

Tabelle 1

Die wichtigsten Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von **2b**

W–C(1)	78(3)	W–(2)	180(2)	W–C(4)	234(2)
W–C(5)	239(2)	W–C(6)	241(2)	W–C(7)	239(2)
W–C(8)	236(2)	W–P	240(5)	C(1)–O	130(3)
C(2)–C(3)	149(2)	C(1)–W–C(2)	93.1(9)	C(1)–W–P	86.4(8)
C(2)–W–P	89.7(5)	W–C(2)–C(3)	177.1(12)		

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Lösungsspektrums (CH_2Cl_2) findet man jeweils eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung: **2a** 1890vs; **2b** 1880vs (cm^{-1}). Die Protonen-NMR-Spektren lassen sich mit beiden Carbinkomplexen bestens vereinbaren (CD_2Cl_2 , δ -Werte relativ int. CDHCl_2 5.4 ppm; **2a**: C_6H_4 δ 7.15 ppm, m(4); C_5H_5 δ 5.49 ppm, d, J 1.2 Hz (5); CH_3 δ 2.24 ppm, s(3); PCH_3 δ 1.47 ppm, d, J 9.2 Hz (9). **2b**: C_6H_4 δ 7.17 ppm, m (4); C_5H_5 5.57 ppm, d, J 1.2 Hz(5); CH_3 δ 2.20 ppm, s(3); PCH_3 δ 1.69 ppm, d, J 9.1 Hz (9). Eine eindrucksvolle Bestätigung des Strukturvorschlags für **2a** und **2b** findet sich in den protonenrauschenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren (-20°C , CD_2Cl_2 , chem. Verschiebung relativ CD_2Cl_2 δ 54.2 ppm. **2a**: $\text{Mo}\equiv\text{C}$ δ 239.7 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 22.0 Hz; CO δ 249.2 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 14.7 Hz; C_6H_4 δ 145.3, 136.9, 128.7, 128.2 ppm; C_5H_5 δ 91.9 ppm; PCH_3 δ 24.2 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 22.0 Hz; CH_3 δ 21.7 ppm. **2b**: $\text{W}\equiv\text{C}$ δ 285.1 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 9.8 Hz; CO δ 243.3 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 4.9 Hz; C_6H_4 δ 150.6, 135.7, 128.6, 127.3 ppm; C_5H_5 δ 89.8 ppm; PCH_3 δ 25.7 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 31.7 Hz; CH_3 δ 21.7 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (-20°C , CD_2Cl_2 , chem. Verschiebung relativ ext. H_3PO_4) findet man für **2a** (δ 22.1 ppm) und **2b** (δ -11.3 ppm, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 439.5 Hz) jeweils ein scharfes Singulett, welches bei **2b** infolge einer $^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$ -Kopplung von Satelliten begleitet wird.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der phosphin-substituierten Carbinkomplexe **2a** und **2b** zeigen beim elektronenstossinduzierten Zerfall die jeweiligen Molekülonen M^+ (**2a** $m/z = 370$; **2b** $m/z = 456$). Die Fragmentierung wird durch parallele Abspaltung eines Methylradikals bzw. Kohlenmonoxid eingeleitet.

Die für **2b** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt den spektroskopisch abgeleiteten Molekülaufbau der Carbinkomplexe bestens. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sowie die Struktur sind der Tabelle 1 bzw. der Fig. 1 zu entnehmen.

2b weist am chiralen Wolfram eine pseudooktaedrische Koordination auf, wobei die Winkel zwischen dem Carbonyl-, dem Phosphin- und dem Carbinliganden 89.7° , 93.1° bzw. 86.4° betragen. Der Metall–Cp-Ligand-Abstand entspricht mit einem gemittelten Wert von 237 pm annähernd dem in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-Tol}$ [6]. Gegenüber **1b** erfährt die CO-Bindung eine mittlere Aufweitung von 13 pm.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Na/K-, Na/Pb-Legierung, P_4O_{10}) und in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt.

1. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)molybdän (**1a**). 1.39 g (4.0 mmol) *trans*-Tetracarbonylchloro(4-methylphenylcarbin)molybdän [7] werden in 40 ml Ether suspendiert und bei -30°C mit 0.35 g (4.0 mmol) Natriumcyclo-

dunkelrot färbt. Anschliessend filtriert man über eine Fritte (D3) und arbeitet analog 2. auf. Dunkelrote Kristalle. Ausbeute: 0.12 g (10% bez. auf **1b**). Gef.: C, 44.83; H, 4.67; P, 6.81; Mol. Gew. 456 (massenspektroskopisch. bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{WOP}$ (456.2) ber.: C, 44.76; H, 4.64; P, 6.81%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 2 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.
- 3 F.R. Kreissl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 102.
- 4 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, IXth International Conference on Organometallic Chemistry, Dijon 1979, Abstracts, p. B9.
- 5 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und K. Eberl, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 859.
- 6 E.O. Fischer, T.L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreissl und J.O. Besenhard, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3397.
- 7 W. Uedelhoven, Dissertation, Technische Universität München, 1979.