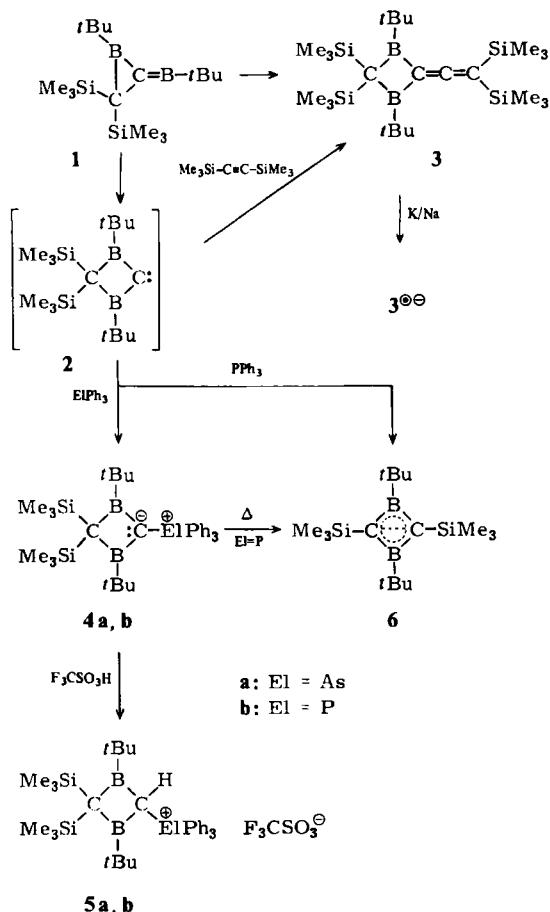


mit PPh_3 entsteht neben **4b** in gleichem Anteil das 1,3-Dihydro-1,3-diboret **6**^[7], das auch beim Erhitzen von **4b** auf 180°C erhalten wird. Die Ylide **4a** und **4b** lassen sich in Chloroform mit Trifluormethansulfonsäure zu den 1,3-Diboretanen **5a** bzw. **5b** protonieren. Reduktion von **3** mit K/Na-Legierung in Tetrahydrofuran/Dimethoxyethan führt zum Radikal anion **3**[⊖] ($\delta^{(11)\text{B}} = 0.58$ mT, $\delta^{(29)\text{Si}} = 3.43$ mT, $g = 2.0024$).



Die Struktur der Verbindungen **3–5** ergibt sich aus ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie Massenspektren^[8]; **3** zeigt im IR-Spektrum eine Allenbande bei 1870 cm^{-1} . Die Abschirmung der Boratome in **4a, b** ($\delta^{(11)\text{B}} = 61$ bzw. 59) gegenüber denen in **3** ($\delta = 78$) spiegelt die Delokalisierung der negativen Ladung der ylidischen C-Atome ($\delta^{(13)\text{C}} = 83.1$ bzw. 81.5) wider. Für Dialkylboryl-triphenylphosphonium-Ylide wurden inzwischen ähnliche ^{11}B -NMR-Verschiebungen ($\delta = 51$ –58) beschrieben^[9]. Die Ylidstruktur von **4b** wird auch durch die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten der Phenyl-C-Atome gestützt, die denen anderer Triphenylphosphorane^[10] entsprechen. Die Strukturen von **5a, b** folgen aus der Aufspaltung der Signale der protonierten C-Atome in ein Dublett und dem Auftreten von je zwei Signalen für die Trimethylsilylgruppen. Beim Abkühlen werden die ^{13}C -Signale der Phenylgruppen von **5a, b** breiter^[8]; dies deutet auf behinderte Rotation um die C–ElPh₃-Bindung, unseres Wissens der erste Nachweis behinderter Rotation einer Triphenylphosphonium- und Triphenylarsoniumgruppe.

Eingegangen am 27. Dezember 1983,
ergänzt am 8. Juni 1984 [Z 874]

[1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.

- [2] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
 [3] **1** hat möglicherweise eine nichtklassische Struktur [4].
 [4] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 10.
 [5] Diese Vermutung (siehe H. Klusik, Dissertation, Universität Marburg 1983, S. 107) wurde inzwischen durch Rechnungen bestätigt [4].
 [6] A. J. Speziale, G. J. Marco, K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1260, A. J. Speziale, K. W. Ratts, *ibid.* **84** (1962) 854.
 [7] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 372.
 [8] **3**: Gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (s, 18 H, *tBu*), 0.17, 0.15 (s, je 18 H, SiMe₃); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 195.6$ (s, 1 C, sp-C); 83.4 (s, 1 C, B–C=C, breit), 67.1 (s, 1 C, Si–C=C), 46.6 (s, 1 C, CSi₂, breit), 29.9 (s, 2 C, B–CMe₃, breit), 29.1 (q, 6 C, *tBu*), 4.9, 1.3 (q, je 6 C, SiMe₃); ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 78$; IR (Film): $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C); MS (28 eV): m/z 476 (M^+ , 47%), 419 (M^+ –57, 100). – **4a**: Farblose Kristalle (aus CHCl_3); Zers. bei ca. 125°C ; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.81$ –7.34 (m, 15 H, arom. H), 0.68 (s, 18 H, *tBu*), 0.25 (s, 18 H, SiMe₃); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -34°C): $\delta = 132.7$, 132.3, 131.2, 128.9 (18 C, arom. C), 83.1 (1 C, B–C–As, breit), 35.3 (1 C, CSi₂, breit), 30.8 (6 C, *tBu*), 23.9 (2 C, CMe₃, breit), 5.7 (6 C, SiMe₃); ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 63$ (36°C , $\nu_{1/2} \approx 1100 \text{ Hz}$), 58 (91°C , $\nu_{1/2} \approx 500 \text{ Hz}$). – **4b**: Farblose Kristalle (aus CHCl_3), Zers. bei ca. 180°C ; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.72$ –7.39 (m, 15 H, arom. H), 0.62 (s, 18 H, *tBu*), 0.23 (s, 18 H, SiMe₃); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 133.8$ (6 C, $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.5 \text{ Hz}$), 131.4 (3 C, $^4\text{J}(\text{CP}) \approx 0.2 \text{ Hz}$), 130.6 (3 C, $^1\text{J}(\text{CP}) = 87.1 \text{ Hz}$), 128.1 (6 C, $^3\text{J}(\text{CP}) = 11.6 \text{ Hz}$), 81.5 (1 C, B–C–P, $^1\text{J}(\text{CP}) = 84.5 \text{ Hz}$, breit), 36.0 (1 C, CSi₂, $^3\text{J}(\text{CP}) = 32 \text{ Hz}$, breit), 31.0 (6 C, *tBu*), 24.1 (2 C, CMe₃, breit), 6.4 (6 C, SiMe₃); ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 59$ (25°C , $\nu_{1/2} \approx 800 \text{ Hz}$), 55 (90°C , $\nu_{1/2} \approx 360 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.9$; MS (28 eV): m/z 553 ($M^+ - \text{CH}_3$, 13%). – **5a**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.82$ –7.58 (m, 15 H, arom. H), 2.90 (s, 1 H, H–C–As), 0.81 (s, 18 H, *tBu*), 0.46, 0.39 (s, je 9 H, SiMe₃); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -38°C): $\delta = 134.0$ (3 C, 132.1, 130.6 (je 6 C), 125.4 (3 C, breit), 118.1 (q, 1 C, CF₃, $^1\text{J}(\text{CF}) = 317 \text{ Hz}$), 64.0 (1 C, CSi₂, breit), 33.6 (d, 1 C, H–C–As, $^1\text{J}(\text{CH}) = 116 \text{ Hz}$, breit), 28.7 (6 C, *tBu*), 27.5 (2 C, CMe₃, breit), 6.1, 4.5 (je 3 C, SiMe₃); ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 19.0$; ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 19.0$; $\delta^{(11)\text{B}}$ wegen Linienbreite von 1600 Hz nicht bestimmbar. – **5b**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.74$ –7.59 (m, 15 H, arom. H), 2.85 (d, 1 H, H–C–P, $^2\text{J}(\text{PH}) = 21 \text{ Hz}$), 0.69 (s, 18 H, *tBu*), 0.42, 0.40 (s, je 9 H, SiMe₃); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 134.9$ (d, 3 C, $^4\text{J}(\text{CP}) = 3.0 \text{ Hz}$, bei -34°C breit), 133.4 (d, 6 C, $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.5 \text{ Hz}$, bei -34°C breit), 130.1 (d, 6 C, $^3\text{J}(\text{CP}) = 12.5 \text{ Hz}$), 122.4 (d, 3 C, C–P, $^1\text{J}(\text{CP}) = 102 \text{ Hz}$, breit), 118.6 (q, 1 C, CF₃, $^1\text{J}(\text{CF}) = 318 \text{ Hz}$), 65.0 (d, 1 C, CSi₂, $^3\text{J}(\text{CP}) = 21 \text{ Hz}$, -34°C , breit), 34.0 (dd, 1 C, H–C–P, $^1\text{J}(\text{CP}) = 43 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{CH}) = 110 \text{ Hz}$, -34°C , breit), 28.9 (6 C, *tBu*), 27.7 (2 C, CMe₃, -34°C , breit), 6.5, 5.0 (je 3 C, SiMe₃); ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 19.0$; $\delta^{(11)\text{B}}$ wegen Linienbreite von 1600 Hz nicht bestimmbar.

[9] H. J. Bestmann, T. Arenz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 381.

[10] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 940.

Ungewöhnliche Umwandlung eines Alkin-Wolfram-Komplexes in eine Wolframacyclopropanverbindung durch Nitrosylchlorid**

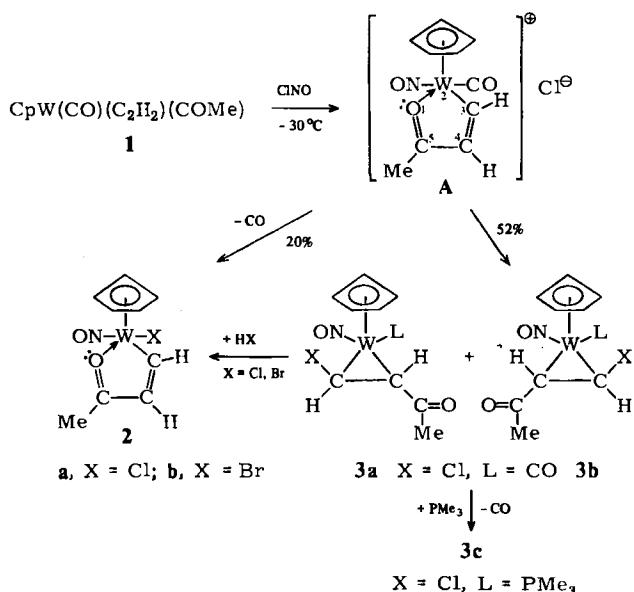
Von Helmut Guido Alt*, Heidi Ingrid Hayen, Heinz-Peter Klein und Ulf Thewalt

Neutrale Carbonyl-Übergangsmetallkomplexe reagieren mit Nitrosylchlorid in der Regel zu Chloronitrosyl-Komplexen^[1]. Auch die Umsetzung des Acetylalkin-Komplexes **1**^[2] mit ClNO ergibt unter Insertion des Alkinliganden in die Wolfram-C-Acetylbindung einen Chloronitrosyl-Komplex **2**, allerdings als Nebenprodukt. Als Hauptprodukte lassen sich die Wolframacyclopropankomplexe **3a, b** isolieren, deren Identitäten durch IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren belegt sind; von den vier möglichen

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Dipl.-Chem. H. I. Hayen
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth
Dr. H.-P. Klein, Prof. Dr. U. Thewalt
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Diastereomeren mit *trans*-ständigen Wasserstoffatomen am Dreiring werden nur zwei gefunden.



Mit **3a,b** sind neuartige Wolframacyclopentankomplexe zugänglich, die durch photoinduzierte Umsetzung der Stammverbindung $\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}$ mit Olefinen nicht herstellbar sind. Wir nehmen an, daß das kationische Zwischenprodukt **A** von seinem Cl^- -Gegenion sowohl am Wolframatom unter Bildung von **2a** als auch an C-3 unter Bildung von **3a,b** angegriffen werden kann.

Daß **3a,b** Wolframacyclopropan- und keine Olefinkomplexe sind, geht aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1 bzw. 2) hervor, die zeigen, daß die Atomkerne des Dreirings stark abgeschirmt sind. Auch die Größe von $^3J(\text{H},\text{H})$ (**3a**, 9.0; **3b**, 8.4 Hz) ist für ein Metallacyclopropan charakteristisch. Darüber hinaus werden $^2J(\text{W},\text{H})$ - und $^1J(\text{C},\text{H})$ -, $^1J(\text{W},\text{C})$ -Kopplungen beobachtet (Tabelle 1 bzw. 2), die für Cyclopropan^[4] sowie die Metallacyclopropankomplexe $\text{Cp}_2\text{MoC}_2\text{H}_4$ ^[5], $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ ^[6] und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MCH}(\text{PMMe}_3)-\text{CHCOR}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{R} = \text{Alkyl}$)^[7] typisch sind. ^1H -NMR-Spektren von **3a,b** bei verschiedenen Temperaturen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ lassen keine gehinderte Rotation eines „Olefin“-Liganden erkennen. Gegen das Vorliegen eines Olefinkomplexes spricht auch, daß der starke Donor Trimethylphosphan bei der Reaktion mit **3a,b** nicht einen „Olefin“-, sondern den CO-Liganden substituiert. Dabei entsteht das diastereomerenreine Wolframacyclopropan **3c** (Tabellen 1 und 2). Demgegenüber wird der Olefinligand in $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHC}=\text{CHCOMe})$ schon durch den schwachen Donor NMe_3 glatt ver-

Tabelle 1. IR- [a] und ^1H -NMR-Daten [b] von **2** und **3**.

$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$ [$^1\text{J}(\text{H},\text{H})$]	$\delta(\text{Me})$	$\delta(\text{PMe}_3)$
2a 1545	1635	5.89	10.47 (d)/7.64 (d) [c]	2.54	—
2b 1543	1638	5.91	10.54 (d)/7.51 (d) [8.3]	2.55	—
3a 2005 [d] 1658 [f]	1640 [e]	5.81	5.07 (d)/3.08 (d) [g] [9.0]	1.93	—
3b 1985 [d] 1678 [g]	1610 [e]	5.60	4.87 (d)/3.52 (d) [h] [8.4]	2.39	—
3c 1642	1580	5.70 [i]	4.48 (d, d, d) [k]/3.16 (d) [l] [6.3]	1.89	1.75 (d) [m]

[a] cm^{-1} (THF). [b] CD_2Cl_2 , -20°C ; J [Hz]. [c] $^2\text{J}(\text{W},\text{H}) = 8.8$. [d] In KBr . [e] $\rho(\text{C}-\text{Cl}) = 760$. [f] Nicht eindeutig. [g] $^2\text{J}(\text{W},\text{H}) = 4.6$. [h] $^2\text{J}(\text{W},\text{H}) = 5.4$. [i] d, $J(\text{P},\text{H}) = 1.7$. [k] $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 11$. [l] $^2\text{J}(\text{W},\text{H}) = 4.9$. [m] $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 10.0$.

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten [a] von **2** und **3**.

	$\delta(\text{Cp})$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]	$\delta(\text{Me})$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]	$\delta(\text{PMc}_3)$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]
2a	102.8 [182.1]	212.0	237.4/135.2 [151.3/166.2]	26.4 [129.1]	—
2b	102.4 [182.6]	212.6	225.5/135.1 [150.4/168.0]	26.4 [128.5]	—
3a	99.0 [181.6]	208.3 204.0	55.0/42.2 [b] [182.6/152.2]	26.2 [126.0]	—
3b	97.4 [180.6]	209.9 207.3	59.6/51.4 [c] [182.6/177.2]	31.0 [125.0]	—
3c	97.6 [177.8]	203.6	57.2 [d]/40.8 [178.6/153.9]	26.8 [126.5]	16.9 [e] [129.9]

[a] CD_2Cl_2 , -20°C ; J [Hz]. [b] $^1\text{J}(\text{W},\text{C}) = 48.8/31.7$. [c] $^1\text{J}(\text{W},\text{C}) = 14.6/11.0$.
 [d] $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 17.9$. [e] $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 35.0$.

drängt^[3]. Mit gasförmigem HCl und HBr (oder Br₂) werden 3a,b in 2a bzw. 2b umgewandelt, ohne daß ein Alken oder Alkan eliminiert wird.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3a** bestätigt die Interpretation der spektroskopischen Befunde. Wolfram ist anähernd quadratisch-pyramidal koordiniert; die Atomabstände sind wie für einen Metallacyclopropankomplex erwartet^[7].

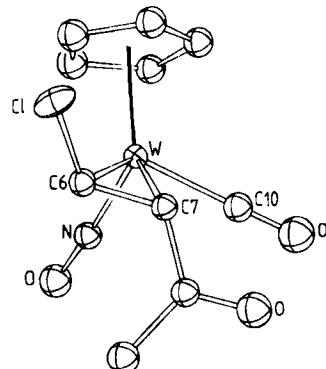


Abb. 1. Struktur von 3a im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C6 2.213, W-C7 2.272, C6-C7 1.451, W-C10 1.983, W-N 1.802; C6-W-C7 37.7(4), W-C6-C7 73.3(6), W-C7-C6 68.9(6). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50998, der Autoren und des Zeitschriftentitans angefordert werden.

Arbeitsvorschrift

2a, 3a,b: 0.18 g (0.52 mmol) **1** [2] werden in 50 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei -30°C unter Rühren mit 0.8 mL ClNO in CH_2Cl_2 (0.7 mmol/mL) versetzt. Bei der anschließenden Säulenchromatographie (Silicagel/Pentan) wird mit Toluol/Ether (5:1) gelbes **3a,b** und mit Ether oranges **2a**, eluiert. Die Produkte werden nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus Methanol bzw. Aceton kristallisiert. **2a:** Ausbeute 0.04 g (20%); Zersetzung bei 175°C unter Argon; MS: m/z 383 (M^+) bezogen auf ^{184}W . - **3a,b:** Ausbeute 0.11 g (52%); Zersetzung bei $105\text{--}108^\circ\text{C}$ unter Argon; MS: m/z 412 (M^+) bezogen auf ^{184}W .

Eingegangen am 8. Juni,
in veränderter Fassung am 20. Juli 1984 [Z 873]

- [1] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 14 (1975) 317.
 - [2] H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Jansen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 861; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1826.
 - [3] A. N. Nesmeyanov, K. Ahmed, L. V. Rybin, M. I. Rybinskaya, Yu. A. Ustyuk, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 121.
 - [4] a) D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3218; b) J. J. Burke, P. C. Lauterbur, *ibid.* 86 (1964) 1870.
 - [5] J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1838; *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1507.
 - [6] M. E. Eichner, H. G. Alt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 309.
 - [7] H. G. Alt, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.