

## Preliminary Communication

### $\text{Cp}^*\text{Me}_5\text{P}_6\text{C}_5[\text{M}(\text{CO})_5]_3$ : Ungewöhnliche Reaktion des tricyclischen Hexaphosphans $\text{Cp}_2^*\text{P}_6$ mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{thf}$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )

P. Jutzi und N. Brusdeilins

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstrasse 25, D-33615 Bielefeld (Deutschland)

(Eingegangen den 29. November 1993)

#### Abstract

3,4-Bis[pentamethylcyclopentadienyl]tricyclo-[3.1.0.0<sup>2,6</sup>] hexaphosphane **1** reacts with  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$  or  $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$  to give the zwitterionic chromium complex 1,9,10-tris(pentacarbonylchromium)-3,4,5,6,11-pentamethyl-7-pentamethylcyclopentadienyl-3,4,5,6,11-pentacarbapenta-cyclo-[6.1.1<sup>8</sup>.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>10,11</sup>]-4-en-7-ium-9-id-undecaphosphane **2** and the analogous tungsten compound **3**, respectively. The basic structures of **2** and **3** are similar to the cunean-moiety of the Hittorf-modification of phosphorus.

#### Zusammenfassung

3,4-Bis[pentamethylcyclopentadienyl]tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>] hexaphosphan **1** reagiert mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$  oder mit  $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$  zum zwitterionischen Chrom-Komplex 1,9,10-Tris(pentacarbonylchrom)-3,4,5,6,11-pentamethyl-7-pentamethylcyclopentadienyl-3,4,5,6,11-pentacarbapentacyclo-[6.1.1<sup>8</sup>.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>10,11</sup>]-4-en-7-ium-9-id-undecaphosphan **2** bzw zum analogen Wolfram-Komplex **3**. Das Strukturgerüst von **2** und **3** ist verwandt mit dem Cunean-Motiv der Hittorf-Modifikation des Phosphors.

**Key words:** Phosphorus; Chromium; Tungsten; Pentamethylcyclopentadienyl; Pentacarbapentacyclophosphane

#### 1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen an  $\text{Cp}^*$ -substituierten Phosphorverbindungen hat sich gezeigt, daß der  $\sigma$ -gebundene  $\text{Cp}^*$ -Ligand mehrere interessante Eigenschaften in sich vereinigt. So ermöglicht seine Sperrigkeit die kinetische Stabilisierung reaktiver Moleküle mit Phosphor-Element-Doppelbindung. Des weiteren erweisen sich  $\text{Cp}^*$ -Phosphor-Bindungen des

öfteren als besonders labil. Den Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen ist somit eine Funktionalität gegeben, die in verschiedensten Reaktionen genutzt werden kann. Die Bindungen können sowohl heterolytisch [1,2] als auch homolytisch [3–5] gespalten werden. Auch eine oxidative Addition an Metallfragmente ist beobachtet worden [6,7].

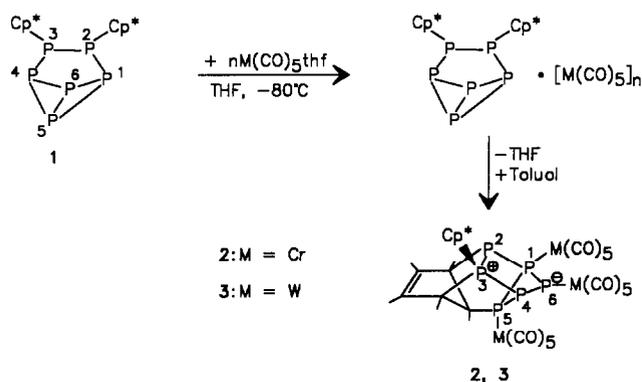
Vor kurzem berichteten wir über die Synthese des tricyclischen Hexaphosphans  $\text{Cp}_2^*\text{P}_6$  (**1**) [4,5]. Im weiteren haben wir uns mit der Koordinationschemie von **1** beschäftigt. Im Mittelpunkt unserer Untersuchungen stand die Frage, in wie weit sich die Komplexbildung des Phosphangerüsts auf die Reaktivität der Phosphor-Phosphor- und  $\text{Cp}^*$ -Phosphor-Bindungen auswirkt. Bei den hier beschriebenen Umsetzungen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$  hat sich gezeigt, daß sowohl das Polyphosphangerüst als auch der  $\text{Cp}^*$ -Rest in **1** eine ungewöhnliche Reaktivität aufweisen. Die Bindung zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen in der Tetracyclophosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit wird gespalten, und zusätzlich findet eine 1,2-Addition an eine Doppelbindung des Diensystems im  $\text{Cp}^*$ -Rest unter Knüpfung von zwei neuen Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen statt. Die hier beobachtete Reaktionsweise des  $\text{Cp}^*$ -Restes ist neuartig.

#### 2. Synthese und Eigenschaften von **2** und **3**

Die Anzahl und Struktur der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$  ist in starkem Maße von der Stöchiometrie abhängig. Man erhält oftmals Produkte oder Produktgemische, die nicht näher charakterisiert werden können. Am übersichtlichsten verlaufen die Umsetzungen mit acht Äquivalenten  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$ .

Die Reaktion von **1** mit acht Äquivalenten  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  führt im ersten Reaktionsschritt zu einem Gemisch verschiedener Chromkomplexe. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Signalgruppe bei 70 und bei  $-200$  ppm. Die Signalgruppe bei  $-200$  ppm deutet darauf hin, daß das Tetracyclophosphabicyclo[1.1.0]butan-Strukturelement in diesen nicht näher charakterisierbaren Komplexen noch intakt ist. Die Anzahl der koordinierten  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente kann jedoch nicht bestimmt werden, da die Verbindungen nicht isoliert werden können. Nach dem Abdestillieren des THF im Hochvakuum und Aufnehmen des verbleibenden

Correspondence to: Prof. Dr. P. Jutzi.



Schema 1 [8].

Rückstandes in Toluol entsteht aus dem Produktgemisch, neben anderen nicht identifizierbaren Produkten, der zwitterionische Carbaphosphankomplex 2.

Der Chromkomplex 2 kann nicht analysenrein erhalten werden. Die spektroskopischen Daten belegen aber die angeführte Struktur. Die Verbindung fällt als oranger Feststoff an, der in Toluol und Hexan unlöslich ist. In Chloroform ist 2 mäßig löslich. In Dichlormethan und THF ist die Löslichkeit sehr gut.

Die Reaktion von 1 mit acht Äquivalenten  $W(CO)_5thf$  verläuft ähnlich wie die Umsetzung mit  $Cr(CO)_5thf$ . Als primäres Reaktionsprodukt entsteht ein Gemisch aus verschiedenen Wolframkomplexen, in denen das tricyclische System noch intakt ist (Signalgruppe bei ca.  $-200$  ppm im  $^{31}P$ -NMR). Aus diesen nicht näher charakterisierbaren Verbindungen entsteht dann beim Entfernen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Reaktionsrückstandes in Toluol der zwitterionische Wolframkomplex 3 (Schema 1.)

3 wird in analysenreiner Form durch Kristallisation aus Dichlormethan als oranger Feststoff erhalten. Die Verbindung löst sich gut in THF und Dichlormethan. In Chloroform ist die Löslichkeit mäßig. In aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist 3 nahezu unlöslich.

### 3. NMR-Spektren von 2 und 3

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 2 zeigt sechs Multipletts bei 251.7, 176.4, 151.1, 109.5, 62.4 und  $-61.6$  ppm. Die Signale bei 251.7 und 109.5 ppm gehören zu den Brückenkopfatomen  $P^1$  und  $P^4$ . In diesen zwei Signalgruppen findet man jeweils drei Kopplungskonstanten, die durch  $^1J$ -Kopplungen erzeugt werden.

Das Signal bei 251.7 ppm gehört zu  $P^1$ , weil dieses Atom aufgrund der Koordination an ein  $Cr(CO)_5$ -Fragment stärker entschirmt sein sollte als  $P^4$ . Das Multiplett bei 109.5 ppm wird folglich durch  $P^4$  erzeugt. Auf der Basis dieser Zuordnungen lassen sich auch

TABELLE 1.  $^{31}P$ -NMR-Daten von 2 und 3

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
2 $\delta$ [ppm]	251.7	-61.6	176.4	109.5	151.1	62.4
3 $\delta$ [ppm]	179	-60.9	179	104	104	6

alle anderen Resonanzen anhand der Kopplungskonstanten zuordnen (s. Tabelle 1 und 2).

Fast alle Resonanzen von 2 erscheinen gegenüber 1 zu tieferem Feld verschoben. Nur für  $P^2$  beobachtet man gegenüber 1 eine Hochfeldverschiebung um ca. 110 ppm. Die Knüpfung der zwei neuen P-C-Bindungen an  $P^3$  und  $P^5$  führt gegenüber 1 zur Verengung der Bindungswinkel an  $P^2$ . Dadurch wird der s-Charakter des freien Elektronenpaares erhöht, was zu einer Hochfeldverschiebung der  $^{31}P$ -Resonanz führt.

Das  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bestätigt die für 2 vorgeschlagene Struktur. Für die quartären vinylicischen C-Atome und die direkt an die Phosphoratome gebundenen C-Atome beobachtet man sechs bzw. vier Signale. Für die Methylgruppen erkennt man zehn Resonanzen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls zehn Methylgruppen.

Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 3 beobachtet man vier Signalgruppen im Verhältnis 1:1:2:2 bei  $-60.9$ , 6, 104 und 179 ppm. Eine vollständige Auswertung des Spektrums ist nicht möglich, da sich in den Signalgruppen bei 104 ppm und 179 ppm die Resonanzen zweier Phosphoratome überlagern. Die Zuordnung gelingt aber im Vergleich mit den NMR-Daten von 2 und mit Hilfe eines shift-korrelierten 2D- $^{31}P$ -NMR-Spektrums (COSY 90). Die Resonanz des  $P^2$  sollte im selben Verschiebungsbereich liegen wie die Resonanz des  $P^2$  in 2, da auch in 3 an diesem Atom die Bindungswinkel gegenüber 1 verkleinert sind. Das anionische Phosphor-Zentrum  $P^6$  sollte, wie in 2, bei höherem Feld absorbieren als die Phosphoratome  $P^1$ ,  $P^3$ ,  $P^4$  und  $P^5$ . Gegenüber der Resonanz von  $P^2$  sollte es aber bei tieferem Feld erscheinen. Somit wird das Multiplett bei  $-60.9$  ppm von  $P^2$  und das Signal bei 6 ppm von  $P^6$  erzeugt. Auf der Basis dieser Festlegung lassen sich die anderen Signale mit Hilfe des COSY 90-Spektrums zuordnen.

TABELLE 2.  $^{31}P$ - $^{31}P$ -Kopplungskonstanten in 2

$J$ [Hz]	P1	P2	P3	P4	P5	P6
$P^1$		313.5	23.0	59.7	313.5	141.2
$P^2$	313.5		393.0	-	-	12.0
$P^3$	23.0	393.0		456.3	49.3	12.0
$P^4$	59.7	-	456.3		313.5	169.4
$P^5$	313.5	-	49.3	313.5		57.6
$P^6$	141.2	12.0	12.0	169.4	57.6	

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **3** ist mit demjenigen von **2** vergleichbar. Neben den CO-Resonanzen beobachtet man noch neunzehn weitere Signale: Zehn für die Methylgruppen und vier für die an die Phosphoratome gebundenen C-Atome. Für die vinylicen C-Atome findet man aufgrund einer zufälligen Isochronie zweier Kerne nur fünf Signale. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt wiederum zehn Signale.

Die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie getroffenen Strukturaussagen werden durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3** gestützt.

Die Röntgenstruktur läßt sich nur bis zu einem R-Wert von 8,4% verfeinern. Daher ist eine eingehende Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht möglich. Die hier angeführte Struktur geht aber eindeutig aus der Beugungsanalyse hervor.

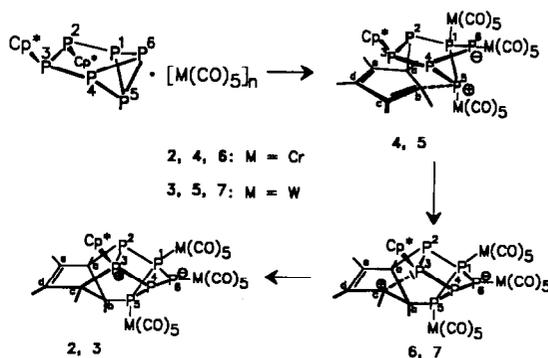
Die hier vorgestellten Strukturen von **2** und **3** geben einen Ausschnitt aus dem Hittorfschen Phosphor wieder. Die zentrale Cunean-Einheit wird aus fünf Phosphor- und drei Kohlenstoffatomen gebildet. An das Cunean-Gerüst ist eine Me<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Zweierbrücke und eine P-M(CO)<sub>5</sub>-Einerbrücke gebunden. **2** und **3** sind die ersten Carbaphosphane mit Strukturelementen aus dem Hittorfschen Phosphor. Bisher wurden P<sub>5</sub>- und P<sub>9</sub>-Struktureinheiten aus dem Hittorfschen Phosphor nur bei Verbindungen beobachtet, deren Grundgerüst ausschließlich aus Phosphoratomen besteht [9].

#### 4. Bildung von **2** und **3**

Verbindung **1** zeigt als Polyphosphan mit einem Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Strukturelement ein ungewöhnliches Koordinationsverhalten. Zwei der drei M(CO)<sub>5</sub>-Fragmente (M = Cr, W) koordinieren im ersten Reaktionsschritt an die Brückenkopf-atome P<sup>5</sup> und P<sup>6</sup> des Bicyclobutan-Gerüsts. Dieses Reaktionsverhalten ist ungewöhnlich, weil man bei Tetraphosphabicyclobutanen normalerweise keine σ-Koordination an den Brückenkopf-atomen beobachtet [10]. Die Donororbitale der Brückenkopf-atome von Tetraphosphabicyclobutanen besitzen laut MO-Rechnungen von Schoeller π-Charakter [11,12]. Man würde daher an diesen Atomen eigentlich eine η<sup>2</sup>-Koordination erwarten.

Die Koordination an P<sup>5</sup> und P<sup>6</sup> führt zu einem Bindungsbruch zwischen diesen Atomen. Die Spaltung dieser P-P-Bindung wurde auch bei Thermolyseexperimenten mit **1** beobachtet [13]. Die Ursache für die Spaltung der Bindung in den hier vorgestellten Verbindungen ist wahrscheinlich in sterischen Wechselwirkungen zwischen den Metallfragmenten an P<sup>5</sup> und P<sup>6</sup> zu suchen.

Die Bildung von **2** und **3** verläuft über einen Mechanismus, bei welchem als Endprodukt eine zwitterioni-



Schema 2 [8].

sche Verbindung gebildet wird. Aus dem nicht näher charakterisierbaren Gemischen von Chrom- bzw. Wolframkomplexen entsteht durch heterolytische Spaltung der Bindung zwischen P<sup>5</sup> und P<sup>6</sup> vermutlich die zwitterionische Zwischenstufe **4** bzw. **5**. In **4** und **5** findet man an P<sup>6</sup> eine Phosphidokomplex- und an P<sup>5</sup> ein Phospheniumkomplex-Struktur. Im nächsten Reaktionsschritt addiert sich das Phospheniumion an eine Doppelbindung des auf derselben Seite des Phosphangerüsts stehenden Cp\*-Restes an P<sup>2</sup> (siehe Schema 2). Diese intramolekulare Addition ist begünstigt, weil durch die Spaltung der P<sup>5</sup>-P<sup>6</sup>-Bindung der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen P<sup>1</sup>P<sup>5</sup>P<sup>4</sup> und P<sup>1</sup>P<sup>6</sup>P<sup>4</sup> größer wird. Dadurch können sich P<sup>5</sup> und der Cp\*-Rest an P<sup>2</sup> annähern, so daß die Additionsreaktion stattfinden kann. Das durch die Additionsreaktion entstandene Carbenium-ion **6** bzw. **7** wird im letzten Reaktionsschritt durch das freie Elektronenpaar an P<sup>3</sup> abgesättigt. Es entsteht an P<sup>3</sup> ein Phosphoniumzentrum mit der Koordinationszahl 4. Das anionische Zentrum an P<sup>6</sup> bleibt im Laufe der Reaktion unverändert, so daß letztlich eine zwitterionische Struktur ausgebildet wird.

Als Fazit kann man festhalten, daß der Cp\*-Rest bei der Reaktion von **1** zu **2** bzw. **3** ein bisher unbekanntes Reaktionsverhalten zeigt. Bisher hat man bei Cp\*-Phosphor-Verbindungen nur Reaktionen beobachtet, die unter Spaltung von Cp\*-P-Bindungen verlaufen. Die hier vorgestellten Umsetzungen mit Cr(CO)<sub>5</sub>thf und W(CO)<sub>5</sub>thf sind die ersten Beispiele für eine intramolekulare 1,2-Addition an eine Doppelbindung im Diensystem des Cp\*-Restes. Ein ähnliches Reaktionsverhalten des Cp\*-Restes wurde kürzlich auch bei der Thermolyse des Cyclotriphosphans (Cp\*P)<sub>3</sub> beobachtet [13].

#### 5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete

Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. M(CO)<sub>5</sub>thf (M = Cr, W) [14] und 3,4-Bis[pentamethylcyclopentadienyl]-tricyclo-[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexaphosphan [5] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Schmelzpunkt: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur, Probenröhrchen abgeschmolzen. NMR (Bruker AM 300 und Bruker AC 100): <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz) ext. TMS, <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (75.5 MHz) ext. TMS, <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR (121.5 und 40.5 MHz) ext. 85%-ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Alle Angaben erfolgen in ppm. Massenspektren: MAT 95 (FAB und EI). IR-Spektrum: Perkin Elmer 598 Infrared Spectrometer (Angaben in cm<sup>-1</sup>). CHP-Analyse: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

**5.1. 1,9,10-Tris(pentacarbonylchrom)-3,4,5,6,11-pentamethyl-7-pentamethylcyclopentadienyl-3,4,5,6,11-pentacarba-pentacyclo-[6.1.1<sup>1,8</sup>.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>10,11</sup>]-4-en-7-ium-9-id-undecaphosphan (2)**

Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 10.3 mmol Cr(CO)<sub>5</sub>thf in 86 ml THF werden 0.58 g (1.29 mmol) 1 in 15 ml THF getropft. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Die Lösung wird vollständig eingengt und der verbleibende rote Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen. Es fällt 2 als oranger Feststoff aus. Die überstehende rote Lösung wird abdekantiert und verworfen. Man wäscht den Feststoff noch zweimal mit 15 ml Toluol und sublimiert das überschüssige Cr(CO)<sub>6</sub> im Hochvakuum ab. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung 2 kann nicht weiter gereinigt werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.24 (s, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.93 (d, J<sub>PH</sub> = 2.26 Hz, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6.94 Hz, 3H, P-C-CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.29, 1.24 (m, 6H, P-C-CH<sub>3</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 15.16 Hz, 3H, P-C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (d<sub>8</sub>-THF): δ = 223.1, 220.5, 219.2, 217.1, (s, CO), 215.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.3 Hz, CO), 215.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.4 Hz, CO), 211.5 (s, CO), 142.2 (d, J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 141.1 (d, J<sub>PH</sub> = 9.2 Hz, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 139.9 (d, J<sub>PC</sub> = 9.2 Hz, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 136.8, 136.4, 136.1 (s, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 82.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 35.4 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 78.4 (s, P-C-CH<sub>3</sub>), 77.3 ("t", J<sub>PC</sub> = [<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>] = 21.4 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 59.8 (s, P-C-CH<sub>3</sub>), 17.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.3 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 15.0, 13.5, 13.3, 13.2, 13.1, 12.8, 12.6, 12.3 (s, P-C-CH<sub>3</sub>, vinyl-CH<sub>3</sub>) 11.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20.0 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (THF): δ = 251.7 ("t"ddd, P<sup>1</sup>), 176.4 (dddd, P<sup>3</sup>), 151.1 ("t"dd, P<sup>5</sup>), 109.5 (dddd, P<sup>4</sup>), 62.4 (ddd"t", P<sup>6</sup>), -61.6 (ddd, P<sup>2</sup>); <sup>1</sup>J(P<sup>1</sup>P<sup>2</sup>) = <sup>1</sup>J(P<sup>1</sup>P<sup>5</sup>) = <sup>1</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>5</sup>) = 313.5 Hz, <sup>1</sup>J(P<sup>1</sup>P<sup>6</sup>) = 141.2 Hz, <sup>1</sup>J(P<sup>2</sup>P<sup>3</sup>) = 393.0 Hz, <sup>1</sup>J(P<sup>3</sup>P<sup>4</sup>) = 456.3 Hz, <sup>1</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>6</sup>) = 169.4 Hz, <sup>2</sup>J(P<sup>1</sup>P<sup>3</sup>) = 23.0 Hz, <sup>2</sup>J(P<sup>1</sup>P<sup>4</sup>) = 59.7 Hz, <sup>2</sup>J(P<sup>2</sup>P<sup>6</sup>) = <sup>2</sup>J(P<sup>3</sup>P<sup>6</sup>) = 12.0 Hz, <sup>2</sup>J(P<sup>3</sup>P<sup>5</sup>) = 49.3 Hz, <sup>2</sup>J(P<sup>5</sup>P<sup>6</sup>) = 59.7 Hz.

**5.2. 1,9,10-Tris(pentacarbonylwolfram)-3,4,5,6,11-pentamethyl-7-pentamethylcyclopentadienyl-3,4,5,6,11-pentacarba-pentacyclo-[6.1.1<sup>1,8</sup>.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>10,11</sup>]-4-en-7-ium-9-id-undecaphosphan (3)**

Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 14.4 mmol W(CO)<sub>5</sub>thf in 104 ml THF werden 0.82 g (1.80 mmol) 1 in 15 ml THF getropft. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Die Lösung wird vollständig eingengt und der verbleibende dunkelbraun-rote Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird von der überstehenden Lösung abgetrennt und noch zweimal mit 10 ml Toluol gewaschen. Die Toluollösung wird verworfen. Das überschüssige W(CO)<sub>6</sub> wird bei 50°C absublimiert. Anschließend nimmt man den Feststoff in 30 ml Chloroform auf, filtriert und kristallisiert bei -30°C. Der ausgefallene dunkelbraune Feststoff wird verworfen und die Chloroformphase vollständig eingengt. Der Rückstand wird in 15 ml Dichlormethan aufgenommen, und die Kristallisation bei -30°C liefert 3 als orangen Feststoff. Ausbeute 0.95 g (37%). Schmp.: 168°C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.25 (s, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.94 (d, J<sub>PH</sub> = 3.13 Hz, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.89 (d, J<sub>PH</sub> = 2.01 Hz, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.74 (d, J<sub>PH</sub> = 5.30 Hz, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.68 (d, J<sub>PH</sub> = 3.17 Hz, 3H, vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.99 Hz, 3H, P-C-CH<sub>3</sub>), 1.30, 1.27 (m, 6H, P-C-CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.13 Hz, 3H, P-C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (d<sub>8</sub>-THF): δ = 198.6, 197.2, 196.6 (s, CO), 143.8 (d, J<sub>PC</sub> = 7.5 Hz, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 142.8 (d, J<sub>PC</sub> = 8.6 Hz, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 141.2 (d, J<sub>PC</sub> = 8.0 Hz, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 137.4, 137.1 (s, vinyl-C-CH<sub>3</sub>), 82.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 34.9 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 78.2 (s, P-C-CH<sub>3</sub>), 77.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 14.4 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 59.7 (s, P-C-CH<sub>3</sub>), 18.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.5 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 15.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.0 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 13.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 18.9 Hz, P-C-CH<sub>3</sub>), 13.1, 13.0, 12.7, 12.5, 12.4, 11.7, 11.3 (s, P-C-CH<sub>3</sub>, vinyl-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (THF): δ = -60.9 (dd, P<sup>2</sup>), 6 (m, P<sup>6</sup>), 104 (m, P<sup>4</sup>, P<sup>5</sup>), 179 (m, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup>). MS(EI): 1104 (M<sup>+</sup>-W(CO)<sub>5</sub>), 969 (M<sup>+</sup>-W(CO)<sub>5</sub>-Cp\*), 645 (M<sup>+</sup>-2 W(CO)<sub>5</sub>-Cp\*). MS(FAB, Dimethoxybenzylalkohol): 1429 ([M + H]<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2080 (m), 2068 (m), 2063 (m), 1993 (m), 1942 (s) [M(CO)]. Gef. C, 20.32; H, 2.13; P, 12.9. C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>P<sub>6</sub>W<sub>3</sub> (1428.1). Ber. C, 29.44; H, 2.12; P, 13.0%.

**Dank**

Wir danken Herrn Dr. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, für die Aufnahme der Massenspektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

**Literatur**

- 1 P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs und M. Dartmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 894.
- 2 P. Jutzi und S. Opiela, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) C29.
- 3 P. Jutzi und U. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) C18.
- 4 P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller und M. Penk, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 628.
- 5 P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, H. Bögge und M. Penk, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 75.
- 6 P. Jutzi und U. Meyer, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 559.
- 7 P. Jutzi und R. Kroos, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1399.
- 8 Die Numerierung der P-Atomic in den Schemata und im Text weicht aus Gründen der Übersichtlichkeit von der JUPAC-Nomenklatur für 1, 2 und 3 ab.
- 9 M. Baudler, H. Jachow, W. Oehlert, A. Kmiecik und A. Floruss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 616 (1992) 9.
- 10 S. Opiela, Dissertation, Universität Bielefeld, 1991.
- 11 W.W. Schoeller und C. Lerch, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2992.
- 12 W.W. Schoeller, V. Staemmler, P. Rademacher und E. Niecke, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4632.
- 13 P. Jutzi und N. Brusdeilins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 14 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.