

SYMMETRISCH SUBSTITUIERTE BUTADIINKOMPLEXE VON WOLFRAM(IV)

KARLHEINZ STAHL und KURT DEHNICKE*

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Hans-Meerwein-Strasse,
 D-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Juni 1986)

Summary

The butadiyne complexes $[W_2Cl_8(Me_3SiC\equiv CC\equiv CSiMe_3)]_x$ and $[W_2Cl_8(IC\equiv CC\equiv CI)]_x$ are synthesized by the reaction of tungsten hexachloride with $Me_3SiC\equiv CC\equiv CSiMe_3$ and $IC\equiv CC\equiv CI$, respectively, in boiling CCl_4 . The complexes are associated by chloro bridges WCl_2W . They react with pyridine or diethyl ether to form the adducts $[W_2Cl_8(XC\equiv CC\equiv CX)Y_2]$ ($X = SiMe_3, I$; $Y =$ pyridine, diethyl ether). The thermally and mechanically very stable diiodobutadiyne complex reacts with $(PPh_3CH_2I)Cl$ forming the chloro complex $(PPh_3CH_2I)_2[W_2Cl_{10}(IC\equiv CC\equiv CI)]$ which is very soluble in dichloromethane. This chloro complex reacts with silver chloride to form the dichlorobutadiyne complex $(PPh_3CH_2I)_2[W_2Cl_{10}(ClC\equiv CC\equiv CCl)]$ which is also very stable. The results of IR and ^{13}C NMR spectra correspond to the carbon-carbon triple bonds acting as four-electron donors, and the bonding to tungsten is best described as being of the metallacycloporene type.

Zusammenfassung

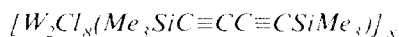
Die Butadiinkomplexe $[W_2Cl_8(Me_3SiC\equiv CC\equiv CSiMe_3)]_x$ und $[W_2Cl_8(IC\equiv CC\equiv CI)]_x$ werden aus Wolframhexachlorid und den Butadiinen $Me_3SiC\equiv CC\equiv CSiMe_3$ bzw. $IC\equiv CC\equiv CI$ in siedendem Tetrachlorkohlenstoff hergestellt. Die Komplexe sind über Chlorbrücken WCl_2W assoziiert. Mit Pyridin und mit Diethylether reagieren sie zu den Addukten $[W_2Cl_8(XC\equiv CC\equiv CX)Y_2]$ ($X = SiMe_3, I$; $Y =$ Pyridin, Diethylether). Der thermisch und mechanisch sehr stabile Diiodbutadiinkomplex reagiert mit $(PPh_3CH_2I)Cl$ zu dem in Dichlormethan leicht löslichen Chlorokomplex $(PPh_3CH_2I)_2[W_2Cl_{10}(IC\equiv CC\equiv CI)]$, der sich mit Silberchlorid in den ebenfalls sehr stabilen Dichlorbutadiinkomplex $(PPh_3CH_2I)_2[W_2Cl_{10}(ClC\equiv CC\equiv CCl)]$ überführen lässt. Nach den Befunden von IR- und ^{13}C -Kernresonanzspektren sind beide Dreifach-

bindungen der Butadiinliganden als Vierelektronendonoren aufzufassen und die Bindungsverhältnisse durch den Metallacyclopropentyp zu beschreiben.

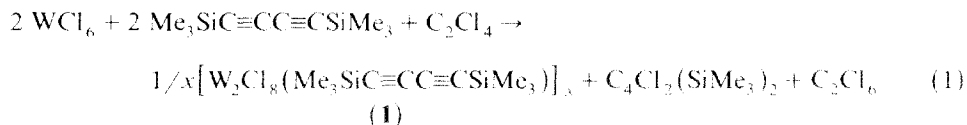
Einleitung

Das komplexchemische Verhalten von substituierten Butadiinen, die für die Übergangsmetall-gesteuerte Katalyse zunehmend an Bedeutung gewinnen, wurde bisher nur an wenigen Beispielen geprüft. Bekannt sind Butadiinkomplexe von Platin(0) [1], Mangan(I) [2], Eisen(0) [3], Kobalt(0) [4,5], sowie von Molybdän(IV) und Wolfram(IV) [6,7]. Während das symmetrisch substituierte Diphenylbutadiin, $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$, gegenüber Molybdän(IV) und Wolfram(IV) nur mit einer Alkinfunktion unter Bildung der Komplexe $[\text{MCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})]_2$ reagiert [6], liessen sich an dem asymmetrisch substituierten Butadiin $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ sowohl eine als auch beide Alkinfunktionen zur Reaktion bringen, was zu den Komplexen $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ bzw. $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_x$ führte [7]. Wir berichten im folgenden über das komplexchemische Verhalten der Dialkine $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ und $\text{IC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CI}$ gegenüber Wolfram(IV), bei denen sich jeweils nur beide Alkinfunktionen komplexieren liessen. Das explosive Diiodbutadiin haben wir in unsere Untersuchungen mit einbezogen, weil nach unseren Erfahrungen mit den Dihalogenacetylenkomplexen $[\text{WCl}_4(\text{XC}\equiv\text{CX})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [8-10] eine erhebliche Stabilisierung durch die Komplexbildung zu erwarten ist.

Ergebnisse und Diskussion



Die Verbindung entsteht in hoher Ausbeute aus Wolframhexachlorid und 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin in einem siedenden Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethen, das als Reduktionsmittel wirkt:



Daneben fungiert auch das Dialkin als Reduktionsmittel, das in untergeordnetem Ausmass auch zu dem Tetrachlorid $\text{C}_4\text{Cl}_4(\text{SiMe}_3)_2$ oxidiert wird. **1** ist in CCl_4 nahezu unlöslich, es bildet ein kupferbraunes, mikrokristallines, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, das mit Donorsolventien wie Pyridin oder Diethylether definierte Addukte bildet (s. u.). Nach dem IR-Spektrum (Tab. 1) sind beide Alkinfunktionen koordiniert; die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen des freien Bis(trimethylsilyl)butadiins [11] sind verschwunden, stattdessen treten im $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbereich des Metallacyclopropentyps zwei Banden bei 1727 und 1598 cm^{-1} auf, die für diesen Bindungstyp charakteristisch sind. Die Polymerisation von **1** erfolgt über Chlorbrücken WCl_2W , wofür im IR-Spektrum sowohl WCl -Valenzschwingungen des terminalen wie auch des Brückentyps kennzeichnend sind, für den umfangreiches Vergleichsmaterial vorliegt [12].

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (ν (cm^{-1})) DER KOMPLEXE 1 UND 2^a

$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_x$ (1)	$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{Py})_2]$ (2)	Zuordnung
1727s	1705s	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1598m	1598m	
1263m	1262s	$\delta(\text{CH}_3)$
1252st	1247st	
1060m	1100m	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1040s		
848sst	848sst	$\rho(\text{CH}_3)$
815st	812st	$\nu(\text{WC}_2)$
756st	760st	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
688m	691st	$\nu(\text{WC}_2)$
660m	634st	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$
620m	621m	$\nu(\text{SiC})$
523m-st	540m-st	$\nu(\text{SiC})$
	447m	$\nu(\text{W}-\text{Py})$
382sst	345Sch	$\nu(\text{WCl}_t)$
372sst	326sst	
352sst		
322sst		
294s	290Sch	$\delta(\text{SiC}_3)$
268st		$\nu(\text{WCl}_2\text{W})$
236m		
219st		

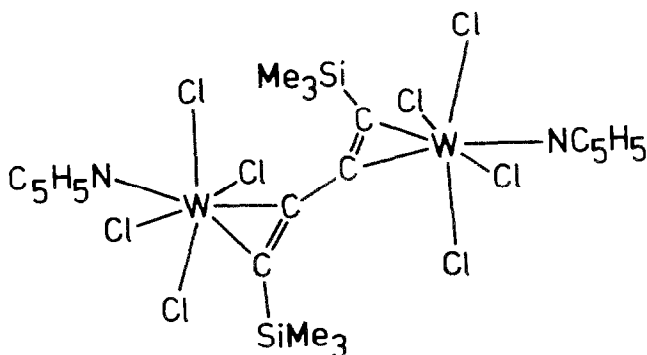
^a Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach ss = sehr schwach, Sch = Schulter.

Es gelingt nicht, selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses des Butadiins, nur eine der beiden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Funktionen zu komplexieren. Dieses Verhalten steht im auffälligen Gegensatz zu den Eigenschaften von $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$, das nur den 1:1-Komplex $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})_2]$ zu bilden vermag [6] und zu $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$, von dem sowohl der 1:1-Komplex $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ als auch der 2:1-Komplex $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_x$ hergestellt werden konnte [7]. Wir nehmen an, dass hierfür sterische Gründe bestimmend sind.

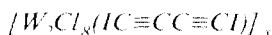
Im Massenspektrum von **1** tritt unter Elektronenstossbedingungen (70 eV) oberhalb 200°C als schwerster Massenpeak der des Ions $\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_2)^+$ auf sowie davon abgeleitete Cl-ärmere Massenfragmente. Eine analoge Reihe tritt auf beginnend mit dem Molekülion $\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)^+$ sowie Cl-ärmeren Fragmenten. Das um eine ClSiMe_3 -Gruppe ärmere Molekülion $\text{WCl}_3(\text{Me}_3\text{SiC}_4)^+$ tritt nur in untergeordneter Masse auf. Näheres siehe [13].

Wird zu einer Suspension von **1** in CH_2Cl_2 die äquivalente Menge Pyridin getropft, so löst sich das Präparat zu einer schwarzen Lösung auf, aus der beim Einengen schwarze Kristalle des Di-Pyridin-Adduktes $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{Pyridin})_2]$ (**2**) ausfallen. Im IR-Spektrum (Tab. 1) fehlen nun gegenüber dem Spektrum von **1** die Banden der WCl_2W -Brücken, während die beiden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen der beiden Metallacyclopropengruppen mit Werten von 1705 und 1598 cm^{-1} im Vergleich zu **1** nur wenig verschoben sind. Einen ähnlichen Befund hatten wir auch in dem kristallographisch charakterisierten Di-Pyridin-

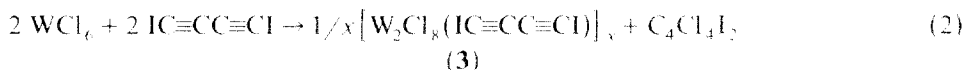
Komplex $[W_2Cl_8(PhC\equiv CC\equiv CSiMe_3)(Pyridin)_2]$ [7] beobachtet, so dass wir für **2** eine analoge Struktur annehmen:



Eine entsprechende Struktur dürfte auch das Di-Etherat $[W_2Cl_8(Me_3SiC\equiv CC\equiv CSiMe_3)(OEt_2)_2]$ haben, das sich durch Zugabe von zwei Mol Diethylether zu **1** bildet und in Deuteromethylenchlorid zur Messung des ^{13}C -Kernresonanzspektrums (Tab. 3) geeignet ist. Das Etherat haben wir nicht isoliert, da es im Vakuum den Ether relativ leicht wieder abgibt. Die Lage der ^{13}C -Kernresonanzsignale der Alkinfunktionen bei 269.3 und 263.6 ppm (relativ zu TMS) sind im Einklang mit der vorgeschlagenen Cyclopropenstruktur und erweisen den Bis(trimethylsilyl)-butadiinliganden als Vierelektronen-Donor [14].



Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Wolframhexachlorid auf eine Lösung des im festen Zustand sehr explosiven Diioddiacetylen [15,16] in siedendem Tetrachlorkohlenstoff:



3 ist ein kaffeebraunes, feuchtigkeitsempfindliches, in CCl_4 sehr schwer lösliches, thermisch und mechanisch sehr stabiles Pulver. Im IR-Spektrum (Tab. 2) treten die $C=C$ -Valenzschwingungen der Cyclopropengruppen bei ähnlichen Frequenzlagen auf wie im Spektrum von **1**. Die Aufspaltung einer dieser Banden in das Dublett $1717/1680 \text{ cm}^{-1}$ führen wir auf Fermi-Resonanz zurück. Die übrigen Banden des IR-Spektrums lassen sich in Anlehnung an die Befunde von $[WCl_4(IC\equiv Cl)]_2$ [8] zuordnen. Auch bei **3** treten WCl -Valenzschwingungen des terminalen und des WCl_2W -Brückentyps auf. Die sehr kurzwellige Lage der WC -Valenzschwingungen zwischen 800 und 900 cm^{-1} deuten auch bei **3** auf merkliche $WC-\pi$ -Bindungsanteile hin.

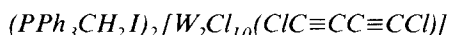
In CH_2Cl_2 -Suspension nimmt **3** zwei Mol Pyridin auf unter Bildung des Di-Pyridin-Adduktes $[W_2Cl_8(IC\equiv CC\equiv Cl)(Pyridin)_2] \cdot 0.5 Pyridin$ (**4**), das im Gitter ein weiteres halbes Mol Pyridin enthält, welches sich selbst beim Erwärmen im Hochvakuum auf $50-60^\circ C$ nicht entfernen lässt. **4** ist ein in CH_2Cl_2 und CCl_4 schwerlösliches, schwarzes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, für das wir eine zu **2** entsprechende Struktur annehmen. Hierfür spricht vor allem das Verschwinden von Banden des WCl_2W -Brückentyps im IR-Spektrum (Tab. 2).

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN ($\nu(\text{cm}^{-1})$) DER KOMPLEXE 3 UND 4 SOWIE DES ANIONS VON 5

$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{C}_4\text{I}_2)]_x$ (3)	$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{C}_4\text{I}_2)(\text{py})_2]$ (4)	$[\text{W}_2\text{Cl}_{10}(\text{C}_4\text{Cl}_2)]^{2-}$ (5)	Zuordnung
1717m		1700m,br	} $\nu(\text{C}=\text{C})$
1680s		1610s	
1584st	1621st		} $\nu(\text{C}-\text{C})$
1030m	1105m		
825Sch	780Sch	905s-m	} $\nu(\text{WC}_2)$
816st	770st	885s-m	
674m	670st		} $\nu(\text{W}-\text{Py})$
	445m		
380sst			} $\nu(\text{WCl}_1)$
366sst			
330st	315Sch	350m	
325Sch	305sst	310sst	
298s-m		285m	
272m		250m	} $\nu(\text{WCl}_2\text{W}),$ $\nu(\text{WCl}_{\text{trans}})$
220m			

Mit der stöchiometrischen Menge Diethylether lässt sich **3** in Dichlormethan unter Bildung des Diethyletherats $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{IC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CI})(\text{OEt}_2)_2]$ in Lösung bringen; in CD_2Cl_2 -Lösung liess sich das ^{13}C -Kernresonanzspektrum aufnehmen, das zwei Signale bei δ 264.9 und 227.4 ppm für die zwei verschiedenen Kohlenstoffatome des komplexierten Diioddiäalkins aufweist, wobei das Signal bei 227.4 ppm wahrscheinlich den beiden die Iodatome tragenden C-Atomen zuzuordnen ist. Dies ergibt sich aus dem Vergleich mit den Daten des ^{13}C -Kernresonanzspektrums von C_4I_2 (Tab. 3).



Aufgrund unserer Erfahrungen mit dem Diiodacetylenkomplex $[\text{WCl}_5(\text{IC}\equiv\text{CI})]^-$, der sich mit Silberchlorid leicht in den entsprechenden Dichloracetylenkomplex

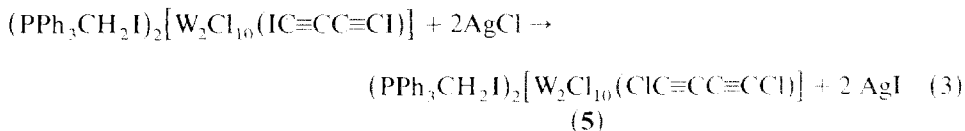
TABELLE 3

 ^{13}C -KERNRESONANZSPEKTREN DER DIETHYLETHERATE VON 1 UND 3 SOWIE VON VERGLEICHSVBINDUNGEN

Verbindung	Lösungsmittel	δ (ppm) ^a	Literatur
$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{OEt}_2)_2]$	CD_2Cl_2	236.6 ($\equiv\text{C Si}$); 269.3 ($\text{C}\equiv\text{CSi}$)	diese Arbeit
$[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{OEt}_2)]$	CD_2Cl_2	282.58 ($\equiv\text{C Si}$)	[23]
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$	CHCl_3	86.0 ($\equiv\text{C Si}$), 88.7 ($\text{C}\equiv\text{CSi}$)	[24]
$[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{IC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CI})(\text{OEt}_2)_2]$	CD_2Cl_2	227.4 ($\equiv\text{C I}$); 264.9 ($\text{C}\equiv\text{CI}$)	diese Arbeit
$[\text{WCl}_4(\text{IC}\equiv\text{CI})(\text{OEt}_2)]$	CD_2Cl_2	244.23 ($\equiv\text{C I}$)	[9]
$\text{IC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CI}$	$\text{THF}-d_8$	1.9 ($\equiv\text{C I}$); 79.9 ($\text{C}\equiv\text{CI}$)	diese Arbeit
	CDCl_3	-2.7 ($\equiv\text{C I}$); 79.8 ($\text{C}\equiv\text{CI}$)	diese Arbeit

^a δ -Werte bezogen auf TMS.

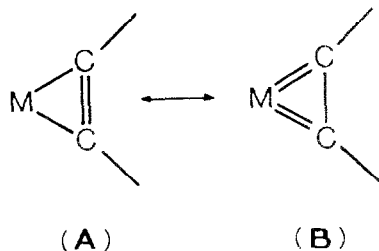
$[\text{WCl}_5(\text{ClC}\equiv\text{CCl})]$ umwandeln liess [9], war eine entsprechende Austauschreaktion mit dem Chlorokomplex von **3** zu erwarten. Als Gegenion wählten wir das $(\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{I})^-$ -Kation, da mit anderen Kationen wie PPh_4^+ oder $\text{PPh}_3\text{CH}_3^+$ nur ölige Reaktionsprodukte erhalten wurden. Bei der Zugabe der äquivalenten Menge $(\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{I})\text{Cl}$ zu einer Suspension von **3** in Dichlormethan bildet sich zunächst der mit roter Farbe leicht lösliche Chlorokomplex $[\text{W}_2\text{Cl}_{10}(\text{IC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cl})]^{2-}$, der sich mit überschüssigem Silberchlorid in langsamer Reaktion zu dem Dichlorbutadiinokomplex **5** umsetzen lässt:



Das Iodatome des Kations wird hierbei nicht ausgetauscht. Durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff lässt sich **5** als schwarzbraunes, feuchtigkeitsempfindliches Pulver fällen. Nach dem IR-Spektrum und den Elementaranalysen kristallisiert **5** mit je einem Mol CH_2Cl_2 und CCl_4 . Die Verbindung lässt sich weder durch Erhitzen noch durch Schlag zur Explosion bringen. Im IR-Spektrum (Tab. 2) haben die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen der Cyclopropengruppen ähnliche Frequenzlagen wie in den anderen Butadiinokomplexen. Die WC -Valenzschwingungen sind im Vergleich zu den Diiodbutadiinokomplexen mit 905 und 885 cm^{-1} deutlich kurzwelliger, was mit den unterschiedlichen Kopplungen der $\text{C}-\text{I}$ - bzw. $\text{C}-\text{Cl}$ -Gruppen zusammenhängt [17]. Ähnlich wie bei den Dihalogenacetylenkomplexen $[\text{WCl}_3(\text{XC}\equiv\text{CX})]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [8-10] beobachten wir auch im IR-Spektrum von **5** einen starken *trans*-Effekt der Cyclopropenliganden, der sich in der langwelligen Lage der $\text{W}-\text{Cl}_{\text{trans}}$ -Valenzschwingungen äussert (Tab. 2).

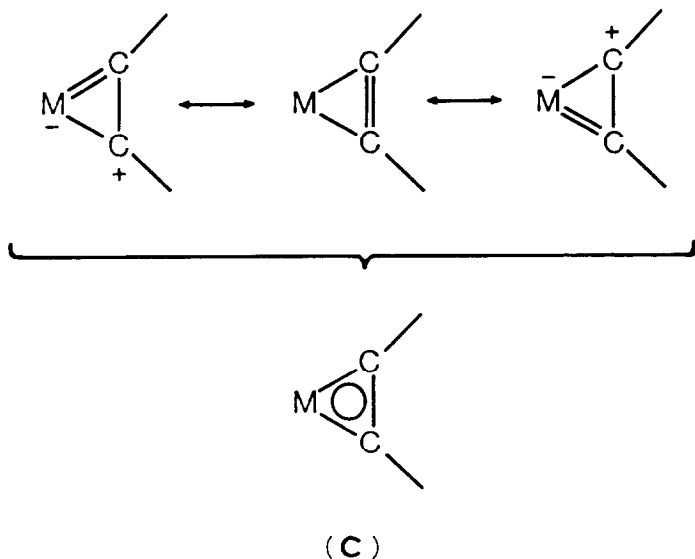
Bindungsverhältnisse

Die extrem entschirmten Kohlenstoffkerne, wie sie sich in den Tieffeldverschiebungen der ^{13}C -Kernresonanzsignale äussern, lassen manche Autoren vermuten, dass neben der Metallacyclopropenstruktur (**A**) auch der Biscarbenstruktur (**B**) ein nennenswerter Anteil an der Bindungsbeschreibung zukommt [25-27]:

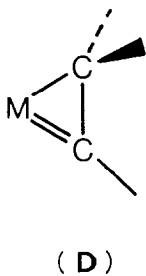


Dieses Modell wird auch durch die in einem ähnlichen Bereich auftretenden ^{13}C -Kernresonanzsignale der Carben-C-Atome in Carbenkomplexen des Wolframs (IV) [28] gestützt. Uns erscheint eine Bindungsbeschreibung zutreffender, bei der der Metallacyclopropenring als aromatisches Hückelsystem aufzufassen ist (**C**) und bei der zugleich dem Carbencharakter der Acetylen-C-Atome Rechnung getragen

wird:



Diese Bindungsbeschreibung lässt auch den Acetylenliganden als Vier-elektronendonator erkennen, wie er von Templeton und Ward [29] aufgefasst wird. Als Analoga von Vierelektronen-Acetylen-Liganden lassen sich auch η^2 -Vinyllyganden (D) [30] verstehen:



Solche η^2 -Vinylkomplexe [31] werden als Zwischenstufen in der katalysierten Cyclooligomerisation und Polymerisation von Acetylen und substituierten Alkinen $RC\equiv CR$ ($R=Me, CF_3, CO_2Me$) diskutiert.

Experimenteller Teil

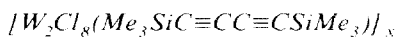
Die Versuche erfordern Ausschluss von Feuchtigkeit; sie wurden unter Argon vorgenommen. C_2Cl_4 , CH_2Cl_2 und CCl_4 wurden über P_4O_{10} destilliert, Diethylether über Natrium und Pyridin über KOH.

1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin, $Me_3SiC\equiv C-C\equiv CSiMe_3$, haben wir nach [18] aus Trimethylsilylacetylen hergestellt, das zunächst mit $CuCl \cdot TMEDA$ in das Kupferacetylid überführt und anschliessend mit Sauerstoff oxidiert wird. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

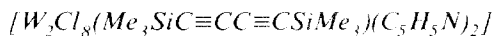
Zur Herstellung von 1,4-Diiodbutadiin, $\text{IC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CI}$, haben wir zunächst Diacetylen, C_4H_2 , nach [19] aus 1,4-Dichlor-2-buten mit 40%iger wässriger NaOH-Lösung hergestellt. Man kondensiert das frisch bereitete Diacetylen [20] bei -78°C zu einer Lösung von Lithiumphenyl in Ether, um aus dem zunächst gebildeten Dilithiumsalz bei -30°C mit Iod in etherischer Lösung das 1,4-Diiodbutadiin zu bereiten [16]. Nach dem Ausschütteln mit Wasser wird die Etherschicht abgetrennt, über CaCl_2 getrocknet und das Rohprodukt aus Petrolether umkristallisiert. Das Produkt wird anschliessend sofort zur Umsetzung gebracht.

(Iodomethyl)triphenylphosphoniumiodid, $[\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{I}]^+\text{I}^-$, erhielten wir nach [21] aus Triphenylphosphan und Diiodmethan in Benzol, das sich mit AgCl in Wasser in das Chlorid $[\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{I}]^+\text{Cl}^-$ überführen lässt [22].

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 577 registriert; CsI-Scheiben, Nujolverreibungen. Für die Aufnahme der ^{13}C -Kernresonanzspektren stand das Gerät WH-400 der Firma Bruker (100.61 MHz) zur Verfügung.



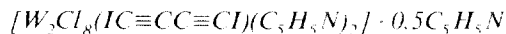
5.20 g WCl_6 (13.11 mmol) werden in 40 ml CCl_4 suspendiert, mit 3.89 g $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (20.01 mmol) versetzt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das kupferbraune Pulver abfiltriert, mit CCl_4 und CH_2Cl_2 gewaschen und 3 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5.25 g (95%). Elementaranalyse: Gef.: C, 14.30; H, 2.37; Cl, 33.65; W, 42.81. $\text{W}_2\text{Cl}_8\text{Si}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (845.8) ber.: C, 14.20; H, 2.15; Cl, 33.58; W, 43.48%.



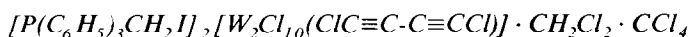
0.75 g $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_x$ (0.89 mmol) werden in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Nach Zugabe von 0.14 g (0.15 ml) Pyridin (1.80 mmol) geht der kupferbraune Komplex innerhalb von 5 min in Lösung. Aus der dunkelroten Lösung fallen 0.45 g schwarzbraune Kristalle aus, die abfiltriert und mit Argon trocken geblasen werden. Durch Abkühlen auf 6°C fallen aus dem Filtrat weitere 0.25 g schwarze Kristalle aus. Ausbeute: 0.70 g (78%). Elementaranalyse: Gef.: C, 23.94; H, 2.88; N, 2.77; Cl, 28.26; W, 37.38. $\text{W}_2\text{Cl}_8\text{Si}_2\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (1004.0) ber.: C, 23.93; H, 2.81; N, 2.79; Cl, 28.25; W, 36.63%.



2.10 g frisch isoliertes Diiodbutadiin (6.96 mmol) werden in 40 ml CCl_4 gelöst, mit 2.78 g WCl_6 (7.00 mmol) versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein kaffeebraunes Pulver abfiltriert, mit viel CCl_4 und CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum 3 h bei 100°C getrocknet. Ausbeute: 2.20 g (66%). Elementaranalyse: Gef.: C, 5.08; Cl, 29.44; I, 25.36; W, 37.54. $\text{W}_2\text{Cl}_8\text{C}_4\text{I}_2$ (954.2) ber.: C, 5.04; Cl, 29.76; I, 26.63; W, 38.58%.



0.40 g $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{IC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CI})]_x$ (0.42 mmol) werden in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert, mit 0.07 ml (0.069 g) Pyridin (0.87 mmol) versetzt und die braune Suspension 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird als schwarzes Pulver abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.35 g (72%). Elementaranalyse: Gef.: C, 17.88; H, 1.10; N, 3.04; Cl, 24.65. $\text{W}_4\text{Cl}_{16}\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{I}_4$ (2301.9) ber.: C, 17.22; H, 1.09; N, 3.04; Cl, 24.64%.



1.80 g AgCl (12.56 mmol) werden in 30 ml CH₂Cl₂ zusammen mit 4 g bei 400°C entwässertem Na₂SO₄ suspendiert und mit einer dunkelroten Lösung aus 1.50 g [W₂Cl₈(IC≡CC≡Cl)]_x (1.57 mmol) und 1.38 g (ICH₂PPh₃)Cl (3.15 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Filtrat mit 5 ml CCl₄ versetzt und CH₂Cl₂ über eine Kondensationsbrücke sehr langsam abkondensiert. Von dem sich ölig abscheidenden Produkt wird abfiltriert und das dunkelrote Öl im Vakuum getrocknet, das dabei in ein braunschwarzes Pulver übergeht. Einengen des Filtrats zur Trockne steigert die Ausbeute bis zur Vollständigkeit. Elementaranalyse: Gef.: C, 27.57; H, 1.91. W₂Cl₁₈P₂I₂C₄₄H₃₆ (1886.4) ber.: C, 28.01; H, 1.92%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemie grosszügig gefördert.

Literatur

- 1 J.B.B. Heyns und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 337.
- 2 G.G. Cash und R. Pettersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1630.
- 3 K.H. Pannell und G.M. Crawford, *J. Coord. Chem.*, 2 (1973) 251.
- 4 W. Hübel und R. Mérenyi, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 930.
- 5 A. Ragni, G. Peyronel und E.F. Trogu, *Atti Soc. Nat. Mat. Modena*, 94 (1963) 1.
- 6 K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 518 (1984) 175.
- 7 M. Kersting, K. Dehnicke und D. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 125.
- 8 K. Stahl, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 527 (1985) 7.
- 9 K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 73.
- 10 K. Stahl, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 95.
- 11 J. Nakovich, S.D. Shook, F.A. Miller, D.R. Parnell und R.E. Sacher, *Spectrochim. Acta*, 35A (1979) 495.
- 12 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1986.
- 13 K. Stahl, *Dissertation Universität Marburg*, 1986.
- 14 J.L. Templeton und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3288.
- 15 F. Strauss und L. Kollek, *Chem. Ber.*, 59 (1926) 1664; F. Straus, L. Kollek und H. Hauptmann, *Chem. Ber.*, 63 (1930) 1886.
- 16 E. Heilbronner, V. Hornung, J.P. Maier und E. Kloster-Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4252.
- 17 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1982.
- 18 D.R.M. Walton und F. Waugh, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) 45.
- 19 J.B. Armitage, E.R.H. Jones und M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1951) 44.
- 20 K.K. Georgieff und Y. Richard, *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 1280.
- 21 D. Seyferth, J.K. Hceeren, G. Singh, S.O. Grim und W.B. Hughes, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 267.
- 22 K.D. Scherfise, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 906.
- 23 M. Kersting, *Diplomarbeit, Universität Marburg*, 1986.
- 24 F. Hözl und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 397.
- 25 F.A. Cotton und W.T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5094.
- 26 L. Ricard, R. Weiss, W.E. Newton, G.J.-J. Chen und J.W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1318.
- 27 M.R. Churchill und J.J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 41.
- 28 A. Aguero, J. Kress und J.A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 793.
- 29 J.L. Templeton und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3288.
- 30 D.C. Brower, K.R. Birdwhistell und J.L. Templeton, *Organometallics*, 5 (1986) 94.
- 31 L. Carlton, J.L. Davidson, P. Ewing, L. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1474.