

Acetylenkomplexe von Wolfram: $[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})]_2$ und $[\text{WCl}_4(\text{DC}\equiv\text{CD})]_2$ sowie Kristallstruktur von $[\text{WCl}_2(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+ [\text{WOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]^-$

Meinolf Kersting, Aida El-Kholi, Ulrich Müller* und Kurt Dehnicke*

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

Eingegangen am 11. August 1988

Keywords: Acetylene tungsten complexes / Force constant calculations / Tungsten acetylene complexes

Die Wolfram-Acetylenkomplexe $[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})]_2$ (**1**) bzw. $[\text{WCl}_4(\text{DC}\equiv\text{CD})]_2$ (**2**) werden durch Einwirkung stöchiometrischer Mengen Acetylen bzw. $[\text{D}_2]$ Acetylen auf Wolframhexachlorid in Dichlormethan erhalten. Ihre Diethyletherderivate $[\text{WCl}_4(\text{XC}\equiv\text{CX})(\text{OEt}_2)]$ (**1a**, **2a**) werden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert. Kraftkonstantenrechnungen für die Strukturfragmente $\text{W}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ bzw. $\text{W}(\text{DC}\equiv\text{CD})$ in den Komplexen **1** und **2** auf der Grundlage von IR-Spektren führen zu WC-Valenzkraftkonstanten, die mit 3.67 bzw. 3.74 N/cm größer sind als die in Hexacarbonylwolfram (2.32 N/cm). Partielle Hydrolyse von **1** in Acetonitrillösung führt unter Redox-Disproportionierung zu $[\text{WCl}_2(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+ [\text{WOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ (**3**). Nach der Kristallstrukturanalyse ist das Wolframatom des Kations verzerrt oktaedrisch von dem seitlich koordinierten Acetylenliganden, von zwei hierzu orthogonal angeordneten Chloratomen und von drei N-Atomen der Acetonitrilmoleküle umgeben.

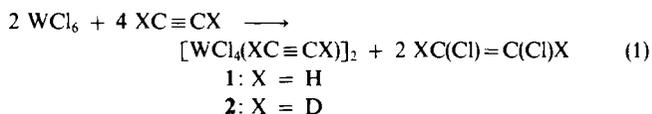
Übergangsmetallkomplexe mit seitlich koordinierten Acetylenderivaten werden als Zwischenstufen bei der katalytischen Cyclooligomerisierung¹⁻⁴⁾ und der Polymerisation⁵⁾ von Alkinen angesehen. Besonderes Interesse findet dabei Polyacetylen⁶⁾, das schon im undotierten Zustand elektrische Leitfähigkeit aufweist⁷⁾ und durch geeignete Dotierung eine mit Metallen vergleichbare elektrische Leitfähigkeit erreicht^{8,9)}. Zusammen mit verschiedenen Cokatalysatoren vermögen auch MoCl_5 und WCl_6 Acetylen zu polymerisieren¹⁰⁻¹⁴⁾, ohne daß man über die Natur der Primärprodukte Näheres wüßte. Nach unseren Erfahrungen mit verschiedenen substituierten Acetylenderivaten des Wolframs(IV) vom Typ $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2$ bzw. hiervon abgeleiteter Derivate, z. B. vom Typ $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]^\ominus$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}_3\text{Si}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)¹⁵⁻²⁰⁾ war zu erwarten, daß auch Acetylen selbst mit WCl_6 zu einem definierten Acetylenkomplex reagieren sollte. Wir berichten hierüber im folgenden. Bisher bekannte Beispiele von Acetylenkomplexen des Wolframs sind der kristallographisch charakterisierte Komplex $[\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ ²¹⁾ sowie die vorwiegend kernresonanzspektroskopisch untersuchten Verbindungen $[\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)²²⁾, $[\text{W}(\text{CO})(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{C}(\text{OEt})\text{Me})]\text{BF}_4$ ²³⁾, $[\text{W}(\text{CO})(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{CO}(\text{R})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$)²⁴⁾, $[\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{Cp})(\text{Me})]$ ²⁵⁾ und *cis*- $[\text{W}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)]$ ²⁶⁾.

Acetylene Complexes of Tungsten: $[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})]_2$, $[\text{WCl}_4(\text{DC}\equiv\text{CD})]_2$, and Crystal Structure of $[\text{WCl}_2(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+ [\text{WOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]^-$

The tungsten acetylene complexes $[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})]_2$ (**1**) and $[\text{WCl}_4(\text{DC}\equiv\text{CD})]_2$ (**2**) are formed by reaction of stoichiometric amounts of acetylene and $[\text{D}_2]$ acetylene with tungsten hexachloride in dichloromethane. The ether derivatives $[\text{WCl}_4(\text{XC}\equiv\text{CX})(\text{OEt}_2)]$ (**1a**, **2a**) are characterized by their ^1H - and ^{13}C -NMR spectra. Based on IR spectra, force constant calculations of the structural fragments $\text{W}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ and $\text{W}(\text{DC}\equiv\text{CD})$ in the complexes **1** and **2** provide calculated values of 3.67 and 3.74 N/cm, respectively, for the WC force constants which are greater than the value of 2.32 N/cm found in hexacarbonyltungsten. Partial hydrolysis of **1** in acetonitrile solution yields $[\text{WCl}_2(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+ [\text{WOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ (**3**) by redox-disproportionation. Its crystal structure determination reveals that the tungsten atom of the cation has a distorted octahedral environment, coordinated by the side-on bonded acetylene, the two chlorine atoms in orthogonal positions to the acetylene ligand, and by the three N atoms of the acetonitrile molecules.

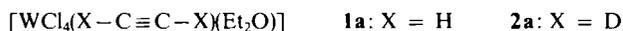
Synthese und spektroskopische Eigenschaften von $[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})]_2$ (**1**) und $[\text{WCl}_4(\text{DC}\equiv\text{CD})]_2$ (**2**)

1 und **2** entstehen in Form dunkelgrüner, feuchtigkeitsempfindlicher Kristallpulver gemäß Gleichung (1) in langsamer Reaktion bei der Einwirkung von $\text{HC}\equiv\text{CH}$ bzw. von $\text{DC}\equiv\text{CD}$ auf Suspensionen von Wolframhexachlorid in Dichlormethan.



1 und **2** werden immer im Gemisch mit teilweise polymerisiertem Acetylen erhalten. Ausbeute und Mengenverhältnis hängen stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Unter optimierten Bedingungen darf das Molverhältnis Acetylen:Wolframhexachlorid nicht wesentlich größer als 2:1 sein. Wird das Acetylen im Überschub angeboten, so läuft die Reaktion nicht vollständig ab, und es entsteht ein Gemisch aus nicht umgesetztem Wolframhexachlorid sowie dem Acetylenkomplex und polymerisiertem Acetylen. Größere Mengenverhältnisse als 2:1 bewirken eine erhöhte Bildung des Polymers. Auch die Reaktionsdauer beeinflusst die Ausbeute an reinem Acetylenkomplex. Hier

hat sich etwa 18–36stündiges Einwirken bei Raumtemperatur des zuvor im Hochvakuum auf die Wolframhexachlorid/Tetrachlormethan-Suspension aufkondensierten Acetylens als am besten geeignet erwiesen. Verlängerte Reaktionszeiten bewirken ebenfalls eine Mengenzunahme an Polymer. Das erhaltene Rohprodukt aus Acetylenkomplex und Polymer kann durch zweimaliges Umkristallisieren der Ethersolvate **1a**, **2a** aus Dichlormethan gereinigt werden. Durch Evakuieren im Hochvakuum verlieren **1a** bzw. **2a** den solvatisierten Diethylether, wobei **1** und **2** in reiner Form entstehen.



Im Massenspektrum unter Elektronenstoßanregung (70 eV) werden als größte Massenfragmente von **1** $\text{WCl}_3\text{C}_2\text{H}_2^+$ (32%) und $\text{WCl}_2\text{C}_2\text{H}_2^+$ (4%) beobachtet. Daneben tritt auch die Abbaureihe WCl_4^+ bis WCl^+ neben C_2H_2^+ auf.

Kernresonanzspektren

Die Diethylethersolvate **1a** und **2a** sind in Dichlormethan leicht löslich, so daß eine kernresonanzspektroskopische Charakterisierung möglich ist. Die ^{13}C -NMR-Spektren (Gated decoupling) sind im Einklang mit einer seitlichen, symmetrischen Koordination der Acetylenliganden am Wolframatom (Abb. 1, Tab. 1). Es wird jeweils nur ein Resonanzsignal für die Acetylen-C-Atome beobachtet, das bei **1a** wegen der Kopplung mit ^1H in ein Dublett von Dubletts aufgespalten ist [$^1J(\text{C},\text{H}) = 233.8$; $^2J(\text{C},\text{H}) = 11.6$ Hz] und bei **2a** ein Triplett [$^1J(\text{C},\text{D}) = 36.8$ Hz] aufweist. Die extremen Tieffeldverschiebungen der Acetylen-C-Atom-Signale, die auch für eine Reihe weiterer, ähnlicher Acetylenkomplexe beobachtet werden (Tab. 1), werden von verschiedenen Autoren als Indiz für die Formulierung der Acetylenliganden als Vierelektronen-Donoren interpretiert^{28–30}. Neben der Metallacyclopropenstruktur **B** lassen sich noch drei weitere Resonanzstrukturen **A** bzw. **C** formulieren, in denen das Acetylen als zweizähliger η^2 -Carbenligand fungiert.

In diesen Resonanzformen tragen die C-Atome positive Partialladungen und können die starke Entschirmung der ^{13}C -NMR-Signale in den Acetylenkomplexen erklären. Ähnlich große Entschirmungen werden auch in Metallcarbenen³¹ und Carbokationen³² gefunden, in denen die Kohlenstoffatome positive Partialladungen tragen. Im ^1H -NMR-Spektrum von **1a** wird das Protonensignal des Acetylen-H-Atoms sehr stark entschirmt bei 17.5 ppm beobachtet, was ebenfalls im Einklang mit dem Bindungszustand des Acetylenliganden gemäß Schreibweise **A–C** und einer Metallacyclopropenstruktur ist³³. Die für **1a** beobachtete Kopplungskonstante $^1J(\text{C},\text{H})$ entspricht in ihrem Betrag nach einer in Lit.³² angegebenen empirischen Beziehung einem zwischen sp - und sp^2 -Hybridisierung liegenden Wert.

Das Verhältnis $^1J(\text{C},\text{H})/^1J(\text{C},\text{D})$ in den Spektren von **1a** und **2a** entspricht mit 6.43 dem erwarteten Wert des gyromagnetischen Verhältnisses von 6.52.

Messungen des ^1H -NMR-Spektrums von **1a** bei verschiedenen Temperaturen zwischen -90 und $+25^\circ\text{C}$ zeigen einen dynamischen Austausch von koordiniertem und freiem

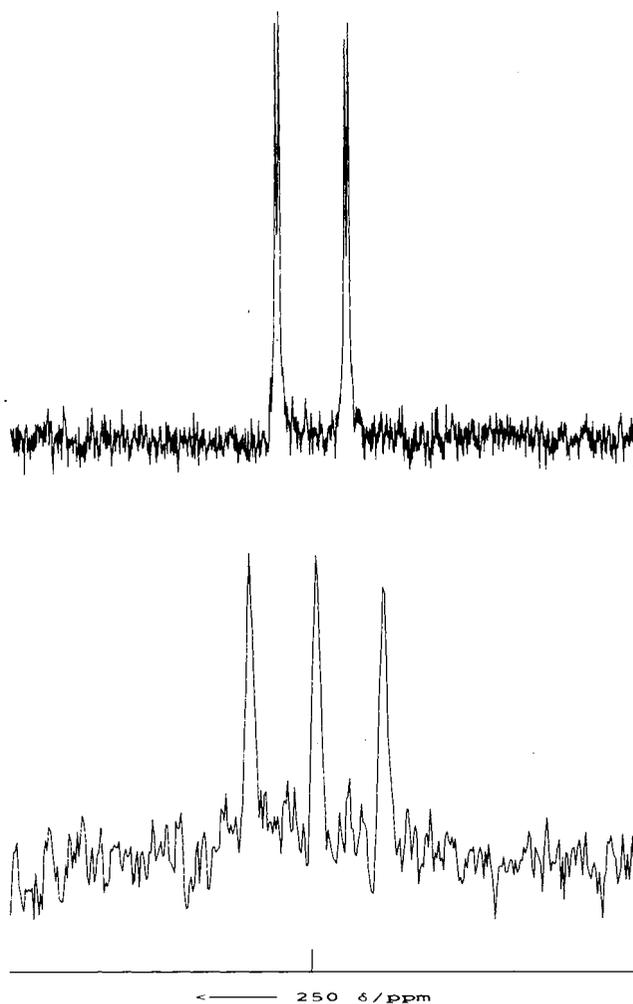
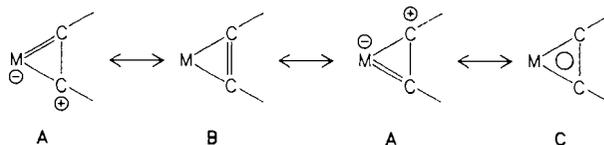


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von **1a** (oben) und **2a** (unten)

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (^{13}C , ^1H , in ppm) und Kopplungskonstanten $^1J(\text{C},\text{X})$ (in Hz) von Wolfram(IV)acetylen-Komplexen (X = H, D). LM = Lösungsmittel

Verbindung	LM	$\delta(\text{WC}_2)$	$\delta(\text{HC})$	$^1J(\text{C},\text{X})$	Lit.
$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{Et}_2\text{O})]$ (1a)	CD_2Cl_2	251.5	17.5	233.8	
$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{D}_2)(\text{Et}_2\text{O})]$ (2a)	CD_2Cl_2	250.4		36.8	
$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{Cl}_2)(\text{Et}_2\text{O})]$	CD_2Cl_2	273.0			20)
$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{Br}_2)(\text{Et}_2\text{O})]$	CD_2Cl_2	265.7			20)
$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{I}_2)(\text{Et}_2\text{O})]$	CD_2Cl_2	244.2			20)
$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{Et}_2\text{O})]$	C_6D_6	270.2			27)
$[\text{W}(\text{OCMe}_3)_4(\text{C}_2\text{Et}_2)]$	C_6D_6	213.2			27)
$[\text{W}(\text{OCMe}_3)_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)]$	C_6D_6	202.0			27)



Ether. Dieser Austausch läßt sich bei -90°C ausfrieren, und es werden für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen jeweils zwei getrennte Signalgruppen beobachtet. Bei Raumtemperatur ergibt sich jeweils ein gemittelttes Signal.

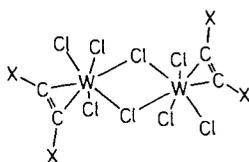
IR-Spektren, Kraftkonstanten

Die IR-Spektren von **1** und **2** sind mit den Zuordnungen in Tab. 2 enthalten. Im Bereich der WCl-Valenzschwingungen sind beide Spektren einander sehr ähnlich. Es treten sowohl Schwingungen auf, die von terminal gebundenen Chloratomen herrühren ($330-360\text{ cm}^{-1}$), als auch von solchen des Brückentyps WCl_2W ($220-280\text{ cm}^{-1}$). Die Charakteristik der Spektren entspricht den Erfahrungen bei anderen Alkinkomplexen mit dimerer Struktur¹⁵⁻²⁰, so daß wir auch für **1** und **2** dimere Moleküle annehmen.

Tab. 2. IR-Spektren und Zuordnung der Absorptionsbanden der dimeren Acetylenkomplexe **1** und **2** (Wellenzahlen in cm^{-1})

Grundschnwingungen	$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{H}_2)]_2$ (1)	$[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{D}_2)]_2$ (2)
A_1 $\nu\text{C}-\text{X}$ symm.	3097 s	2399 st
A_1 $\nu\text{C}=\text{C}$	1628 ss	
A_1 νWC_2 symm.	835 st	838 sst
A_1 $\delta\text{C}-\text{X}$ eben, symm.	956 sst	740 ^{a)}
B_1 $\gamma\text{C}-\text{X}$ nicht eben, symm.	675 st	587 st
B_2 $\nu\text{C}-\text{X}$ antisymm.	3075 m	2283 st
B_2 $\delta\text{C}-\text{X}$ eben, antisymm.	754 sst	632 st
B_2 νWC_2 antisymm.	580 st	573 sst
$\nu\text{W}-\text{Cl}_{\text{terminal}}$	360 sst	360 sst
	330 sst	330 sst
$\nu\text{WCl}_2\text{W}$	277 m	277 m
	230 m	220 m

^{a)} Bandenlage aus Kraftkonstantenrechnungen abgeschätzt.



Alle übrigen Absorptionsbanden lassen sich Valenz- und Deformationsschwingungen des WC_2X_2 -Fragments zuordnen, das lokale C_{2v} -Symmetrie besitzt. Eine getrennte Behandlung und Untersuchung der Grundschnwingungen dieses Systems erscheint gerechtfertigt, weil Schwingungskopplungen mit $\text{W}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen wegen der deutlich differierenden Bandenlagen in guter Näherung vernachlässigt werden können³⁴. Eine eindeutige Zuordnung aller beobachteter Absorptionsbanden des WC_2X_2 -Systems sollte durch den im WC_2D_2 -System realisierten Isotopenaustausch und durch Berechnung der Kraftkonstanten des WC_2X_2 -Systems möglich sein. Als Grundlage für die Berechnung der Kraftkonstanten und der Erstellung des allgemeinen Valenzkraftfeldes nach dem Kopplungsstufenverfahren³⁵⁻³⁷ dienen die vorgegebene lokale C_{2v} -Symmetrie des WC_2X_2 -Fragments und die Übertragung von Bindungslängen und -winkeln aus dem kristallographisch charakterisierten Beispiel des $[\text{WCl}_5(\text{ClC}\equiv\text{CCl})]^\ominus$ -Ions²⁰. Man kann diese Werte als realistisch auch für den vorliegenden Fall ansehen, da in anderen Alkinkomplexen des Wolframs(IV) ganz ähnliche Parameter angetroffen werden.

Für das WC_2X_2 -Fragment ergeben sich bei C_{2v} -Symmetrie neun Grundschnwingungen der Darstellung $4A_1 + A_2 + B_1 + 3B_2$, von denen die A_2 -Schwingung IR-inaktiv ist³⁴. Im IR-Spektrum des WC_2H_2 -Fragments (Tab. 2) werden alle acht erwarteten, im deuterierten Beispiel jedoch nur sieben Grundschnwingungen beobachtet. Davon lassen sich zunächst die $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen bei 3097 cm^{-1} der symmetrischen (A_1) und bei 3075 cm^{-1} der antisymmetrischen $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung (B_2) zuordnen. Im WC_2D_2 -System werden sie bei 2399 und 2283 cm^{-1} beobachtet. Die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung, die sich in ähnlichen Acetylenkomplexen immer als starke Absorptionsbande bei etwa $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen gibt, ist im Spektrum von **1** auch bei großer Schichtdicke nur mit geringer Intensität zu beobachten. Im Fall der deuterierten Verbindung ist sie nicht erkennbar; sie dürfte sich jedoch durch H/D-Austausch nur geringfügig ändern. Für die Berechnung der Kraftkonstanten wurde ihre Lage unverändert bei 1628 cm^{-1} angenommen. Die Zuordnung der symmetrischen und antisymmetrischen WC_2 -Ringschwingungen gestaltet sich vergleichsweise einfach, da sie durch die Isotopensubstitution, wegen der großen Massenunterschiede, nicht nennenswert durch Kopplung mit $\text{C}-\text{X}$ -Valenzschwingungen beeinflusst wird. Zwei in beiden Verbindungen nahezu unveränderte Absorptionsbanden bei 835 und 580 cm^{-1} (838 und 573 cm^{-1} bei **2**) werden der symmetrischen (A_1) und der antisymmetrischen WC_2 -Schwingung (B_2) zugeordnet. Die Zuordnung der übrigen Banden gestaltet sich schwierig; erst die berechneten Werte für die Kraftkonstanten ergeben ein für beide Spektren konsistentes Bild sowie realistische Kraftkonstanten. Aus den Berechnungen folgt, daß sich die $\text{C}-\text{D}$ -Deformationsschwingung (A_1) keiner der im Spektrum beobachteten Banden zuordnen läßt. Ihre erwartete Lage (740 cm^{-1}) läßt sich durch Vorgabe einer Kraftkonstanten annähernd berechnen. In diesem Bereich wird sie jedoch möglicherweise von einer schwachen Absorption des Einbettungsmittels Nujol verdeckt.

Tab. 3 enthält die Ergebnisse der Kraftkonstantenrechnungen. Generell liegen die ermittelten Werte für die deuterierte Verbindung **2a** etwas höher als für **1a**. Hierin spiegeln sich die vereinfachenden Annahmen im Kopplungsstufenverfahren wider, die die berechneten Werte immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet lassen. Ein Vergleich der Werte mit ähnlichen Verbindungen ergibt, daß sich die Kraftkonstanten der $\text{C}=\text{C}$ - und der $\text{C}-\text{H}$ -Bindung gut in das Bild einfügen, wie es in Cyclopropen³⁸) und Ethylen³⁹) beobachtet wird. Nur unzureichend ist der Vergleich der Kraftkonstanten der $\text{C}-\text{H}$ -Deformation, da hier die Angaben für Cyclopropen und Ethylen von 0.963 und 0.185 (vgl. Tab. 3) stark differieren. Ein Wert von 0.47 N/cm erscheint dennoch plausibel, da er in etwa beide Vergleichswerte mittelt. In Thiiren ($\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$) wird ein ähnlicher Wert von 0.48 N/cm gefunden⁴⁰). Die ermittelte Kraftkonstante für die $\text{W}-\text{C}$ -Bindung ergibt mit 3.67 N/cm einen Wert, der höher liegt als in $\text{W}(\text{CO})_6$ ⁴¹). Vergleichswerte für Metallcarbene und -carbine existieren noch nicht. Grundsätzlich ist jedoch anzunehmen, daß in den berechneten Werten stärkere Mehrfachbindungsanteile und eine höhere Bin-

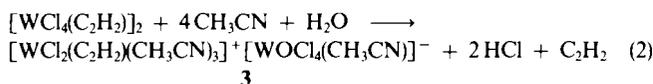
dungsordnung zum Ausdruck kommen, als in $W(CO)_6$, in dem nur geringe π -Bindungsanteile der $W-C$ -Bindung vorliegen. Kristallographische Untersuchungen vergleichbarer Acetylenkomplexe bestätigen diese Beobachtung mit deutlich verkürzten $W-C$ -Bindungen von etwa 200–204 pm^{16–20,42}.

Tab. 3. Berechnete Kraftkonstanten der WC_2X_2 -Fragmente der Verbindungen $[WCl_4(X-C\equiv C-X)]_2$ ($X = H, D$)

f [$N \cdot cm^{-1}$]	WC_2H_2	WC_2D_2	Ethylen ³⁹⁾	<i>cyclo</i> - C_3H_4 ³⁸⁾	$W(CO)_6$ ⁴¹⁾
$f(C-X)$	5.20	5.53	5.12	4.82	
$f(C=C)$	9.31	9.32	9.31	9.14	
$f(WC)$	3.67	3.74			2.32
$f(\delta C-X)$	0.47	0.59	0.185	0.963	

Synthese und Kristallstruktur von 3

Eine Lösung von 1 in Acetonitril reagiert bei Zutritt von Feuchtigkeit in langsamer Reaktion gemäß Gl. (2) unter Bildung hellgrüner Kristalle von 3.



Die Umsetzung entspricht einer Redox-Disproportionierung, bei der das Wolfram(IV) von 1 in Wolfram(III) im Kation von 3 und zu Wolfram(V) im Anion von 3 umgewandelt wird. Erwartungsgemäß ist 3 paramagnetisch; die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergibt bei 20°C ein magnetisches Moment von 2.08 B. M. Im IR-Spektrum wird die CC -Valenzschwingung neben den übrigen charakteristischen Schwingungen des seitlich koordinierten Acetylenliganden (s. exp. Teil) bei 1578 cm^{-1} beobachtet, während ν_{WO} des Anions bei 960 cm^{-1} auftritt. Zum Vergleich wird ν_{WO} im $[WOCl_4(OPPh_3)]^-$ -Ion bei 961 cm^{-1} beobachtet⁴³⁾.

Die röntgenographische Strukturbestimmung von 3 führte zur Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Kation und Anion von 3 sind in Abb. 2 wiedergegeben. Im Kation ist das Wolframatom in verzerrt oktaedrischer Umgebung von dem seitlich koordinierten Acetylenliganden, von den beiden hierzu orthogonal angeordneten Chloratomen und von drei N-Atomen der Acetonitrilmoleküle umgeben. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist der C_2H_2 -Ligand symmetrisch an das Wolframatom gebunden. Die $W-C$ -Bindungsabstände (Tab. 4) sind mit (im Mittel) 215 pm etwas länger als in vergleichbaren Alkinkomplexen des Wolframs(IV), in denen sie im Bereich von 200–205 pm liegen^{16–20,42)}. Die Ursache hierfür dürfte die Coplanarität der WC_2 -Gruppe mit den *cis*-ständigen Acetonitrilliganden sein, die zu relativ kurzen Kontakten zwischen den N-Atomen und den C-Atomen des Acetylenliganden führen. In allen anderen bisher kristallographisch untersuchten Alkinkomplexen des Wolframs(IV) befinden sich die C-Atome der Alkingruppen stets in der Lückenposition relativ zu den vier Nachbarliganden^{16–20,42)}.

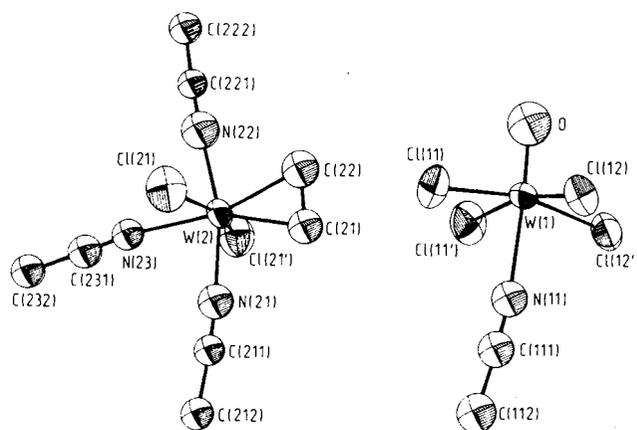


Abb. 2. Kation und Anion in 3 mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $-20^\circ C$). Die abgebildeten beiden Ionen haben im Kristall die gezeigte Orientierung zueinander. Alle Atome außer Cl(11), Cl(12) und Cl(21) befinden sich auf einer kristallographischen Spiegelebene

Tab. 4. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] von 3

Kation		Anion	
W(2)-N(21)	209(3)	W(1)-O	166(3)
W(2)-N(22)	210(3)	W(1)-N(11)	237(3)
W(2)-N(23)	229(3)	W(1)-Cl(11)	236.6(8)
W(2)-C(21)	214(3)	W(1)-Cl(12)	238.3(8)
W(2)-C(22)	216(4)	N(11)-C(111)	117(5)
W(2)-Cl(21)	232.3(8)	C(111)-C(112)	148(5)
N(21)-C(211)	113(4)		
N(22)-C(221)	120(5)		
N(23)-C(231)	111(5)		
C(21)-C(22)	137(5)		
C(211)-C(212)	148(5)		
C(221)-C(222)	145(5)		
C(231)-C(232)	147(5)		
N(21)-W(2)-N(22)	165(1)	O-W(1)-N(11)	178(1)
N(21)-W(2)-N(23)	80(1)	O-W(1)-Cl(11)	96.9(7)
N(21)-W(2)-C(21)	79(1)	O-W(1)-Cl(12)	98.8(7)
N(21)-W(2)-C(22)	116(1)	N(11)-W(1)-Cl(11)	81.4(6)
N(21)-W(2)-Cl(21)	90.2(3)	N(11)-W(1)-Cl(12)	82.9(5)
N(22)-W(2)-N(23)	85(1)	Cl(11)-W(1)-Cl(12)	88.4(3)
N(22)-W(2)-C(21)	117(1)	Cl(11)-W(1)-Cl(11A)	89.7(3)
N(22)-W(2)-C(22)	79(1)	Cl(11)-W(1)-Cl(12A)	164.3(3)
N(22)-W(2)-Cl(21)	87.2(3)	Cl(12)-W(1)-Cl(11A)	164.3(3)
N(23)-W(2)-C(21)	159(1)	Cl(12)-W(1)-Cl(12A)	89.2(3)
N(23)-W(2)-C(22)	164(1)	W(1)-N(11)-C(111)	173(3)
N(23)-W(2)-Cl(21)	80.2(2)	N(11)-C(111)-C(112)	178(4)
C(21)-W(2)-C(22)	37(1)		
C(21)-W(2)-Cl(21)	99.8(2)		
C(22)-W(2)-Cl(21)	98.9(2)		
Cl(21)-W(2)-Cl(21B)	160.0(3)		
W(2)-N(21)-C(211)	175(3)		
W(2)-N(22)-C(221)	177(3)		
W(2)-N(23)-C(231)	171(3)		
W(2)-C(21)-C(22)	72(2)		
W(2)-C(22)-C(21)	71(2)		
N(21)-C(211)-C(212)	177(3)		
N(22)-C(221)-C(222)	177(3)		
N(23)-C(231)-C(232)	177(3)		

Von dem Acetylenliganden geht ein starker *trans*-Einfluß aus, was man an der langen $W-N$ -Bindung des *trans*-ständigen Acetonitrilmoleküls von 229 pm erkennt, während die *cis*-ständigen Acetonitrilmoleküle $W-N$ -Abstände von 209 bzw. 210 pm aufweisen. Die trotz der relativ langen WC -Abstände große Elektronendichte der WC_2 -Gruppe erkennt man auch an dem Abdrängen der *cis*-ständigen Chlor- und Acetonitrilliganden. So betragen die Bindungswinkel $N(23)-W-Cl(21)$ und $N(23)-W-N(21,22)$ nur etwa 80° . Die $W-Cl$ -Abstände sind im Kation von 3 mit 232 pm erwartungsgemäß etwas kürzer als im Anion, in dem sie 237 bzw. 238 pm betragen. Im $[WOCl_4(CH_3CN)]^-$ -Ion liegt für

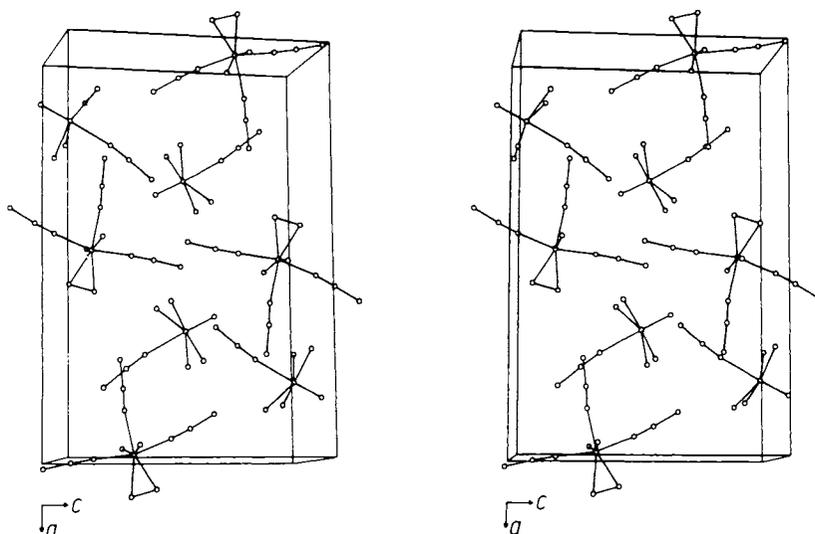


Abb. 3. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von 3

die Gerüstatome annähernd C_{4v} -Symmetrie vor. Der von dem terminal gebundenen Oxoliganden ausgehende *trans*-Einfluß ist noch stärker als der des C_2H_2 -Liganden im Kation, legt man den nochmals längeren $\text{W}-\text{N}$ -Abstand des *trans*-ständigen Acetonitrilmoleküls von 237 pm zugrunde.

Tab. 5. Atomkoordinaten und Parameter für den isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ von 3. U -Werte [\AA^2] für W und Cl als äquivalente Werte zum anisotropen Temperaturfaktor⁴⁹⁾

Atom	x	y	z	U
W(1)	0.69846(7)	0.25000	0.4674(1)	0.0563(6)
Cl(11)	0.7751(3)	0.039(1)	0.5052(5)	0.092(3)
Cl(12)	0.6358(3)	0.0386(9)	0.3863(5)	0.074(3)
C(1)	0.662(1)	0.25000	0.578(2)	0.10(1)
N(11)	0.755(1)	0.25000	0.313(2)	0.067(9)
C(111)	0.788(2)	0.25000	0.243(3)	0.07(1)
C(112)	0.833(2)	0.25000	0.157(3)	0.08(1)
W(2)	0.51970(7)	0.25000	0.8308(1)	0.0514(6)
Cl(21)	0.5375(3)	-0.0391(8)	0.8189(6)	0.088(3)
N(21)	0.558(1)	0.25000	0.976(2)	0.068(9)
N(22)	0.508(2)	0.25000	0.675(3)	0.08(1)
N(23)	0.627(1)	0.25000	0.795(2)	0.056(8)
C(21)	0.434(2)	0.25000	0.919(3)	0.07(1)
C(22)	0.417(2)	0.25000	0.820(3)	0.08(1)
C(211)	0.582(2)	0.25000	1.052(3)	0.051(9)
C(212)	0.619(2)	0.25000	1.147(3)	0.06(1)
C(221)	0.498(2)	0.25000	0.586(3)	0.05(1)
C(222)	0.483(2)	0.25000	0.480(3)	0.06(1)
C(231)	0.680(2)	0.25000	0.790(3)	0.06(1)
C(232)	0.750(2)	0.25000	0.778(3)	0.06(1)

Sowohl Kation wie Anion befinden sich auf kristallographischen Spiegelebenen. Abb. 3 vermittelt einen Eindruck von der Packung. Jedes Kation ist von sieben Anionen, jedes Anion von sieben Kationen umgeben, zusätzlich gibt es auch Kation-Kation- und Anion-Anion-Kontakte. Der Oxoligand des Anions weist in den Winkel zwischen zwei Acetonitrilliganden des Kations, die Acetylengruppe steht einer WCl_2 -Gruppe des Anions quer gegenüber in der Anordnung, die in Abb. 2 gezeigt ist.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die Lösungsmittel CH_2Cl_2 und CH_3CN wurden über P_2O_5 destilliert, Diethylether über Natrium. Acetylen wurde einer Stahlflasche entnommen, durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 , anschließend durch eine auf -78°C gehaltene Kühlfalle, schließlich durch U-Rohre mit P_2O_5 und Aktivkohle geleitet. Das so getrocknete Acetylen wurde in trockenen Vorratskolben aufbewahrt. Zur Herstellung von Dideuterioacetylen wurde in einer geschlossenen, evakuierten Apparatur zermörsertes CaC_2 portionsweise auf zuvor zweimal eingefrorenes und entgastes D_2O gegeben. Nach dem Auftauen wurde das entstandene C_2D_2 wie oben für C_2H_2 beschrieben behandelt. Wolfrämhexachlorid wurde aus den Elementen hergestellt. Zur Befreiung von mitentstandenen Oxidchloriden wurde es mit POCl_3 -haltigem Dichlormethan gewaschen, mit CH_2Cl_2 nachgespült und i. Vak. getrocknet.

IR-Spektren ($100-4000\text{ cm}^{-1}$): Geräte Perkin-Elmer 577 und Bruker IFS-88, CsI- bzw. Lupolen-Scheiben, Verreibungen in Nujol, das über Na/K-Legierung getrocknet war. — Kernresonanzspektren: AM-400 der Firma Bruker (^{13}C : 100.614 MHz, ^1H : 400.135 MHz) sowie Bruker-Gerät AC-300 (^{13}C : 75.469 MHz, ^1H : 300.134 MHz), chemische Verschiebungen sind bezogen auf das jeweils angegebene Lösungsmittel (interner Standard TMS). — Massenspektren: Massenspektrometer Varian CH 7a, Elektronenstoßanregung, 70 eV.

$[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})_2]$ (1): Eine Suspension aus 4.96 g Wolfrämhexachlorid (12.51 mmol) in 45 ml CH_2Cl_2 wird durch Eintauchen des Kolbens in flüssigen Stickstoff eingefroren. Dann wird i. Vak. abgepumpt und entgast. Nach dem Auftauen wird die Suspension erneut eingefroren und entgast. Der Reaktionskolben wird dann über ein Dreiwegstück mit einem Kolben verbunden, in dem sich 568 ml Acetylen (25.34 mmol) befinden. Nach Evakuieren des Verbindungsstückes wird das Acetylen vorsichtig auf die eingefrorene $\text{WCl}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Suspension kondensiert. Nach Verschließen des Reaktionskolbens wird die Kühlung entfernt und die Suspension 36 h bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene dunkelgrüne Pulver wird abfiltriert und sorgfältig mit CH_2Cl_2 gewaschen, um evtl. nicht umgesetztes WCl_6 und Verunreinigungen zu entfernen. Trocknen des Rückstandes i. Vak. liefert 3.67 g 1 in Form eines dunkelgrünen

Kristallpulvers. Zur Reinigung wird das Produkt in 10 ml CH_2Cl_2 unter Zusatz von etwa 0.5 ml Et_2O von polymeren Verunreinigungen gelöst und abgetrennt. Nach vollständigem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird das Produkt in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Dieses Reinigungsverfahren wird noch einmal wiederholt. Ausb. 2.31 g (53%, bez. auf WCl_6).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{W}$ (351.7) Ber. C 6.83 H 0.57 Cl 40.32 W 52.27
Gef. C 6.91 H 0.57 Cl 40.14 W 52.50

$[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{Et}_2\text{O})]$ (1a): Eine Suspension von ca. 100 mg 1 in 0.8 ml CD_2Cl_2 wird mit einem Tropfen Ether versetzt. Dabei entsteht eine klare grüne Lösung, die sich bei Luftzutritt sofort blau färbt. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 17.52$ [s, $^1J(\text{H,W}) = 5.00$ Hz]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 258 K): $\delta = 251.47$ [dd, $^1J(\text{C,H}) = 233.8$, $^2J(\text{C,H}) = 11.6$ Hz].

$[\text{WCl}_4(\text{DC}\equiv\text{CD})]$ (2): Man arbeitet wie oben für 1 beschrieben. Angewandte Mengen: 4.56 g WCl_6 (11.50 mmol), 568 ml [D_2]-Acetylen. Ausb. 1.91 g (47%, bez. auf WCl_6).

$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{W}$ (353.7) Ber. C 6.79 D 1.14 Cl 40.09 W 51.98
Gef. C 6.98 D 0.94 Cl 39.88 W 52.20

$[\text{WCl}_4(\text{DC}\equiv\text{CD})(\text{Et}_2\text{O})]$ (2a): Eine Suspension von etwa 80 mg 2 in 0.8 ml CD_2Cl_2 wird mit einem Tropfen Ether versetzt. Dabei entsteht eine klare grüne, sehr luftempfindliche Lösung. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 250.39$ [t, $^1J(\text{C,D}) = 36.83$ Hz].

$[\text{WCl}_4(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^- [\text{WOC}_4(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (3): 0.98 g 1 (2.79 mmol) werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert, das man nicht über P_4O_{10} destilliert hat und das noch Spuren Feuchtigkeit enthält. Man versetzt die Suspension mit 0.7 ml Acetonitril, wobei eine klare dunkelgrüne Lösung entsteht. Nach Abkühlen der Lösung auf -28°C fallen nach einigen Tagen kleine grüne Nadeln aus, die abfiltriert und im Argonstrom getrocknet werden. Ausb. 0.33 g (30%, bez. auf 1). Durch gelegentliches Öffnen des Kolbens läßt sich wegen des Zutritts von Luftfeuchtigkeit die Ausbeute noch etwas steigern. — IR (CsI, Nujol, cm^{-1}): 3110 ss, 3090 s, 2318 m, 2290 m, 1578 s, 1358 m, 1025 m, 1001 st, 960 m, 948 s, 808 m, 726 st, 685 s, 436 ss, 427 ss, 310 Sch, 322 sst, 310 Sch, 282 ss, 240 m.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{OW}_2$ (786.7)

Ber. C 15.27 H 1.79 Cl 27.04 N 7.12 W 46.74

Gef. C 15.47 H 1.66 Cl 27.25 N 6.85 W 48.47

Kristallstrukturanalyse von 3: Die Meßdaten wurden mittels eines Vierkreisdiffraktometers CAD4 mit Mo-K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) bei -20°C erhalten. Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, berechnete Dichte 2.75 g/cm^3 . Gitterkonstanten $a = 2086.4(8)$, $b = 1133.6(11)$, $c = 791.5(9)$ pm, Zellvolumen $2202.3 \cdot 10^{-30}\text{ m}^3$. Im Meßbereich von $1^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ wurden mit ω -scan insgesamt 3028 Reflexe gemessen, davon 2940 unabhängige; für schließlich 2170 beobachtete Reflexe ergab sich ein Übereinstimmungsindex von $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 6.7\%$. Nach Lorentz-, Polarisationsfaktor- und Absorptionskorrektur ($\mu = 106.99\text{ cm}^{-1}$, Transmissionsfaktoren 0.4056–0.6249) wurden zur Strukturlösung das SHELXS-86-Programm⁴⁴⁾ sowie nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen angewandt. Verfeinerung durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Rechenprogramme: SHELX-76⁴⁴⁾, CADLP⁴⁵⁾, ORTEP⁴⁶⁾, Atomformfaktoren⁴⁷⁾, $\Delta f'$, $\Delta f''$ ⁴⁸⁾. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 5 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53315, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 116927-52-7 / 1a: 116927-55-0 / 2: 116927-53-8 / 2a: 116927-56-1 / 3: 117019-53-1 / WCl_6 : 13283-01-7 / $\text{HC}\equiv\text{CH}$: 74-86-2 / $\text{DC}\equiv\text{CD}$: 1070-74-2

- ¹⁾ *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Vol. 3–6, 8, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1982.
- ²⁾ S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 245.
- ³⁾ P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 93.
- ⁴⁾ P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 161.
- ⁵⁾ K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 323.
- ⁶⁾ J. C. W. Chien, *Polyacetylene. Chemistry, Physics and Material Science*, Academic Press, Orlando 1984.
- ⁷⁾ A. Munardi, N. Theophilou, R. Aznar, J. Sledz, F. Schue, H. Naarmann, *Makromol. Chem.* **188** (1987) 395.
- ⁸⁾ H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth. Metals* **22** (1987) 1.
- ⁹⁾ T. Schimmel, W. Riess, J. Gmeiner, G. Denninger, M. Schwoerer, H. Naarmann, N. Theophilou, *Solid State Commun.* **65** (1988) 1311.
- ¹⁰⁾ M. Aldissi, C. Linaya, J. Sledz, F. Schue, L. Giral, J. M. Fabre, M. Rolland, *Polymer* **23** (1982) 243.
- ¹¹⁾ F. Schue, M. Aldissi, J. Sledz, M. Rolland, L. Giral, J. C. Dubois, M. Gazard, *Colloq. Int. Nouv. Orientat. Composants Passifs* **1982**, 225 [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 158957w].
- ¹²⁾ F. Schue, M. Aldissi, J. C. Dubois, L. Giral, M. Rolland, J. Sledz, *J. Phys., Colloq.* **1983**, 17 [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 204146f].
- ¹³⁾ N. Theophilou, A. Munardi, R. Aznar, J. Sledz, F. Schue, H. Naarmann, *Eur. Polym. J.* **23** (1987) 15.
- ¹⁴⁾ M. G. Voronkov, V. B. Pukhnavich, S. P. Sushinskaya, V. Z. Annenkova, V. M. Annenkova, N. J. Andreeva, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18** (1980) 53.
- ¹⁵⁾ E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **70** (1983) 41.
- ¹⁶⁾ E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 18.
- ¹⁷⁾ E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 25.
- ¹⁸⁾ K. Stahl, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527** (1985) 7.
- ¹⁹⁾ K. Stahl, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 95.
- ²⁰⁾ K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533** (1986) 73.
- ²¹⁾ L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1318.
- ²²⁾ J. L. Templeton, B. C. Ward, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1248.
- ²³⁾ H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **256** (1983) C 12.
- ²⁴⁾ H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 149.
- ²⁵⁾ H. G. Alt, H. I. Hayen, *Angew. Chem.* **97** (1985) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 497.
- ²⁶⁾ P. Umland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115** (1988) 3580.
- ²⁷⁾ K. H. Theopold, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1012; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1010.
- ²⁸⁾ K. Stahl, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 85.
- ²⁹⁾ M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 41.
- ³⁰⁾ F. A. Cotton, W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5094.
- ³¹⁾ A. Agüero, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 793.
- ³²⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984.
- ³³⁾ B. C. Ward, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1532.
- ³⁴⁾ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- ³⁵⁾ A. Fadini, *Molekülkraftkonstanten*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1976.
- ³⁶⁾ W. Sawodny, A. Fadini, K. Ballein, *Spectrochim. Acta* **21** (1965) 995.
- ³⁷⁾ H.-J. Becher, R. Mattes, *Spectrochim. Acta, Part A*, **23** (1965) 2449.
- ³⁸⁾ D. F. Eggers, J. W. Schultz, K. B. Wiberg, E. L. Wagner, L. M. Jackman, R. L. Erskine, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 946.
- ³⁹⁾ P. Pulay, W. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.* **40** (1971) 59.

- ⁴⁰⁾ M. Torres, I. Safarik, A. Clement, J. E. Bertie, O. P. Strausz, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 365.
- ⁴¹⁾ L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2349.
- ⁴²⁾ M. Kersting, K. Dehnicke, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 125.
- ⁴³⁾ M. Kersting, C. Friebel, K. Dehnicke, M. Krestel, R. Allmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- ⁴⁴⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, 86, *Programs for Crystal Structure Analysis*, Cambridge 1976, Göttingen 1986.
- ⁴⁵⁾ U. Müller, CADLP, *Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten*, Marburg 1971.
- ⁴⁶⁾ C. K. Johnson, ORTEP, *A Thermal-ellipsoid Plot Program*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1965.
- ⁴⁷⁾ D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- ⁴⁸⁾ D. T. Cromer, J. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1891.
- ⁴⁹⁾ W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.

[222/88]