

*Journal of Organometallic Chemistry*, 376 (1989) 45–52  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20083

## Übergangsmetallketen-Verbindungen

### XXXIII \*. Synthese von $\eta^3$ -Phosphino-, Arsino- und Thioketen-Komplexen des Wolframs

Matthias Wolfgruber, Claudia M. Stegmair und Fritz R. Kreissl \*

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

(Eingegangen den 17. Mai 1989)

#### Abstract

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)carbyne complexes of tungsten  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph, Tol}$ ) react with halo-phosphines, -arsines or 2-nitrobenzenesulphenyl chloride to provide the corresponding  $\eta^3$ -coordinated phosphino-, arsino- and thio-ketene complexes  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Hal}\overline{\text{W}}\text{ER}'_n\text{C}(\text{R})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  ( $\text{E} = \text{P, As, S}$ ;  $\text{R}' = \text{Me, Ph, C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ). The reaction conditions and the spectroscopic data are reported.

#### Zusammenfassung

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)carbinkomplexe des Wolframs  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph, Tol}$ ) setzen sich mit halogenierten Phosphinen, Arsenen oder 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid zu den entsprechenden  $\eta^3$ -koordinierten Phosphino-, Arsino- bzw. Thioketenkomplexen  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Hal}\overline{\text{W}}\text{ER}'_n\text{C}(\text{R})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  ( $\text{E} = \text{P, As, S}$ ;  $\text{R}' = \text{Me, Ph, C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ) um.

#### Einleitung

Die Umsetzung cyclopentadienyl-substituierter Carbinkomplexe von Molybdän und Wolfram  $\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}\equiv\text{CR}$  [2,3] ( $\text{R} = \text{Me, Ph, Tol}$ ;  $\text{L} = \text{CO, PR}_3$ ) mit Lewis-Basen wie Phosphinen [4,5], Kohlenmonoxid [6,7], Isonitrilen [8] oder Cyaniden [9,10] eröffnet einen einfachen präparativen Zugang zu neutralen bzw. anionischen  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Ketenylverbindungen [3–5,11]. Im Gegensatz hierzu erfolgt mit Lewis-Säuren unter einem elektrophilen Angriff am nukleophilen Carbinkohlenstoff die Bildung

\* XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

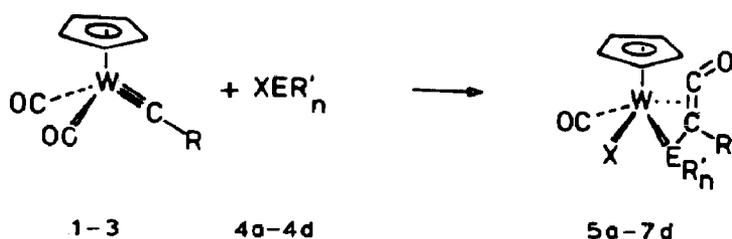
von  $\eta^2$ -Acyl- [12,13],  $\eta^1$ -Carben- [14,15],  $\eta^2$ -Thiocarben- [15,16] bzw. mehrkernigen Metallkomplexen [17,18]. Während sekundäre Phosphine, wie Diphenylphosphin, erst bei höherer Temperatur die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung unter Ausbildung eines Wolframa-phospha-cyclopropan-Derivates angreifen [19], setzen sich halogenierte Phosphine [20], Arsine oder 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  in einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion in hohen Ausbeuten zu neuen  $\eta^3$ -Ketenkomplexen um.

### Präparative Ergebnisse

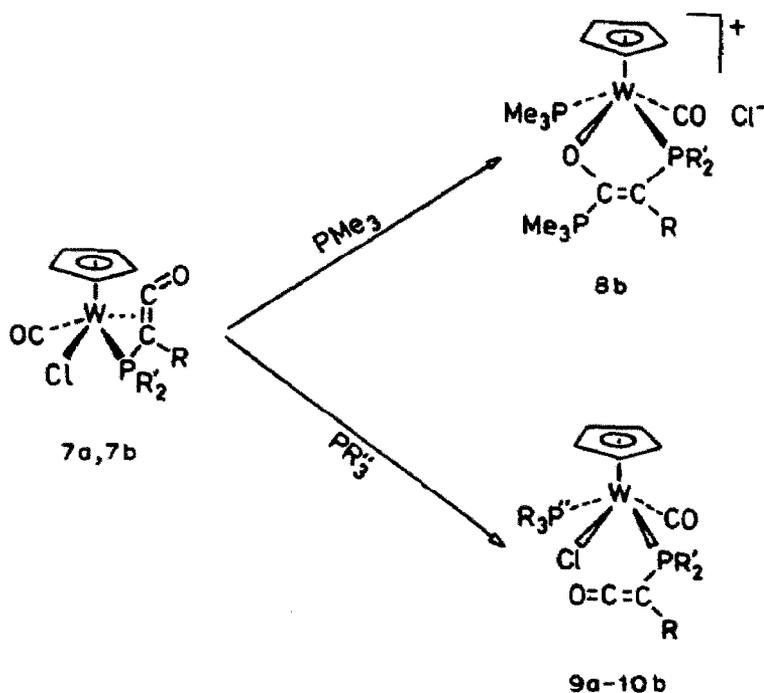
Die Umsetzung von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)carbin-komplexen des Wolframs [2,3] führt bei  $-78^\circ\text{C}$  mit ausgewählten monohalogenierten Phosphinen ( $\text{Me}_2\text{PCl}$  (**4a**),  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (**4b**)) oder Arsinen ( $\text{Me}_2\text{AsI}$  (**4c**)) sowie mit 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid (**4d**) in ausgezeichneten Ausbeuten zu Phosphino- (**5a–7b**), Arsino- (**5c**) und Thioketenkomplexen (**5d**, **7d**). Der Ketenligand liegt hierbei sowohl über das Heteroatom (P, As, S) als auch über das Heterokumulengerüst  $\eta^3$ -koordiniert am Zentralmetall vor. Die diamagnetischen Komplexverbindungen fallen als rosafarbene bis violette (**5a–7b**) bzw. grüne (**5d**, **7d**) Pulver an. Sie sind in Substanz bei Raumtemperatur beständig, zersetzen sich aber in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan langsam ab  $-55^\circ\text{C}$ .

Diese Carbin-Keten-Umwandlung lässt sich als formale elektrophile Addition eines  $\text{PR}_2^-$ ,  $\text{AsR}_2^-$  oder  $\text{SR}$ -Kations an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung diskutieren. Aus dem dann als Zwischenstufe zu postulierenden heteroatom-substituierten Carbenkomplex sollte in einer baseninduzierten Carbonyl-Carben-Kupplung die neue Ketenverbindung gebildet werden. Der Ketenligand setzt sich somit aus einem ursprünglichen Carbin- (CR), einem Carbonyl- (CO) und einem kationischen  $\text{ER}_n$ -Baustein ( $\text{R}_2\text{P}^+$ ,  $\text{R}_2\text{As}^+$ ,  $\text{RS}^+$ ) zusammen.

Die Umsetzung des  $\eta^3$ -Diphenylphosphinoketen-Komplexes **7b** mit Trimethylphosphin führt bei  $-78^\circ\text{C}$  in ausgezeichneten Ausbeuten zu einem kationischen Komplex **8** mit einem P,O-Chelatliganden, welcher auch bei der Reaktion von Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)((diphenylphosphino)(4-methylphenyl)keten)-



	R		$\text{XER}'_n$		5a	5c	5d	6b	7a	7b	7d
1	Me	4a	$\text{ClPMe}_2$	R	Me	Me	Me	Ph	Tol	Tol	Tol
2	Ph	4b	$\text{ClPPh}_2$	E	P	As	S	P	P	P	S
3	Tol	4c	$\text{IASMe}_2$	X	Cl	I	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
		4d	$\text{ClSC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	R'	Me	Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	Ph	Me	Ph	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$



<b>8b</b>	R = Tol, R' = Ph
<b>9a</b>	R = Tol, R' = Me, R'' = OMe
<b>9b</b>	R = Tol, R' = Ph, R'' = OMe
<b>10b</b>	R = Tol, R' = Ph, R'' = Ph

(trimethylphosphin)wolfram mit  $\text{PMe}_3$  anfällt [21,22]. Diese Additions-Umlagerungsreaktion erfordert primär den Angriff der Phosphinbasen am elektrophilen zentralen Ketenkohlenstoffatom, gefolgt von der Substitution des Halogenliganden durch den ehemaligen Ketensauerstoff.

Schwächer basische Phosphine wie  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  oder  $\text{P}(\text{OMe})_3$  führen bei Trockeneistemperatur lediglich zur Substitution der  $\pi$ -Keteneinheit unter Ausbildung von  $\eta^1$ -Phosphinoketen-Komplexen (**9a**, **9b**, **10b**). Die gebildeten Addukte liessen sich wegen gleichzeitig beginnender Zersetzung der Ausgangsketenverbindungen (**7a**, **7b**) bisher nicht analysenrein isolieren.

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Die IR-Spektren der neuen Verbindungen **5a-7d** zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils eine sehr intensive Metallcarbonylschwingung bei  $1960\text{--}2004\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache Schwingung für das wolframkoordinierte Heterokumulensystem bei ca.  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **5a–7d** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –50 °C. (Chemische Verschiebungen relativ CHDCl<sub>2</sub> = 5.4 ppm; Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4/5</sub>	C-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>5a</b>	5.27 (d/1.1,5H)		1.64 (d/9.8,3H)	1.97 (d/9.3,3H) 1.77 (d/11.4,3H)
<b>5c</b>	5.32 (s,5H)		2.12 (s,3H)	1.97 (s,3H) 1.64 (s,3H)
<b>5d</b>	5.23 (s,5H)	7.89 (m,4H)	2.58 (s,3H)	
<b>6b</b>	5.26 (s,5H)	7.41 (m,15H)		
<b>7a</b>	5.35 (d/0.9,5H)	7.29 (m,4H)	2.40 (s,3H)	1.99 (d/12.8,3H) 1.75 (d/10.9,3H)
<b>7b</b>	5.23 (s,5H)	7.51 (m,10H) 7.16 (m,4H)	2.30 (s,3H)	
<b>7d</b>	5.30 (s,5H)	7.94 (m,4H) 7.28 (m,4H)	2.39 (s,3H)	

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 1) der Komplexe **5a–7d** tritt gegenüber den Spektren der Ausgangsverbindungen jeweils ein zusätzliches Signal für die insertierte PR'<sub>2</sub>-, AsR'<sub>2</sub>- oder SR'-Gruppe auf. Für die magnetisch nichtäquivalenten P- und As-Methylprotonen werden in den Spektren der Komplexe **5a**, **5c** und **7a** jeweils zwei Signale beobachtet, welche bei den Phosphinoketenen zusätzlich in Dubletts aufgespalten werden. Abgesehen von einer deutlichen zusätzlichen Abschirmung der Cyclopentadienylprotonen erfahren die übrigen Resonanzen im Vergleich zu den Edukten nur geringfügige Änderungen.

Tabelle 2

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen **5a–7d** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –50 °C. (Chemische Verschiebungen relativ CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 54.2 ppm, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	W-CO	C=C=O	R	R'	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	C=C=O
<b>5a</b>	250.0 (d; 8.8)	218.2 (d; 7.8)	7.9	11.7/0.85 (d; 36.1/d; 38.1)	89.4	14.9 (d; 22.5)
<b>5c</b>	245.6	218.4	12.0	7.0/1.9	89.2	<sup>a</sup>
<b>5d</b>	249.4	217.0	11.8	146.8–126.0	91.6	45.9
<b>6b</b>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>		135.2–126.1	89.7	<sup>a</sup>
<b>7a</b>	248.1 (d; 7.8)	216.7 (d; 7.8)	136.6–129.2 21.3	11.2/3.1 (d; 36.1/d; 35.2)	89.9	19.1 (d; 21.5)
<b>7b</b>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	20.5	136.1–128.0	89.6	<sup>a</sup>
<b>7d</b>	247.3	215.8	20.4	146.9–125.8	91.8	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Signal aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht gefunden.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die Carbin/Keten-Umwandlung lässt sich in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 2) der Verbindungen **5a–7d** gut verfolgen. Die Diskussion soll stellvertretend am Beispiel von Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -dimethylphosphino-methylketen)wolfram (**5a**) erfolgen. Besonderes Interesse gilt hierbei dem Carbonylliganden und beiden Kohlenstoffatomen der Heterokumuleneinheit, welche aus einer CC-Kupplungsreaktion eines Carbonylliganden mit dem ehemaligen Carbinkohlenstoff resultiert. Neben einem relativ stark entschirmten Metallcarbonylkohlenstoff ( $\delta = 250.0$ ) findet man den terminalen ( $\delta = 14.9$ ) und zentralen ( $\delta = 218.2$ ) Ketenkohlenstoff infolge einer <sup>31</sup>P–<sup>13</sup>C-Kopplung als Dubletts in den zu erwartenden Verschiebungsbereichen. Die magnetische Nichtäquivalenz beider P-Methylgruppen führt wie schon im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu zwei getrennten Dubletts bei  $\delta = 11.7$  und  $\delta = 0.85$ .

### <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (relativ ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) der Phosphinoketenkomplexe weisen jeweils ein von Wolframsatelliten [<sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>31</sup>P)] begleitetes Singulett auf: **5a**  $\delta = -47.9$  (190.4 Hz); **7a**  $\delta = -50.2$  (185.5 Hz); **7b**  $\delta = -38.5$  (180.7 Hz).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in gereinigter Argonatmosphäre mit getrockneten (Na/K-, Na/Pb-Legierung, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: FT-Infrarot-Spektrometer, Nicolet 5 DX, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JEOL-JNM-GX 270, Massenspektren: Varian MAT 311A.

### 1. Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -dimethylphosphinomethylketen)wolfram (**5a**)

Eine Lösung von 0.92 g (2.77 mmol) Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylcarbinwolfram (**1**) in 10 ml Dichlormethan wird unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  mit der äquivalenten Menge Dimethylchlorphosphin versetzt, wobei die Farbe der Lösung augenblicklich nach Dunkelrot umschlägt. Das Rohprodukt wird mit Ether/Pentan (1/10) ausgefällt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether/Pentan gereinigt. Anschliessendes Trocknen am Hochvakuum bei Raumtemperatur liefert **5a** in Form eines rosaroten Pulvers. Ausbeute: 1.1 g (93% bez. auf **1**). Gef.: C, 30.66; H, 3.29; P, 7.03. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ClO<sub>2</sub>PW (428.5) ber.: C, 30.83; H, 3.29; P, 7.23%.

### 2. Carbonyliodo( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -dimethylarsino-methylketen)wolfram (**5c**)

Analog 1. werden 0.95 g (2.86 mmol) **1** mit der äquivalenten Menge Dimethyliodarsin zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung fällt **5c** als violettes Kristallpulver an. Ausbeute: 1.39 g (86% bez. auf **1**). Gef.: C, 23.64; H, 2.60; I, 22.17; W, 32.66. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>AsIO<sub>2</sub>W (563.9) ber.: C, 23.43; H, 2.50; I, 22.50; W, 32.60%.

### 3. Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -2-nitrobenzothiomethylketen)wolfram (**5d**)

Eine Lösung von 0.31 g (0.93 mmol) **1** versetzt man bei  $-78^\circ\text{C}$  mit der äquivalenten Menge an 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid, wobei die Farbe der Lösung rasch von Orange nach Dunkelbraun umschlägt. Aufarbeitung gemäss 1. führt zu

einem dunkelgrünen Pulver. Ausbeute: 0.46 g (94% bez. auf 1). Gef.: C, 34.84; H, 2.46; N, 2.59; Cl, 6.75; W, 34.98.  $C_{15}H_{12}ClNO_4SW$  (521.6) ber.: C, 34.54; H, 2.32; N, 2.68; Cl, 6.80; W, 35.00%.

4. *Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -diphenylphosphinophenylketen)wolfram (6b)*

Man versetzt eine Lösung von 0.48 g (1.22 mmol) **2** in Dichlormethan bei  $-78^\circ C$  mit der äquimolaren Menge Diphenylchlorphosphin, wobei augenblicklich ein Farbumschlag von Orange nach Dunkelrot auftritt. Das Rohprodukt wird mit Ether/Pentan (1/50) ausgefällt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether/Pentan gereinigt. Die anschliessende Trocknung am Hochvakuum bei Raumtemperatur liefert **6b** als blassrotes Kristallpulver. Ausbeute: 0.64 g (85% bez. auf **2**). Gef.: C, 50.76; H, 3.61.  $C_{26}H_{20}ClO_2PW$  (614.7) ber.: C, 50.78; H, 3.28%.

5. *Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -dimethylphosphino-4-methylphenylketen)wolfram (7a)*

Analog 4. werden 1.04 g (2.55 mmol) **3** mit der äquimolaren Menge an Dimethylchlorphosphin umgesetzt und aufgearbeitet. Blassrotes Kristallpulver. Ausbeute: 1.24 g (96% bez. auf **3**). Gef.: C, 40.14; H, 3.64; Cl, 7.75; P, 6.09; W, 35.46.  $C_{17}H_{18}ClO_2PW$  (504.6) ber.: C, 40.46; H, 3.60; Cl, 7.03; P, 6.14; W, 36.43%.

6. *Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -diphenylphosphino-4-methylphenylketen)wolfram (7b)*

Wie unter 4. beschrieben werden 0.90 g (2.2 mmol) **3** mit der äquimolaren Menge an Diphenylchlorphosphin umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrotes Kristallpulver. Ausbeute: 1.29 g (93% bez. auf **3**). Gef.: C, 51.62; H, 4.00.  $C_{27}H_{22}ClO_2PW$  (628.7) ber.: C, 51.66; H, 3.52%.

7. *Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -2-nitrobenzothio-4-methylphenylketen)wolfram (7d)*

Eine Lösung von 0.6 g (1.47 mmol) **3** in 10 ml Dichlormethan wird bei  $-78^\circ C$  mit der äquivalenten Menge an 2-Nitrobenzolsufenylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung entsprechend der Vorschrift 3. liefert **7d** als dunkelgrünes Pulver. Ausbeute: 0.82 g (93% bez. auf **3**). Gef.: C, 41.99; H, 2.73; N, 2.25; W, 30.15.  $C_{21}H_{16}ClNO_4SW$  (597.7) ber.: C, 42.20; H, 2.70; N, 2.34; W, 30.78%.

8. *[1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-trimethylphosphin-4-trimethylphosphoranylidene-1-wolframa-2-phospha-5-oxa-cyclopenten-3]chlorid (8b)*

Eine Lösung von 1.2 g (1.7 mmol) des  $\eta^3$ -Phosphinoketenkomplexes **7b** in 20 ml Dichlormethan versetzt man bei  $-78^\circ C$  mit 0.2 ml (2 mmol) Trimethylphosphin und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Nach 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 **8b** als kräftig orangefarbenes Pulver. IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(CO)$  1800vs, 1532s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ ,  $CDHCl_2$   $\delta = 5.4$  ppm,  $^{31}P$ - $^1H$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)  $C_6H_5$  7.66–7.38 (m, 10H),  $C_6H_4$  6.76 (m, 4H),  $C_5H_5$  5.00 (s, 5H),  $CH_3$

2.30 (s, 3H), PCH<sub>3</sub> 1.91 (d/14.5, 9H), PCH<sub>3</sub> 1.75 (d/9.5, 3H). Ausbeute 1.27 g (96% bez. **7b**). Gef.: C, 50.88; H, 5.23. C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>ClO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>W (780.9) ber.: C, 50.76; H, 5.16%.

**9. Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(dimethylphosphino)(4-methylphenyl)keten]-trimethylphosphit)wolfram (**9a**)**

Zu einer Lösung von 0.5 g (1 mmol) des  $\eta^3$ -Phosphinoketenkomplexes **7a** in 20 ml Dichlormethan gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.13 g (1.05 mmol) Trimethylphosphit und erwärmt unter Rühren auf  $-20^\circ\text{C}$ . Nach dem Entfernen des überschüssigen Phosphits 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 **9a** als orangefarbenes Pulver. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2110vs, 1789vs cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDHCl<sub>2</sub>  $\delta = 5.4$  ppm, <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 7.17 (m, 4H), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 5.24 (t/1.0, 5H), CH<sub>3</sub> 2.26 (s, 3H), POCH<sub>3</sub> 3.58 (d/11.2, 9H), PCH<sub>3</sub> 1.58 (dd/9.3/2.0, 6H). Ausbeute 0.57 g (91% bez. auf **7a**). C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>ClO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>W (628.7). Mol.Masse 628 (massenspektrometrisch bez. auf <sup>184</sup>W).

**10. Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(diphenylphosphino)(4-methylphenyl)keten]-trimethylphosphit)wolfram (**9b**)**

Analog 9. setzt man 0.75 g (1.2 mmol) **7b** mit 0.16 g (1.2 mmol) Trimethylphosphit um. Orangefarbenes Pulver. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2104vs, 1793vs cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDHCl<sub>2</sub>  $\delta = 5.4$  ppm, <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 8.00–7.30 (m, 10H), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 6.95 (m, 4H), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 5.22 (s, 5H), CH<sub>3</sub> 2.29 (s, 3H), POCH<sub>3</sub> 3.57 (d/12.0, 9H). Ausbeute 0.76 g (93% bez. auf **7a**). C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>ClOP<sub>2</sub>W (752.8). Mol.Masse 752 (massenspektrometrisch bez. auf <sup>184</sup>W).

**11. Carbonylchloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[(diphenylphosphino)(4-methylphenyl)keten]-triphenylphosphin)wolfram (**10b**)**

Entsprechend der Vorschrift 9. setzt man 0.75 g (1.2 mmol) **7b** mit 0.29 g (1.1 mmol) Triphenylphosphin um. Orangefarbenes Pulver. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2105vs, 1775vs cm<sup>-1</sup>. Ausbeute 0.93 g (87% bez. auf **7b**). C<sub>45</sub>H<sub>37</sub>ClO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W (891.1). Mol.Masse 890 (massenspektrometrisch bez. auf <sup>184</sup>W).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, Z. Naturforsch. B, 43 (1988) 1307.
- 2 E.O. Fischer, T.L. Lindner, F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 112 (1976) C27.
- 3 W. Uedelhoven, K. Eberl, F.R. Kreissl, Chem. Ber., 112 (1979) 3376.
- 4 F.R. Kreissl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner, G. Huttner, Angew. Chem., 88 (1976) 649; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 632.
- 5 F.R. Kreissl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Chem. Ber., 110 (1977) 3782.
- 6 F.R. Kreissl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Angew. Chem., 90 (1978) 908; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 859.
- 7 J.B. Sheridan, G.L. Geoffroy, Organometallics, 5 (1986) 1514.

- 8 K. Eberl, Dissertation Technische Universität München, 1979.
- 9 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2527.
- 10 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 11 F.R. Kreissl, in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1988, S. 105.
- 12 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber, J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640.
- 13 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, H. Keller, J. Riede, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 83.
- 14 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 15 F.R. Kreissl, in H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, (Hrsg.), *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, S. 99.
- 16 F.R. Kreissl, H. Keller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 904.
- 17 J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore, F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C37.
- 18 J.A.K. Howard, J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore, F.G.A. Stone, A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 23.
- 19 G.A. Carriedo, V. Riera, M. Luz Rodriguez, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 139.
- 20 M. Wolfgruber, F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C4.
- 21 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. Sieber, *Organometallics*, 2 (1983) 1266.
- 22 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 175.