezu quantitative Umwandlung geeigneter Übergangsmetallcarbinkomplexe $\text{L}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{R}$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{CpMe}, \text{HBpz}_3$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Tol}$) in kationische η^2 -Phosphinocarbenverbindungen $[\text{L}(\text{CO})_2\text{W}(\text{C}(\text{R})-\text{PR}'_2)]^+ [\text{PF}_6]^-$ ($\text{L} = \text{HBpz}_3, \text{Cp}, \text{CpMe}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{alkyl, aryl}$).



	1a	1b	1c	2a	3b	4a	4b	4c	5a	5c	6a	7b
R	Tol	Ph	Me	Tol	Ph	Tol	Ph	Me	Tol	Me	Tol	Ph
R'						Ph	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Ph
L	Cp	Cp	Cp	CpMe	HBpz ₃	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	CpMe	HBpz ₃

Die neuen Komplexe fallen als gelbe (4a–6a: cyclopentadienyl-substituiert) bzw. grüne (7b: hydro-

trispyrazolyl-substituiert) bei Raumtemperatur stabile, in Dichlormethan oder Aceton gut lösliche, kristalline Feststoffe an.

2. Spektroskopische Untersuchungen

In den Infrarotlösungsmitteleffektiven Spektren (Dichlormethan) der η^2 -Phosphinocarbenkomplexe äußert sich die Überbrückung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in einer deutlichen Verschiebung der ν_{CO} -Strettschwingungen um etwa $70\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen. Überraschend zeigen hierbei die Verbindungen mit einem Phenyl- bzw. Tolylylsubstituenten R am Carbenkohlenstoffatom einen doppelten Bandensatz, während beim Vorliegen eines Methylrestes keine Verdopplung der IR-Banden zu beobachten ist. Obwohl genauere Untersuchungen dieses Phänomens noch anstehen, muß ein sehr rasch ablaufender dynamischer Prozeß angenommen werden, der auf der NMR-Zeitskala nicht mehr faßbar ist.

Die chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren spiegeln den kationischen Charakter der η^2 -Phosphinocarbenkomplexe wider, wobei die Protonensignale teilweise nach tieferen Feldstärken verschoben vorliegen. Die $^1\text{H-NMR}$ - und protonenrauschenkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren stehen mit der Formulierung als kationische η^2 -Phosphinocarbenkomplexe im Einklang. Hervorzuheben ist die signifikante Verschiebung des ehemaligen Carbinkohlenstoffatoms um ca. $\Delta\delta = 50\text{--}80\text{ ppm}$ nach höheren Feldstärken. Seine chemische Abschirmung von $\delta = 235\text{--}245\text{ ppm}$ liegt im Bereich bereits bekannter η^2 -Phosphinocarbenkomplexe [20,21] und vergleichbarer η^2 -Thiocarbenkomplexe [23]. Infolge einer Wechselwirkung mit dem Ringphosphoratom wird das Carbenkohlenstoffatom mit $^1J(^{31}\text{P}\text{--}^{13}\text{C}) = 40\text{ Hz}$ in Dubletts aufgespalten. Für die im Bereich von $\delta = 200\text{--}210\text{ ppm}$ liegenden Carbonylkohlenstoffatome beobachtet man mit $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^{13}\text{C}) = 10\text{--}20\text{ Hz}$ eine wesentlich geringere Aufspaltung.

Im protonenrauschenkoppelten $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum sprechen sowohl die chemischen Verschiebungen der

Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$)

W(1)–P(1)	237.7(4)	P(1)–C(8)	179.4(13)
W(1)–C(1)	201(2)	P(1)–C(9)	182.3(14)
W(1)–C(2)	198(2)	P(1)–C(10)	173.7(14)
W(1)–C(10)	203.2(13)	P(1)–W(1)–C(10)	45.6(4)
W(1)–P(1)–C(8)	126.8(5)	P(1)–C(10)–C(11)	129.9(10)
W(1)–P(1)–C(9)	122.6(5)	C(1)–W(1)–C(2)	90.0(6)
W(1)–P(1)–C(10)	56.7(4)	C(1)–W(1)–C(10)	83.1(5)
W(1)–C(10)–P(1)	77.7(5)	C(2)–W(1)–C(10)	99.5(6)
W(1)–C(10)–C(11)	152.3(10)	C(8)–P(1)–C(9)	107.5(7)
P(1)–W(1)–C(1)	127.5(4)	C(8)–P(1)–C(10)	119.2(7)
P(1)–W(1)–C(2)	88.8(5)	C(9)–P(1)–C(10)	113.6(7)

Ringkohlenstoffatome ($\delta = -114$ bis -154 ppm) als auch die im Vergleich zu einzähnigen Phosphinliganden signifikant kleineren $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ -Wechselwirkungen für das Vorliegen einer Wolframa-phospha-Cyclopropeneinheit [24].

In den FAB-Massenspektren (Nitrobenzylalkohol-Matrix) lassen sich bei allen Verbindungen das Kation $[\text{K}]^+$ und die Fragmentionen $[\text{K}-n\text{CO}]^+$ nachweisen.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Tabelle 1) des η^2 -Phosphinocarbenkomplexes 5a (Abb. 1) zeigt eine leicht verzerrte, quadratische Pyramide mit dem Cyclopentadienylliganden in apikaler Position. Die Basisfläche der Pyramide spannen die in gegenseitiger cis-Position stehenden Carbonyl-Kohlenstoffatome C(1) und C(2) sowie das Carbenkohlenstoff- C(10) und das Phosphoratom P(1) auf. Abweichungen von der Idealgeometrie ergeben sich aus den deutlich unterschiedlichen Bindungswinkeln $\text{C}(1)-\text{W}(1)-\text{C}(2) = 90.0(2)^\circ$ und $\text{P}(1)-\text{W}(1)-\text{C}(10) = 45.6(4)^\circ$. Innerhalb des Wolframa-phospha-cyclopropen-Ringes entsprechen die Abstände $\text{W}(1)-\text{P}(1)$ und $\text{P}(1)-\text{C}(10)$ mit $237.7(4)$ pm bzw. $173.7(14)$ pm Einfachbindungen (Vergl. $\text{W}-\text{C}$: $[\text{Cp}(\text{CO})\text{C}(\text{O})-\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{S}-\text{W}-\text{CH}(\text{R})-\text{SMe}][\text{BF}_4]$ [25] (224.9 pm), $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}_6\text{H}_5$ [26] (232 pm), $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\text{W}-\text{CH}(\text{Me})-\text{SMe}][\text{BF}_4]$ [27] (224.8 pm); $\text{W}-\text{P}$: $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}-\text{C}(\text{Toi})=\text{C}=\text{O}$ (247.1

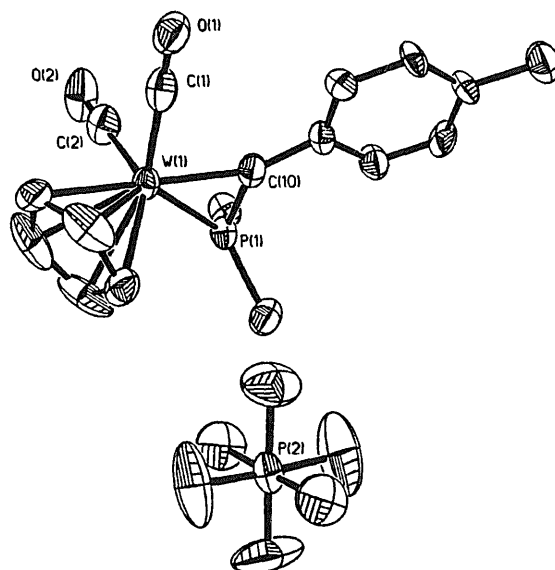


Abb. 1. Kristallstruktur von 5a.

pm) [25], wogegen zwischen dem Wolfram- W(1) und dem Ringkohlenstoffatom C(10) mit $203.2(13)$ pm eine Übergangsmetall-Carbenbindung [23,29] vorliegt. In entsprechenden η^2 -Arsinocarbenverbindungen werden noch kürzere $\text{W}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstände gefunden [30]. Das

Tabelle 2

Kristalldaten zur Strukturbestimmung^a von 5a

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$
Molmasse (g mol^{-1})	614.10
Temperatur (K)	223(2)
Wellenlänge	Mo $\text{K}\alpha$ (71.073 pm)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	
<i>a</i> (pm)	692.8(3)
<i>b</i> (pm)	2414.1(4)
<i>c</i> (pm)	1251.5(4)
β ($^\circ$)	90.72(4) $^\circ$
Zellvolumen (nm^3)	2.0930(12)
Formeleinheiten pro Zelle (<i>Z</i>)	4
Berechnete Dichte (g cm^{-3})	1.949
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	5.734
<i>F</i> (000)	1176
Kristallgröße (mm^3)	$0.3 \times 0.1 \times 0.06$
Gemessener Θ -Bereich	3.01 bis 20.20°
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 6, -1 \leq k \leq 23, -12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	2730
Unabhängige Reflexe	1944 ($R_{\text{int}} = 0.0437$)
Beobachtete Reflexe	1336 mit $I > 4\sigma(I)$
Absorptionskorrektur	ψ -Scan
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least Squares an F^2
Parameter	253
Goodness-of-Fit an F^2	1.026
Endgültige <i>R</i> -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0382, wR2 = 0.0603$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0770, wR2 = 0.709$
Restelektronendichte $\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e nm^{-3})	526, -475

^a Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 405428, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

C(11)-Atom des Tolylysubstituenten befindet sich in der vom Metalla-phospha-cyclopropen-Ring aufgespannten Ebene (Winkelsumme am Carbenkohlenstoffatom C(10) = 359.9°). Die überbrückende PMe₂-Gruppe neigt sich deutlich vom Cyclopentadienylliganden weg (C(8)–P(1)–C(10) = 119.2(7)° und C(9)–P(1)–C(10) = 113.6(7)°), wobei das Phosphoratom infolge des kleinen Bindungswinkels im Dreiring (W(1)–P(1)–C(10) = 56.7(4)°) weit von einer idealen, tetraedrischen Umgebung abweicht.

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (CuO-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und anschließend unter Stickstoff über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Infrarotspektren: Perkin-Elmer FT-IR 1600 (Lösungsmittelfilme unter Verwendung von CaF₂-Küvetten). NMR: FT-NMR-Spektrometer Jeol JNM-GX 270 mit Kühleinrichtung (Meßfrequenzen: ¹H-NMR: 270.27 MHz; ¹³C-NMR: 67.94 MHz; ³¹P-NMR: 109.37 MHz). ¹H- und ¹³C-NMR: Chemische Verschiebung bezogen auf das jeweilige Lösungsmittel; ³¹P-NMR: Chemische Verschiebung bzgl. 85%iger Phosphorsäure als externen Standard). MS: Finnigan MAT90, Molmassen bezogen auf ¹⁸⁴W. Kristallstrukturanalyse (Tabelle 2): Datenaufarbeitung: Lorentz- und Polarisationskorrektur mit nachfolgender empirischer Absorptionskorrektur [31] (ψ -Scan-Verfahren). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELXS-86 [32]) und anschließend nach einem Vollmatrix-LSQ-Verfahren unter Berücksichtigung der F²-Werte verfeinert (SHELXL-93 [33]). Alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern, H-Atome wurden berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert. R-Werte für 1336 Daten und 253 Parameter: R1 = 0.038, wR2 = 0.060. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München. Ausgangsverbindungen: **1a–1c** [34], **2a**, **3b** [35], PMe₂Cl [36], PPh₂Cl (Fa. Fluka).

3.1. [Cp(CO)₂W=C(Tol)-PPh₂] [PF₆] (**4a**)

Zu einer Lösung von 0.49 g (1.20 mmol) **1a** in 20 mL Diethylether gibt man bei –30°C nacheinander 0.42 g (1.20 mmol) Thalliumhexafluorophosphat und 0.22 mL (1.19 mmol) Diphenylchlorphosphin. Nach dreistündigem Rühren bei –10°C dekantiert man die überstehende violette Lösung ab und wäscht den Niederschlag mehrmals mit Diethylether. Das zurückbleibende Rohprodukt wird mit Dichlormethan

aufgeschlämmt und zur Abtrennung von schwerlöslichem Thalliumchlorid über eine feinporöse Fritte filtriert. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan-Ether und Dichlormethan/Pentan ergibt ein dunkelbraunes Pulver. Ausb. 0.83 g (94%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3H, Tol-CH₃), 6.08 (s, 5H, C₅H₅), 7.37 (m, 17H, C₆H_{4/5}). ¹³C-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 21.8 (s, Tol-CH₃), 94.0 (s, C₅H₅), 125.7–143.6 (C₆H_{4/5}), 206.3 (d, ²J(PC) = 10.8 Hz, CO), 236.1 (d, ¹J(PC) = 38.6 Hz, W=C). ³¹P-¹H-NMR (CDCl₃): δ = –114.7 (s, ¹J(¹⁸³WP) = 109.8, PPh₂), –143.9 (sept., ¹J(PF) = 713 Hz, PF₆[–]). IR (CH₂Cl₂): ν (cm^{–1}) = 2058 s, 2037 vs, 2002 s, 1980 vs. MS (FAB): *m/z* = 593 [K]⁺ 564 [K – CO]⁺ 536 [K – 2CO]⁺. Gef.: C, 44.61; H 3.28. C₂₇H₂₂F₆O₂P₂W (738.3). Ber.: C, 43.93; H, 3.00%.

3.2. [Cp(CO)₂W=C(Ph)-PPh₂] [PF₆] (**4b**)

Analog zu 4.1 werden 0.78 g (1.98 mmol) **1b** in 20 mL Diethylether mit 0.70 g (2.00 mmol) Thalliumhexafluorophosphat und 0.36 mL (1.95 mmol) Diphenylchlorphosphin bei –30°C umgesetzt und nach 3 h aufgearbeitet. Dunkelbraunes Pulver. Ausb. 1.27 g (90%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 6.10 (s, 5H, C₅H₅), 7.50 (m, 15H, C₆H_{4/5}). ³¹P-¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = –114.4 (s, ¹J(¹⁸³WP) = 112.7, PPh₂), –143.9 (sept., ¹J(PF) = 710 Hz, PF₆[–]). IR (CH₂Cl₂): ν (cm^{–1}) = 2063 s, 2040 vs, 2007 s, 1983 vs. MS (FAB): *m/z* = 579 [K]⁺ 551 [K – CO]⁺. Gef.: C, 43.58; H, 2.94; W, 24.92. C₂₆H₂₀F₆O₂P₂W (724.2). Ber.: C, 43.12; H, 2.78; W, 25.39%.

3.3. [Cp(CO)₂W=C(Me)-PPh₂] [PF₆] (**4c**)

Entsprechend 3.1 gibt man zu 0.4 g (1.20 mmol) **1c** in 15 mL Diethylether bei –50°C nacheinander 0.42 g (1.20 mmol) Thalliumhexafluorophosphat und 0.22 mL (1.19 mmol) Diphenylchlorphosphin. Nach 1 h wird wie unter 3.1 aufgearbeitet. Orange-braunes Pulver. Ausb. 0.70 g (89%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.07 (d, ³J(PH) = 10.7 Hz, 3H, CH₃), 5.96 (s, 5H, C₅H₅), 7.45 (m, 13H, C₆H_{4/5}). ¹³C-¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 31.7 (d, ²J(PC) = 3.7 Hz, CH₃), 93.3 (s, C₅H₅), 126.3–133.8 (C₆H_{4/5}), 205.6 (d, ²J(PC) = 1.9 Hz, CO), 242.3 (d, ¹J(PC) = 43.0 Hz, W=C). ³¹P-¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = –124.2 (s, ¹J(¹⁸³WP) = 169.7 Hz, PPh₂), –144.1 (sept., ¹J(PF) = 712 Hz, PF₆[–]). IR (CH₂Cl₂): ν (cm^{–1}) = 2066 vs, 2009 vs. MS (FAB): *m/z* = 517 [K]⁺ 489 [K – CO]⁺. Gef.: C, 37.32; H, 2.78. C₂₁H₁₈F₆O₂P₂W (662.2). Ber.: C, 38.09; H 2.74%.

3.4. [Cp(CO)₂W=C(Tol)-PMe₂] [PF₆] (**5a**)

Wie unter 3.1 beschrieben setzt man 0.5 g (1.23 mmol) **2a** mit 0.43 g (1.23 mmol) Thalliumhexafluorophosphat und 0.11 mL (1.21 mmol) Dimethylchlor-

phosphin bei -50°C um. Analoge Aufarbeitung nach 1 h bei -10°C liefert ein braunes Pulver. Ausb. 0.63 g (85%). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.07$ (d, $^2J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 2.37 (s, 3H, Tol- CH_3), 5.97 (s, 5H, C_5H_5), 7.47 (m, 4H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 14.3$ (d, $^1J(\text{FC}) = 42.3$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 22.1 (Tol- CH_3), 92.8 (C_5H_5), 130.0–143.9 (C_6H_4), 208.1 (d, $^2J(\text{PC}) = 6.4$ Hz, CO), 243.9 (d, $^1J(\text{PC}) = 39.5$ Hz, $\text{W}=\text{C}$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -145.1$ (s, $^1J(^{183}\text{WP}) = 129.8$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), -138.7 (sept., $^1J(\text{PF}) = 710$ Hz, PF_6^-). IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2050 vs (m. sh.), 1994 vs (m. sh.). MS (FAB): $m/z = 469$ [K^+ 441 [$\text{K} - \text{CO}$] $^+$]. Gef.: C, 33.38; H, 3.04; W, 29.29. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (614.1). Ber.: C, 33.25; H, 2.95; W, 29.94%.

3.5. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}=\text{C}(\text{Me})-\text{PMe}_2}][\text{PF}_6]$ (5c)

Wie unter 3.1 beschrieben bringt man 0.42 g (1.27 mmol) 1c mit 0.45 g (1.29 mmol) Thalliumhexafluorophosphat und 0.12 mL (1.27 mmol) Dimethylchlorphosphin bei -60°C zur Reaktion. Entsprechende Aufarbeitung bei -30°C liefert 6c als gelbes Pulver. Ausb. 0.55 g (80%). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.57$ (d, $^2J(\text{PH}) = 5.4$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 2.97 (d, $^3J(\text{PH}) = 5.6$ Hz, 3H, CCH_3), 5.92 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 13.5$ (d, $^2J(\text{PC}) = 41.3$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 3.17 (d, $^3J(\text{PC}) = 10.7$ Hz, CH_3), 93.7 (s, C_5H_5), 123.2–137.0 (C_6H_4), 209.1 (m, CO). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): $\delta = -154.5$ (s, $^1J(^{183}\text{WP}) = 165.4$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), -138.8 (sept., $^1J(\text{PF}) = 712$ Hz, PF_6^-). IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2058 vs, 1999 vs. MS (FAB): $m/z = 393$ [K^+ 365 [$\text{K} - \text{CO}$] $^+$]. Gef.: C, 24.52; H, 2.64. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (538.0). Ber.: C, 24.56; H 2.62%.

3.6. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\overline{\text{W}=\text{C}(\text{Tol})-\text{PPh}_2}][\text{PF}_6]$ (6a)

Die Darstellung von 6a lehnt sich an die Vorschrift von 1 an. Die äquimolare Umsetzung von 0.49 g (1.16 mmol) 2a mit 0.41 g (1.17 mmol) Thalliumhexafluorophosphat und 0.21 mL (1.14 mmol) Diphenylchlorphosphin bei -30°C liefert nach analoger Aufarbeitung 6a als braunes Pulver. Ausb. 0.75 g (87%). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.30$ bzw. 2.33 (2 s, Tol- CH_3 bzw. CpCH_3), 5.32 und 5.95 (2m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.44 (m, 14H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CpCH_3), 21.8 (Tol- CH_3), 91.5–142.6 (C_6H_5 und $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 206.8 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.19$ Hz, CO), 240.4 (d, $^1J(\text{PC}) = 17.5$ Hz, $\text{W}=\text{C}$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -113.8$ (s, $^1J(^{183}\text{WP}) = 107.0$ Hz, PPh_2), -144.1 (sept., $^1J(\text{PF}) = 708$ Hz, PF_6^-). IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2057 s, 2035 vs, 1999 vs, 1981 s. MS (FAB): $m/z = 607$ [K^+ 579 [$\text{K} - \text{CO}$] $^+$]. Gef.: C, 46.06; H, 3.36; W, 24.33. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (752.3); Ber.: C, 44.71; H, 3.22; W, 24.44%.

3.7. $[\text{HBp}_2(\text{CO})_2\overline{\text{W}=\text{C}(\text{Ph})-\text{PPh}_2}][\text{PF}_6]$ (7b)

Bei Raumtemperatur werden 0.57 g (1.03 mmol) 3b in 20 mL Diethylether mit 0.36 g (1.03 mmol) Thalliumhexafluorophosphat und 0.19 mL (1.03 mmol) Diphenylchlorphosphin umgesetzt. Die rote Suspension färbt sich nach 48 h hellgrün. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag gründlich mit Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und vom schwerlöslichen Thalliumchlorid über eine feinporöse Fritte getrennt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether und Dichlormethan/Pentan liefert ein leuchtend grünes Pulver. Ausb. 0.82 g (91%). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 6.72$ (m, 24H, C_3H_3 , C_6H_5). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 108.0$ – 146.2 (C_6H_5 , C_3H_3), 215.1 (d, $^2J(\text{PC}) = 17.5$ Hz, CO), 243.7 (d, $^1J(\text{PC}) = 38.6$ Hz, $\text{W}=\text{C}$). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -96.8$ (s, $^1J(^{183}\text{WP}) = 58.5$ Hz, PPh_2), -144.1 (sept., $^1J(\text{PF}) = 710$ Hz, PF_6^-). IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2036 vs (m. sh.), 1969 vs (m. sh.). MS (FAB): $m/z = 727$ [K^+ 699 [$\text{K} - \text{CO}$] $^+$ 671 [$\text{K} - 2\text{CO}$] $^+$]. Gef.: C, 41.18; H, 2.97. $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{BF}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (872.2). Ber.: C, 41.31; H, 2.89%.

Dank

Wir danken Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] M. Etienne, R. Choukroun, M. Basso-Bert, F. Dahan und D. Gervais, *Nouv. J. Chem.*, 8 (1984) 531.
- [2] (a) N.E. Schore und H.J. Hope, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4251; (b) R. Choukroun, F. Dahan, D. Gervais und C. Rifai, *Organometallics*, 9 (1990) 1982; (c) H.H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecky, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier und G. Müller, *Organometallics*, 13 (1994) 610.
- [3] (a) V.C. Gibson, C.E. Graitmann, P.M. Hare, M.L.H. Green, J.A. Bandy, P.D. Grebenik und K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 2025; (b) M.L.H. Green, P.M. Hare und J.A. Bandy, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 61; (c) H.W. Turner, R.R. Schrock, J.D. Fellmann und S.J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4942; (d) F.A. Cotton, L.R. Falvello und R.C. Najjar, *Organometallics*, 1 (1982) 1640.
- [4] (a) M. Brookhart, K. Cox, F.G.N. Cloke, J.C. Green, M.L.H. Green, P.M. Hare, J. Bashkin, A.E. Derome und P.D. Grebenik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 423; (b) E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 823; (c) L. Dahlenburg und B. Pietsch, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 199; (d) L. Weber, T. Matzke und R. Boese, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 739.

- [5] (a) H.H. Karsch, H.U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, K. Jörg und W. Malisch, *New J. Chem.*, 13 (1989) 319; (b) R.T. Baker, J.C. Calabrese, R.L. Harlow und I.D. Williams, *Organometallics*, 12 (1993) 830.
- [6] (a) E. Lindner, E. Ossig und M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 107; (b) G.D. Vaughn, K.A. Krein und J.A. Gladysz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 245.
- [7] (a) R.G. Bergman, P.F. Seidler und T.T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4358; (b) K.W. Chiu, C.G. Howard, H.S. Rzepa, R.N. Sheppard, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 1 (1982) 441.
- [8] (a) J. Gotzig, A.L. Rheingold und H. Werner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 814; (b) H.H. Karsch, H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 637; (c) H.H. Karsch, H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2200; (d) T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6966.
- [9] (a) H. Schmidbaur und G. Blaschke, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 35 (1980) 584; (b) J.F. Hartwig, R.A. Andersen und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 13 (1991) 6492; (c) J. Gotzig und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 99.
- [10] T. Behling, C.S. Girolami, G. Wilkinson, R.G. Somerville und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 877.
- [11] (a) H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 783; (b) E. Lindner, P. Neese, W. Hiller und R. Fawzi, *Organometallics*, 5 (1986) 2030.
- [12] (a) W.D. McGhee, T. Foo, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8543; (b) M.D. Fryzuk, K. Joshi, R.K. Chadha und S.J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8724.
- [13] H.H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 32 (1977) 762.
- [14] A. Sacco, G. Vasapollo, C.F. Nobile, A. Piergiovanni, M.A. Pellinghelli und M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 397.
- [15] S. Bresadola, N. Bresciani-Pahor und B. Longato, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 73.
- [16] (a) V.C. Gibson, T.P. Kee und W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 313; (b) H.M. Anstice, H.H. Fielding, V.C. Gibson, C.E. Housecroft und T.P. Kee, *Organometallics*, 10 (1991) 2183; (c) N. Hovnanian und L.G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C29.
- [17] M. Wolfgruber und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C4.
- [18] (a) J. Ostermeier, W. Hiller und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 491 (1995) 253; (b) C. Ogris, J. Ostermeier, M. Heckel, W. Hiller und F.R. Kreißl, *Inorg. Chim. Acta*, 222 (1994) 77.
- [19] F.R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 102.
- [20] F.R. Kreißl und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch. Teil B*, 43 (1988) 1307.
- [21] F.R. Kreißl, J. Ostermeier und C. Ogris, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 289.
- [22] Th. Lehotkay und F.R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.
- [23] (a) H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen und R.J. Angelici, *Organometallics*, 5 (1986) 2489; (b) H.P. Kim und R.J. Angelici, *Organometallics*, 5 (1986) 2481; (c) F.R. Kreißl und H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904; (d) N. Ullrich, C.M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 45 (1990) 921.
- [24] (a) P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229; (b) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, *³¹P- and ¹³C-NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, Berlin, 1979.
- [25] F.R. Kreißl, W. Schütt, J. Ostermeier und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1152.
- [26] V.A. Semion und Y.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 9 (1968) 1046.
- [27] F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 289.
- [28] F.R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 632.
- [29] U. Schubert, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.) *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [30] F.R. Kreißl, Th. Lehotkay und E. Herdtweck, unveröffentl. Ergebnisse.
- [31] A.C.T. North, D. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, 24 (1968) 351.
- [32] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for crystal structure solutions*, Göttingen, 1986.
- [33] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the refinement of crystal structures*, Göttingen, 1993.
- [34] (a) E.O. Fischer, T.L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreißl und J.O. Besenhard, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3397; (b) W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- [35] M. Green, J.A.K. Howard, A.P. James, C.N. Nunn und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 187.
- [36] A.B. Burg und P.J. Slota, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1107.