

Kurzmitteilung/Short Communication

Cycloadditionsreaktionen von Phosphenium-Metallkomplexen, 2^[1]

Cyclisierte Phosphiniden(metallo)phosphorane durch Addition von „Methylphosphiniden“ an Phosphenium- und Arsenium-Wolframkomplexe

Wolfgang Malisch*, Kathrin Hindahl und Rudolf Schemm

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 7. Mai 1992

Key Words: Cycloaddition / Phosphenium ligands / Phosphinidene(metallo)phosphoranes / Insertion / Alkylation / Tungsten complexes

Cycloaddition Reactions with Phosphenium Metal Complexes, 2^[1]. – Cyclized Phosphinidene(metallo)phosphoranes by Addition of "Methylphosphinidene" to Phosphenium and Arsenium Tungsten Complexes

Cyclized phosphinidene(metallo)phosphoranes $\text{Cp}(\text{OC})_2\bar{\text{W}}-\text{PR}_2-\text{P}(\text{Me})$ (**3a, b, 5**) are obtained from $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{R} = t\text{Bu}, o\text{Tol}$) (**1a, b, 4**) and $(\text{MeP})_5$ (**2**). Treatment of **3a** with CH_3I yields the cationic η^2 -diphosphane complex

$[\text{Cp}(\text{OC})_2\bar{\text{W}}-\text{P}(t\text{Bu})_2-\text{PMe}_2\text{I}]$ (**6**). The reaction of **3b** with elemental sulfur and selenium leads to the four-membered metallacycles $\text{Cp}(\text{OC})_2\bar{\text{W}}-\text{P}(o\text{Tol})_2-\text{X}-\text{P}(=\text{X})\text{Me}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (**7a, b**).

Mehrfachbindungssysteme zwischen Übergangsmetall- und Hauptgruppenelement-Atomen stellen seit einigen Jahren ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet dar^[2]. Zunehmendes Interesse finden dabei Phosphenium-Komplexe, die Phosphor-Analoga der Carben-Komplexe. Besonders Vertreter des Typs $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}=\text{PR}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) haben sich aufgrund der hohen Reaktivität ihrer $\text{M}=\text{P}$ -Einheit als ideale Ausgangssysteme zur Synthese von Phosphametallacyclopropanen durch Addition von Methylen und dazu isolobaler Organoelement- und Organometall-Fragmente erwiesen^[3]. Für Arsenium-Komplexe ist ein entsprechendes Verhalten durch Einzelbeispiele belegt^[4]. Wir berichten hier über die zu Diphosphametallacyclopropanen führende Phosphiniden-Addition. Als Phosphiniden-Quelle fand Pentamethylcyclopentaphosphan Verwendung^[5].

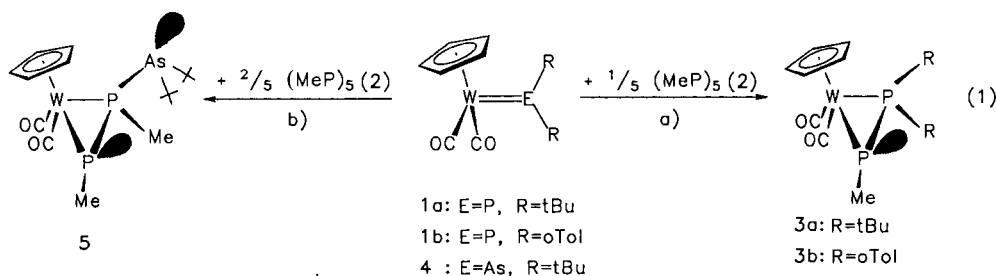
Die Umsetzung der Diorganophosphenium-Komplexe **1a, b** mit Pentamethylcyclopentaphosphan (**2**) in Benzol führt nach mehrstündigem Erhitzen auf 50–70°C zur kontrollierten Anlagerung von Methylphosphiniden an die Wolfram-Phosphor-Doppelbindung unter Bildung der Diphosphametallacyclopropane **3a, b** [Gl. (1a)]. Ausgehend vom Di-*tert*-butylarsenium-Komplex **4** wird unter analogen Reaktionsbedingungen mit **2** nicht das erwartete **3a, b** entsprechende [2 + 1]-Cycloaddukt mit $\text{W}-\text{As}-\text{P}$ -Ringgerüst, sondern ausschließlich der Diphosphametallacyclus **5** erhalten, und zwar unabhängig von der Stöchiometrie [Gl. (1b)].

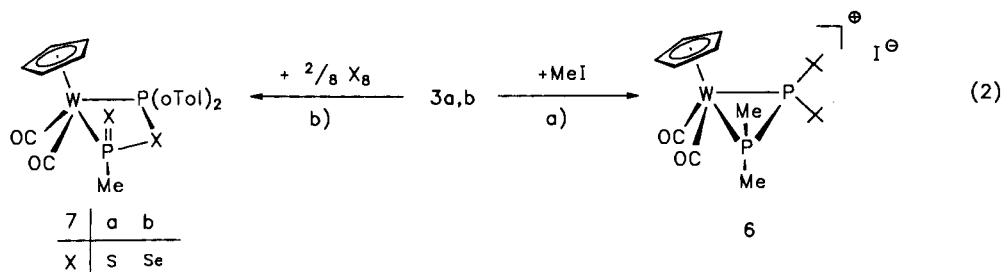
Im Gegensatz zur Reaktion der Phosphenium-Komplexe kommt es in Gl. (1b) zur Übertragung eines Me_2P_2 -Fragments auf den Arsenium-Komplex **4** und Verschiebung der Di-*tert*-butylarsano-Gruppe vom Metall- auf ein Phosphor-Atom. Vermutlich erfährt das primäre „Phosphiniden-Addukt“ eine MeP -Insertion in die $\text{As}-\text{P}$ -Bindung, der sich eine Ringverengung unter Substitution der Arsano-Gruppe gegen das zum Metall-Atom β -ständige Phosphor-Atom anschließt.

Die Konstitution von **3a, b** und **5** folgt vor allem aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, die zwei mit einer $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 400–500 Hz aufgespaltene Dublettsignale zeigen. Sie besitzen die für Wolfram-koordinierte Phosphor-Atome der Koordinationszahl 3 bzw. 4 typische $^1J_{\text{WP}}$ -Kopplung mit einem Betrag von 0–16 bzw. 170–250 Hz^[6].

Gl. (1a) und (1b) repräsentieren einen neuartigen Zugang zu Diphosphametallacyclopropanen, der bislang über die Umsetzung der Phosphidometallate $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPR}_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Organodichlorphosphanen führte^[7].

3a, b und **5** lassen sich als cyclisierte Phosphiniden(metallo)phosphorane auffassen, in denen das Metall-Atom gleichzeitig als Ligand des Phosphoran-Phosphors und als Koordinationszentrum des Phosphiniden-Phosphors fungiert^[8]. In Übereinstimmung mit dieser Beschreibung stellt das trivalente Phosphor-Atom ein nucleophiles Zentrum dar, das z. B. Quartärisierungsreaktionen zu-





gänglich ist. So liefert **3a** bei äquimolarem Umsatz mit CH_3I glatt den kationischen η^2 -Diphosphan-Komplex **6** [Gl. (2a)].

Die Reaktion von **3b** mit elementarem Schwefel bzw. Selen in Toluol ergibt unter Aufnahme von zwei Chalkogen-Atomen die viergliedrigen Metallacyklen **7a,b**, die sich von **3b** durch die Oxidation des Phosphiniden-Phosphors und die Insertion von Schwefel in die P–P-Bindung ableiten^[9]. Hierfür spricht die Abnahme der $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung auf 83.0 Hz (**7a**) bzw. 97.7 Hz (**7b**). Außerdem läßt sich für **7b** das Vorliegen des Ringgerüsts $\text{W}-(\text{Se})\text{P}-\text{Se}-\text{P}$ anhand typischer $^1J_{\text{WP}}$ - und $^1J_{\text{SeP}}(\text{exo})$ -Kopplungen belegen, [$\text{P}(\text{CH}_3)_3$]: $^1J_{\text{WP}} = 176$ Hz, $^1J_{\text{Se}(\text{exo})\text{P}} = 610$ Hz, $^1J_{\text{SeP}} = 108$ Hz; $\text{P}(\text{o-Tol})$: $^1J_{\text{WP}} = 259$ Hz, $^1J_{\text{SeP}} = 203$ Hz^[9–11].

Über die Darstellung weiterer Diphosphametallacyklen nach dem Gl. (1) zugrundeliegenden Cycloadditionsprinzip und deren Nutzung zum stereoselektiven Aufbau von Diphosphanen am Metall-Atom werden wir in Kürze berichten.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt; die Glasgeräte waren entsprechend vorbehandelt. – IR: Perkin-Elmer 283. – ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WM 400 (400 MHz); angegebenes Lösungsmittel als int. Standard. – ^{31}P -NMR: Bruker AMX 400 bzw. Joel FX 90 Q; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure. – Schmelzpunkte: Du Pont Thermal Analyser (DSC Zelle).

1. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -di-tert-butyl(methylphosphiniden)phosphoran]wolfram(II) (**3a**): Eine Lösung von 101 mg (0.22 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{tBu})_2$ (**1a**) und 11.0 mg (0.05 mmol) $(\text{MeP})_5$ (**2**) in 4 ml Benzol wird 5 h auf 70°C erhitzt. Die gelbbraune Lösung wird i. Vak. bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mehrmals mit 4 ml Pentan behandelt und **3a** nach Tieftemperaturkristallisation bei –78°C isoliert; Ausb. 79.0 mg (72%) gelbes Kristallpulver, Schmp. 122–124°C. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1933$ cm^{-1} (vs), 1861 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.94$ (dd, $^3J_{\text{PWCH}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{PWCH}} = 0.2$ Hz, 5H, H_5C_5), 1.36 [d, $^3J_{\text{PCCH}} = 15.8$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 1.30 (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{PPCH}} = 8.8$ Hz, 3H, H_3C), 0.94 [dd, $^3J_{\text{PCCH}} = 15.2$ Hz, $^4J_{\text{PPCCH}} = 1.5$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 234.81$ (dd, $^2J_{\text{PWC}} = 25.1$ Hz, $^2J_{\text{PWC}} = 3.4$ Hz, CO), 222.69 (br. s, CO), 88.67 (d, $^2J_{\text{PWC}} = 3.0$ Hz, C_5H_5), 42.74 [dd, $^1J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{PPC}} = 3.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 35.13 [dd, $^1J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, $^2J_{\text{PPC}} = 3.0$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32.48 [d, $^2J_{\text{PCC}} = 1.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 30.72 [dd, $^2J_{\text{PCC}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{PPCC}} = 3.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 4.34 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 59.3$ Hz, $^2J_{\text{PPC}} = 5.2$ Hz, CH_3P). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.4$ [d, $^1J_{\text{PP}} = 498.0$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 169.7$ Hz, $\text{P}(\text{tBu})$], –238.5 (d, $^1J_{\text{PP}} = 498.0$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 15.6$ Hz, PCH_3). – MS (70 eV, 30°C, bez. auf ^{184}W): m/z (%) = 496 (9.6) [M^+], 481 (3.0) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 440 (1.8) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 439 (2.7)

[$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 383 (8.0) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$], 339 (8.5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}$], 311 (13.1) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{WP}_2^+$], 57 (100) [C_4H_9^+].

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (496.18) Ber. C 38.73 H 5.28
Gef. C 38.93 H 5.56

2. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -methylphosphiniden]di-(ortho-tolyl)phosphoran]wolfram(II) (**3b**): Analog 1. aus 1.40 g (2.71 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{oTol})_2$ (**1b**) und 0.62 g (2.71 mmol) $(\text{PMe})_5$ (**2**) in 5 ml Benzol nach 5stdg. Erhitzen bei 50°C und säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule 20 × 2.5 cm; Al_2O_3 , Aktivitätsstufe V; Petrolether; 1. gelbe Zone); Ausb. 0.98 g (64%) orangefarbener mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 164°C (DTA). – IR (C_6H_{12}): $\tilde{\nu} = 1938$ cm^{-1} (vs), 1869 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.49$ –6.68 (8H, $\text{H}_4\text{C}_6\text{CH}_3$), 4.56 (d, $^3J_{\text{PWCH}} = 1.1$ Hz, 5H, H_5C_5), 2.33 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 2.23 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 0.80 (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 12.8$ Hz, $^3J_{\text{PPCH}} = 7.4$ Hz, 3H, H_3CP). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 234.72$ (dd, $^2J_{\text{PWC}} = 18.5$ Hz, $^2J_{\text{PWC}} = 5.6$ Hz, CO), 222.65 (d, $^2J_{\text{PWC}} = 3.7$ Hz, CO), 142.80–125.85 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 89.39 (s, C_5H_5), 21.66 (d, $^3J_{\text{PCCC}} = 6.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 21.50 (d, $^3J_{\text{PCCC}} = 10.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 5.28 (d, $^1J_{\text{PC}} = 47.0$ Hz, CH_3P). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -26.6$ [d, $^1J_{\text{PP}} = 409.3$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 225.8$ Hz, $\text{P}(\text{oTol})$], –263.6 [d, $^1J_{\text{PP}} = 409.3$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)$].

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (564.2) Ber. C 46.86 H 3.90
Gef. C 46.83 H 3.93

3. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(di-tert-butylarsanyl)-(methyl)(methylphosphiniden)phosphoran]wolfram(II) (**5**): Analog 1. aus 794 mg (1.39 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{As}(\text{tBu})_2$ (**4**) und 130 mg (0.56 mmol) $(\text{MeP})_5$ (**2**) in 12 ml Benzol nach 2stdg. Erhitzen auf 70°C; Ausb. 492 mg (60%) orangegelbes Pulver, Schmp. 89°C. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1935$ cm^{-1} (vs), 1866 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.02$ (dd, $^3J_{\text{PWCH}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{PWCH}} = 0.3$ Hz, 5H, H_5C_5), 1.60 [dd, $^2J_{\text{PCH}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{PPCH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{CP}(\text{As})$], 1.20 [d, $^4J_{\text{PASCC}} = 0.7$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 1.17 [dd, $^4J_{\text{PASCC}} = 0.9$ Hz, $^5J_{\text{PPASCC}} = 0.4$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 1.02 (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{PPCH}} = 7.9$ Hz, 3H, H_3CP). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 234.66$ (dd, $^2J_{\text{PWC}} = 20.0$ Hz, $^2J_{\text{PWC}} = 3.8$ Hz, CO), 224.25 (br. s, CO), 89.20 (d, $^2J_{\text{PWC}} = 2.6$ Hz, H_5C_5), 40.49 [d, $^2J_{\text{PASC}} = 8.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 39.92 [dd, $^2J_{\text{PASC}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{PPASC}} = 6.0$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32.24 [d, $^3J_{\text{PASCC}} = 5.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 31.37 [dd, $^3J_{\text{PASCC}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{PPASCC}} = 2.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 11.95 [dd, $^1J_{\text{PC}} = 50.2$ Hz, $^2J_{\text{PPC}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_3\text{P}(\text{As})$], 4.61 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 55.1$ Hz, $^2J_{\text{PPC}} = 4.6$ Hz, CH_3P). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -225.3$ [d, $^1J_{\text{PP}} = 433.2$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 16.6$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)$], –95.5 [d, $^1J_{\text{PP}} = 433.2$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 174.2$ Hz, $\text{PCH}_3(\text{As})$]. – MS (70 eV, 30°C, bez. auf ^{184}W): m/z (%) = 586 (0.9) [M^+], 529 (3.6) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 473 (1.1) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 2 \text{CO}$], 472 (1.2) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9$], 444 (2.4) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - 2 \text{CO}$], 57 (100) [C_4H_9^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{AsO}_2\text{P}_2\text{W}$ (586.14) Ber. C 34.84 H 4.99
Gef. C 34.58 H 5.24

4. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -1,1-di-tert-butyl-2,2-dimethylphosphan]wolfram(II)-iodid (**6**): Eine Lösung von 130 mg (0.260 mmol) **3a** in 3 ml Benzol wird nach Versetzen mit 37.0 mg

(0.260 mmol) CH_3I 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes **6** wird abgetrennt, mit THF gewaschen und aus 3 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) umkristallisiert; Ausb. 105 mg (63%) gelbes Pulver, Schmp. 189°C . – IR (CH_3CN): $\tilde{\nu} = 1985\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1902 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 5.83$ (d, $^3J_{\text{PWCH}} = 0.5\text{ Hz}$, 5H, H_3C_5), 2.25 (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 11.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{PPCH}} = 5.4\text{ Hz}$, 3H, H_3CP), 2.18 (d, $^2J_{\text{PCH}} = 9.50\text{ Hz}$, 3H, H_3CP), 1.47 [d, $^3J_{\text{PCCCH}} = 17.8\text{ Hz}$, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 1.44 [d, $^3J_{\text{PCCCH}} = 14.9\text{ Hz}$, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): $\delta = -108.8$ [d, $^1J_{\text{PP}} = 400.5\text{ Hz}$, $^1J_{\text{WP}} = 165.2\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_3)$]. – -62.4 [d, $^1J_{\text{PP}} = 400.5\text{ Hz}$, $^1J_{\text{WP}} = 116.1\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{tBu})$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{IO}_2\text{P}_2\text{W}$ (638.12) Ber. C 32.00 H 4.48 I 19.89
Gef. C 32.01 H 4.60 I 19.87

5. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methyl-4,4-di-orthotolyl-1-thia-2 λ^2 -phospha-4-phosphonia-3-wolframata-2-cyclobutan-7a: Ein Gemisch von 250 mg (0.444 mmol) **3b** und 30.0 mg (0.937 mmol) Schwefel in 15 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der orangefarbene Rückstand zweimal mit je 20 ml heißem (80°C) Methylcyclohexan behandelt, der Extrakt i. Vak. bis zur Trockne eingeengt und **7a** nach Zugabe von 10 ml Pentan bei -78°C zur Kristallisation gebracht; Ausb. 247 mg (88%) gelbes Pulver, Schmp. 60°C (Zers.) (DTA). – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1953\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1884 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.57$ – 6.82 (8H, $\text{H}_4\text{C}_6\text{CH}_3$), 5.07 (s, 5H, H_5C_5), 3.14 (d, $^2J_{\text{PCH}} = 8.2\text{ Hz}$, 3H, H_3CP), 1.81 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 1.65 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 236.42$ (d, $^2J_{\text{PWC}} = 19.8\text{ Hz}$, CO), 230.52 (d, $^2J_{\text{PWC}} = 25.0\text{ Hz}$, CO), 140.63–126.84 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 97.50 (s, C_5H_5), 40.57 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26.1\text{ Hz}$, CH_3P), 21.88 (d, $^3J_{\text{PCCC}} = 4.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 21.65 (d, $^3J_{\text{PCCC}} = 6.4\text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -25.0$ [d, $^2J_{\text{PSP}} = 97.7\text{ Hz}$, $^1J_{\text{WP}} = 253.9\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{oTol})$], -18.0 (d, $^2J_{\text{PSP}} = 97.7\text{ Hz}$, $^1J_{\text{WP}} = 175.8\text{ Hz}$, PCH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ (628.3) Ber. C 42.05 H 3.53
Gef. C 42.32 H 3.80

6. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-methyl-4,4-di-orthotolyl-1-selena-2 λ^2 -phospha-4-phosphonia-3-wolframata-2-cyclobutan-7b: Analog zu 5. aus 271 mg (0.481 mmol) **3b** und 80.0 mg (1.02 mmol) rotem Selen; Ausb. 245 mg (71%) orangefarbenes Pulver, Schmp. 118°C (Zers.) (DTA). – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1955\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1883 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.90$ – 6.71 (8H, $\text{H}_4\text{C}_6\text{CH}_3$), 4.95 (d, $^3J_{\text{PWCH}} = 0.5\text{ Hz}$, 5H, H_5C_5), 3.52 (d,

$^2J_{\text{PCH}} = 8.2\text{ Hz}$, 3H, H_3CP), 1.58 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 1.33 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -52.13$ [d, $^2J_{\text{PSeP}} = 83.0\text{ Hz}$, $^1J_{\text{WP}} = 259\text{ Hz}$, $^1J_{\text{SeP}} = 203\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{oTol})$], -87.60 [d, $^2J_{\text{PSeP}} = 83.0\text{ Hz}$, $^1J_{\text{WP}} = 176\text{ Hz}$, $^1J_{\text{SeP}} = 108\text{ Hz}$, $^1J_{\text{Se(exo)P}} = 610\text{ Hz}$, (PCH_3)].

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2\text{Se}_2\text{W}$ (722.1) Ber. C 36.59 H 3.07
Gef. C 36.68 H 2.94

- [1] 1. Mitteilung: A. Fried, W. Malisch, M. Schmeusser, U. Weis, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 65, 75.
- [2] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406. – W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1297.
- [3] [3a] K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer, W. Reich, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 92. – [3b] W. Malisch, M. Märkl, S. Amann, U.-A. Hirth, M. Schmeusser, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 49/50, 441. – [3c] W. Malisch, A. Meyer, K. Jörg, U. Hofmockel, M. Schmeusser, R. Schemm, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 30, 205.
- [4] [4a] M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 416. – [4b] W. Malisch, H. Hanak, P. Lorz, S. Lother, R. Schemm, W. Reich, A. Meyer, in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, **1992**, S. 245.
- [5] M. Baudler, K. Hammerström, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys. Biol.* **1965**, 20B, 810.
- [6] **3b** ist auch durch Röntgenstrukturanalyse gesichert: H. Pfister, W. Malisch, K. Hindahl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] [7a] E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 823. – [7b] E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2171.
- [8] Die Struktur von **3a**, **b** und **5** leitet sich von einem Phosphiniden(metallo)phosphoran $\text{L}_n\text{M}-\text{PR}_2=\text{PR}$ durch Koordination des Phosphiniden-Phosphors an das Metallzentrum des Organometallfragments ab.
- [9] Zur Insertion in die P–P-Bindung von Diphosphametallacyclen vgl.: E. Lindner, M. Heckmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1715.
- [10] W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 220, C1.
- [11] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 658. – H. C. E. McFarlane, *Multinuclear NMR – Sulfur Selenium and Tellurium*, Joan Mason, New York, **1987**, Kapitel 15, S. 414.

[194/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 99884-63-6 / **1b**: 142701-45-9 / **2**: 1073-98-9 / **3a**: 142701-41-5 / **3b**: 142701-46-0 / **4**: 85442-86-0 / **5**: 142701-42-6 / **6**: 142701-43-7 / **7a**: 142701-44-8 / **7b**: 142701-47-1