

(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.

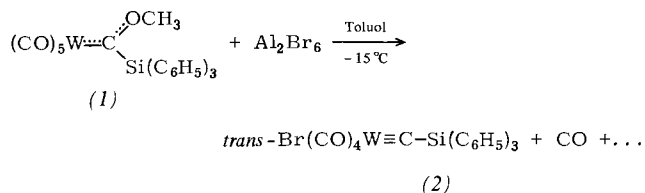
## Triphenylsilylcarbin-Komplexe des Wolframs<sup>[1]</sup>

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

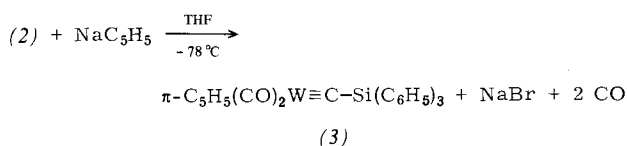
Nach *trans*-Bromotetracarboxyl-diethylaminocarbin-wolfram<sup>[2]</sup> mit einem elektronenschiebenden Substituenten am Carbin-C-Atom stellen wir nun *trans*-Bromotetracarboxyl-triphenylsilylcarbin-wolfram (2) und Dicarboxylcyclopentadienyl-triphenylsilylcarbin-wolfram (3) als erste Carbinkomplexe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

