

Über die Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidynphosphan mit Wolframhexachlorid; die Kristallstrukturen von $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$ und $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$

Von G. UHL, E. HEY, G. BECKER, F. WELLER und K. DEHNICKE

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidynphosphan, $(CH_3)_3C-C\equiv P$, mit Wolframhexachlorid als Suspension in $POCl_3$ führt unter Oxydation des Phosphors zu 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in, das mit zugleich entstandenem Wolframtetrachlorid den durch $POCl_3$ solvatisierten, dunkelgrünen Alkinkomplex $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$ bildet. Ein Teil des Wolframhexachlorids wird nur zu Wolframpentachlorid reduziert und kann nach Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid als $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ isoliert werden. Für diese Verbindung wird eine neue, sehr einfache Synthese aus WCl_6 , $[(H_5C_6)_4As]Cl$ und C_2Cl_4 als Reduktionsmittel beschrieben.

Die Struktur von $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$ wurde mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten ermittelt ($R = 5,8\%$). Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit: $\{a = 1510; b = 1517; c = 849 \text{ pm}; \beta = 93,1^\circ; Z = 4\}$. Das Wolframatom ist durch vier äquatorial angeordnete Chloratome, durch die $C\equiv C$ -Gruppe des Acetylen-Liganden und in trans-Position hierzu durch das Sauerstoffatom des $POCl_3$ -Moleküls siebenfach koordiniert. Der fast symmetrisch gebundene, voluminöse Acetylenligand drückt die Chloratome in Richtung auf das solvatisierte $POCl_3$ -Molekül weg, so daß keine gemeinsame Ebene mit dem Wolframatom möglich ist. Die $C\equiv C$ -Bindungslänge des 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in-Liganden entspricht mit 130 pm dem für eine $C=C$ -Doppelbindung typischen Wert.

Das IR-Spektrum von $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ läßt zwei WCl_6 -Valenzschwingungen erkennen und beweist damit die Verzerrung des regulären Oktaeders. Nach der Kristallstrukturbestimmung (Raumgruppe $P4/n$; $a = 1301; c = 780 \text{ pm}; Z = 2; R = 2,7\%$) besitzt das $[WCl_6]^-$ -Ion annähernd C_{4v} -Symmetrie mit etwas kürzeren $W-Cl$ -Bindungslängen entlang der vierzähligen Drehachse.

Reaction of 2,2-Dimethylpropylidynephosphane with Tungsten Hexachloride as well as the Crystal Structures of $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$ and $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$

Abstract. The reaction of 2,2-dimethylpropylidynephosphane, $(CH_3)_3C-C\equiv P$, with tungsten hexachloride suspended in $POCl_3$ results, with oxidation of the phosphorus atom, in 2,2,5,5-tetramethylhex-3-yne. This compound reacts with tungsten tetrachloride simultaneously formed to give the alkyne complex $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$, which is dark green in colour. A small amount of tungsten hexachloride is reduced merely to tungsten pentachloride; after the addition of tetraphenylarsonium chloride it can be isolated as $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$. For this compound, a new and very simple synthesis from WCl_6 , $[(H_5C_6)_4As]Cl$ and C_2Cl_4 as reducing agent is described.

The structure of $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$ has been determined from X-ray diffraction data ($R = 5,8\%$). The complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with: $\{a = 1510; b = 1517; c = 849 \text{ pm}; \beta = 93,1^\circ; Z = 4\}$. The tungsten atom is sevenfold coordinated by four

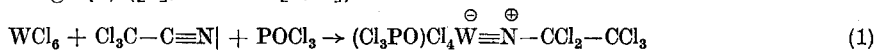
equatorial chlorine atoms, by the $C\equiv C$ group of the acetylene ligand and by the oxygen atom of the $POCl_3$ molecule in trans position. The bulky acetylene ligand which is nearly symmetrically bound shifts the chlorine atoms towards the solvated $POCl_3$ molecule so that no common plane with the tungsten atom is possible. With 130 pm the $C\equiv C$ bond length of the 2,2,5,5-tetramethyl-3-yne ligand corresponds to a $C=C$ double bond.

The i.r. spectrum of $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ shows two WCl_6 stretching vibrations and therefore proves a reduction of octahedral symmetry. In agreement with the results of a crystal structure determination (space group $P4/n$; $a = 1301$; $c = 780$ pm; $Z = 2$; $R = 2.7\%$) the $[WCl_6]^-$ -anion has nearly exact C_{4v} symmetry with somewhat shorter $W-Cl$ bond lengths parallel to the fourfold axis of rotation.

1. Einleitung

2,2-Dimethylpropylidinphosphan, $(CH_3)_3C-C\equiv P|$, ist die erste, bei Raumtemperatur unter Inertgas stabile Verbindung mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl eins [1]. Da Phosphane dieses Typs formal als Nitrilanalöge aufzufassen sind, haben wir damit begonnen, die Reaktivität beider Verbindungsklassen miteinander zu vergleichen. Besonders reizvoll erschien uns der Versuch, die Bildung von Nitrenkomplexen aus Übergangsmetallhalogeniden und Nitrilen auf das Alkylidinphosphan zu übertragen.

Die Reaktion von Trichloracetnitril beispielsweise mit Wolframhexachlorid führt bei Anwesenheit von solvatisierenden Lösungsmitteln zu einem Perchloralkylnitren-tetrachlorowolframat (VI), [2], in dem nach kristallographischen Untersuchungen bei fast gestreckter $W-N-C$ -Achse eine $W\equiv N$ -Dreifachbindung vorliegt (1) ([2], s. auch [3, 4]).

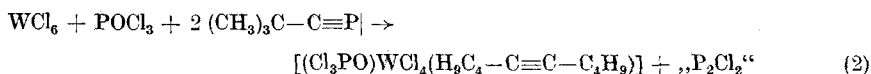


In Erwartung, es könnte ein phosphoranaloger Komplex mit hohem Bindungsgrad zwischen Wolfram- und Phosphoratom entstehen, haben wir analog (1) Wolframhexachlorid mit $(CH_3)_3C-C\equiv P|$ in Anwesenheit von $POCl_3$ umgesetzt. Unter Oxydation des Phosphors entsteht hierbei jedoch 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in, das vom zugleich gebildeten Wolframtetrachlorid komplex gebunden wird. Die auf diesem Weg synthetisierte Verbindung $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$ ist insofern bemerkenswert, als Acetylenkomplexe bisher fast ausschließlich mit Metallen in niedrigen Oxydationsstufen beschrieben worden sind [5, 6].

2. Reaktion von $(CH_3)_3C-C\equiv P|$ mit Wolframhexachlorid

Eine Suspension von Wolframhexachlorid in $POCl_3$ reagiert bei langsamer Zugabe von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan in $POCl_3$ exotherm unter Bildung einer dunkelgrünen Lösung. Nach Abdampfen des Lösungsmittels $POCl_3$, Aufnehmen des Rückstandes mit Dichlormethan und vierfachem Umkristallisieren ($+20/-30^\circ C$) lassen sich mit 50proz. Ausbeute dunkelgrüne Kristalle isolieren; nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse liegt $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$ vor. Mit der Bildung dieses durch $POCl_3$ solvatisierten 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in-Komplexes geht also eine Redox-Reaktion einher, bei der das Wolframatom des WCl_6 reduziert und das Phosphoratom des $(CH_3)_3C-C\equiv P|$

zu bisher nicht identifizierten Produkten oxidiert wird. Obwohl wir über den möglichen Mechanismus derzeit nichts aussagen können, muß angenommen werden, daß die Bildung des Acetylenliganden unter der Mitwirkung des Metallzentrums abläuft.



Der formale Bruttoablauf der Reaktion ist in (2) wiedergegeben; tatsächlich ist die Umsetzung aber weitaus komplizierter. Gibt man zu dem mit Dichlormethan aufgenommenen Rückstand Tetraphenylarsoniumchlorid, so können nach Einengen und Abkühlen der nun braunen Lösung rote, quaderförmige Kristalle isoliert werden. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse liegt $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}][\text{WCl}_6]$ vor. Somit wird bei der zu (1) analogen Reaktion nur ein Teil des Wolframs zur Oxydationsstufe (+IV), ein anderer lediglich zu Wolfram (+V) reduziert.

3. IR-Spektrum von $[(\text{Cl}_3\text{PO})\text{WCl}_4(\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]$

Charakteristisches Kennzeichen des Acetylenkomplexes ist die Beobachtbarkeit von $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ im IR-Spektrum bei 1640 cm^{-1} (Tab. 1), wobei die langwellige Lage auf die side-on-Bindung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe an das Wolframatom bei lokaler C_{2v} -Symmetrie des Fragments

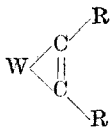


Tabelle 1 IR-Spektrum von $[(\text{Cl}_3\text{PO})\text{WCl}_4(\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]$

cm^{-1}	Int. ^{a)}	Zuordnung	cm^{-1}	Int. ^{a)}	Zuordnung
1640	m-st	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	766	m	} $\delta\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$
1388	ss	δCH_3	740	m-st	
1363	m		682	m	
1357	m	}	608	sst	
1305	ss		582	Sch, ss	
1240	} sst	νPO ; Fermi-Resonanz ($2 \times 608\text{ cm}^{-1}$); $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{C}'; \delta\text{CH}_3\text{b})$	540	s	}
1200			536	ss	
1107	ss	}	498	m	$\nu_{\text{s}}\text{PCl}_3$
1088	ss		402	m	δCC_2
1038	ss		369	m	} δOPCl , νWCl
1025	m		347	s	
999	m		330	st	
930	m		318	st	
841	m		269	ss	
818	s		245	ss	

a) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter; b) siehe Text

zurückgeführt werden kann. Gegenüber freiem 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in ($\nu_{C\equiv C}$ 2027, 2080 cm^{-1} , Raman) tritt somit eine langwellige Verschiebung um 414 cm^{-1} auf, die größer als in anderen vergleichbaren Wolfram-Acetylenkomplexen (Tab. 2) ist. Ursachen sind sowohl in der Dehnung der $C\equiv C$ -Bindungslänge auf 130 pm (Tab. 5) als auch in der vorliegenden Kopplung mit ν_{C-C} zu sehen, die als Folge der Verkleinerung des Bindungswinkels $C\equiv C-C$ auf 145° stark abnimmt.

Tabelle 2 Vergleich einiger Wolfram-Acetylenkomplexe

Komplex	Oxydations- zahl des Wolfram- atoms	rC—C [pm] (Acetylen)	Winkel [Grad] R—C≡C	ν_{CC} [cm^{-1}]	Literatur
$[(CO)W(H_5C_6-C\equiv C-C_6H_5)_2]$	0	130	140	1680	[7, 8]
$[(Et_3N-CS_2)_2W(CO)(H-C\equiv C-H)]^a$	+II	129(1)	133(6)	—	[9]
$\{(\eta^5-C_5H_5)W(CO)(CF_3-C\equiv C-CF_3)$ $[(\mu_2-S-CH_3)W(CO)_2]\}$	+II	130(2)	138(2)	1730	[10]
$[H_5C_6-WO(\eta^5-C_5H_5)(H_5C_6-C\equiv C-C_6H_5)]$	+IV	129(3)	144(4)	1748	[11]
$[(C_6H_5PO)WCl_4(H_5C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$	+IV	130(2)	145(2)	1640	

a) Et = C_2H_5

Im Bereich der WCl_4 -Valenzschwingungen zwischen 369 und 318 cm^{-1} werden vier Banden registriert, von denen eine der $POCl$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden muß. Das mehrfache Auftreten von ν_{WCl_4} ist ein Kennzeichen für die niedrige lokale Symmetrie am Wolframatom, wie sie sowohl aus den unterschiedlichen $W-Cl$ -Bindungslängen (Tab. 5) als auch aus der Punktgruppe C_1 des Gesamtkomplexes hervorgeht.

Zwei sehr starke Absorptionen bei 1240 und 1200 cm^{-1} sind Kennzeichen für ν_{PO} im solvatisierten $POCl_3$; gegenüber dem freien Liganden (ν_{PO} 1290 cm^{-1} [12]) beobachtet man demnach eine entsprechend langwellige Verschiebung wie in anderen $POCl_3$ -Solvaten [12, 13]. Ihr zweifaches Auftreten kann auch in diesem Fall auf einer Fermi-Resonanz mit der ersten Oberschwingung von $\nu_{as} PCl_3$ bei 608 cm^{-1} beruhen; eine sichere Zuordnung wird hier jedoch durch $\nu_{as} CC_3$ und durch die $\delta(CH_3)$ -Schwingung des 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in-Liganden beeinträchtigt, die im selben Bereich zu erwarten sind [14]. Weitere Zuordnungen finden sich in Tab. 1.

4. Darstellung und IR-Spektrum von $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$

Alkalimetall-hexachlorowolframate(V) der Zusammensetzung $M[WCl_6]$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) bilden sich beim längeren Erwärmen von Wolframhexachlorid mit dem entsprechenden Alkalimetalliodid im geschlossenen Rohr [15]. Ein weiterer Zugang zu $K[WCl_6]$ besteht in der Umsetzung von WCl_6 mit $K_2[WCl_6]$ oder von $K_2WO_4 \cdot WO_3$ mit CCl_4 unter Druck bei 400°C [15]. $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ wurde erstmals aus WCl_5 und $[(H_5C_6)_4As]Cl$ in Chlorbenzol dargestellt [15]. Schließlich kann man $[R_4N][WCl_6]$ ($R = CH_3$ oder C_2H_5) aus frisch sublimiertem WCl_6 und Thionylchlorid in Anwesenheit von Tetraalkylammoniumchlorid erhalten [16, 17]; das entsprechende Cäsiumsalz stellt man aus einer Lösung von $CsCl/ICl$ in $SOCl_2$ und Wolframhexachlorid dar [16].

Wir fanden in der Reduktion des leicht zugänglichen Wolframhexachlorids durch Tetrachloräthylen und anschließender Reaktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid eine sehr einfache, bereits nach wenigen Minuten bei +40°C beendete Synthese für $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ (3).



Die im feinverteilten Zustand grüne, in Form kompakter Kristalle aber rotbraune Verbindung löst sich leicht mit ebenfalls rotbrauner Farbe in Dichlormethan.

Die IR-Spektren von Hexachlorowolframaten(V) mit unterschiedlichen Kationen wurden bereits publiziert; die Autoren berichteten aber stets über nur eine F_{1u} -Valenzschwingung des $[WCl_6]^-$ -Anions im Bereich von 305 bis 329 cm^{-1} [16, 17]. Im IR-Spektrum von $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ beobachten wir hingegen eine Aufspaltung dieser Bande zu einem Dublett bei 335 (st) und 315 cm^{-1} (sst). Hierin deutet sich eine merkliche Störung der O_h -Symmetrie an; über Art und Ausmaß dieser Verzerrung gibt die von uns durchgeführte Röntgenstrukturanalyse Auskunft.

5. Röntgenstrukturanalysen

Die in Tab. 3 wiedergegebene Zusammenstellung unterrichtet über die Kristalldaten, die Intensitätsmessungen und über Einzelheiten zu den röntgenographischen Strukturbestimmungen an den Komplexen $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C \equiv C-C_4H_9)]$ und $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$.

Tabelle 3 Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	$[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C \equiv C-C_4H_9)]$	$[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$
Kristallgröße	0,17×0,32×0,43 mm ³	0,17×0,19×0,22 mm ³
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P4/n
Gitterkonstanten	a = 1509,6(3); b = 1517,0(3); c = 849,3(3) pm; β = 93,09 (4)°	a = 1300,5(5); c = 780,3(3) pm
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4	Z = 2
Meßbereich	2° < θ < 24°	2° < θ < 25°
Meßzeit	max 60 s	max. 60 s
Reflexzahl	insgesamt 2168; unabhängig und mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ beobachtet 1703	insgesamt 1613; unabhängig und mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ beobachtet 1115
Gerät	Die unbeobachteten Reflexe blieben bei den Verfeinerungen unberücksichtigt Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius); MoK α -Strahlung; Graphit-Monochromator	
Scan-Modus	ω -scan	
Rechenanlage	TR 440 im Rechenzentrum der Universität Marburg	
Programme	CADLP [18], SHELX [19]	STRUX [20]
Anstellung des Modells	Patterson-Methoden	
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme; Atomformfaktoren für Neutralatome [21]; Berücksichtigung der anomalen Dispersion [22]; Gewichtung der Reflexe nach $w = 1/[\sigma(F_0)]^2$	
R = $(\sum F_o - F_c) / (\sum F_o)$	5,8% ^{a)}	2,7% ^{b)}

a) Bei den Berechnungen wurden den Kohlenstoffatomen isotrope, allen anderen Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet; die Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt.

b) Die Wasserstoffatome in o-, m- und p-Stellung gingen mit drei verschiedenen isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in die Berechnungen ein. Die Phenylringe wurden als starre Gruppe mit einem C-C- und C-H-Abstand von 139,5 bzw. 108 pm behandelt.

5.1. Kristallstruktur von $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$

Abb. 1 gibt die Molekülstruktur des Komplexes wieder, in Tab. 4 sind Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren gelistet, Tab. 5 enthält die wichtigsten intramolekularen Abstände und Winkel. Mit vier äquatorialen Chlor-Liganden, mit der $C\equiv C$ -Gruppe des "side-on" gebundenen 2, 2, 5, 5-Tetramethylhex-3-ins und mit dem hierzu in trans-Position angeordneten Sauerstoffatom des solvatisierenden $POCl_3$ -Moleküls ist das Wolframatom siebenfach koordiniert. Es besitzt die Oxydationszahl (+IV) und stellt damit neben dem Diphenylacetylen-Komplex $[H_5C_6-WO(\eta^5-C_5H_5)(H_5C_6-C\equiv C-C_6H_5)]$ [11], in dem man dem Zentralatom formal ebenfalls die Oxydationszahl (+IV) zuschreiben kann, die Realisierung der bisher höchsten Oxydationsstufe eines Übergangsmetalls in einem Acetylenkomplex dar [5, 6]. Tabelle 2 enthält einige Wolframkomplexe zum Vergleich.

Tabelle 4 Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren $u_{ij} \cdot 10^{-4} \text{ pm}^2$ von $[(Cl_3PO)WCl_4(H_9C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$. Die anisotropen Temperaturfaktoren gelten in der Form $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*c^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{23}hkb^*c^*)]$

Atom x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}	
W	0,6627(0)	0,2542(0)	0,5044(1)	0,0413(5)	0,0128(4)	0,0279(4)	-0,0008(4)	0,0051(3)	-0,0020(4)
Cl1	0,7317(4)	0,1201(3)	0,4453(7)	0,085(4)	0,022(2)	0,080(4)	-0,002(2)	0,027(3)	0,007(3)
Cl2	0,5309(4)	0,1841(3)	0,4146(6)	0,058(3)	0,042(3)	0,050(3)	-0,004(3)	-0,001(3)	-0,024(3)
Cl3	0,5809(4)	0,3596(3)	0,6351(6)	0,066(3)	0,027(2)	0,040(3)	-0,004(2)	0,014(3)	0,009(2)
Cl4	0,7832(3)	0,2963(3)	0,6707(6)	0,057(3)	0,042(3)	0,041(3)	-0,003(2)	-0,009(3)	-0,007(3)
Cl5	0,5730(4)	-0,0041(4)	0,7107(8)	0,083(5)	0,034(3)	0,084(4)	-0,003(3)	-0,013(4)	-0,018(3)
Cl6	0,7616(4)	0,0473(4)	0,8466(8)	0,060(8)	0,057(4)	0,086(5)	0,095(3)	-0,002(3)	0,012(3)
Cl7	0,5959(4)	0,1018(4)	1,0273(7)	0,087(5)	0,062(4)	0,048(4)	0,021(3)	0,016(3)	0,004(3)
P	0,6406(4)	0,0918(3)	0,8143(6)	0,022(4)	0,055(3)	0,038(3)	0,007(2)	0,001(3)	-0,003(2)
O	0,6321(10)	0,1757(8)	0,7313(13)	0,081(10)	0,028(7)	0,017(7)	0,007(6)	0,011(7)	0,001(7)
C1	0,728(1)	0,303(1)	0,323(2)	0,028(4)					
C2	0,815(1)	0,304(1)	0,246(2)	0,038(5)					
C3	0,803(2)	0,243(2)	0,105(3)	0,058(6)					
C4	0,837(2)	0,396(2)	0,191(3)	0,065(7)					
C5	0,895(2)	0,271(2)	0,350(3)	0,061(6)					
C6	0,647(1)	0,334(1)	0,310(2)	0,028(4)					
C7	0,582(1)	0,393(1)	0,220(2)	0,039(5)					
C8	0,611(1)	0,486(1)	0,275(2)	0,046(5)					
C9	0,486(2)	0,379(2)	0,252(3)	0,070(7)					
C10	0,595(2)	0,379(2)	0,044(3)	0,067(7)					

Der $C\equiv C$ -Abstand im koordinierten 2, 2, 5, 5-Tetramethylhex-3-in ist gegenüber dem Standardwert von 120 pm [23] auf 130 pm verlängert; er entspricht damit der für eine $C=C$ -Doppelbindung typischen Länge. Mit dieser Aufweitung geht die Verkleinerung des Bindungswinkels $C-C\equiv C$ von 180 auf 145° einher. Der Acetylenligand ist fast symmetrisch koordiniert; die beiden Abstände $W-C1$ und $W-C6$ betragen 202 und 205 pm. Wie die intramolekularen Abstände $C1\dots C11$ und $C1\dots C14$ sowie $C6\dots C12$ und $C6\dots C13$ (Tab. 5) zeigen, ordnen sich die beiden Kohlenstoffatome der $C\equiv C$ -Gruppe und die Chlorliganden am Wolframatom auf Lücke an. Gemäß einem Vorschlag von ROBINSON [6] kann der Wolfram-Komplex mit "side-on" gebundenem Acetylenliganden auch als Metallacyclopropen-Derivat beschrieben werden.

Tabelle 5 Abstände [pm] und Winkel [Grad] im Komplex $[(Cl_3PO)WCl_4(H_5C_4-C\equiv C-C_4H_9)]$

P—O	145,6(12)	W—Cl3	233,7(4)	C6—C7	151,0(24)
P—Cl5	195,8(7)	W—Cl4	233,0(5)	C2—C3	151,6(27)
P—Cl6	195,3(8)	W—C1	201,8(16)	C2—C4	151,7(28)
P—Cl7	197,0(8)	W—C6	205,2(15)	C2—C5	153,9(28)
W—O	233,2(11)	W—C1/C6 ^{a)}	192,7(16)	C7—C8	153,9(26)
W—Cl1	235,2(5)	C1—C6	130,4(21)	C7—C9	149,8(30)
W—Cl2	234,6(5)	C1—C2	149,7(24)	C7—C10	153,7(29)
O—P—Cl5	113,7(6)	Cl3—W—Cl4	86,5(2)	W—C6—C1	69,9(10)
O—P—Cl6	115,3(7)	C1—W—Cl1	85,2(5)	C1—C2—C3	105,8(16)
O—P—Cl7	110,6(6)	C1—W—Cl11	111,0(5)	C1—C2—C4	110,2(16)
Cl5—P—Cl6	105,4(3)	C1—W—Cl3	113,7(5)	C1—C2—C5	115,4(16)
Cl5—P—Cl7	105,9(4)	C1—W—Cl4	88,1(5)	C3—C2—C4	109,9(18)
Cl6—P—Cl7	105,2(4)	C6—W—Cl1	111,8(4)	C3—C2—C5	108,0-16)
P—O—W	146,1(6)	C6—W—Cl2	86,9(4)	C4—C2—C5	107,4(17)
O—W—Cl1	81,0(3)	C6—W—Cl3	86,5(4)	C6—C1—C2	143,3(16)
O—W—Cl2	80,5(4)	C6—W—Cl4	112,3(4)	C1—C6—C7	146,9(15)
O—W—Cl3	79,9(3)	W—C1—C2	143,9(13)	C6—C7—C8	103,0(15)
O—W—Cl4	79,3(4)	W—C6—C7	143,1(12)	C6—C7—C9	115,8(17)
Cl1—W—Cl2	85,2(2)	O—W—C1	161,3(6)	C6—C7—C10	107,1(16)
Cl1—W—Cl3	160,9(2)	O—W—C6	161,3(5)	C8—C7—C9	109,8(17)
Cl1—W—Cl4	91,5(2)	O—W—C1/C6 ^{a)}	180,0(6)	C8—C7—C10	111,7(17)
Cl2—W—Cl3	90,2(2)	C1—W—C6	37,4(6)	C9—C7—C10	109,3(19)
Cl2—W—Cl4	160,3(2)	W—C1—C6	72,7(10)		
O...Cl1	304,3(13)	Cl2...Cl5	329,6(11)	C6...Cl3	301,3(18)
O...Cl2	302,3(14)	Cl2...Cl7	369,8(11)	C5...Cl1	348,9(18)
O...Cl3	299,7(13)	Cl4...Cl6	408,1(11)	C5...Cl4	329,9(18)
O...Cl4	293,9(13)	C1...Cl1	296,8(18)	C9...Cl2	331,9(18)
Cl1...Cl5	386,6(11)	C1...Cl4	303,1(19)	C9...Cl3	349,3(18)
Cl1...Cl6	358,6(11)	C6...Cl2	303,2(18)		

a) C1/C6 = Mitte der C1—C6-Bindung

Die Koordinationsverhältnisse am Wolfram entsprechen annähernd denen des Tantalts im Anion des Komplexes $[C_5H_5NH][TaCl_4(H_5C_6-C\equiv C-C_6H_5)(NC_5H_5)]$ [24] mit einem zum Acetylenliganden trans-ständigen Pyridin-Molekül. Wie aus den relativ kurzen M—C-Abständen, die im Tantalatkomplex mit 207 pm um lediglich 5 bzw. 2 pm länger als im Wolframkomplex sind, hervorgeht, ist in beiden Verbindungen die Metall-Acetylenbindung sehr fest. Zum Vergleich seien die als $W=C$ - bzw. $Ta=C$ -Doppelbindung formulierten Abstände von 199 und 207 pm in den Komplexen $\{W(O)[=CH-C(CH_3)_3][P(CH_3)_3]_2Cl_2\}$ [25 a] und $[H_5C_6-CH=Ta(-CH_2-C_6H_5)(\eta^5-C_5H_5)_2]$ [25 b] genannt. Die relativ kurze Bindung zwischen dem Wolframatom und dem voluminösen 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in-Molekül hat ein Abdrängen der Chlorliganden zur Folge, so daß das Wolframatom mit diesen vier Atomen keine gemeinsame Ebene bilden kann, und die O—W—Cl-Bindungswinkel mit Werten von 80° deutlich vom rechten Winkel abweichen (Tab. 5).

Der trans-Effekt des Alkinliganden liegt in derselben Größenordnung wie der von Übergangsmetall-Stickstoff-Dreifachbindungen des Typs $M\equiv N$ [26]. Er läßt nur noch eine lockere Bindung des Sauerstoffatoms des $POCl_3$ -Moleküls an das Wolfram zu, so daß eine relativ große W—O-Bindungslänge von 233 pm beobachtet wird. Im vergleichbaren $[N\equiv WCl_3 \cdot POCl_3]_4 \cdot 2 POCl_3$ [27] sind die

Sauerstoffatome der solvatisierten POCl_3 -Moleküle trans-ständig zur $\text{W}\equiv\text{N}$ -Bindung angeordnet; auch hier beträgt der $\text{W}-\text{O}$ -Abstand im Mittel 231 pm. Wie aber das Beispiel $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ mit einem $\text{Nb}-\text{O}$ -Abstand von 216 pm [28] zeigt, sind Metall-Sauerstoff-Abstände in POCl_3 -Solvaten ohne trans-Effekt deutlich kürzer.

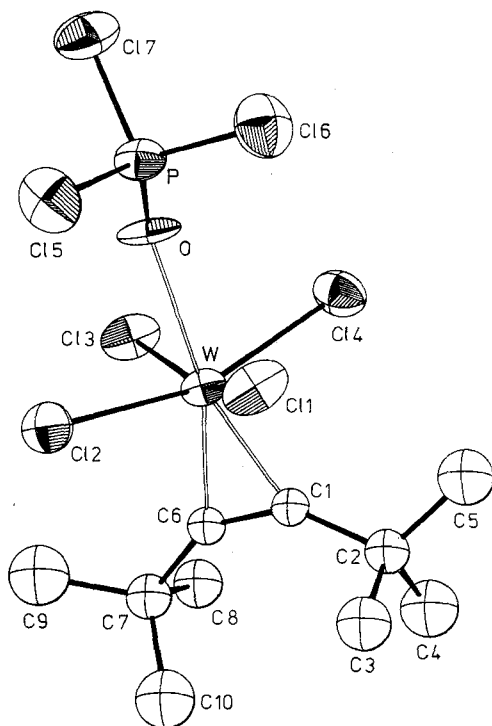


Abb. 1 Ansicht des $[(\text{Cl}_3\text{PO})\text{WCl}_4(\text{H}_5\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]$ -Komplexes. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben einen Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Atommittelpunkt

Die vier an das Wolfram gebundenen Chloratome haben mit 233 bis 235 pm fast gleiche $\text{W}-\text{Cl}$ -Abstände; sie sind nur wenig länger als im WOCl_4 (229 pm [29]), das eine über $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Brücken assoziierte Kettenstruktur aufweist, aber deutlich kürzer als die mit einem Mittelwert von 244 pm angegebenen $\text{Ta}-\text{Cl}$ -Bindungslängen im bereits erwähnten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}][\text{TaCl}_4(\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ [24]. In diesem Komplex dürfte sich allerdings die negative Überschuldung des Anions lockernd auf die $\text{Ta}-\text{Cl}$ -Bindungen auswirken. Die $\text{W}-\text{O}-\text{P}$ -Brücke ist mit einem Winkel von 146° am Sauerstoffatom stark geknickt; die Chloratome Cl_5 und Cl_6 des solvatisierten POCl_3 -Moleküls füllen die von den Bindungen $\text{W}-\text{Cl}_2$, $\text{W}-\text{Cl}_1$ und $\text{W}-\text{Cl}_4$ gebildeten Lücken möglichst weitgehend aus. Bei fast gleichen Abständen $\text{W}-\text{Cl}_1$ und $\text{W}-\text{C}_6$ von 202 und 205 pm ist der Acetylenligand nahezu symmetrisch koordiniert, so daß ein von der Mitte des C_1-C_6 -Abstandes auf das Wolframatom gerichteter Vektor unter einem Winkel von 180° auf die $\text{W}-\text{O}$ -Bindung trifft.

5.2. Kristallstruktur von $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$

Wie viele andere $(H_5C_6)_4E$ -Salze ($E = P, As$) mit Anionen vierzähliger Symmetrie, kristallisiert auch $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ in der Raumgruppe $P4/n$; Packung und Gitterkonstanten werden dabei im wesentlichen vom Tetraphenylarsonium-Kation bestimmt [30]. Da sich besonders enge Beziehungen zur Struktur des $[(H_5C_6)_4P][NbCl_6]$ [31] ergeben, wurden die Atome beider Komplexe in gleicher Weise numeriert (Tab. 6 und 7). Den Anionen kommt die Punktsymmetrie C_{4v} zu; die $W-Cl$ -Bindungslängen sind mit 225 und 230 pm entlang der vierzähligen Drehachse gegenüber den mit 227 und 233 pm angegebenen [31] $Nb-Cl$ -Abständen um insgesamt 5 pm gestaucht, so daß das $[WCl_6]^-$ -Anion die größere Abweichung von der Oktaedersymmetrie zeigt. Die äquatorialen Metall-Chlor-Abstände sind hingegen mit 235 bzw. 234 pm nahezu gleich lang.

Tabelle 6 Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren von $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$
Erläuterungen wie in Tab. 4

Atom	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
W	0,2500	0,2500	0,1542	0,0412(2)	0,0412(2)	0,0237(2)	0	0	0
As	0,2500	0,7500	0	0,0332(3)	0,0332(3)	0,0315(4)	0	0	0
Cl1	0,2500	0,2500	0,4491(3)	0,0597(8)	0,0597(8)	0,0256(10)	0	0	0
Cl2	0,2500	0,2500	-0,1342(4)	0,1674(26)	0,1674(26)	0,0238(13)	0	0	0
Cl3	0,1946(1)	0,0792(1)	0,1601(2)	0,0685(8)	0,0481(6)	0,0845(10)	-0,0199(7)	0,0007(8)	-0,0092(6)
C1	0,3565(2)	0,7932(2)	0,1483(3)	0,035(2)	0,039(2)	0,034(2)	-0,004(2)	0,001(2)	0,002(2)
C2	0,4006(2)	0,8907(2)	0,1359(3)	0,043(2)	0,041(2)	0,047(3)	-0,000(2)	-0,001(2)	-0,002(2)
C3	0,4763(2)	0,9209(2)	0,2522(3)	0,050(3)	0,055(3)	0,067(3)	-0,006(3)	-0,010(3)	-0,008(2)
C4	0,5080(2)	0,8535(2)	0,3809(3)	0,048(3)	0,068(3)	0,064(3)	-0,013(3)	-0,015(3)	0,002(2)
C5	0,4640(2)	0,7559(2)	0,3934(3)	0,066(3)	0,059(3)	0,056(3)	0,002(3)	-0,024(3)	0,012(2)
C6	0,3882(2)	0,7258(2)	0,2771(3)	0,057(3)	0,044(2)	0,050(3)	0,002(2)	-0,009(2)	0,001(2)
H2	0,3761(2)	0,9429(2)	0,0362(3)	0,055(10)					
H3	0,5105(2)	0,9964(2)	0,2425(3)	0,101(16)					
H4	0,5667(2)	0,8768(2)	0,4710(3)	0,072(17)					
H5	0,4885(2)	0,7037(2)	0,4930(3)	0,101(16)					
H6	0,3541(2)	0,6502(2)	0,2867(3)	0,055(10)					

Tabelle 7 Charakteristische Abstände [pm] und Winkel [Grad] im $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]^a$

W—Cl1	230,0(2)	W—Cl2	225,0(3)	W—Cl3	233,5(1)
As—C	189,0(3)				
Cl1—W—Cl3	88,9(0)	Cl2—W—Cl3	91,1(0)	Cl3—W—Cl3	90,0(0)
C—As—C	111,9(2)	C—As—C	104,5(2)		
Cl1...Cl2	325,0(3)	Cl1...H4'	296,4	Cl3...H3''	290,0
Cl3'...H2''	310,5				

^{a)} Die Bezeichnung der Atome aus dem Tetraphenylarsonium-Kation folgt Abb. 2 von [31].

Trotz des größeren Tetraphenylarsonium-Kations weist $[(H_5C_6)_4As][WCl_6]$ eine Gitterkonstante in c-Richtung auf, die gegenüber dem Wert im entsprechenden $[NbCl_6]^-$ -Komplex um 5 pm verkürzt ist. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als in beiden Anionen die Kontaktabstände zwischen Chloratomen benachbarter Oktaeder entlang der vierzähligen Drehachse 325 pm betragen und

damit um 25 pm kürzer sind als der van-der-Waals-Abstand [32]. Die wahrscheinlich durch den Jahn-Teller-Effekt im d^1 -System des $[\text{WCl}_6]^-$ -Anions hervorgerufene Stauchung der beiden axialen W—Cl-Bindungen wird also nicht durch eine Vergrößerung der $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte ausgeglichen. Wir folgern aus dieser Beobachtung, daß bindende interionische Wechselwirkungen vorliegen. Dies bedeutet aber zugleich, daß die einer solchen Beziehung entgegenstehenden negativen Ladungen der $[\text{WCl}_6]^-$ -Anionen im wesentlichen auf die vier äquatorialen Chlor-Liganden konzentriert sind. Kontakte über Wasserstoffbrücken zu den Kationen scheinen diese Ladungsverteilung zu begünstigen (s. Abb. 2 in [31]).

Experimenteller Teil

Da die untersuchten Verbindungen zum Teil außerordentlich oxydations- und hydrolyseempfindlich sind, wurden alle Experimente unter Reinstargon durchgeführt. Wolframhexachlorid stellten wir aus den Elementen, 2,2-Dimethylpropylidiphosphan entsprechend Vorschrift [1] aus [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]—trimethylsilylphosphan dar.

Phosphoroxidtrichlorid, Dichlormethan und Tetrachloräthylen wurden vor Gebrauch über P_4O_{10} destilliert; handelsübliches Tetraphenylarsoniumchlorid (Fluka) ließ sich bei 100°C im Vakuum entwässern. Die IR-Spektren wurden als Nujolverreibungen zwischen CsBr-Schreiben am Perkin-Elmer-Gerät 577 aufgenommen.

$[(\text{Cl}_3\text{PO})\text{WCl}_4(\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]$. Zu einer Suspension von 2,97 g (7,49 mmol) Wolframhexachlorid in 20 ml Phosphoroxidtrichlorid tropft man bei Zimmertemperatur langsam unter Rühren 0,75 g (7,49 mmol) 2,2-Dimethylpropylidiphosphan in 7 ml des gleichen Lösungsmittels. Unter exothermer Reaktion geht der Festkörper in Lösung; die Farbe des Ansatzes ändert sich von dunkelrot über grün nach schwarzgrün. Anschließend wird das Lösungsmittel bei $+20^\circ\text{C}$ im Vakuum abdestilliert und der zähe Rückstand mehrfach aus jeweils 5 ml Dichlormethan umkristallisiert ($+20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$). Man isoliert dunkelgrüne, im durchscheinenden Licht grün glänzende, oxydationsempfindliche Kristalle. Ausbeute nach vierfachem Umkristallisieren 1,15 g (1,87 mmol); 50%. Schmp. $+120^\circ\text{C}$.

$[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}][\text{WCl}_6]$. Tropft man zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen, schwarzgrünen Lösung eine Lösung von 3,56 g (8,5 mmol; 1,13fache der auf WCl_6 bezogenen, stöchiometrischen Menge) Tetraphenylarsoniumchlorid in Dichlormethan, so lassen sich beim Einengen des Ansatzes rotbraune Einkristalle erhalten. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse liegt $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}][\text{WCl}_6]$ vor. Ausbeute: wenige Kristalle.

$[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}][\text{WCl}_6]$ läßt sich mit nahezu quantitativer Ausbeute auch aus WCl_6 , $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}]\text{Cl}$ und C_2Cl_4 darstellen. Zu 3,37 g (8,51 mmol) WCl_6 und 3,53 g (8,43 mmol) $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}]\text{Cl}$ gibt man 18 ml Tetrachloräthylen sowie als Lösungsvermittler 1 ml Dichlormethan und erwärmt die braune Suspension langsam auf etwa $+40^\circ\text{C}$. Die Farbe schlägt nun nach schwarz um; die Lösung schäumt stark und ein grüngelber Festkörper beginnt sich abzusecheiden. Anschließend erwärmt man 2 h unter Rückfluß; nach Abkühlen des Ansatzes auf $+20^\circ\text{C}$ ist die überstehende Lösung rotbraun.

Nach Zugabe von 15 ml trockenem CH_2Cl_2 wird die Suspension unter ständigem Rühren nochmals 30 min erhitzt. Nach erneutem Abkühlen filtriert man den Niederschlag von der rotbraunen Mutterlauge ab; im Kühlschrank (-5°C) fallen weitere, je nach Größe entweder grüne oder rotbraune Kristalle aus. Die Verbindung ist gegenüber Luftsauerstoff stabil. Ausbeute 4,72 g (7,84 mmol) 93%.

Analysen: C 36,80 (ber. 36,96); H 2,55 (2,58); Cl 27,45 (27,27)%.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemie haben diese Arbeit großzügig mit Personal- und Sachmitteln unterstützt.

Literatur

- [1] G. BECKER, G. GRESSER u. W. UHL, *Z. Naturforsch.* **36 b**, 16 (1981).
- [2] U. WELTER, K. DEHNICKE u. D. FENSKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **457**, 105 (1979).
- [3] M. G. B. DREW, G. W. A. FOWLES, D. A. RICE u. N. ROLFE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 231.
- [4] M. G. B. DREW, K. C. MOSS u. N. ROLFE, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 1219 (1971).
- [5] W. HÜBEL, in I. WENDER u. P. PINO (Hrsg.): *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 1, 273 (1968).
- [6] E. A. ROBINSON, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2373.
- [7] D. P. TATE, J. M. AUGL, W. M. RITCHEY, B. L. ROSS u. J. G. GRASSELLI, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3261 (1964).
- [8] R. M. LAINE, R. E. MORTARTY u. R. BAU, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1402 (1972).
- [9] L. RICARD, R. WEISS, W. E. NEWTON, G. J.-J. CHEN u. J. W. McDONALD, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 1318 (1978).
- [10] J. E. GUERCHAIS, J. L. LEQUÈRE, F. Y. PÉTILLON, L. MANOJLOVIĆ-MUIR, K. W. MUIR u. D. W. A. SHARP, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 283.
- [11] N. G. BOKIY, YU. V. GATILOY, YU. T. STRUCHKOV u. N. A. USTYNYUK, *J. Organomet. Chem.* **54**, 213 (1973).
- [12] J. WEIDLEIN, U. MÜLLER u. K. DEHNICKE, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1981.
- [13] E. W. WARTENBERG u. J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* **329**, 269 (1964).
- [14] W. HÜTTNER u. W. ZEIL, *Spectrochim. Acta* **22**, 1007 (1966).
- [15] R. N. DICKINSON, S. E. FEIL, F. N. COLLIER, W. W. HORNER, S. M. HORNER u. S. Y. TYREE, *Inorg. Chem.* **3**, 1600 (1964).
- [16] K. W. BAGNALL, D. BROWN u. J. G. H. DU PREEZ, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2603.
- [17] D. M. ADAMS, J. CHATT, J. M. DAVIDSON u. J. GERRATT, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2189.
- [18] U. MÜLLER, R. SCHMITT u. W. MASSA, *Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten*, Marburg 1979.
- [19] G. M. SHELDRIK, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- [20] R. SCHMITT, M. BIRKHAHN u. W. MASSA, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgen-
daten*, Marburg 1980.
- [21] D. T. CROMER u. J. B. MANN, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968).
- [22] D. T. CROMER u. D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [23] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Clarendon Press, Oxford 1975.
- [24] F. A. COTTON u. W. T. HALL, *Inorg. Chem.* **19**, 2352 (1980).
- [25] a) M. R. CHURCHILL u. A. L. RHEINGOLD, *Inorg. Chem.* **21**, 1357 (1982); b) R. R. SCHROCK, L. W. MESSERLE, C. D. WOOD u. L. J. GUGGENBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 3793 (1978).
- [26] K. DEHNICKE u. J. STRÄHLE, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [27] W. MUSTERLE, J. STRÄHLE, W. LIEBELT u. K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.* **34 b**, 942 (1979).
- [28] C.-I. BRÄNDÉN u. I. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **17**, 353 (1963).
- [29] H. HESS u. H. HARTUNG, *Z. anorg. allg. Chem.* **344**, 157 (1966).
- [30] U. MÜLLER, *Acta Crystallogr. B* **36**, 1075 (1980); s. dort weitere Literatur.
- [31] R. DÜBGEN, U. MÜLLER, F. WELLER u. K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **471**, 89 (1980).
- [32] L. PAULING, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1982.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K. DEHNICKE, G. UHL, Dipl.-Chem. E. HEY, Dr. F. WELLER,
Fachbereich Chemie d. Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. G. BECKER, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80