

Siebenfach koordinierte Carbonylkomplexe des Molybdäns und Wolframs, III^{1,2)}

Isonitril- und Acetylenkomplexe des Wolframs

Peter Umland und Heinrich Vahrenkamp *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 1. März 1982

In dem aus $W(CO)_5(CNR)$ und Iod gebildeten Komplex $WI_2(CO)_4(CNR)$ (**1c**, R = *tert*-C₄H₉) lassen sich schrittweise alle CO-Liganden durch CNR verdrängen, wobei schließlich $[WI(CNR)_6]I$ (**6**) resultiert. Mit Acetylen und Phenylacetylen reagieren die Komplexe $WI_2(CO)_4L$ (**1**, L = PMe_3 , $AsMe_3$, *CN-tert*-C₄H₉) zu *cis*- und *trans*- $WI_2(CO)_2L(HC \equiv CR)$ (**7–9**), wobei auch Oligomere der Acetylene entstehen.

Carbonyl Complexes of Molybdenum and Tungsten of Coordination Number Seven, III^{1,2)}

Isonitrile and Acetylene Complexes of Tungsten

In the complex $WI_2(CO)_4(CNR)$ (**1c**, R = *tert*-C₄H₉) formed from $W(CO)_5(CNR)$ and iodine, all CO ligands can be replaced stepwise by CNR whereby finally $[WI(CNR)_6]I$ (**6**) results. With acetylene and phenylacetylene the complexes $WI_2(CO)_4L$ (**1**, L = PMe_3 , $AsMe_3$, *CN-tert*-C₄H₉) react to form *cis*- and *trans*- $WI_2(CO)_2L(HC \equiv CR)$ (**7–9**) together with oligomers of the acetylenes.

Mit den Komplexen des Typs $WHal_2(CO)_4L$, speziell den Verbindungen **1a** und **b**, wurde eine Substanzklasse erschlossen²⁾, die sich durch leichte Zugänglichkeit und hohe Reaktivität bezüglich CO-Substitution auszeichnet. Mit zahlreichen ER_3 -Liganden (E = P, As, Sb) ließen sich in ihnen eine oder zwei CO-Gruppen ersetzen¹⁾. Dies gab Anlaß zu der Vermutung, daß auch mit weniger starken Donorliganden Substitutionen möglich sein sollten und daß auch organische n - und π -Donorsysteme in solchen Komplexen koordiniert und aktiviert werden könnten. Wegen der Bedeutung von Wolframkomplexen für die Metathesereaktion³⁾ und des häufigen Vorkommens CN-haltiger Liganden in Komplexen der Koordinationszahl sieben⁴⁾ boten sich als solche Olefine, Acetylene, Nitrile und Isonitrile an. Wir untersuchten deshalb die Möglichkeiten zur Bildung von Komplexen **1** mit derartigen Liganden und ihre Umsetzungen mit den CC- und CN-Donorsystemen.

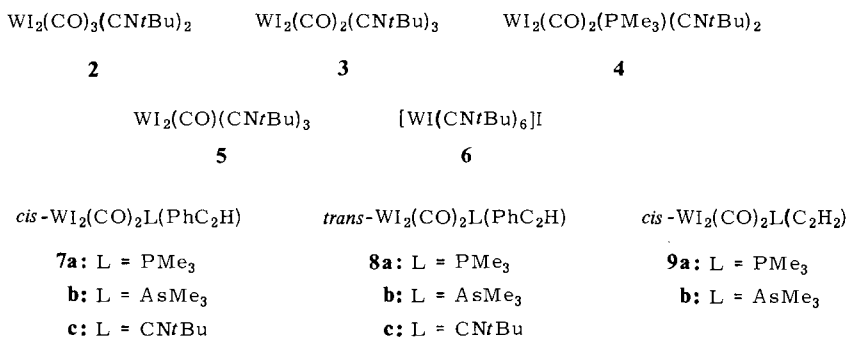


Reaktionen

Der zu **1a** und **b** analoge Isonitrilkomplex **1c** ließ sich wie diese aus dem entsprechenden Vorläufer (hier $W(CO)_5CNtBu$) durch Oxidation mit Iod darstellen. Das gelbe

1c ist allerdings wesentlich zersetzlicher als **1a** und **1b**²⁾. Für seine Umsetzungen wurde es deshalb stets frisch hergestellt. Derartige Umsetzungen mit Olefinen und Nitrilen verliefen nicht in dem gewünschten Sinne. Weder **1c** noch **1a** und **b** reagierten bei Raumtemperatur mit Cyclooctadien, Norbornadien, Acetonitril oder Benzonitril. Bei längeren Reaktionszeiten oder beim Erhitzen traten die bekannten Zersetzungsreaktionen ein.

Mit weiterem *tert*-Butylisonitril waren jedoch CO-Gruppen zu substituieren. Aus **1c** entstand so bei vorsichtiger Reaktionsführung der labile gelbe Komplex **2**, der unseres Wissens die erste Isonitril-Verbindung des nunmehr leicht zugänglichen Komplextyps $W\text{Hal}_2(\text{CO})_3\text{L}_2$ ¹⁾ ist. Mit einem Isonitril-Überschuß trat schon bei Raumtemperatur weitere Substitution ein, die aus **1c** das bekannte **3**⁵⁾ und aus **1a** das gelbe **4** lieferte. Die Einführung weiterer Isonitril-Liganden verlangte höhere Temperaturen. Hierbei trat nicht die als Folgeprodukt von **3** zu erwartende Verbindung $\text{WI}_2(\text{CO})(\text{CNtBu})_4$, sondern zunächst der ungesättigte Komplex **5** auf, der durch CO-Abspaltung aus **3** hervorgeht und zu dem das Analogon $\text{MoCl}_2(\text{CO})(\text{CNPh})_3$ ⁶⁾ existiert. Die Reaktion mit dem Isonitril ergab dann das bekannte **6**⁷⁾. Bei dessen Entstehung wird also die Verbindungsklasse $\text{MHal}_2(\text{CNR})_5$ ⁸⁾ übersprungen und in der hypothetischen Zwischenstufe $\text{WI}_2(\text{CNtBu})_5$ noch ein Iodligand durch Isonitril ersetzt. Mit **6** endete die Substitutionsreihe, Weiterreaktion zum Komplextyp $[\text{W}(\text{CNR})_7]\text{X}_2$ ⁷⁾ trat nicht ein.



Die Vielseitigkeit der Acetylene als Komplexliganden und ihre zahlreichen komplexkatalysierten Umwandlungen⁹⁾ ließen eine entsprechende Reaktivität von Acetylenen auch gegenüber den Komplexen **1** erwarten. Wir setzten Acetylen und Phenylacetylen mit **1a** – **c** um. Dabei trat Oligomerisierung der Acetylene ein, und es wurden die jeweils durch Substitution von zwei CO-Gruppen entstehenden Mono-Acetylenkomplexe **7** – **9** isoliert. Die gelbgrünen bzw. grünen Komplexe **7** bzw. **8** des Phenylacetylens sind Isomere, von denen wir aufgrund der IR-Daten **7** eine *cis*- und **8** eine *trans*-Anordnung der Carbonylliganden zuordnen. Es bildeten sich bevorzugt die *cis*-Komplexe **7**. Bei Reaktionen unterhalb von 0°C traten die *trans*-Komplexe **8** gar nicht auf, mit steigender Reaktionstemperatur nahm ihr Anteil im Produktgemisch zu, oberhalb von Raumtemperatur dominierten jedoch Zersetzungsreaktionen. Die reinen Verbindungen **7** oder **8** zeigten in Lösung keine Neigung zur *cis-trans*-Umlagerung. Die recht zersetzlichen grünen Komplexe **9** des Acetylens fielen nur in der *cis*-Form an. Die oligomeren organi-

schen Verbindungen wurden bei der chromatographischen Aufarbeitung der Produkte vor den Komplexen **7–9** eluiert. Eine Molmassebestimmung des Phenylacetylen-Oligomeren ergab, daß es etwa 30 Formeleinheiten enthält.

Spektren

Die IR- und NMR-Daten der neuen Komplexe sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie ordnen sich für **1c**, **2** und **4** denen der Phosphan- und Arsankomplexe $Wl_2(CO)_4L^2$, $Wl_2(CO)_3L_2^1$ und $Wl_2(CO)_2L_3^1$ zu, mit dem Unterschied, daß der bessere π -Akzeptor *tert*-Butylisonitril CO-Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen erzeugt. Auch die $\nu(CO)$ -Bande von **5** entspricht derjenigen von $MoCl_2(CO)(CNPh)_3$ ⁶. Die CN-Valenzschwingungen des Isonitril-Liganden werden in allen Fällen beobachtet. Außer bei **5**, das in Chloroform vermessen werden mußte, wo die Bandenauflösung zumeist schlechter ist, treten regelmäßig mehr CO- oder CN-Banden im IR-Spektrum auf, als entsprechende Liganden im Komplex vorhanden sind, was auch hier wieder für das gleichzeitige Vorliegen mehrerer Isomerer in Lösung spricht^{1,2}. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das freie *tert*-Butylisonitril ein 1:1:1-Triplett durch ³J(N,H)-Kopplung. In seinen Komplexen wird diese Aufspaltung hier nur für **2** beobachtet.

Tab. 1. ¹H-NMR- (Benzol, int. TMS, δ -Werte, *J* in Hz) und IR-Daten (C_6H_{12} , cm^{-1}) der neuen Komplexe

	δ/J (CN <i>t</i> Bu)	δ/J (L)	$\delta(CH)$	1. Zeile $\nu(CO)$ 2. Zeile $\nu(CNR)$			
1c	0.78		2086 st 2204 ss	2039 sst 2166 ss	2009 sst	1980 m	1965 sst
2	1.00/2.0		2047 st 2205 Sch	1980 sst 2185 in	1951 m	2173 Sch	2152 Sch
4	1.01	1.58/9.6	1961 sst 2163 m	1905 st 2121 m	1888 m		
5	1.29		1956 m ^{a)} 2155 st(b) ^{a)}				
7a		1.64/9.0	12.54	2059 m	1993 st		
7b		1.50	12.43	2054 m	1995 st		
7c	1.23		13.27	2068 st 2197 m	2013 st		
8a		0.67/9.0	13.03	2011 st			
8b		0.74	12.88	2005 st			
8c	0.70		13.15	2015 m 2191 Sch	2170 m		
9a		1.55/9.0	12.77, 12.57	2064 m	2006 st		
9b		1.46	12.67, 12.53	2063 m	2007 st		

^{a)} In $CHCl_3$.

Die $\nu(CO)$ -Banden der Acetylenkomplexe **7** und **9** einerseits und **8** andererseits unterscheiden sich deutlich. Das Auftreten nur einer CO-Absorption in **8a–c** veranlaßt uns, für diese Komplexe eine *trans*-Anordnung der beiden CO-Gruppen anzunehmen, während die zwei vergleichbar starken Banden bei **7a–c** und **9a** und **b** für eine *cis*-(CO)₂-Anordnung sprechen. Wenn man die Acetylenliganden in diesen Verbindungen als einzähnig betrachtet, dann können ihre Strukturen als *cis*- und *trans*-Isomere von MA_2B_4 -Oktaederkomplexen zugeordnet werden. Damit in Einklang wäre das Ausbleiben einer Isomerenumwandlung entsprechend der stereochemischen Starrheit der oktaedrischen Komplexe.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7**–**9** treten die erwarteten Signale für die PMe_3 -, AsMe_3 - und $\text{CN}t\text{Bu}$ -Liganden auf, wobei die deutliche Signalverschiebung beim Übergang vom *cis*-Komplex **7** zum entsprechenden *trans*-Komplex **8** auffällt. Die acetylenischen Protonen absorbieren bei sehr tiefem Feld und zeigen im Falle der C_2H_2 -Verbindungen **9** eine Nichtäquivalenz der beiden CH -Einheiten an. Letzteres spricht für eine behinderte Rotation des Liganden, ersteres wird zumeist für Komplexe beobachtet, in denen das Acetylen als 4-Elektronen-Ligand an ein Metallatom gebunden ist^{10–12}). In Übereinstimmung damit klassifizieren wir die Komplexe **7**–**9** als π -Komplexe der Acetylene mit 18-Elektronen-Konfiguration. Eine Bestätigung der hier gemachten strukturellen Annahmen durch Röntgenanalyse scheiterte bisher an dem Problem, dafür geeignete Kristalle zu erhalten.

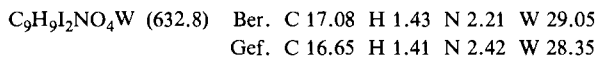
Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Labilität der Ausgangskomplexe **1** auch die Einbringung rein organischer Liganden erlaubt. Die Reaktivität der Verbindungen wird dadurch möglicherweise noch gesteigert, was sich z. B. in der katalytischen Oligomerisierung der Acetylene zeigt. Eine Fortentwicklung der Untersuchungen speziell im Hinblick auf eine Anwendung der Acetylenkomplexe, bietet sich damit an.

Diese Arbeiten wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben¹³). Die Ausgangskomplexe $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CN}t\text{Bu})^{11)}$, **1a**²⁾ und **1b**²⁾ wurden wie beschrieben dargestellt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet.

(*tert*-Butylisonitril)tetracarbonyldiiodowolfram (**1c**): 0.10 g (0.26 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CN}t\text{Bu})$ in 20 ml Benzol wurden mit 0.07 g (0.26 mmol) Iod versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Es wurde durch eine dünne Schicht Aktivkohle filtriert und mit 2 ml Hexan nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf 4 ml eingeeengt, mit 0.5 ml Hexan versetzt und auf 0°C gekühlt. Es kristallisierten 0.06 g (34%) gelbes **1c** vom Schmp. 63 – 66°C (Zers.), das mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurde.



Umsetzungen mit Olefinen: Je 10 mg von **1a**, **b** oder **c** in 1 ml Benzol wurden mit 0.1 ml Cyclooctadien bzw. Norbornadien gerührt und ihre Veränderung IR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemp. trat keine Reaktion ein, beim Erwärmen fand Zersetzung unter Niederschlagsbildung und partieller Bildung der Komplexe $\text{W}_2(\text{CO})_3\text{L}_2$ mit $\text{L} = \text{PMe}_3^1)$, $\text{AsMe}_3^1)$ bzw. $\text{CN}t\text{Bu}$ (s. o.) statt.

Umsetzungen mit Nitrilen: **1a**, **b** oder **c** lösten sich unverändert in Acetonitril oder Benzonnitril. Beim Erwärmen solcher Lösungen fand Zersetzung wie zuvor beschrieben statt.

Bis(*tert*-butylisonitril)tricarbonyldiiodowolfram (**2**): 0.03 g (0.08 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}t\text{Bu}$ wurden mit 0.02 g (0.08 mmol) Iod in 10 ml Benzol wie oben zu **1c** umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde nicht aufgearbeitet, sondern zur weiteren Reaktion 1 ml einer 0.08 M *tert*-Butylisonitril-Lösung in Benzol zugesetzt. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung zweimal langsam durch dieselbe dünne Aktivkohleschicht filtriert und danach auf 3 ml eingeeengt, mit 2 ml Hexan versetzt

und auf 0 °C gekühlt. Es kristallisierten 25 mg (45%) gelbes **2** vom Zers.-P. 70 °C, die i. Hochvak. getrocknet wurden. Die Substanz zersetzt sich auch beim Lagern im Kühlschrank rasch.

$C_{13}H_{18}I_2N_2O_3W$ (688.0) Ber. C 22.70 H 2.64 N 4.07 Gef. C 23.14 H 2.39 N 3.78

Darstellung von 3: 0.03 g (0.08 mmol) $W(CO)_5CNtBu$ wurden mit 0.02 g (0.08 mmol) Iod in 10 ml Benzol wie oben zu **1c** umgesetzt. Zur Reaktionslösung wurden 3 ml einer 0.08 M *tert*-Butylisocyanid-Lösung in Benzol zugesetzt und unter CO-Atmosphäre 2 h gerührt. Es wurde i. Vak. auf 2 ml eingengt und nach Zugabe von 2 ml Hexan auf 0 °C gekühlt, wobei 30 mg (50%) **3**⁵⁾ kristallisierten.

Bis(tert-butylisocyanid)dicarbonyldiiodo(trimethylphosphan)wolfram (4): 0.30 g (0.48 mmol) **1a** und 0.19 g (2.30 mmol) *tert*-Butylisocyanid wurden in 20 ml Hexan bei 20 °C 3 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 5 ml Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus 5 ml Benzol umkristallisiert. Die i. Hochvak. getrockneten Kristalle ergaben 0.27 g (76%) **4** als gelbe Kristalle vom Schmp. 138–144 °C.

$C_{15}H_{27}I_2N_2O_2PW$ (736.0) Ber. C 24.48 H 3.70 N 3.81 Gef. C 24.50 H 3.74 N 3.86

Tris(tert-butylisocyanid)carbonyldiiodowolfram (5): 0.06 g (0.16 mmol) $W(CO)_5CNtBu$ wurden in 20 ml Benzol zu **1c** umgesetzt (s. o.). Die so hergestellte Lösung wurde unter CO-Atmosphäre mit 6 ml einer 0.08 M Lösung von *tert*-Butylisocyanid in Benzol versetzt. Sie wurde dann im verschlossenen Kolben auf 40 °C erwärmt, nach 4 h wurde kurz ein Stickstoffstrom übergeleitet. Danach wurde der Kolben wieder verschlossen und eine weitere Stunde auf 40 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde dann durch eine dünne Aktivkohleschicht filtriert, i. Vak. auf 2 ml eingengt und nach der Zugabe von 1 ml Hexan auf 0 °C gekühlt. Es kristallisierten 30 mg (26%) gelbbraunes **5** vom Schmp. 136–140 °C, die mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{16}H_{27}I_2N_3OW$ (715.1) Ber. C 26.88 H 3.81 I 35.49
Gef. C 27.26 H 3.88 I 36.14 Molmasse 715 (FD-MS)

Darstellung von 6: 0.05 g (0.13 mmol) $W(CO)_5CNtBu$ wurden in 20 ml Toluol zu **1c** umgesetzt (s. o.). Der Reaktionslösung wurden 9 ml einer 0.08 M Lösung von *tert*-Butylisocyanid in Benzol zugesetzt und 12 h auf 60 °C erhitzt. Es wurde filtriert, i. Vak. auf 3 ml eingengt, mit 1 ml Hexan versetzt und auf 0 °C gekühlt. Es kristallisierten 0.09 g (77%) **6**⁷⁾.

Darstellung der Acetylenkomplexe: Die bei den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen durchgeführten Chromatographien mit Benzol als Laufmittel nahmen folgenden Verlauf: als Vorlauf wurden die Oligomeren des entsprechenden Acetylen aufgefangan, dann die entsprechenden Komplexe des Typs $Wl_2(CO)_3L_2$ in geringer Menge. Als nächstes wurden die gelbgrünen Fraktionen der *cis*-Komplexe **7** oder **9** aufgefangan, danach die grünen Fraktionen der *trans*-Komplexe **8**. Anschließend konnten noch schwerlösliche gelbe organische Verbindungen mit Methanol oder Aceton ausgewaschen werden. Eine osmometrische Molmassebestimmung an einem aus dem Vorlauf von **7a** isolierten Phenylacetylen-Oligomeren (Ber. C 94.08, H 5.92; Gef. C 92.88, H 5.33) ergab den Wert von 3095, was etwa 30 Formeleinheiten entspricht.

cis-Dicarbonyldiiodo(phenylacetylen)(trimethylphosphan)wolfram (7a): 0.19 g (0.30 mmol) **1a** wurden in 4 ml Toluol bei –10 °C mit 0.27 g (2.65 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 48 h wurde die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt, in 4 ml Benzol aufgenommen und wie vorstehend beschrieben chromatographiert. Das Rohprodukt wurde aus 2 ml Benzol und 1 ml Hexan umkristallisiert und die Kristalle i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.11 g (55%) **7a** vom Schmp. 100–102 °C.

$C_{13}H_{15}I_2O_2PW$ (671.9) Ber. C 23.24 H 2.25 I 37.77 W 27.36
Gef. C 24.34 H 2.16 I 37.17 W 27.10 Molmasse 672 (FD-MS)

cis-Dicarbonyldiiodo(phenylacetylen)(trimethylarsan)wolfram (**7b**): 0.08 g (0.12 mmol) **1b** wurden in 4 ml Toluol bei -10°C mit 0.27 g (2.65 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 48 h wurde die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und wie vorstehend beschrieben chromatographiert. Die Hauptfraktion ergab 0.04 g (47%) **7b** als gelbgrüne Kristalle vom Schmp. $105-110^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{AsI}_2\text{O}_2\text{W}$ (715.8) Ber. C 21.81 H 2.11 I 35.46 W 25.68
Gef. C 22.33 H 1.97 I 35.07 W 25.03
Molmasse 850 (dampfdruckosmetr.)

cis-(*tert*-Butylisonitril)dicarbonyldiiodo(phenylacetylen)wolfram (**7c**): 0.06 g (0.15 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}t\text{Bu}$ und 0.04 g (0.15 mmol) Iod wurden in 8 ml Toluol bei 20°C in 2 h zu **1c** umgesetzt (s. o.). Danach wurde die Reaktionslösung auf -10°C gekühlt und 0.27 g (2.65 mmol) Phenylacetylen zugesetzt. Nach 48 h wurde die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und diese Lösung wie vorstehend beschrieben chromatographiert. Nach Einengen auf 3 ml, Zugabe von 1 ml Hexan und Kühlen auf 0°C kristallisierten 0.05 g (49%) grünelbes **7c** vom Zers.-P. 100°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{NO}_2\text{W}$ (679.0) Ber. C 26.53 H 2.23 I 37.38 Gef. C 26.99 H 2.58 I 36.40

trans-Dicarbonyldiiodo(phenylacetylen)(trimethylphosphan)wolfram (**8a**): 0.68 g (1.08 mmol) **1a** wurden in 20 ml Benzol bei 20°C mit 0.11 g (1.08 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 5 h wurde die Reaktionslösung durch eine dünne Schicht Aluminiumoxid filtriert und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Das erhaltene Öl wurde nach Zugabe von 0.5 ml Benzol 2 d bei 20°C zur Kristallisation belassen. Die gebildeten tiefgrünen Nadeln wurden mit ein paar Tropfen Benzol gewaschen, in 4 ml Benzol gelöst und wie vorstehend chromatographiert. Nach einer geringen Menge an **7a** ergab die Hauptfraktion 0.14 g (19%) **8a** als grüne Kristalle vom Schmp. $125-129^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{O}_2\text{PW}$ (671.9) Ber. C 23.24 H 2.25 I 37.77 W 27.36
Gef. C 23.56 H 2.09 I 36.18 W 27.63 Molmasse 672 (FD-MS)

trans-Dicarbonyldiiodo(phenylacetylen)(trimethylarsan)wolfram (**8b**): Bei gleicher Ansatzgröße und Aufarbeitung wie für **7b** beschrieben, jedoch nach Reaktion bei Raumtemp. wurden bei der Chromatographie nach der Hauptfraktion von **7b** 11 mg (13%) **8b** als grünes Pulver vom Schmp. $140-143^{\circ}\text{C}$ erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{AsI}_2\text{O}_2\text{W}$ (715.8) Ber. C 21.81 H 2.11 I 35.46 Gef. C 22.41 H 1.84 I 34.51

trans-(*tert*-Butylisonitril)dicarbonyldiiodo(phenylacetylen)wolfram (**8c**): 0.11 g (0.29 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}t\text{Bu}$ und 0.07 g (0.29 mmol) Iod wurden in 20 ml Toluol bei 20°C zu **1c** umgesetzt (s. o.). Die Reaktionslösung wurde dann mit 0.27 g (2.65 mmol) Phenylacetylen versetzt und bei 20°C 24 h gerührt. Sie wurde danach i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und wie vorstehend chromatographiert. Der Vorlauf wurde verworfen. Die getrennt isolierten *cis*- und *trans*-Komplexe waren beide ölig und wurden deshalb nochmals chromatographisch aufgetrennt. Die Kristallisation der vereinigten Fraktionen aus Benzol/Hexan (3:1) bei 0°C ergab 0.02 g (10%) **7c** und 0.01 g (5%) **8c** als grünes Pulver vom Schmp. $105-110^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{NO}_2\text{W}$ (679.0) Ber. C 26.53 H 2.23 I 37.38 Gef. C 26.74 H 2.01 I 36.80

cis-(Acetylen)dicarbonyldiiodo(trimethylphosphan)wolfram (**9a**): In eine Lösung von 0.80 g (1.28 mmol) **1a** in 40 ml Toluol wurde bei 20°C 2 h Acetylen eingeleitet. Die Reaktionslösung wurde dann i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und chromatographiert. Kristallisation aus Benzol/Hexan (1:1) ergab 0.34 g (45%) **9a** als grüne Kristalle vom Zers.-P. 60°C .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{I}_2\text{O}_2\text{PW}$ (595.8) Ber. C 14.11 H 1.86 I 42.60 W 30.86
Gef. C 14.67 H 2.02 I 42.33 W 30.92

cis-(Acetylen)dicarbonyldiiodo(trimethylarsan)wolfram (**9b**): Wie **9a** aus 0.11 g (0.16 mmol) **1b** und Acetylen. Ausb. 0.02 g (15%) **9b** als gelbgrünes Pulver vom Zers.-P. 40°C.

$C_7H_{11}AsI_2O_2W$ (639.7) Ber. C 13.14 H 1.73 I 39.67 W 28.74

Gef. C 13.38 H 1.76 I 39.09 W 29.02

-
- 1) II. Mitteil.: P. Umland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3565 (1982), vorstehend.
 - 2) P. Umland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3555 (1982).
 - 3) R. H. Grubbs, Prog. Inorg. Chem. **24**, 1 (1978); N. Calderon, J. P. Lawrence und E. A. Ofstead, Adv. Organomet. Chem. **17**, 449 (1979).
 - 4) M. G. B. Drew, Prog. Inorg. Chem. **23**, 67 (1977); D. J. Szalda, J. C. Dewan und S. J. Lippard, Inorg. Chem. **20**, 3851 (1981), sowie darin zitierte Arbeiten.
 - 5) E. B. Dreyer, C. T. Lam und S. J. Lippard, Inorg. Chem. **18**, 1904 (1979).
 - 6) A. D. Westland und N. Muriithi, Inorg. Chem. **12**, 2356 (1973).
 - 7) C. T. Lam, M. Novotny, D. L. Lewis und S. J. Lippard, Inorg. Chem. **17**, 2127 (1978).
 - 8) F. Bonati und G. Minghetti, Inorg. Chem. **9**, 2642 (1970).
 - 9) S. Otsuka und A. Nakamura, Adv. Organomet. Chem. **14**, 245 (1976); R. F. Heck, Organotransition Metal Chemistry, Kap. VII, Academic Press, New York 1974.
 - 10) L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J. J. Chen und J. W. McDonald, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1318 (1978).
 - 11) J. W. McDonald, J. L. Corbin und W. E. Newton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1970 (1975).
 - 12) H. G. Alt, J. Organomet. Chem. **127**, 349 (1977).
 - 13) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[59/82]