

konstantes erstes Ionisationspotential (8.7–9.2 eV) und ein großer Energieunterschied zwischen erster und zweiter Bande. Die Zuordnung basiert auf der Gültigkeit des Koopmans-Theorems ( $-\epsilon_j = I_{v,j}$ )<sup>[4]</sup>. Beide angewandten Rechenmethoden (MINDO/3<sup>[5]</sup> und EH<sup>[6]</sup>) sagen die gleiche Orbitalsequenz voraus.

Diese Befunde lassen sich einfach deuten, wenn man für die Orbitalsequenz des C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Teils n<sub>+</sub> oberhalb n<sub>-</sub> und wenn man eine starke Wechselwirkung zwischen π- oder Walsh-Orbitalen und n<sub>+</sub> und/oder n<sub>-</sub> annimmt. In Abbildung 1 ist die Orbitalsequenz in (2) als Resultat eines induktiven Effekts der Doppelbindung auf n<sub>+</sub> und n<sub>-</sub> und einer homokonjugativen Wechselwirkung zwischen π- und C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Teil erklärt.

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 687]

CAS-Registry-Nummern:

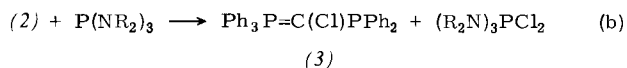
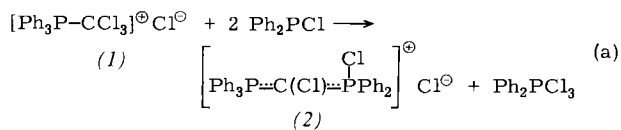
(1): 4216-89-1 / (2): 1754-68-1 / (3): 59952-16-8 / (4): 59896-73-0 / (5): 6236-71-1 / (6): 17994-26-2 / (7): 59896-74-1 / (8): 55058-68-9.

- [1] J. R. Swenson, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 53, 2331 (1970); R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* 4, 1 (1971); R. Gleiter, *Angew. Chem.* 86, 770 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 696 (1974).  
 [2] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Horning, *Angew. Chem.* 83, 405 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 401 (1971).  
 [3] H. D. Scharf, P. Friedrich, A. Linckens, *Synthesis* 1976, 256.  
 [4] T. Koopmans, *Physica (Utrecht)* 1, 104 (1933).  
 [5] R. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1285 (1975).  
 [6] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36, 2179 (1962); 37, 2872 (1962).

## Synthese eines stabilisierten 1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-Diphosphacyclobutadiens<sup>[1]</sup>

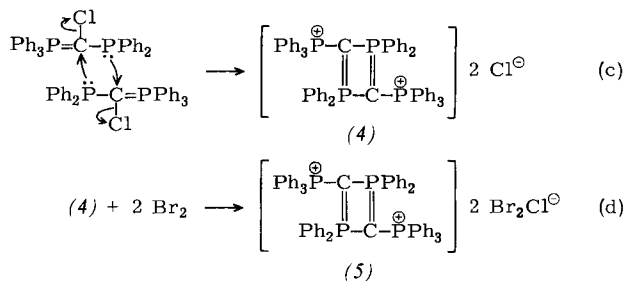
Von Rolf Appel, Fritz Knoll und Horst-Dieter Wihler<sup>[\*]</sup>

(Trichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (1) ist nicht nur das erste faßbare Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Triphenylphosphan mit Tetrachlormethan<sup>[2]</sup>, es ist auch eine nunmehr leicht zugängliche Ausgangsverbindung für die Synthese bisher nur vermuteter oder schwierig herzustellender Phosphor-Kohlenstoff-Ylide<sup>[3]</sup>. Wir haben jetzt aus (1) und Chlordiphenylphosphan das Chlor(triphenylphosphorandiy)methyl-chlordiphenylphosphoniumchlorid (2) erhalten, das sich mit Trimorpholinophosphan oder Tris(dimethylamino)phosphan zum gelben Ylid (3) dechlorieren läßt.

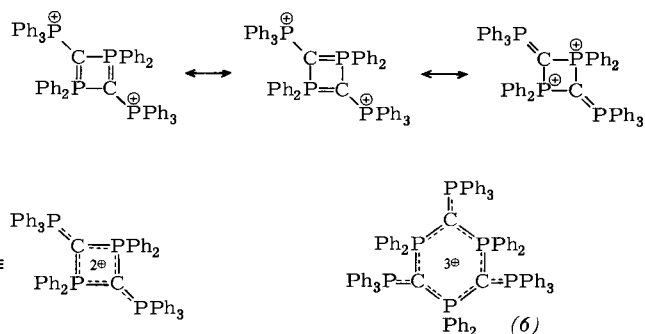


Das Ylid (3) ist thermisch nicht stabil. Beim Erwärmen – oder bereits bei der ohne Kühlung durchgeführten Umsetzung (b) – findet eine unter Dimerisierung verlaufende 1,3-Cyclosubstitution zum 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-bis(triphenylphosphonio)-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-diphosphacyclobutadien-dichlorid (4) statt, das bei 385°C schmilzt, sich in siedendem Wasser ohne Zersetzung löst und keine Ylidreaktionen mehr zeigt. Mit Brom

reagiert (4) zu einem leuchtend gelben Feststoff, Fp=365°C, bei dem es sich um das Polyhalogenid (5) handelt. Dies wird durch das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Kations und durch die Umsetzung von (5) mit Cyclohexen bewiesen, bei der man (4) zurück erhält.



Die ungewöhnliche Stabilität des Kations und seine trotz doppelter Ladung kaum feststellbare polarisierende Wirkung auf das Gegenion Br<sub>2</sub>Cl<sup>−</sup><sup>[4]</sup> lassen auf eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladungen unter Einbeziehung der exocyclischen P-Atome schließen.



Unseres Wissens liegt in (4) und (5) das erste viergliedrige PC-Ringsystem mit teilweise ringinternen Doppelbindungen vor. Bei den ungeladenen Ringsystemen der Cyclophosphazene ist der Vierring noch unbekannt. Wir nehmen an, daß im Falle von (4) die positiven Ladungen dadurch zur Stabilisierung beitragen, daß sie π-Elektronendichte partiell aus dem Ring in die externen P–C-Bindungen abziehen.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von (4) treten bei δ=14.4 und 33.64 ppm zwei Triplets [J(P<sub>a</sub>P<sub>b</sub>)=7.35 Hz] auf, was auf eine symmetrische Struktur hinweist, bei der jedes P-Atom von zwei gleichen, von ihm verschiedenen P-Atomen umgeben sein muß. Eine Entscheidung zwischen dem Strukturvorschlag (4) und der von vornherein nicht auszuschließenden Sechsringstruktur (6) konnte jedoch erst anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und der Feld-Desorptions-Massenspektroskopie getroffen werden. – Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>OD, TMS int.) ist das Signal des Ring-C-Atoms (δ=18.29 ppm) in zwölf Linien aufgespalten (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=111.69, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=76.17, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=15.4 Hz), was mit dem Vierring, nicht aber mit dem Sechsring übereinstimmt; für (6) erwartet man ein 36-Linienspektrum. Zugunsten des Vierrings liefert auch das FD-Massenspektrum<sup>[5]</sup> wichtige Hinweise. Das Signal m/e=459 entspricht dem Dikation von (4), es könnte aber auch dem dreifach geladenen Kation (6) zugeordnet werden. Dagegen spricht, daß die oberste Masselinie bei m/e=917, d. h. für [K<sup>2+</sup> – H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> registriert wird, und im Bereich m/e=1000–1500 keine Ionen auftreten. Eine weitere Linie bei m/e=841 rührt von dem um eine Phenylgruppe ärmeren Kation [K<sup>2+</sup> – Ph<sup>+</sup>]<sup>+</sup> her.

[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoll, Dipl.-Chem. H.-D. Wihler  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

(2): Zur Lösung von 17.4 g (41.8 mmol) (1)<sup>[1]</sup> in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Eiskühlung langsam 18.4 g (83.6 mmol) mit gleicher Menge CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünntes Ph<sub>2</sub>PCl getropft. Nach 2 h wird das ausgefallene Trichlordiphenylphosphoran abgesaugt (10 g = 34 mmol = 82 %), der in Lösung verbleibende Rest mit 1,2-Epoxybutan zerstört. Man engt im Vakuum ein und löst den trockenen Rückstand in CH<sub>3</sub>CN. Unter Rühren wird bis zur schwachen Trübung Ether hinzugegeben; die Fällung ist nach 30 min vollständig. Man filtriert, wäscht mit Ether und trocknet im Vakuum bei 40°C. Ausbeute: 16.8 g (71 %) (2), Fp = 192°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: Multiplett bei δ = 7.4 bis 8.0 ppm. <sup>31</sup>P-NMR: zwei Dubletts bei δ = -23.63 und +61.63 ppm; J(P,P) = 42.5 Hz.

(4): Zu 8.5 g (15 mmol) (2) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man auf einmal 4.3 g (15 mmol) festes Trimorpholinophosphan und rührt die Mischung 10 bis 20 min bei Raumtemperatur. Bei 40°C dampft man bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Benzol auf und filtriert. Der Filterrückstand wird nun mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt, dabei geht (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> in Lösung. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wird. Nach dem Waschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 5.8 g (79 %) (4), Fp = 385°C. – Läßt man auf die Lösung von (4) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Brom einwirken, so entsteht quantitativ (5), Zp = 365°C. <sup>31</sup>P-NMR: Zwei Triplets bei δ = 14.44 und 33.64 ppm; J(P,P) = 7.35 Hz.

Eingegangen am 14. März 1977 [Z 696]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 57557-88-7 / (2) (ionische Form): 62414-93-1 /  
(2) (kovalente Form): 62337-52-4 / (3): 62337-54-6 / (4): 62337-53-5 /  
(5): 62414-92-0 / Ph<sub>2</sub>PCl: 1079-66-9 / <sup>13</sup>C: 14762-74-4.

- [1] 7. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 6. Mitteilung: R. Appel, W. Morbach, Angew. Chem. 89, 203 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 180 (1977).  
[2] R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976).  
[3] R. Appel, H. Veltmann, Tetrahedron Lett. 1976, 399; R. Appel, F. Knoll, H. Veltmann, Angew. Chem. 88, 340 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 315 (1976); R. Appel, G. Erbeling, noch unveröffentlicht.  
[4] A. P. Mironenko, S. B. Stepina, V. E. Plyushchev, L. A. Zotova, Zh. Neorg. Khim. 1968, 2838; A. P. Mironenko, L. H. Kulikova, J. J. Alekseeva, S. B. Stepina, V. E. Plyushchev, L. J. Pokroskaya, ibid. 1974, 3272.  
[5] Für die Aufnahme des Spektrums danken wir Prof. Dr. H. D. Beckey und Dr. H. R. Schulten, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Bonn.

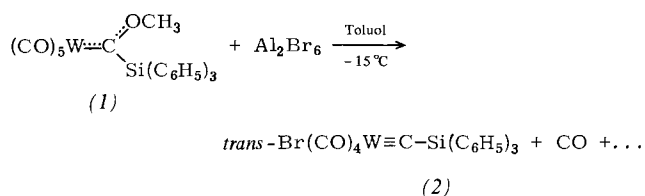
## Triphenylsilylcarbin-Komplexe des Wolframs<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer, Helmut Hollfelder, Peter Friedrich, Fritz Roland Kreißl und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>

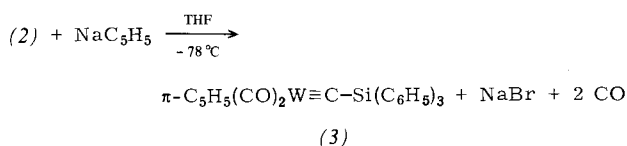
Nach *trans*-Bromotetracarboxyl-diethylaminocarbin-wolfram<sup>[2]</sup> mit einem elektronenschiebenden Substituenten am Carbin-C-Atom stellen wir nun *trans*-Bromotetracarboxyl-triphenylsilylcarbin-wolfram (2) und Dicarboxylcyclopentadienyl-triphenylsilylcarbin-wolfram (3) als erste Carbinkomplexe mit einem elektronenziehenden Heteroatom vor<sup>[3]</sup>.

Durch Umsetzung von Pentacarboxyl-methoxy(triphenylsilyl)carbin-wolfram (1)<sup>[4]</sup> mit Aluminiumbromid unter schonenden Bedingungen erhält man (2) in elfenbeinfarbenen, diamagnetischen Kristallen, die sich gut in Dichlormethan und nur mäßig in *n*-Pentan lösen.

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. H. Hollfelder, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dr. F. R. Kreißl, Doz. Dr. G. Huttner  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2



Mit Natriumcyclopentadienid reagiert (2) in Tetrahydrofuran unter CO-Entwicklung und Farbvertiefung zu (3), dessen orange, diamagnetische Kristalle in Ether und Dichlormethan gut löslich sind.



Die IR-Spektren von (2) und (3) (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; cm<sup>-1</sup>) zeigen im νCO-Bereich die zu erwartenden Absorptionen (2132 s, 2052 sst bzw. 2003 st, 1926 sst). – Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]-Aceton, -30°C) beobachtet man für (2) ein Multiplett bei δ = 7.55 ppm, das der Triphenylsilylgruppe zuzuordnen ist; für (3) erscheint das entsprechende Signal bei δ = 7.53 ppm und zusätzlich ein Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei δ = 5.89 ppm (Intensitätsverhältnis 15:5). – In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der beiden Komplexe (Tabelle 1) fällt die relativ starke Abschirmung des Carbinkohlenstoffs auf, dessen Signal im Vergleich zu Aryl- oder Alkylcarbinkomplexen des Wolframs<sup>[5]</sup> beträchtlich paramagnetisch verschoben ist.

Tabelle 1. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Carbinkomplexe (2) und (3) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; δ-Werte in ppm, rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 54.16 ppm.

	W≡C	CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Meßtemp. [°C]
(2)	337.14 (146.5) [a]	192.57 (131.8) [a]	135.72 130.75	131.73 128.60	-40
(3)	354.29 (178.2) [a]	222.24 (202.6) [a]	135.93 130.00	134.32 128.27	-20

[a] <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) in Hz für Satelliten.

Obschon die spektroskopischen Daten beweisen, daß (3) prinzipiell die gleiche Struktur hat, wie sie für andere Cyclopentadienyldicarbonylwolfram-Carbinkomplexe bereits röntgenographisch gesichert worden war<sup>[6]</sup>, sollte die Röntgen-Strukturanalyse von (3)<sup>[7]</sup> klären, ob der Triphenylsilylsubstituent einen erkennbaren Einfluß auf die W—C<sub>Carbin</sub>-Bindungslänge hat (Abb. 1).

Der für (3) erwartete pseudooktaedrische Bau wurde bestätigt. Der W—C<sub>Carbin</sub>-Abstand ist mit 181(2) pm ebenso groß wie in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>WC—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (4) (182(2) pm<sup>[6a]</sup>); der Austausch der *p*-Tolylgruppe in (4) gegen die Triphenylsilylgruppe in (3) hat offenbar keine Änderung der W—C<sub>Carbin</sub>-Bindungslänge zur Folge. Wie in (4) ist die zentrale Gruppierung W≡C—R annähernd linear (176(1)°). Innerhalb der Fehlergrenzen sind alle vier SiC-Bindungen in (3) gleich lang. Gegenüber einer C<sub>sp</sub>—Si-Einfachbindung (181 pm<sup>[8]</sup>) erscheint die C<sub>Carbin</sub>—Si-Bindungslänge mit 187(2) pm etwas aufgeweitet; der Effekt ist allerdings bei weitem nicht so deutlich wie in (CO)<sub>5</sub>Cr[C(OEt)(SiPh<sub>3</sub>)]<sup>[4]</sup>, für das ein C<sub>sp2</sub>—Si-Abstand von 200(2) pm gefunden wurde.