Die Reaktionen von Wolframhexachlorid mit überschüssigem 2,2-Dimethylpropylidinphosphan; die Kristallstrukturen von $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$, $WCl_4P_5(C_5H_9)_5$ und $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$

The Reactions of Tungsten Hexachloride with Excess 2,2-Dimethylpropylidynephosphane; the Crystal Structures of WCl₅P₂(C₅H₉)₃, WCl₄P₅(C₅H₉)₅, and $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$

Frank Weller, Irene Pauls, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Gerd Becker*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Hans-Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 46b, 519-529 (1991); eingegangen am 8. November 1990

Phosphaalkyne Clusters of Tungsten, Syntheses, Crystal Structure

The reaction of tungsten hexachloride with excess 2,2-dimethylpropylidynephosphane, $C_4H_9-C\equiv P$, leads to the tungsten phosphaalkyne clusters $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$ and $WCl_4P_5(C_5H_9)_5$, as well as to the tris(*t*-butyl)cyclopropenium pentachloro tungsten alkyne complex $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$. All complexes were characterized by X-ray structure determinations.

WCl₅P₂(C₅H₉)₃: Space group P2₁/n, Z = 8, 4653 observed unique reflexions, R = 0.033. Lattice dimensions at 20 °C: a = 1577.8(2), b = 1661.3(1), c = 1869.8(2) pm, $\beta = 110.64(1)^{\circ}$. The compound has a molecular structure, in which the tungsten atom is surrounded by three chlorine atoms, three carbon atoms with W-C distances of 182, 230, and 231 pm, and by one phosphorus atom with W-P = 246 pm.

 $WCl_4P_5(C_5H_9)_5$: Space group $P2_1/c$, Z = 4, 3517 observed unique reflexions, R = 0.043. Lattice dimensions at 20 °C: a = 1770.0(2), b = 1032.9(2), c = 1876.0(3) pm, $\beta = 102.86(1)^\circ$. The complex has a molecular structure, in which the tungsten atom is surrounded by two chlorine atoms, two carbon atoms with W-C distances of 189 and 215 pm, as well as by four phosphorus atoms with W-P distances of 242, 250, 264, and 268 pm.

 $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C \equiv CC_4H_9)]^-:$ Space group P2₁/c, Z = 4, 3284 observed unique reflexions, R = 0.052. Lattice dimensions at 20 °C: a = 941.5(3), b = 1762.2(6), c = 1903.5(7) pm, $\beta = 92.27(3)^\circ$. The compound consists of tris(*t*-butyl)cyclopropenium ions, and anions $[WCl_5(C_4H_9C \equiv CC_4H_9)]^-$, in which the bis(*t*-butyl)alkyne ligand is coordinated side-on, corresponding to a cyclopropene type structure with W-C distances of 198 pm.

1. Einleitung

Kurz nach der Synthese des ersten, bei Raumtemperatur stabilen Phosphaalkins, dem 2,2-Dimethylpropylidinphosphan Me₃C-C \equiv P| [1], haben wir sein Reaktionsverhalten gegenüber Wolframhexachlorid untersucht [2]. Die im Molverhältnis 1:1 in POCl₃ ausgeführte Reaktion führte überraschend zu dem Alkinkomplex

 $[(Cl_3PO)WCl_4(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]$, während nichtumgesetztes WCl₆ mit Tetraphenylarsoniumchlorid zu AsPh₄[WCl₆] reagierte. Das Schicksal der

Phosphorkomponente blieb seinerzeit ungeklärt [2], doch war zu vermuten, daß es vor allem bei Anwendung eines Überschusses an Phosphaalkin zur Bildung weiterer Reaktionsprodukte kommt. Zur erneuten Aufnahme dieser Untersuchungen sahen wir uns durch Erfahrungen ermuntert, nach denen die Polymerisation terminaler Alkine R-C≡CH, die mit Phosphaalkinen $R-C \equiv P$ isolobal sind, auch ohne Cokatalysatoren durch Wolframhexachlorid katalysiert wird. Hierbei entstehen als Primärprodukte der Polymerisation Alkinkomplexe des Typs $[WCl_4(RC=CH)]$, $(R = Ph, SiMe_3, H)$, in denen der Alkinligand seitlich im Sinne einer Metallacyclopropengruppe gebunden ist [3, 4]. Übersichten über die vielgestaltige Chemie der Phosphaalkine findet man bei Lit. [5, 6].

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke oder Prof. Dr. G. Becker.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/91/0400-0519/\$01.00/0

2. Präparative Ergebnisse und IR-Spektren

Fügt man zu einer Suspension von Wolframhexachlorid in Diethylether bei R.T. unter Rühren einen etwa dreimolaren Überschuß an 2,2-Dimethylpropylidinphosphan hinzu, so entsteht alsbald in exothermer Reaktion ein gelbbraunes, feinteiliges Kristallpulver in 28-proz. Ausbeute, bei dem es sich um WCl₅P₂(C₅H₉)₃ handelt. Zu Einkristallen gelangt man, wenn man die Reaktion unter ähnlichen Bedingungen in einer Pentan-Suspension ausführt und das hierin unlösliche grünbraune Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Nach Abtrennung von etwas [WCl4(CH3CN)], das als rotes Pulver anfällt, lassen sich aus dem Filtrat braune, stäbchenförmige Einkristalle von $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$ erhalten. Aus diesem dunkelroten Filtrat scheiden sich nach längerem Ruhigstellen dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung WCl₄P₅(C₅H₉)₅ ab, die sich von zugleich entstandenen wenigen grünen Kristallnadeln durch Auslesen unter Argon abtrennen lassen. Bei diesen handelt es sich nach der Kristallstrukturanalyse um das Tris(t-butyl)cyclopropenium-Salz

 $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$ (s.u.). Das verwickelte Reaktionsgeschehen läßt nur eine schematische Darstellung der Ergebnisse zu:

Aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen (s.u.) lassen sich zwei Reaktionslinien erkennen. Sie bestehen einerseits in der durch das Wolframatom gesteuerten Cyclisierung von C₄H₉-C≡P-Einheiten, die von einer partiellen Oxidation an einem Teil der Phosphoratome begleitet ist. Andererseits kommt es auch zum Bindungsbruch an der C≡P-Bindung, was sich aus dem Auftreten von Neopentylidineinheiten C5H9 zu erkennen gibt. Für ihre Stabilisierung bestehen verschiedene Möglichkeiten: Die Bildung der Carbineinheit $W \equiv C - C_4 H_9$, wie sie im WCl₅P₂(C₅H₉)₃ angetroffen wird, die Trimerisierung zum Tris(t-butyl)cyclopropenium-Ion im $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$ und ihre Dimerisierung zum koordinierten Alkinliganden im Anion. Die gleichfalls möglich erscheinende Variante einer Tetramerisierung zum Tetrakis-(*t*-butyl)tetrahedran [7] haben wir bisher nicht beobachtet.

Die beiden Cluster $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$ und WCl₄P₅(C₅H₉), lösen sich nur sehr wenig in Acetonitril, so daß wir keine Kernresonanzspektren registrieren konnten. In Tetrahydrofuran lösen sich die Komplexe etwas, jedoch tritt alsbald Zersetzung ein. In dem bandenreichen IR-Spektrum von WCl_sP₂(C_sH₀)₃ lassen sich nur wenige Absorptionen sicher zuordnen. Im WCI-Valenzschwingungsbereich tritt eine sehr starke, etwas strukturierte Bande bei 320 cm⁻¹ auf, die gegenüber der F₁₀-Schwingung in WCl₆ (367 cm⁻¹ [8]) deutlich langwelliger ist, aber etwa mit den Banden des Anions in AsPh₄[WCl₆] (335, 315 cm⁻¹ [2]) übereinstimmt. Zwei starke Banden bei 490 und 600 cm⁻¹ lassen sich PCI-Valenzschwingungen zuordnen, deren Lagen und Intensitäten gut mit den PCl2-Valenzschwingungen in [P(CH₃)₂Cl₂]⁺Cl⁻ (469 und 580 cm⁻¹ [9]) übereinstimmen. Die beobachteten Schwingungsfrequenzen passen gut zu der Vorstellung einer zwitterionischen Ladungsverteilung von [PC,Cl,]⊕und WCl₃[⊖]-Fragment im WCl₅P₂(C₅H₉)₃, wie es auch durch die strukturellen Parameter zum Ausdruck kommt (s.u.). Zum vollständigen IR-Spektrum siehe Lit. [10]. Von den anderen Reaktionsprodukten ließen

sich wegen der geringen Substanzmengen keine IR-Spektren registrieren.

3. Kristallstrukturen

Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen sind in Tab. I enthalten, die Bindungslängen und -winkel enthalten die Tab. II-IV, die Atomkoordinaten sind in den Tab. V-VII aufgelistet*.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54949, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	$WCl_{5}P_{2}(C_{5}H_{9})_{1}$	WCl ₄ P ₅ (C ₅ H ₉) ₅	$[C_3(C_4H_9)_3]^*[WCl_5(C_4H_9C=CC_4H_9)]^-$
Gitterkonstanten	a = 1577,8(2); b = 1661,3(1); $c = 1869,8(2) \text{ pm}; \beta = 110,64(1)^\circ$	a = 1770,0(2); b = 1032,9(2); $c = 1876,0(3) \text{ pm}; \beta = 102,86(1)$	a = 941,5(3); b = 1762,2(6); $c = 1903,5(7) \text{ pm}; \beta = 92,27(3)$
Zellvolumen	4586 Å ¹	3343 Å ³	3155 Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	8	4	4
Dichte (berechnet)	1,77 g/cm ³	$1,64 \text{ g/cm}^3$	$1,49 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	monoklin, $P2_1/c$	monoklin, $P2_1/c$
Meßgerät	Vier-Kreis-Diffraktomete	r CAD4 (ENRAF-NONIUS)	SIEMENS-Diffraktometer P3
Strahlung	MoKa (Graph	it-Monochromator)	MoKa (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	20 °C	20 C	20 C
Zahl der Reflexe zur Zell- parameterberechnung	25	19	15
Meßbereich, Meßverfahren	$1 < \theta < 22$	$1^\circ < \theta < 23^\circ$	$1^{\circ} < \theta < 24^{\circ}$
Zahl der			
gemessenen Reflexe	6095	5116	5698
unabhängigen Reflexe	5308	4621	4365
unbeobachteten Reflexe	$655(F_{a} < 3\sigma(F_{a}))$	$1104 (F_{2} < 3\sigma(F_{2}))$	$1081 (F_{2} < 4\sigma(F_{2}))$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor	Lorentz- und Polarisationsfaktor	Lorentz- und Polarisationsfaktor
	empirische Absorptionskorrektur	$\mu = 71.2 \mathrm{cm}^{-1}$	$\mu = 41.0 \mathrm{cm}^{-1}$
			num. Absorptionskorrektur
Strukturaufklärung	Direkte	Methoden [30]	Patterson-Methoden
Verfeinerung	M	lethode der kleinsten Fehlerquadratesun	nmen
Restriktionen	CHGruppen starr mit	Methylgruppen starr mit	CH ₃ -Gruppen tetraedrisch
	C - H 96 pm und < H - C - H 109.5	r(C-H) 96 pm und $< H-C-H$ 109.5	C-H 96 pm und H-C-H 109.5
Verwendete Rechen-	SHELXS-86 [30], SH	ELX-76[30] OR TEP [31].	SHELXS-86 [30], SHELX-76 [30],
programme	SCHAKALI	32] PLATON [33]	SCHAKAL [32], PLATON [33]
Atomformfaktoren	[34, 35]	[34, 35]	[34, 35]
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	3,3%	4,3%	5,2%

Tab. I. F	Cristalldaten und	Angab	en zu den	Kristallstru	kturbestimmungen.
-----------	-------------------	-------	-----------	--------------	-------------------

Molekül 1		Molekül 2	
$ \begin{array}{l} W(1)-Cl(11)\\ W(1)-Cl(12)\\ W(1)-Cl(13)\\ W(1)-P(11)\\ W(1)-P(12)\\ W(1)-C(11)\\ W(1)-C(16)\\ W(1)-C(16)\\ W(1)-C(111)\\ P(12)-Cl(14)\\ P(12)-Cl(15)\\ P(11)-C(11)\\ P(11)-C(16)\\ P(11)-C(111)\\ P(12)-C(11)\\ P(12)-C(11)\\ \end{array} $	233,4(3) 233,1(3) 245,5(3) 246,3(2) 295,0(2) 228,6(9) 182,2(8) 232,2(7) 202,6(4) 197,9(3) 186,6(7) 199,6(9) 185,3(9) 172,5(8)	$ \begin{array}{l} W(2) - Cl(21) \\ W(2) - Cl(22) \\ W(2) - Cl(23) \\ W(2) - P(21) \\ W(2) - P(22) \\ W(2) - C(21) \\ W(2) - C(26) \\ W(2) - C(211) \\ P(22) - Cl(25) \\ P(21) - C(21) \\ P(21) - C(26) \\ P(21) - C(211) \\ P(22) - C(211) \\ P(22) - C(211) \\ P(22) - C(21) \end{array} $	234,2(2) 232,4(3) 244,8(3) 246,6(2) 293,9(2) 231,4(7) 181,7(9) 230,3(8) 197,4(4) 201,6(4) 186,9(8) 199,3(8) 185,8(8) 172,7(8)
P(12)-C(111) C(11)-C(12) C(16)-C(17) C(111)-C(112)	170,1(9) 155(1) 151(1) 157(1)	P(22)-C(211) C(21)-C(22) C(26)-C(27) C(211)-C(212)	173,4(8) 153(1) 151(1) 152(1)
$\begin{array}{c} Cl(11) - W(1) - Cl(12) \\ Cl(11) - W(1) - Cl(13) \\ Cl(12) - W(1) - Cl(13) \\ Cl(12) - W(1) - P(11) \\ Cl(12) - W(1) - P(11) \\ Cl(13) - W(1) - P(11) \\ Cl(13) - W(1) - C(11) \\ Cl(11) - W(1) - C(16) \\ Cl(11) - W(1) - C(111) \\ Cl(12) - W(1) - C(11) \\ Cl(12) - W(1) - C(16) \\ Cl(12) - W(1) - C(11) \\ Cl(12) - W(1) - C(11) \\ \end{array}$	110,1(1) 82,4(1) 82,65(9) 115,67(8) 121,07(9) 137,01(9) 154,5(2) 90,7(3) 92,9(2) 95,4(2) 92,8(3) 156,9(2)	Cl(21) - W(2) - Cl(22) $Cl(21) - W(2) - Cl(23)$ $Cl(22) - W(2) - Cl(23)$ $Cl(21) - W(2) - P(21)$ $Cl(22) - W(2) - P(21)$ $Cl(23) - W(2) - P(21)$ $Cl(21) - W(2) - C(21)$ $Cl(21) - W(2) - C(26)$ $Cl(21) - W(2) - C(21)$ $Cl(22) - W(2) - C(21)$ $Cl(22) - W(2) - C(21)$ $Cl(22) - W(2) - C(21)$	111,97(9) 81,88(8) 81,65(9) 115,20(8) 120,09(8) 138,72(8) 153,8(2) 91,6(2) 91,5(2) 94,2(2) 92,0(3) 156,4(2)

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] im $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$.

$\begin{array}{c} Cl(13)-W(1)-C(11)\\ Cl(13)-W(1)-C(16)\\ Cl(13)-W(1)-C(111)\\ P(11)-W(1)-C(111)\\ P(11)-W(1)-C(16)\\ P(11)-W(1)-C(16)\\ C(11)-W(1)-C(16)\\ C(11)-W(1)-C(111)\\ C(16)-W(1)-C(111)\\ \end{array}$	101,2(2) 169,8(3) 98,3(2) 46,1(2) 53,0(3) 45,5(2) 88,3(3) 61,6(3) 89,5(3)	$\begin{array}{c} Cl(23) - W(2) - C(21) \\ Cl(23) - W(2) - C(26) \\ Cl(23) - W(2) - C(211) \\ P(21) - W(2) - C(21) \\ P(21) - W(2) - C(26) \\ P(21) - W(2) - C(211) \\ C(21) - W(2) - C(26) \\ C(21) - W(2) - C(211) \\ C(26) - W(2) - C(211) \end{array}$	102,7(2) 168,4(3) 100,1(2) 45,9(2) 52,9(3) 45,7(2) 87,3(3) 62,4(3) 89,7(3)	Tab. II. (Fortsetzung).
$\begin{split} & W(1) - P(11) - C(11) \\ & W(1) - P(11) - C(16) \\ & W(1) - P(11) - C(16) \\ & C(11) - P(11) - C(111) \\ & C(11) - P(11) - C(111) \\ & C(16) - P(11) - C(111) \\ & C(16) - P(12) - C(111) \\ & C(14) - P(12) - C(11) \\ & C(14) - P(12) - C(111) \\ & C(15) - P(12) - C(111) \\ & C(15) - P(12) - C(111) \\ & C(11) - P(12) - C(111) \\ & W(1) - C(11) - P(12) \\ & W(1) - C(11) - C(12) \\ & P(11) - C(16) - C(17) \\ & W(1) - C(16) - C(17) \\ & W(1) - C(111) - P(12) \\ & P(11) - C(111) - C(112) \\ & P(12) - C(111) - C(112) \\ & P(12) - C(111) - C(112) \\ & P(12) - C(111) - C(112) \\ & H(1) - C(111) - L(112) \\ & H(1) - L(11) - L(11) \\ & H(1) $	61,9(3) 46,8(2) 63,2(2) 96,3(3) 78,7(4) 99,5(4) 98,6(2) 113,6(3) 114,0(3) 122,4(3) 122,4(3) 122,4(3) 87,0(4) 72,0(3) 93,7(4) 129,3(5) 88,3(3) 127,4(6) 128,4(6) 80,2(3) 160,6(7) 118,7(6) 71,3(3) 93,1(3) 129,0(6) 89,4(4) 127,9(6) 128,4(6)	$\begin{array}{l} W(2) - P(21) - C(21) \\ W(2) - P(21) - C(26) \\ W(2) - P(21) - C(211) \\ C(21) - P(21) - C(211) \\ C(21) - P(21) - C(211) \\ C(26) - P(21) - C(211) \\ C(26) - P(21) - C(211) \\ C(26) - P(22) - C(21) \\ C(25) - P(22) - C(21) \\ C(25) - P(22) - C(21) \\ C(24) - P(22) - C(21) \\ C(24) - P(22) - C(21) \\ C(21) - P(22) - C(21) \\ W(2) - C(21) - P(22) \\ W(2) - C(21) - P(22) \\ W(2) - C(21) - P(22) \\ W(2) - C(21) - C(22) \\ P(21) - C(21) - C(22) \\ P(21) - C(21) - C(22) \\ P(22) - C(21) - C(22) \\ W(2) - C(26) - P(21) \\ W(2) - C(26) - C(27) \\ W(2) - C(211) - P(22) \\ P(21) - C(211) - P(22) \\ P(21) - C(211) - C(212) \\ P(21) - C(211) - C(212) \\ P(22) - C(211) - C(212) \\ P(21) - C(21) - C(21) \\ P(21) - C(21) \\ P(21) - C(21) \\ P(21) - $	62,8(2) 46,6(3) 62,5(3) 96,2(4) 79,8(4) 98,8(3) 98,9(2) 113,9(3) 114,9(3) 121,2(3) 121,2(3) 121,8(3) 87,4(4) 71,3(2) 92,2(3) 129,4(5) 88,4(4) 127,4(6) 129,6(5) 80,5(3) 162,4(6) 116,8(6) 71,8(3) 92,3(4) 130,6(5) 88,5(3) 127,5(7) 128,2(6)	
$ \begin{array}{c} \hline W-Cl(1) \\ W-Cl(2) \\ W-P(1) \\ W-P(3) \\ W-P(4) \\ W-P(5) \\ W-C(11) \\ W-C(31) \\ P(4)-Cl(4) \\ P(5)-Cl(3) \\ \end{array} $	241,0(3) 242,5(3) 263,5(3) 249,6(3) 268,3(3) 242,2(3) 215(1) 189(1) 203,6(4) 207,8(4)	P(1)-C(11) P(1)-C(51) P(2)-C(21) P(2)-C(41) P(3)-C(11) P(3)-C(31) P(3)-C(51) P(4)-C(21) P(4)-C(21) P(5)-C(21) P(5)-C(51)	181(1) 195(1) 194(1) 168(1) 181(1) 186(1) 197(1) 186(1) 178(1) 188(1) 188(1)	Tab. III. Ausgewählte [pm] und -winkel WCl ₄ P ₅ (C ₅ H ₉) ₅ .
$\begin{array}{c} Cl(1) - W - Cl(2) \\ Cl(1) - W - P(1) \\ Cl(1) - W - P(3) \\ Cl(1) - W - P(4) \\ Cl(1) - W - P(5) \\ Cl(2) - W - P(1) \\ Cl(2) - W - P(3) \\ Cl(2) - W - P(4) \\ Cl(2) - W - P(5) \\ Cl(1) - W - C(11) \\ Cl(1) - W - C(31) \\ Cl(2) - W - C(11) \\ Cl(2) - W - C(11) \\ \end{array}$	80,7(1) 100,1(1) 127,9(1) 84,6(1) 147,8(1) 157,7(1) 134,0(1) 82,5(1) 104,8(1) 87,4(3) 128,5(3) 158,0(3)	C(11)-P(1)-C(51) C(21)-P(2)-C(41) C(11)-P(3)-C(31) C(11)-P(3)-C(51) C(31)-P(3)-C(51) C(31)-P(4)-C(21) Cl(4)-P(4)-C(41) C(21)-P(4)-C(41) Cl(3)-P(5)-C(21) Cl(3)-P(5)-C(51) C(21)-P(5)-C(51)	90,1(5) 85,9(5) 98,3(5) 89,4(5) 111,6(5) 114,4(4) 110,5(4) 85,7(5) 102,6(4) 109,5(4) 126,4(5)	

b. III. Ausgewählte Bindungslängen n] und -winkel [Grad] im $Cl_4P_5(C_5H_9)_5$.

Cl(2) - W - C(31)	86,4(4)	W - C(11) - P(1)	82,8(4)
P(1) - W - P(3)	62,5(1)	W - C(11) - P(3)	77,5(4)
P(1) - W - P(4)	75,35(9)	W-C(11)-C(12)	137,4(8)
P(1) - W - P(5)	63,00(9)	W - C(31) - P(3)	83.5(5)
P(3) - W - P(4)	129,17(9)	W-C(31)-C(32)	157.6(9)
P(3) - W - P(5)	71,0(1)	P(1) - C(11) - P(3)	94,7(5)
P(4) - W - P(5)	65,11(9)	P(1)-C(11)-C(12)	127,5(8)
P(1) - W - C(11)	43,0(3)	P(3) - C(11) - C(12)	121,5(8)
P(1) - W - C(31)	109,4(4)	P(2) - C(21) - P(4)	86.0(5)
P(3) - W - C(11)	45,1(3)	P(2) - C(21) - P(5)	105.3(5)
P(3) - W - C(31)	47,8(4)	P(2) - C(21) - C(22)	110,6(7)
P(4) - W - C(11)	114,9(3)	P(4) - C(21) - P(5)	95,0(5)
P(4) - W - C(31)	142,7(3)	P(4) - C(21) - C(22)	124,8(8)
P(5) - W - C(11)	95,2(3)	P(5) - C(21) - C(22)	126,9(8)
P(5) - W - C(31)	83,7(3)	P(3) - C(31) - C(32)	118,8(9)
C(11) - W - C(31)	86,7(5)	P(2) - C(41) - P(4)	96,6(6)
		P(2) - C(41) - C(42)	131,9(8)
W - P(1) - C(11)	54,2(3)	P(4) - C(41) - C(42)	130,9(9)
W - P(1) - C(51)	81,4(3)	P(1) - C(51) - P(3)	85,7(4)
W - P(3) - C(11)	57,4(4)	P(1) - C(51) - P(5)	89.0(5)
W - P(3) - C(31)	48,7(4)	P(1)-C(51)-C(52)	126,9(8)
W - P(3) - C(51)	84,7(4)	P(3) - C(51) - P(5)	97.5(5)
W - P(4) - Cl(4)	122,7(2)	P(3) - C(51) - C(52)	114,2(8)
W - P(4) - C(21)	95,8(4)	P(5) - C(51) - C(52)	131.8(8)
W - P(4) - C(41)	119,7(4)		
W - P(5) - Cl(3)	126,5(2)		
W - P(5) - C(21)	104,1(4)		
W - P(5) - C(51)	90,0(4)		
	000000000000000000000000000000000000000		

			the second se
Kation			
C(3)-C(4) C(3)-C(5) C(4)-C(5)	135(2) 136(2) 135(2)	C(3)-C(31) C(4)-C(41) C(5)-C(51)	147(2) 148(2) 148(2)
$\begin{array}{c} C(4)-C(3)-C(5)\\ C(3)-C(4)-C(5)\\ C(3)-C(5)-C(4)\\ C(4)-C(3)-C(31)\\ C(5)-C(3)-C(31) \end{array}$	59,7(9) 60,5(9) 60(1) 148(1) 152(1)	C(3)-C(4)-C(41) C(5)-C(4)-C(41) C(3)-C(5)-C(51) C(4)-C(5)-C(51)	148(1) 151(1) 150(1) 150(1)
Anion			
W-Cl(1) W-Cl(2) W-Cl(3) W-Cl(4) W-Cl(5)	236,5(3) 235,5(4) 248,2(4) 236,2(4) 236,0(4)	W-C(1) W-C(2) C(1)-C(2) C(1)-C(11) C(2)-C(21)	198(1) 198(1) 129(2) 155(2) 154(2)
Cl(1)-W-Cl(2) Cl(1)-W-Cl(3) Cl(1)-W-Cl(4) Cl(1)-W-Cl(5) Cl(2)-W-Cl(3) Cl(2)-W-Cl(3) Cl(2)-W-Cl(4) Cl(3)-W-Cl(5) Cl(3)-W-Cl(5) Cl(4)-W-Cl(5) Cl(1)-W-C(1) Cl(1)-W-C(2) Cl(2)-W-C(1) Cl(2)-W-Cl(2) Cl(2)-W-Cl(3) Cl(3)-W-Cl(4) Cl(3)-W-Cl(4) Cl(3)-W-Cl(4) Cl(3)-W-Cl(5) Cl(3)-W-Cl(5) Cl(4)-W-Cl(5) Cl(4	$\begin{array}{c} 92,3(1)\\ 82,5(1)\\ 85,3(1)\\ 163,9(1)\\ 83,4(1)\\ 166,1(1)\\ 86,2(1)\\ 82,6(1)\\ 81,4(1)\\ 92,3(1)\\ 111,1(4)\\ 83,4(3)\\ 108,8(4) \end{array}$	$\begin{array}{c} Cl(3)-W-C(1)\\ Cl(3)-W-C(2)\\ Cl(4)-W-C(1)\\ Cl(4)-W-C(2)\\ Cl(5)-W-C(1)\\ Cl(5)-W-C(2)\\ C(1)-W-C(2)\\ W-C(1)-C(2)\\ W-C(1)-C(2)\\ W-C(2)-C(1)\\ W-C(2)-C(1)\\ W-C(2)-C(21)\\ C(1)-C(2)-C(21)\\ C(2)-C(1)-C(11)\\ \end{array}$	160,7(4) 161,4(4) 84,8(4) 108,2(3) 84,5(4) 112,5(3) 38,0(5) 71,1(7) 71,0(8) 147(1) 147,0(9) 142(1) 142(1)
Cl(2) - W - C(2)	85,1(3)		142(1)

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-.$

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor [36] für WCl₅P₂(C₅H₉)₃ bei 20 °C. U_{eq}-Werte sind definiert gemäß der Formel exp[$-8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta/\lambda^2$].

Atom	x	у	z	U _{eq}
W1	0,32682(2)	0,23301(2)	0,34558(2)	0,0362(1)
CIII	0,4787(2)	0,1973(2)	0.3746(1)	0.065(1)
C112	0.2376(2)	0.1754(2)	0.2295(1)	0.074(1)
C113	0.3625(2)	0.3303(2)	0.2613(1)	0.077(1)
C114	0.2265(2)	0.4399(2)	0 4814(1)	0.067(1)
CHIS	0 2897(2)	0.4721(1)	0 3482(1)	0.069(1)
PII	0 2742(1)	0 2378(1)	0.4550(1)	0.0353(8)
P12	0 2738(2)	0.3795(1)	0,4090(1)	0.040(1)
CII	0 2094(6)	0 2964(5)	0.3674(4)	0.034(3)
C12	0,1061(6)	0.2921(5)	0.3209(5)	0.042(3)
CIA	0.0732(7)	0,2921(5)	0,3209(5)	0,042(3)
CIA	0.0520(6)	0.3377(6)	0.3616(5)	0,005(4)
CIS	0.0884(7)	0.3339(6)	0.3010(3)	0,050(4)
C16	0,3103(5)	0,1478(5)	0,2434(4)	0,000(4)
C17	0,3138(7)	0.0630(6)	0,4008(5)	0,039(3)
C18	0,3136(7)	0,0030(0)	0,4310(0)	0,039(4)
C10	0,333(1)	0,0082(7)	0,3771(7)	0,145(8)
CUID	0,2242(8)	0.0553(6)	0,430(1)	0,141(8)
CIII	0.3594(6)	0.3141(5)	0,5102(0)	0,089(0)
C112	0,3574(0)	0,3141(5) 0,3322(5)	0,4333(4) 0,5171(4)	0,030(3)
CIII	0,4397(7)	0,3322(5)	0,5171(4)	0,043(3)
CIIA	0,5151(6)	0,3849(0)	0,3791(3)	0,070(5)
CIIS	0,4973(6)	0.2545(6)	0,4624(5)	0,002(4)
W2	0,17108(2)	0,2545(0)	0,5500(5)	0,070(4)
C121	0,17103(2)	0,23033(2)	0,00913(2)	0,0317(1)
C122	0.2582(2)	0,2170(2)	0,5400(1)	0,062(1)
C123	0,2082(2)	0,3720(1)	0,0855(1)	0,000(1)
C124	0,3128(2)	0,1938(2)	0,0388(1)	0,065(1)
C125	0,1609(2)	0,0829(2)	0,8031(2)	0,068(1)
P21	0,1099(2)	0,0823(2)	0,8774(1)	0,008(1)
P22	0,0702(1)	0,2373(1) 0,1303(1)	0,7430(1)	0,0302(7)
C 21	0,1969(2)	0,1393(1)	0,7935(1)	0,038(1)
C22	0,1940(3)	0,2451(5)	0,7981(4)	0,032(3)
C22	0,2437(0)	0,2999(5)	0,8644(4)	0,038(3)
C23	0,2301(0)	0,2700(6)	0,9364(4)	0,063(4)
C24	0,3431(0)	0.3013(6)	0,8/53(5)	0,062(4)
C26	0,2039(0)	0,3844(5)	0,8483(5)	0,049(4)
C 20	-0.0099(0)	0,3139(5)	0,6608(4)	0,037(3)
C27	-0,0094(6)	0,3/18(5)	0,6324(5)	0,038(4)
C 20	-0,0982(0)	0,3270(6)	0,6008(6)	0,077(5)
C210	0,0004(8)	0.4214(7)	0,5689(6)	0,084(5)
C210	-0,0139(7)	0,4283(6)	0,6937(5)	0,069(5)
C212	0,1094(5)	0,1455(5)	0,7068(4)	0,032(3)
C212	0,0313(6)	0,0774(5)	0,6599(5)	0,045(4)
C213	0,0239(0)	0,0184(5)	0,7128(5)	0,060(4)
C214	-0.0374(0)	0,0289(6)	0,6185(6)	0,078(5)
C 213	0.03/4(0)	0.1098(5)	0.6022(5)	0.052(4)

Tab. VI. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für $WCl_4P_5(C_5H_9)_5$ bei 20 °C. Definitionen siehe Tab. V.

Atom	x	у	2	U _{eq}
W I	0,25510(2)	-0,00188(5)	0,42644(2)	0,0275(1)
211	0,3541(2)	0,1434(3)	0,4801(2)	0,046(1)
212	0,1413(2)	-0,2875(3)	0,2994(2)	0,052(1)
CI 3	0,2829(2)	0,0772(3)	0,3072(2)	0,056(1)
C14	0,4490(2)	-0,2012(3)	0,5092(2)	0,049(1)
21	0,2601(2)	-0,1567(3)	0,5456(2)	0,032(1)
22	0,2146(2)	-0,2228(3)	0,3981(2)	0,031(1)
23	0,3618(2)	-0,1712(3)	0,4193(2)	0,031(1)
24	0,1393(2)	-0,0367(3)	0,4710(2)	0,035(1)
P5	0,3133(2)	-0,2892(3)	0,2888(2)	0,040(1)
C11	0,2245(6)	0,007(1)	0,5367(6)	0,034(3)
C12	0,2272(7)	0,106(1)	0,6020(7)	0,041(4)
C13	0,1732(8)	0,068(1)	0,6512(7)	0,054(5)
C14	0,3052(8)	0,112(2)	0,6539(7)	0,061(5)
C15	0,2049(9)	0,240(1)	0,5665(8)	0,059(5)
221	0,3007(6)	-0,313(1)	0,3938(6)	0,032(4)
C22	0,3206(7)	-0,454(1)	0,4218(7)	0,041(4)
C23	0,3931(7)	-0,499(1)	0,4053(8)	0,056(5)
224	0,2604(7)	-0,545(1)	0,3794(7)	0,051(5)
225	0,3268(9)	-0,465(1)	0,5097(7)	0,060(5)
C31	0,1568(7)	0,039(1)	0,3814(6)	0,036(4)
C 32	0,0919(7)	0,087(1)	0,3199(7)	0,047(4)
C33	0,0201(8)	0,021(2)	0,322(1)	0,095(8)
C 34	0,106(1)	0,070(2)	0,2384(9)	0,12(1)
C35	0,083(1)	0,231(2)	0,333(1)	0,109(9)
C41	0,3867(6)	-0,199(1)	0,3291(6)	0,041(4)
C42	0,4475(7)	-0,143(1)	0,2963(7)	0,048(4)
C43	0,4783(8)	-0,020(1)	0,3362(8)	0,064(5)
C44	0,421(1)	-0,123(2)	0,2101(7)	0,097(8)
C45	0,5077(8)	-0,246(2)	0,310(1)	0,087(8)
C 51	0,1694(6)	-0,220(1)	0,4795(6)	0,033(4)
C 52	0,1139(7)	-0,311(1)	0,5028(8)	0,048(5)
C 53	0,109(1)	-0,279(2)	0,584(1)	0,108(9)
C54	0,131(1)	-0,451(2)	0,497(2)	0,18(2)
C 55	0,038(1)	-0,287(3)	0,457(1)	0,12(1)



3.1. $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$

Die Verbindung hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur. In der Elementarzelle befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. In der Folge verwenden wir für die Diskussion der

Abb. 1. Ansicht eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$ (ohne H-Atome).

Tab. VII. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$ bei 20 °C. Definitionen siehe Tab. V.

Atom	x	у	2	U _{eq}
w	0,22905(6)	0,23563(3)	0,09750(3)	0,0499(2)
C11	0,1260(3)	0,2727(2)	0,2035(1)	0,071(1)
C12	0,3300(4)	0,3564(2)	0,0818(2)	0,089(2)
C13	0,4414(4)	0,2156(3)	0,1768(2)	0,103(2)
C14	0,1754(4)	0,1106(2)	0,1325(2)	0,082(2)
C15	0,3879(4)	0,1926(2)	0,0133(2)	0,092(2)
C1	0,081(1)	0,2183(7)	0,0220(6)	0,066(6)
C2	0,054(1)	0,2811(7)	0,0538(6)	0.051(5)
C11	0.027(2)	0,1665(8)	-0,0395(7)	0,074(7)
C12	0,066(2)	0,2053(9)	-0,1072(7)	0,13(1)
C13	0,101(2)	0,0891(9)	-0,037(1)	0,13(1)
C14	-0,130(2)	0,155(1)	-0,036(1)	0,16(1)
C21	-0,053(2)	0,3471(8)	0,0535(8)	0,075(6)
C22	-0,008(2)	0,412(1)	0,101(1)	0,14(1)
C23	-0,075(2)	0,377(1)	-0,0189(9)	0,14(1)
C24	-0,192(2)	0,3149(9)	0,079(1)	0,15(1)
C3	0,522(1)	0,0145(8)	0,2353(6)	0,054(6)
C4	0,621(1)	0,0684(8)	0,2488(6)	0,057(5)
C5	0,508(1)	0,0637(7)	0,2900(7)	0,048(5)
C31	0,474(2)	-0,0513(8)	0,1929(9)	0,078(7)
C32	0,468(2)	-0,0281(9)	0,1143(7)	0,100(8)
C33	0,334(2)	-0,078(1)	0,216(1)	0,15(1)
C34	0,601(5)	-0,111(2)	0,207(2)	0,19(2)
C41	0,761(2)	0,1015(9)	0,2325(8)	0,077(7)
C42	0,773(2)	0,1083(9)	0,1531(8)	0,101(8)
C43	0,783(2)	0,178(1)	0,2655(9)	0,13(1)
C44	0,874(2)	0,048(1)	0,263(1)	0,18(1)
C51	0,431(2)	0,0897(7)	0,3520(6)	0,059(5)
C 52	0,275(2)	0,098(1)	0,332(1)	0,15(1)
C 53	0,480(3)	0,167(1)	0,375(1)	0,21(2)
C 54	0,453(3)	0,031(1)	0,4079(8)	0,17(1)

Bindungslängen und -winkel die Mittelwerte von beiden Molekülsorten.

Das Wolframatom ist von drei terminal gebundenen Chloratomen sowie von drei Kohlenstoffatomen und zwei Phosphoratomen achtfach koordiniert, wobei allerdings das Phosphoratom P(12) mit einem W-P-Abstand von 294,5 pm nur eine schwache Bindung realisiert. Ein auffälliges Merkmal des Komplexes ist die carbinanaloge Gruppe $W \equiv C(16) - C(17)Me_3$. Der WC-Abstand liegt mit 182 pm zwar am unteren Ende der Skala von WC-Carbinabständen (175,8 bis 180,8 pm [11-15]), kann aber wohl noch etwa als Dreifachbindung angesehen werden. Der Bindungswinkel WCC dieser Gruppe liegt mit 161,5° zwischen den typischen WCC-Bindungswinkeln von Carbinligand und Carbenligand, für die in dem Beispiel des Komplexes $[W(\equiv C'Bu)(=CH'Bu)(-CH_2'Bu)(dmpe)]$ Bindungswinkel von 175,3 bzw. 150,4 für diese Ligandengruppen beobachtet wurden [15]. Eine Beimischung von Carbencharakter der W≡C-'Bu-Gruppe in $WCl_sP_2(C_sH_9)_3$ ergibt sich durch die Nähe des Phosphoratoms P(11) zu dem Carbin-C-Atom C(16), deren Abstand nur 199,5 pm beträgt, was einer allerdings sehr langen P-C-Einfachbindung entspricht, wenn man als Erwartungswert einer P-C-Bindung den Standardwert von 187 pm [16] zugrunde legt. Für eine Bindungsbeziehung zwischen C(16) und P(11) spricht auch die Koplanarität von P(11) mit der Ebene W-C(16)-C(17) (Winkelsumme an C(16) =359,5°). Das in der trans-Position zum Carbin-Kohlenstoffatom angeordnete Chloratom Cl(13) realisiert mit einem W-Cl-Abstand von 245,2 pm eine wesentlich größere Bindungslänge als die hierzu cis-ständigen Cl-Atome mit W-Cl-Abständen von im Mittel 233 pm.

In dem in der Struktur von WCl₅P₂(C₅H₉)₃ gebildeten, nichtebenen P2C2-Vierring der Gerüstatome P(11)-C(11)-P(12)-C(111) entsprechen die von dem Phosphoratom P(11) ausgehenden P-C-Bindungen mit 185,6 bzw. 186,8 pm recht gut P-C-Einfachbindungen [16], während die P-C-Abstände P(12)-C(11) bzw. P(12)-C(111) mit 172,6 bzw. 170,3 pm eher P=C-Doppelbindungen entsprechen. Zum Vergleich werden in Diphosphacyclobutadienen [R2PCR]2 mit planaren P₂C₂-Ringen und PC-Bindungslängenausgleich (Bindungsordnung 1,5) P-C-Abstände von 172,5 pm [17] bis 174,3 pm [18] gefunden. Die Bindungsverhältnisse in dem vorliegenden P2C2-Ring lassen sich danach formal so wiedergeben:



Zwischen dem Wolframatom und den Kohlenstoffatomen C(11) und C(111) des P_2C_2 -Ringes werden W-C-Abstände von 230,0 bzw. 231,3 pm gefunden, die länger sind als der Erwartungswert einer typischen W-C-Einfachbindung, wie er mit 225,8 pm in der W-CH₂'Bu-Gruppe des Komplexes [W(=C'Bu)(=CH'Bu)(-CH₂'Bu)(dmpe)] [15] angetroffen wird. Auch der Abstand W-P(11) kann als eine etwas gedehnte W-P-Einfachbindung aufgefaßtwerden. Mit 246,5 pm nimmt sie einen Mittelwert ein zwischen einer Bindung vom Typ W \leftarrow PR₃ und einer vom Typ W-PR₂. Ein Beispiel hierfür bietet die Struktur des Komplexes [W(\equiv C'Bu)(PHPh)(PEt₃)₂Cl₂], in dem die betreffenden W-P-Bindungslängen 255,3 bzw. 229,1 pm betragen [14].

Die Ergebnisse der Strukturanalyse lassen eine formale Beschreibung der Bindungsverhältnisse zu $(R = C_4H_9)$:



Die Gerüstatome des Clusters WP_2C_3 weisen eine bemerkenswerte topologische Verwandtschaft zu den Gerüstatomen FeAu₅ des unlängst beschriebenen Eisen-Gold-Clusters [(PPh₃Au)₅Fe(CO)₃]PF₆ auf, wobei die Fe(CO)₃-Gruppe der Funktion der WCl₃-Gruppe in WCl₅P₂(C₅H₉)₃ entspricht [19].

3.2. $WCl_4P_5(C_5H_9)_5$

Die Verbindung hat die in Abb. 2 wiedergegebene Molekülstruktur. Wie in der Struktur von $WCl_5P_2(C_5H_9)_3$ ist das Wolframatom achtfach koordiniert. In diesem Fall kommt die Koordinationszahl acht durch zwei Chloratome, vier Phosphoratome und zwei Kohlenstoffatome zustande.



Abb. 2. Ansicht des Moleküls $WCl_4P_5(C_5H_9)$ (ohne H-Atome).

Die vier W-P-Bindungslängen liegen im Bereich von 242,2 bis 268,3 pm, was etwa Einfachbindungen entspricht. Die längste von ihnen ist W-P(4), was seine Ursache in der angenäherten trans-Position zu dem carbinanalogen Kohlenstoffatom C(31) (Bindungswinkel C(31)-W-P(4)hat 142,7°). Nach dem Bindungswinkel der Gruppe W-C(31)-C(32) von 157,6° zu urteilen, kommt ihr ein größerer Carbenanteil zu als der entsprechenden Gruppe in WCl₅P₂(C₅H₉)₃ (s.o.). Hierzu paßt auch der mit 189 pm um 7 pm größere Abstand W-C(31). Dementsprechend ist auch die Bindungslänge C(31)-P(3) mit 186 pm merklich kürzer als der entsprechende Carbin-Phosphor-Kontakt in WCl₅P₂(C₅H₉)₃ mit 199,5 pm. Die Winkelsumme von 359,8° am Atom C(31) zeigt Planarität der Umgebung an.

Weitere strukturelle Merkmale von

 $WCl_4P_5(C_5H_9)_5$ sind zwei P_2C_2 -Vierringe, deren Bildung aus der Dimerisierung zweier 'Bu-C≡P-Moleküle resultiert. Einer von ihnen ist einerseits über das Phosphoratom P(4) mit dem Wolframatom verbunden und andererseits über das Brükkenatom P(5) mit dem zweiten P₂C₂-Vierring verknüpft. Nur die Bindungslänge P(2)-C(41) entspricht mit 170 pm einer P=C-Doppelbindung. Zum Vergleich kann der P=C-Abstand von 169,2 pm in dem Phosphaalken Mes-P=CPh, [20] zitiert werden. Alle anderen P-C-Abstände dieses und des zweiten P2C2-Vierringes entsprechen den Erwartungen für Einfachbindungen. Der Ring P(2)-C(21)-P(4)-C(41) weist entlang der P-P-Achse einen Faltungswinkel von 26,3° auf, während der zweite Vierring mit den Gerüstatomen P(1)-C(11)-P(3)-C(51) mit einem Faltungswinkel an der P... P-Achse von nur 3,5° nahezu planar ist. Auch der Vierring mit den Gerüstatomen W-P(4)-C(21)-P(5) ist mit einem Faltungswinkel von nur 2,7 entlang der P... P-Achse praktisch eben. Eine formale Darstellung der Bindungsverhältnisse des WCl₄P₅(C₅H₉)₅-Clusters läßt sich durch das Formelbild wiedergeben ($R = C_4 H_9$):



3.3. $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$

Die Verbindung hat den in der Formel gekennzeichneten und in Abb. 3 wiedergegebenen ionischen Aufbau. Über die Struktur des Tris-(*t*-butyl)cyclopropenium-Kations mit dem [ClHCl]⁻-Gegenion wurde bisher nur in kurzer Form berichtet [21]. Die angegebenen Strukturdaten stimmen gut mit denen des Kations in [C₃(C₄H₉)₃]⁺[WCl₅(C₄H₉C≡CC₄H₉)]⁻ überein. Sie



Abb. 3. Wiedergabe des Kations und des Anions von $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$ in getrennter Darstellung (ohne H-Atome).

entsprechen auch den Strukturen von Cyclopropeniumsalzen mit anderen Substituenten [22–28]. Von Interesse ist ein Vergleich mit den C-C₄H₉-Bindungslängen in Tetrakis(*t*-butyl)tetrahedran [7], die mit 149,0 pm praktisch genauso lang sind wie im [C₃(C₄H₉)₃]⁺-Ion mit 148 pm.

Die Struktur des $[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$ -Ions (Abb. 3) ist analog zu der des POCl₃-Solvats $[(Cl_3PO)WCl_4(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]$ [2]. Der Position des Sauerstoffatoms des POCl₃-Moleküls entspricht die Funktion des Chlorliganden Cl(3), dessen W-Cl-Abstand wegen des trans-Einflusses der Metallacyclopropengruppe um 12 pm länger ist als die W-Cl-Abstände der vier äquatorial angeordneten Chloratome. Der seitlich koordinierte Alkinligand ist wie in anderen anionischen Alkinkomplexen des Wolframs z.B. im Anion von PPh₄[WCl₅(ClC≡CCl)] [29] auf Lücke zu den äquatorialen Cl-Atomen angeordnet, was kurze WC-Abstände erlaubt. Auch im vorliegenden Fall sprechen alle Strukturdaten für die Auffassung einer Metallacyclopropengruppierung für das WC2-Fragment.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit; alle Experimente wurden unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel Diethylether, Pentan und Acetonitril wurden über P_4O_{10} destilliert. 2,2-Dimethylpropylidinphosphan erhielten wir wie beschrieben [1] durch Abstraktion von Hexamethyldisiloxan aus (Z)-[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan bei 120 °C unter NaOH-Katalyse. Wolframhexachlorid wurde aus den Elementen hergestellt; zur Befreiung von Oxidchloriden wurde es mit CH₂Cl₂ gewaschen, dem etwas POCl₃ zugesetzt war. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, CsI- bzw. Lupolenscheiben, Nujolverreibungen.

$WCl_5P_2(C_5H_9)_3$

Zu einer Suspension von 1,09 g WCl₆ (2,69 mmol) in 10 ml Et₂O werden bei R.T. und unter Rühren rasch 0,88 g 'BuC \equiv P (8,79 mmol) zugetropft. Aus der violetten Suspension fällt sofort ein gelbbrauner Niederschlag aus. Nach wenigen Minuten beginnt die Suspension zu sieden, wobei sich eine ölige, rote Lösung bildet. Die Lösung wird bis zum Abklingen der exothermen Reaktion gekühlt. Nach *ca.* einstündigem Rühren beginnt sich ein gelbbraunes Pulver aus der Lösung abzuscheiden, nach weiteren 12 h Rühren ist das Reaktionsgemisch nicht mehr ölig. Das ausgefallene gelbbraune Pulver wird filtriert, einmal mit 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0,47 g (28% der Theorie).

Zur Herstellung von Einkristallen suspendiert man 1,06 g WCl₆ (2,67 mmol) in 10 ml Pentan und tropft bei R.T. unter Rühren 1,08 g 'Bu-C≡P (10,79 mmol) hinzu. Unter Erwärmen färbt sich die Suspension grünbraun. Zu der nun sehr viskosen Suspension fügt man weitere 10 ml Pentan hinzu, rührt 1 h nach, filtriert das grünbraune Pulver, wäscht mit 15 ml Pentan und behandelt das Rohprodukt (0,5 g) wie oben beschrieben. Beim Umkristallisieren aus 20 ml Acetonitril filtriert man zunächst eine geringe Menge eines orangeroten Niederschlags ab, den man verwirft, und stellt bei R.T. ruhig. Es entsteht ein roter Niederschlag, der als WCl₄(CH₃CN)₂ charakterisiert wurde. Nach Filtration engt man das Filtrat ein und stellt erneut ruhig. Dabei scheiden sich dunkelrote, stäbchenförmige Einkristalle aus, die man filtriert, mit wenig kaltem Acetonitril wäscht und im Argonstrom trocknet.

 $C_{15}H_{27}Cl_5P_2W(630,4)$ Ber. C 28,58 H 4,32 P 9,83, Gef. C 28,23 H 4,45 P 9,39.

$WCl_4P_5(C_5H_9)_5$

Die Verbindung erhält man in geringer Ausbeute in Form dunkelroter Einkristalle beim längeren Aufbewahren des Filtrats des oben beschriebenen Reaktionsansatzes. Zugleich entstehen hierbei in noch geringerer Menge grüne Kristallnadeln, die nach der Kristallstrukturanalyse $[C_3(C_4H_9)_3]^+[WCl_5(C_4H_9C\equiv CC_4H_9)]^-$ darstellen. Man filtriert das Kristallgemisch, wäscht mit wenig kaltem Pentan und trocknet i. Vak. Das Kristallgemisch wird anschließend unter Argon handverlesen.

 $C_{25}H_{45}Cl_4P_5W(826,2)$ Ber. C 36,35 H 5,49, Gef. C 36,45 H 5,12.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

- G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, Z. Naturforsch. 36b, 16 (1981).
- [2] G. Uhl, E. Hey, G. Becker, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 497, 213 (1983).
 [3] M. Kersting, K. Dehnicke und D. Fenske, J. Orga-
- [3] M. Kersting, K. Dehnicke und D. Fenske, J. Organomet. Chem. 346, 201 (1988).
- [4] M. Kersting, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, Chem. Ber. 122, 279 (1989).
- [5] M. Regitz und P. Binger, Angew. Chem. 100, 1541 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 27, 1484 (1988).
- [6] J. F. Nixon, Chem. Rev. 88, 1327 (1988).
- [7] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch und R. Emrich, Angew. Chem. 96, 967 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 993 (1984).
- [8] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen II, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York (1986).
- [9] R. Baumgärtner, W. Sawodny und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 171 (1964).
- [10] I. Pauls, Dissertation, Universität Marburg (1990).
- [11] F. A. Cotton, M. Schwotzer und E. S. Shamshoum, Organometallics 3, 1770 (1984).
- [12] M. H. Chisholm, D. M. Hoffmann und J. C. Huffman, Inorg. Chem. 22, 2903 (1983).
- [13] M. R. Churchill und Y. J. Li, J. Organomet. Chem. 282, 239 (1985).
- [14] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill und H. J. Wasserman, Organometallics 1, 1332 (1982).

- [15] M. R. Churchill und W. J. Youngs, Inorg. Chem. 18, 2454 (1979).
- [16] K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 70, 2140 (1948); R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72, 4493 (1950).
- [17] J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, Z. Naturforsch. 40b, 1258 (1985).
- [18] E. Fluck, B. Neumüller und H. Riffel, Z. Anorg. Allg. Chem. 576, 81 (1989).
- [19] G. Beuter und J. Strähle, Z. Naturforsch. 44b, 647 (1989).
- [20] T. A. v. d. Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bikkelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam und M. Konijn, Tetrahedron 40, 765 (1984).
- [21] R. Boese und N. Augart, Z. Kristallogr. 182, 32 (1988).
- [22] M. Sundaralingam und L. H. Jensen, J. Am. Chem. Soc. 88, 198 (1966).
- [23] B. A. Borgias, R. C. Scarrow, M. D. Seidler und W. P. Weiner, Acta Crystallogr. C41, 476 (1985).
- [24] A. T. Ku und M. Sundaralingam, J. Am. Chem. Soc. 94, 1688 (1972).
- [25] R. L. Sime und R. J. Sime, J. Am. Chem. Soc. 96, 892 (1974).
- [26] R. A. Moss, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, J. A. Potenza, H. J. Schugar und R. C. Munjal, J. Am. Chem. Soc. 108, 134 (1986).
- [27] R. F. Childs, M. Mahendran, S. D. Zweep, G. S. Shaw, S. K. Chadda, N. A. D. Burke, B. E. George, R. Faggiani und C. J. L. Lock, Pure Appl. Chem. 58, 111 (1986).

- [28] J. M. Chance, J. H. Geiger, Y. Okamoto, R. Aburatani und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 112, 3540 (1990).
- [29] K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 533, 73 (1986).
- [30] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Pro-grams for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976); Göttingen (1986).
- [31] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [32] E. Keller, SCHAKAL-86, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [33] A. L. Spek, PLATON-89, University of Utrecht (1989). [34] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr.
- A 24, 321 (1986).
- [35] D. T. Cromer und J. Liberman, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).
- [36] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. 12, 609 (1959).