

## ALKINYLPHOSPHINHALTIGE SUBSTITUTIONSPRODUKTE VON CHROM- UND WOLFRAM-HEXACARBONYL

A. HENGEFELD und R. NAST\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Januar 1984)

### Summary

The photochemical preparation of  $[M(CO)_5(P(C\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n})]$ , *cis*- $[M(CO)_4(PC\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n}]$  ( $M = Cr, W; n = 1,2,3$ ) and *fac*- $[Cr(CO)_3(P(C\equiv CC_6H_5)(C_6H_5)_2)_3]$  by the corresponding substitution reactions of the hexacarbonyls is described. The IR and Raman spectra of the complexes in the region of the  $\nu(CO)$  and  $\nu(C\equiv C)$  vibrations and the  $^{31}P$  NMR spectra are discussed.

### Zusammenfassung

Die photochemische Darstellung von  $[M(CO)_5(P(C\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n})]$ , *cis*- $[M(CO)_4(PC\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n}]$  ( $M = Cr, W; n = 1,2,3$ ) und *fac*- $[Cr(CO)_3(P(C\equiv CC_6H_5)(C_6H_5)_2)_3]$  durch entsprechende Substitutionsreaktionen an den Hexacarbonylen wird beschrieben. Die IR- und Ramanspektren der Komplexe im Bereich der  $\nu(CO)$ - und  $\nu(C\equiv C)$ -Schwingungen und ihre  $^{31}P$ -NMR-Spektren werden diskutiert.

---

Kürzlich wurde gezeigt, dass  $Ni(CO)_4$  mit den Phenylalkinylphosphinen  $P(C\equiv CPh)_nPh_{3-n}$  ( $n = 1,2,3; Ph = C_6H_5$ ) spontan unter teilweiser CO-Entbindung reagiert [1]. Nachstehend wird über entsprechende Substitutionsreaktionen an den Hexacarbonylen von Chrom und Wolfram berichtet. Einige alkinylphosphinhaltige Substitutionsprodukte von Hexacarbonylen waren schon früher nach anderen Methoden dargestellt worden: *trans*- $Cr(CO)_4(P(C_2Ph)Ph)_2$ , *mer*- $Cr(CO)_3(P(C_2Ph)Ph)_3$ , *fac*- $M(CO)_3(P(C_2Ph)Ph)_3$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) [2],  $M(CO)_5P(C_2Bu)_3$  ( $M = Cr, Mo, W; Bu = C(CH_3)_3$ ), *cis*- $M(CO)_4(P(C_2Bu)_3)_4$  und *fac*- $M(CO)_3(P(C_2Bu)_3)_3$  ( $M = Mo, W$ ) [3].

### Photochemische Darstellung und Eigenschaften von Mono-, Di- und Tri-substitutionsprodukten

Zur Darstellung der monosubstituierten Komplexe Ia–IIIa und Ib–IIIb nach Gl. 1 wurden Lösungen der Hexacarbonyle in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemper-

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-AKTIVE  $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES KOMPLEXTYPUS  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  IN CYCLOHEXAN (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, ra = ramanaktiv)

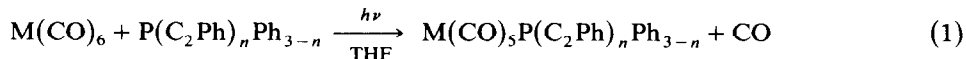
L	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (Ia–IIIa)					
	$A_1^{(2)}$	$B_1$	E	$A_1^{(1)}$	$B_1$	$A_1^{(1)}$
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$ (I)	2066m	1987s	1952sst	1919m	1984s	1917m
	2066m,ra	1987st,ra	1951m,ra	1923s,ra	2074st	1949sst
	2067st	1986s	1954sst	1922s	2076ra	1948ra
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$ (II)	2061ra	1986st,ra	1953ra		2075st	1950st
	2070sst	1984ss	1956sst	1925ss	2076ra	1984st,ra
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$ (III)	2071ra	1992st,ra	1958ra		2075st	1921s
					2077ra	1954ra
					1988st,ra	1922ra

TABELLE 2

IR-AKTIVE  $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES KOMPLEXTYPUS  $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  IN CYCLOHEXAN (sh = Schulter)

L	$\text{cis-Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (IVa–VIa)					
	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	$B_1$	$B_2$	$A_1^{(1)}$	$B_2$
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$ (IV)	2015m	1932m	1909st	1903sh	2023m-st	1910sst
	2020m-st	1938st	1920sst	1917sh	2023st	1919sst
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$ (V)					2030st	1924sst
						1939st
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$ (VI)						221sh

atur mit den entsprechenden Alkynylphosphinen im Molverhältnis 1/1 bis 1/1.5 unter 1–24-stündiger Bestrahlung mit UV-Licht umgesetzt. Bei der dünnschichtchromatographischen Reinigung der Reaktionsprodukte wurden auch — in meist geringen Ausbeuten — die *cis*-konfigurierten Disubstitutionsprodukte  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_2$  (IVa),  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph})_2$  (Va),  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3)_2$  (VIa),  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_2$  (IVb),  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph})_2$  (Vb) und  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3)_2$  (VIb) sowie das faciale Trisubstitutionsprodukt  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_3$  (VII) isoliert.



(M = Cr : Ia,  $n = 1$ ; IIa,  $n = 2$ ; IIIa,  $n = 3$ ;

M = W : Ib,  $n = 1$ ; IIb,  $n = 2$ ; IIIb,  $n = 3$ )

Die gelben, kristallinen, hydrophoben, diamagnetischen, luft- und feuchtigkeitsbeständigen Komplexe lösen sich in fast allen organischen Solventien, wobei mit steigendem Substitutionsgrad die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln sinkt, die Farbintensität der Verbindungen zunimmt (I–III gelblich, VII kräftig gelb).

Die massenspektrometrisch bestimmten Molmassen der Komplexe Ia, Ib, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb und VIb bestätigen deren monomere Natur in der Gasphase.

### Schwingungsspektroskopische Befunde

Die IR-Spektren der monosubstituierten Carbonyle Ia–IIIb zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich 4 Banden (Tab. 1), obgleich für die Komplextypen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  der Punktgruppe  $C_{4v}$  nur drei der Rassen  $2A_1 + E$  zu erwarten wären. Das Auftreten der schwachen, im IR "verbotenen"  $B_1$ -Schwingung kann auf die Erniedrigung der  $C_{4v}$ -Symmetrie zurückgeführt werden, die durch die wachsende Asymmetrie der Phosphine in Richtung  $\text{III} < \text{II} < \text{I}$  verursacht wird. Für diese Deutung spricht jedenfalls die geringe, aber deutliche Zunahme der IR-Intensität der  $B_1$ -Schwingung in gleicher Richtung. Die Zuordnung der beiden IR intensivsten Schwingungen  $A_1^{(2)}$  und  $E$  entspricht den in der Literatur angegebenen Kriterien [4,5].

Die IR-Spektren der disubstituierten Carbonyle IVa, Va und IVb–VIb zeigen die 4 für eine *cis*-Struktur (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) zu fordernden  $\nu(\text{CO})$ -Fundamentalschwingungen der Rassen  $2A_1 + B_1 + B_2$  (Tab. 2). Deren Zuordnung wurde über die

TABELLE 3

IR-AKTIVE  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON Ia–IIIb, IVa–VIb UND VII IN CYCLOHEXAN (Ramanfrequenzen in Klammern)

L	M	$\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ (Ia–IIIb)	<i>cis</i> - $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (IVa–VIb)	<i>fac</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$	Cr	2174 (2175)	2174	2176 <sup>a</sup> [2]
	W	2175	2175	
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$	Cr	2173 (2166)	2174	2174 (2173)
	W	2174 (2177)	2175	
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$	Cr	2175 (2178)		
	W	2173 (2178)	2172	

<sup>a</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

nach dem Verfahren von Dobson [6] errechneten Kraftkonstanten vorgenommen, da die üblichen Zuordnungsregeln sich als problematisch erwiesen haben [5,7].

Das IR-Spektrum des in Cyclohexan gelösten Komplexes VII schliesslich enthält die beiden für die Punktgruppe  $C_{3v}$  zu erwartenden sehr intensiven  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bei 1957 ( $A_1$ ) und 1883 ( $E$ )  $\text{cm}^{-1}$  und beweist die faciale Anordnung der Liganden. Im IR-Spektrum von *fac*-Cr(CO)<sub>3</sub>(P(C<sub>2</sub>Ph)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) liegen diese Schwingungen bei 1938 und 1846  $\text{cm}^{-1}$  [2]. Die in den IR-Spektren schwach bis mittelstarken, in den Ramanspektren starken  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen aller drei Komplextypen (Tab. 3) sind voneinander und von denen der unkoordinierten Phosphine [8] kaum verschieden. Aus diesem Befund ist eine Wechselwirkung zwischen C $\equiv$ C-Gruppen und benachbarten CO- oder Phosphinliganden ("direct ligand to ligand bonding" [9,10]) nicht erkennbar.

### <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Tabelle 4 enthält die chemischen Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P})$  der Komplexe Ia, IVa, Va, Ib, Iib, IVb–VIb sowie zum Vergleich die schon früher gemessenen [8] der unkoordinierten Alkynylphosphine. Dabei zeigt sich, dass, wie bei vielen anderen phosphinhaltigen Carbonylen der Chromgruppe [7], auch die Koordination der Alkynylphosphine — besonders in den Chromkomplexen Ia, IVa und Va — zu beträchtlichen Tieffeldverschiebungen der <sup>31</sup>P-NMR-Singulets führt. Ferner ist in allen Komplexen, wie in den unkoordinierten Phosphinen P(C<sub>2</sub>Ph)<sub>n</sub>Ph<sub>3-n</sub> [8], eine mit  $n$  wachsende Abschirmung der P-Kerne zu beobachten.

In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Wolfram-Komplexe sollten die starken Singulets symmetrisch von je 2 Signalsatelliten flankiert sein, die durch Kopplung mit dem Isotop <sup>183</sup>W (Kernspin 1/2, natürliche Häufigkeit 14,4%) entstehen. Der Nachweis dieser Aufspaltung war jedoch mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht möglich und gelang erst im <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelten Spektrum von *cis*-W(CO)<sub>4</sub>(P(C<sub>2</sub>Ph)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das mit dem NMR-Spektrometer WH 360 der Bruker Physik AG in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (85 proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern) aufgenommen wurde [11]. Dort erscheint das erwartete "Triplet" (Hauptpeak bei -3,98 ppm), dessen Intensitätsverhältnis 7,6/86,0/7,6 mit dem theoretisch zu fordernden Verhältnis 7,2/85,6/7,2 gut übereinstimmt. Die aus der Aufspaltung ablesbare Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(WP) 239,4 Hz ist vergleichbar mit der von *cis*-W(CO)<sub>4</sub>(P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (225 Hz) [12].

TABELLE 4

$\delta(^{31}\text{P})$ -WERTE (ppm) EINIGER [M(CO)<sub>6-n</sub>L<sub>n</sub>]-KOMPLEXE UND DER FREIEN PHOSPHINE L (Ext. Standard 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

Komplex	L		
	P(C <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	P(C <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Ph	P(C <sub>2</sub> Ph)Ph <sub>2</sub>
Cr(CO) <sub>5</sub> L	-88,4 <sup>a</sup>	-60,9 <sup>a</sup>	-33,6 <sup>a</sup>
W(CO) <sub>5</sub> L	-74,0 <sup>b</sup>		34,2
<i>cis</i> -Cr(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub>		13,5 <sup>b</sup>	-8,8 <sup>b</sup>
<i>cis</i> -W(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub>	-67,4 <sup>c</sup>	-34,3 <sup>b</sup>	2,5 <sup>b</sup>
			-4,0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> In THF/CDCl<sub>3</sub> (1/1). <sup>c</sup> In THF.

## Experimenteller Teil

Bezüglich der Darstellung der verwendeten Alkynylphosphine und der Durchführung der IR-, Raman- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen wird auf frühere Angaben [8] verwiesen. Für die massenspektrometrische Fragmentierung der Komplexe wurde das Massenspektrometer CH7 der Firma Varian MAT (Ionisierungsenergie 79.9 eV) benutzt. Die Einlasstemperatur für die Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  betrug  $85^\circ\text{C}$ , für die des Typs  $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$   $210^\circ\text{C}$ .

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einer Umlaufapparatur wird eine Lösung des Hexacarbonyls in 170 ml Tetrahydrofuran unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit festem Phenylalkynylphosphin versetzt und unter ständigem Rühren mittels eines Hg-Hochdruckbrenners TQ81 (Hanau) bestrahlt, wobei die Temperatur zwischen  $-20$  und  $+20^\circ\text{C}$  gehalten wird. Im Verlauf des Substitutionsprozesses, dessen Fortgang durch volumetrische Bestimmung des entwickelten CO verfolgt werden kann, hellt sich die ursprünglich gelbe bis orangefarbene Lösung merklich auf. Nach Beendigung der Bestrahlung wird die Lösung bei Raumtemperatur noch 2–3 h gerührt, anschliessend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende gelbbraune Öl durch Sublimation im Hochvakuum bei  $50^\circ\text{C}$  vom unumgesetzten Hexacarbonyl befreit. Der ölige Rückstand wird mit einem Gemisch von Essigsäureethylester (EE)/n-Hexan (Hex) (1/9) an einer Kieselgelsäule chromatographiert, wobei mit zunehmender Eluationsdauer der Anteil an Hex verringert wird. Da die  $R_F$ -Werte der Komplexe mit steigendem Substitutionsgrad abnehmen, kann die Reinheit der Eluate fortlaufend dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel EE/Hex = 1/9) überprüft werden. Deren weitere Reinigung erfolgt durch erneute Säulen- bzw. Dick-schichtchromatographie, Filtration durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer) und/oder Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln. Die so isolierten Substanzen werden schliesslich im Vakuum bei Raumtemperatur 4 h getrocknet.

### $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ (IIIa) und $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (VIa)

Aus 1.98 g (9.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 3.01 g (9.0 mMol)  $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$  wurden nach 24-stündiger Bestrahlungsdauer 860 mg blassgelbes IIIa (Ausbeute 18%, Fp.  $95^\circ\text{C}$ ) und 10 mg gelbes VIa (Fp.  $165^\circ\text{C}$  Zers.) erhalten. IIIa wurde aus Hex, VIa aus Hex/EE umkristallisiert. (IIIa. Gef.: C, 66.52; H, 2.88; Cr, 9.8; P, 6.1.  $\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{CrP}$  ber.: C, 66.17; H, 2.87; Cr, 9.88; P, 5.88%. VIa. Gef.: C, 74.70; H, 3.86.  $\text{C}_{52}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{CrP}_2$  ber.: C, 75.00; H, 3.63%.)

### $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (IIa), $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Va) und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (VII)

Aus 1.56 g (7.1 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 3.30 g (10.6 mMol)  $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$  wurden nach 3-stündiger Bestrahlung 50 mg blassgelbes IIa (Ausbeute 1.5%, Fp.  $54^\circ\text{C}$ ), 440 mg gelbes Va (Fp.  $115^\circ\text{C}$ ) und 20 mg gelbes VII isoliert. Umkristallisiert wurden IIa und Va aus Hex, VII aus Aceton. (IIa. Gef.: C, 64.21; H, 2.91.  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{CrP}$  ber.: C, 64.55; H, 3.01%. Va. Gef.: C, 73.87; H, 3.89; Cr, 6.5; P, 8.1%.  $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{CrP}_2$  ber.: C, 73.47; H, 3.85; Cr, 6.63; P, 7.89%. VII. Gef.: C, 75.25; H, 4.73.  $\text{C}_{69}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{CrP}_3$  ber.: C, 77.67; H, 4.25%.)

*Cr(CO)<sub>5</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Ia) und Cr(CO)<sub>4</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (IVa)*

Aus 680 mg (3.1 mMol) Cr(CO)<sub>6</sub> und 950 mg (3.3 mMol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> wurden nach einer Bestrahlungsdauer von 4.75 h 490 mg blassgelbes Ia (Ausbeute 32%, Fp. 89°C) und 60 mg gelbes IVa (Fp. 190°C Zers.) erhalten. Ia wurde aus CH<sub>3</sub>CN, IVa aus Hex/EE umkristallisiert. (Ia. Gef.: C, 63.64; H, 3.29; Cr, 10.5; P, 6.9. C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>CrP ber.: C, 62.77; H, 3.16; Cr, 10.87; P, 6.47%. IVa. Gef.: C, 71.08; H, 4.10; Cr, 8.2; P, 8.6. C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>CrP<sub>2</sub> ber.: C, 71.08; H, 4.10; Cr, 7.06; P, 8.41%.)

*W(CO)<sub>5</sub>(P(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) (IIIb)*

Aus 4.70 g (13.4 mMol) W(CO)<sub>6</sub> und 6.23 g (18.6 mMol) P(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wurden 2 g gelbbraunes, aus Hex umkristallisiertes IIIb (Ausbeute 22.7%, Fp. 101°C Zers.) nach einer Bestrahlungsdauer von 5.75 h erhalten. (Gef.: C, 53.68; H, 2.34; P, 4.5; W, 27.2. C<sub>29</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>PW ber.: C, 52.91; H, 2.30; P, 4.71; W, 27.93%.)

*W(CO)<sub>5</sub>(P(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (IIb) und W(CO)<sub>4</sub>(P(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Vb)*

4.32 g (12.3 mMol) W(CO)<sub>6</sub> und 5.67 g (18.3 mMol) P(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> lieferten nach einer Bestrahlungsdauer von 4.25 h 90 mg blassgelbes IIb (Ausbeute 1.2%) und 450 mg gelbbraunes Vb (Fp. 75°C Zers.). Beide Substanzen wurden aus Hex/EE umkristallisiert. (IIb. Gef.: P, 4.9; W, 27.9. C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>PW ber.: P, 4.88; W, 28.99%. Vb. Gef.: C, 62.68; H, 3.67; P, 6.5; W, 18.7. C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>W ber.: C, 62.90; H, 3.30; P, 6.76; W, 20.06%.)

*W(CO)<sub>4</sub>(P(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VIb)*

4.44 g (12.6 mMol) W(CO)<sub>6</sub> und 5.63 g (16.8 mMol) P(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> lieferten nach 8 h Bestrahlung und Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN 930 mg gelbes VIb (Ausbeute 11%, Fp. 172°C Zers.). (Gef.: C, 64.45; H, 3.10; P, 6.6; W, 19.0. C<sub>52</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>W ber.: C, 64.75; H, 3.13; P, 6.42; W, 19.06%.)

*W(CO)<sub>4</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (IVb)*

1.11 g (3.2 mMol) W(CO)<sub>6</sub> und 1.35 g (4.7 mMol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> lieferten nach einstündiger Bestrahlung und Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN 660 mg gelbes IVb (Fp. 159°C). Ausbeute 63%. (Gef.: C, 60.82; H, 3.48; P, 6.8; W, 20.5. C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>W ber.: C, 60.85; H, 3.48; P, 7.13; W, 21.17%.)

**Dank**

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt.

**Literatur**

- 1 A. Hengefeld und R. Nast, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 375.
- 2 R.B. King und A. Efraty, Inorg. Chim. Acta, 4 (1970) 319.
- 3 A.D. George, T.A. George und D.O. Wiebers, J. Coord. Chem., 4 (1974) 27.
- 4 L.E. Orgel, Inorg. Chem., 1 (1962) 25.
- 5 P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London 1975.
- 6 R.T. Jernigan, R.A. Brown und G.R. Dobson, J. Coord. Chem., 2 (1972) 47.
- 7 J. Grobe, J. Hendriogk und G.F. Scheurer, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 97.
- 8 A. Hengefeld und R. Nast, Chem. Ber., 116 (1983) 2035.
- 9 R.F. Fenske und R.L. DeKock, Inorg. Chem., 9 (1970) 1053.
- 10 R.L. DeKock, A.C. Sarapu und R.F. Fenske, Inorg. Chem., 10 (1971) 38.
- 11 Aufgenommen von Herrn Dr. M. Feigel, Universität Bremen.
- 12 S.O. Grim und D.A. Wheatland, Inorg. Chem., 8 (1969) 1716.