

DIBROMACETYLEN-KOMPLEXE VON WOLRAM(IV). DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{PPh}_4[\text{WBr}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})] \cdot 0.5\text{CCl}_4$

KARLHEINZ STAHL, AIDA EL-KHOLI, ULRICH MÜLLER* und KURT DEHNICKE*

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

(Eingegangen den 11. Juni 1986)

Summary

$[\text{WCl}_4(\text{BrC}\equiv\text{CBr})]_2$ (**1**) is formed as a moisture-sensitive brown crystalline powder by the reaction of $\text{BrC}\equiv\text{CBr}$ with tungsten hexachloride in boiling CCl_4 with C_2Cl_4 present as the reducing agent. Complex **1** reacts with PPh_4Cl in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ to form the chloro complex $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ (**2**), which reacts with trimethylsilylbromide forming the bromo complex $\text{PPh}_4[\text{WBr}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ (**3**). Compounds **1–3** are not explosive, neither by thermal nor by mechanical stress. They are characterized by their IR spectra. In all cases, the dibromo acetylene ligand is coordinated side-on to the tungsten atom, in the manner of a metallacyclopentene. The crystal structure of **3** was determined by X-ray diffraction (1134 observed, independent reflexions, $R = 0.105$). Crystal data: a 1720.2, b 1717.9, c 2284.0 pm, orthorhombic, space group *Pbca*, $Z = 8$. The compound consists of PPh_4^+ and $[\text{WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)]^-$ ions and of CCl_4 molecules which are disordered. Because of the side-on coordination of the C_2Br_2 ligand, the tungsten atom attains a coordination number of seven. The C_2Br_2 group exerts a strong *trans* influence, the *trans*-W–Br bond being 10 pm longer than the remaining WBr bonds (250 pm).

Zusammenfassung

$[\text{WCl}_4(\text{BrC}\equiv\text{CBr})]_2$ (**1**) entsteht als braunes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver durch Einwirkung von $\text{BrC}\equiv\text{CBr}$ auf Wolframhexachlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff bei Anwesenheit von C_2Cl_4 als Reduktionsmittel. Es lässt sich mit PPh_4Cl in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ in den Chlorokomplex $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ (**2**) überführen, der sich mit Trimethylbromsilan in den Bromokomplex $\text{PPh}_4[\text{WBr}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ (**3**) umwandeln lässt. Die Verbindungen **1–3** explodieren weder bei thermischer noch bei mechanischer Beanspruchung. Sie werden durch ihre IR-Spektren charakterisiert. Der Dibromacetylenligand ist in allen Fällen seitlich an das Wolframatom gebunden, einem Metallacyclopenten entsprechend. Von **3** wurde eine röntgenographische Strukturanalyse vorgenommen: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $Z = 8$, 1134 unabhängige, beobachtete Reflexe, R 10.5%.

Die Gitterkonstanten sind a 1720.2; b 1717.9; c 2284.0 pm. Die Verbindung besteht aus PPh_4^+ -Ionen, $[\text{WBr}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})]^-$ -Ionen und eingelagerten CCl_4 -Molekülen, die fehlgeordnet sind. In dem Anion erreicht dank des seitwärts gebundenen Dibromacetylenliganden das Wolframatom zusammen mit den fünf Bromoliganden die Koordinationszahl sieben. Die WC_2Br_2 -Gruppe verursacht einen starken *trans*-Effekt, was zu einem um 10 pm längeren $\text{W}-\text{Br}(\textit{trans})$ -Abstand im Vergleich zu den übrigen WBr -Bindungen (250 pm) führt.

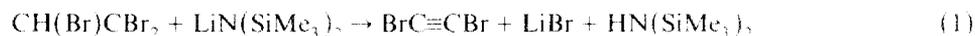
Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten haben wir über das komplexchemische Verhalten der Dihalogenacetylene $\text{IC}\equiv\text{CI}$ und $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ berichtet, die mit Wolframhexachlorid unter Bildung von $[\text{WCl}_4(\text{XC}\equiv\text{CX})]_2$ reagieren und mit Chlorid in die entsprechenden Chlorokomplexe $[\text{WCl}_5(\text{XC}\equiv\text{CX})]$ überführt werden konnten [1,2]. Nach spektroskopischen und kristallographischen Befunden sind die Dihalogenacetylenliganden seitlich und symmetrisch an das Wolframatom gebunden, einem Metallacyclopropen entsprechend. Auffällig ist der enorme Zuwachs an thermischer und mechanischer Stabilität, die die im freien Zustand explosiven Dihalogenacetylene durch die Komplexbildung erfahren. Wir berichten im folgenden über die ersten Beispiele mit Dibromacetylen als stabilem Komplexliganden.

Ergebnisse und Diskussion

$[\text{WCl}_4(\text{BrC}\equiv\text{CBr})]_2$ (**1**)

Versuche, in Diiodacetylenkomplexen des Wolframs die Iodatome mit Hilfe von AgCl und AgBr durch Chlor bzw. Brom zu substituieren, verliefen nur mit AgCl , nicht aber mit AgBr erfolgreich [2,3]. Wir haben deshalb die Synthese des Dibromacetylenkomplexes **1** durch direkte Einwirkung von $\text{BrC}\equiv\text{CBr}$ auf Wolframhexachlorid ausgeführt. Eine präparative Anwendung des sehr brisanten Dibromacetylens erfordert neben besonderen Schutzvorrichtungen seine Umsetzung sofort nach seiner Synthese ohne vorangehende Isolierung. Die bisher beschriebenen Verfahren zur Synthese von $\text{BrC}\equiv\text{CBr}$ aus Lithiumacetylid und Brom [4] bzw. durch Einleiten von Acetylen in wässrige Hypobromitlösung [5] erwiesen sich für unser Vorhaben als ungeeignet. Wir haben daher Dibromacetylen in Anlehnung an das Verfahren zur Herstellung von Dichloracetylen [6] aus Tribromethen und Lithiumbis(trimethylsilyl)amid in Hexan bei -78°C erzeugt und bei langsam ansteigender Temperatur im Argonstrom ausgetrieben:



Das so erzeugte Dibromacetylen wird direkt in einen Reaktionskolben eingeleitet, in dem sich Wolframhexachlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff befindet, dem zur Reduktion etwas Tetrachlorethen zugemischt ist. Dabei entsteht in guter Ausbeute **1** als rotbraunes, feuchtigkeitsempfindliches, aber weder bei mechanischer noch bei thermischer Beanspruchung explosives Kristallpulver:

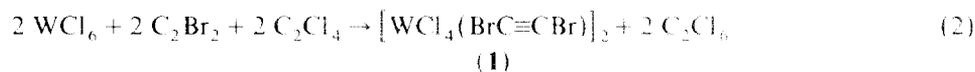


TABELLE 1

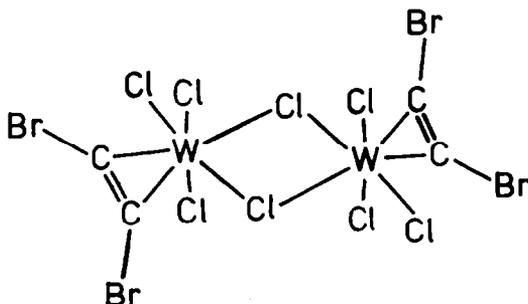
IR-SPEKTREN ($\nu(\text{cm}^{-1})$) VON **1** UND DER ANIONEN VON **2** UND **3**^a

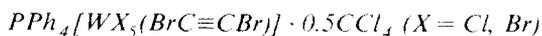
$[\text{WCl}_4(\text{BrC}\equiv\text{CBr})_2]$ (1)	$[\text{WCl}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})]^-$ (2)	$[\text{WBr}_5(\text{BrC}\equiv\text{CBr})]^-$ (3)	Zuordnung
1632st	1665m } ^b	1621st	$\nu(\text{C}=\text{C})$
925m	1650st }		
900st	966m }	900st	$\nu(\text{WC}_2)$
	913s }		
	883st }		
720s			$\nu(\text{CBr})$
380st	345st	258m }	$\nu(\text{WCl}_t)$
355sst	325Sch	225st }	$\nu(\text{WCl}_{4eq})$
330sst	316sst	215sst }	$\nu(\text{WBr}_{4eq})$
315st	296sst	205st }	
260st }			$\nu(\text{WCl}_2\text{W})$
248Sch }			
	266m-st }		$\nu(\text{WCl}_{ax})$
	250Sch }		

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

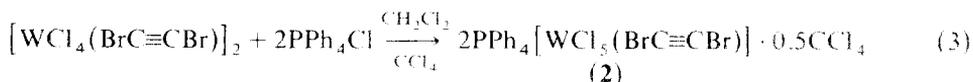
Aus der Reaktionslösung kann die Hauptmenge von **1** durch Filtration isoliert werden. Bei 10^{-4} Torr lässt es sich bei 160°C unzersetzt sublimieren; das Sublimat bildet schwarze Kristalle. Im Massenspektrum tritt unter Elektronenstossbedingungen (70 eV) als schwerster Molekülionenpeak der des $\text{WCl}_3(\text{C}_2\text{Br}_2)^+$ auf, gefolgt von Cl-ärmeren Bruchstücken. Das Massenspektrum zeigt in sehr untergeordnetem Ausmass Fragmente mit CCl-Gruppen; wahrscheinlich ist bereits beim Ablauf von Reaktion (2) ein geringfügiger Halogenaustausch vonstatten gegangen [3].

Die Formulierung von **1** als Dimeres folgt aus dem Befund des IR-Spektrums (Tab. 1), in dem neben den WCl-Valenzschwingungen für terminale Cl-Atome auch WCl_2W -Brückenvalenzschwingungen auftreten. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung des freien Dibromacetylens (2185 cm^{-1} , Rasse Σ_g^+ , Raman [7]) wird durch die seitliche Koordination nach 1632 cm^{-1} verschoben, was den Verhältnissen entsprechender Alkinkomplexe mit Metallacyclopropenstruktur entspricht [1,2,8]. Hierfür kennzeichnend sind auch die Lagen der WC-Valenzschwingungen, die sich in die Reihe der entsprechenden Dihalogenacetylenkomplexe $[\text{WCl}_4(\text{XC}\equiv\text{CX})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) [1,2] einfügen. Eine vergleichbare Charakteristik weist auch das IR-Spektrum von $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ auf, dessen Struktur kristallographisch geklärt ist [8]. Wir nehmen für **1** daher eine entsprechende Struktur an:

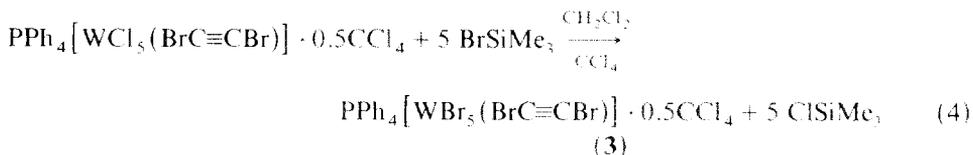




Der in Dichlormethan schwerlösliche Komplex **1** löst sich bei Zugabe eines Äquivalents Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Bildung des Chlorokomplexes **2**, der sich mit Tetrachlorkohlenstoff ausfällen lässt, wobei 0.5 Mol CCl_4 in das Gitter aufgenommen werden:



2 bildet schwarze, nur wenig feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die weder thermisch noch mechanisch zur Explosion zu bringen sind. Durch Einwirkung von überschüssigem Trimethylbromsilan auf **2** in CH_2Cl_2 findet vollständiger Halogen-austausch am Wolframatom statt:



Auch **3** lässt sich mit CCl_4 ausfällen; es bildet ein bernsteinfarbenedes Kristallpulver mit ähnlichen Eigenschaften wie **2**. Durch Abkühlen gesättigter Lösungen in CH_2Cl_2/CCl_4 -Gemischen liessen sich Einkristalle von **3** erhalten, die für eine röntgenographische Strukturbestimmung geeignet waren (s. u.).

In den IR-Spektren von **2** und **3** (Tab. 1) treten die C=C-Valenzschwingungen der Metallacyclopropengruppen im erwarteten Bereich auf, ebenso die WC-Valenzschwingungen, deren sehr kurzweilige Lage bei etwa 900 cm^{-1} auf merkliche π -Bindungsanteile der WC-Bindungen schliessen lässt. Die Symmetrie des $[WBr_5(BrC\equiv CBr)]^-$ -Ions von **3** erfüllt recht gut die Punktgruppe C_{2v} (s. u.). Im Einklang mit den Auswahlregeln [9] werden für die äquatoriale WBr_4 -Gruppe vier Valenzschwingungen ($2A_1, B_1, B_2$) beobachtet, während die W-Br-Valenzschwingung des zur Acetylenfunktion *trans*-ständigen Bromatoms wegen des zu erwartenden *trans*-Effektes unterhalb 200 cm^{-1} auftreten sollte. Eine entsprechende Charakteristik der WCl-Valenzschwingungen weist das IR-Spektrum des $[WCl_5(BrC\equiv CBr)]^-$ -Ions von **2** auf; hier lässt sich neben den vier WCl-Valenzschwingungen der äquatorialen Chloratome im Bereich von $345\text{--}296\text{ cm}^{-1}$ die W-Cl-Valenzschwingung des *trans*-ständigen Cl-Atoms mit 266 cm^{-1} deutlich langwellig abgesetzt erkennen (Tab. 1).

Die Kristallstruktur von $PPh_4[WBr_5(BrC\equiv CBr)] \cdot 0.5CCl_4$ (**3**)

Tabelle 2 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. 3 die Bindungsabstände und -winkel, Tab. 4 die Atomkoordinaten*.

Die Verbindung ist aufgebaut aus PPh_4^+ -Ionen, $[WBr_5(C_2Br_2)]^-$ -Anionen (Fig. 1) und eingelagerten CCl_4 -Molekülen, die fehlgeordnet sind und die Genauigkeit der Strukturlösung beeinflussen (siehe Tab. 2). $PPh_4[WBr_5(C_2Br_2)] \cdot 0.5CCl_4$ kri-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51970, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

TABELLE 2

KRISTALLDATEN UND ANGABEN ZUR KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNG VON $\text{PPh}_4\text{[WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$

Gitterkonstanten	a 1720.2(4) pm b 1717.9(3) pm c 2284.0(5) pm
Zellvolumen	$6749 \times 10^{-30} \text{ m}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle, Z	8
Dichte (ber.)	2.33 g cm^{-3}
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$
Ausgelöschte Reflexe	$0kl$ mit $k = 2n + 1$, $h0l$ mit $l = 2n + 1$; $kk0$ mit $k = 2n + 1$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur	23°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	20; $8 < \theta < 17^\circ$
Messbereich; Abtastungsmodus	$\theta < 17^\circ$; ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	1946
Zahl der unabhängigen Reflexe	1946
Zahl der unbeobachteten Reflexe	812 mit $F < 2\sigma(F)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption (μ 116 cm^{-1} ; Transmissionsfaktoren 0.65 bis 0.12)
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	Minimalisieren von $\sum w(F_0 - F_c)^2$, $w = 1.3/\sigma^2(F)$
Restriktionen	Phenylgruppen als starre Einheiten behandelt (C-C 139.5; C-H 108 pm). Isotrope Temperaturfaktoren für die C-Atome und Cl-Atome des CCl_4 -Moleküls, ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für die H-Atome
Verwendete Rechenprogramme	[10–12]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[13,14]
$R = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 $	10.5%
$R = [\sum w(F_0 - F_c)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$	6.5%
Besonderheiten	Das CCl_4 -Molekül lässt sich nicht genau lokalisieren; es wurden vier Cl-Positionen mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.5 und mit relativ grossen Temperaturfaktoren berücksichtigt, die Werte sind jedoch unzuverlässig. Wegen der Nähe zum Inversionszentrum in $1/2, 1/2, 1/2$ kann maximal ein halbes CCl_4 -Molekül vorhanden sein.

stallisiert isotyp zum $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{Cl}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ [2] in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$, während der Diiodacetylenkomplex $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{I}_2)] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [1] monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert. In allen drei Verbindungen haben die Anionen einen völlig analogen Aufbau. Der C_2Br_2 -Ligand im $[\text{WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)]^-$ -Ion ist seitwärts und symmetrisch an das Wolframatom gebunden; die CC-Achse befindet sich in Lückenposition zu den äquatorialen Bromato-

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°) VON $\text{PPh}_4[\text{WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)] \cdot 0,5\text{CCl}_4$

W-Br(1)	250,9(7)	Br(1)-W-Br(2)	87,7(2)
W-Br(2)	251,3(8)	Br(1)-W-Br(3)	168,7(3)
W-Br(3)	251,5(7)	Br(1)-W-Br(4)	90,4(3)
W-Br(4)	248,3(9)	Br(1)-W-Br(5)	84,5(3)
W-Br(5)	260,4(8)	Br(2)-W-Br(3)	90,9(2)
W-C(1)	193(6)	Br(2)-W-Br(4)	169,0(3)
W-C(2)	182(7)	Br(2)-W-Br(5)	84,1(3)
C(1)-C(2)	121(9)	Br(3)-W-Br(4)	88,8(3)
C(1)-Br(6)	192(6)	Br(3)-W-Br(5)	84,1(3)
C(2)-Br(7)	192(7)	Br(4)-W-Br(5)	84,9(3)
P-C(11)	183(4)	C(1)-W-Br(1)	86(2)
P-C(21)	182(4)	C(1)-W-Br(2)	105(2)
P-C(31)	177(4)	C(1)-W-Br(3)	106(2)
P-C(41)	182(4)	C(1)-W-Br(4)	85(2)
		C(1)-W-Br(5)	166(2)
C(11)-P-C(21)	110(2)	C(2)-W-Br(1)	112(2)
C(11)-P-C(31)	111(2)	C(2)-W-Br(2)	81(2)
C(11)-P-C(41)	111(2)	C(2)-W-Br(3)	79(2)
C(21)-P-C(31)	109(2)	C(2)-W-Br(4)	110(2)
C(21)-P-C(41)	105(2)	C(2)-W-Br(5)	157(2)
C(31)-P-C(41)	110(2)	C(1)-W-C(2)	37(3)
		W-C(1)-Br(6)	142(3)
		W-C(1)-C(2)	67(4)
		W-C(2)-Br(7)	153(4)
		W-C(2)-C(1)	76(5)
		C(1)-C(2)-Br(7)	131(6)
		C(2)-C(1)-Br(6)	150(6)

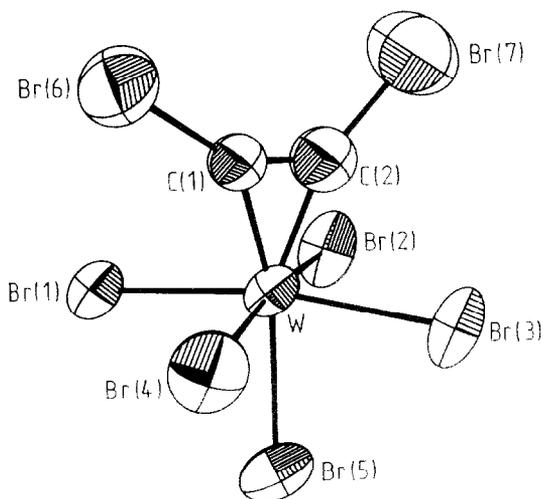


Fig. 1. Struktur des $[\text{WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)]^-$ -Ions mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 23°C).

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN UND PARAMETER (Å) FÜR DEN ÄQUIVALENTEN ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOR [15]^a

Atom	x	y	z	U
W.	0.1599(2)	0.1693(2)	0.1639(1)	0.050(2)
Br(1)	0.0499(4)	0.1127(5)	0.1057(4)	0.066(7)
Br(2)	0.0598(4)	0.2415(5)	0.2228(5)	0.078(7)
Br(3)	0.2675(4)	0.2483(5)	0.2088(5)	0.080(7)
Br(4)	0.2549(5)	0.1181(6)	0.0917(5)	0.097(8)
Br(5)	0.1481(6)	0.2868(4)	0.0924(4)	0.103(7)
Br(6)	0.1585(7)	-0.0422(5)	0.1827(5)	0.136(9)
Br(7)	0.1731(7)	0.1178(6)	0.3190(5)	0.15(1)
P	0.163(1)	0.413(1)	0.3835(8)	0.04(1)
C(1)	0.166(4)	0.068(4)	0.200(3)	0.06(2)
C(2)	0.173(4)	0.124(4)	0.235(3)	0.07(2)
C(12)	0.081(4)	0.311(5)	0.462(4)	0.06(2)
C(13)	0.013(7)	0.275(7)	0.464(5)	0.06(4)
C(14)	-0.031(5)	0.240(7)	0.428(4)	0.03(3)
C(15)	-0.038(6)	0.285(7)	0.376(5)	0.01(3)
C(16)	0.023(4)	0.335(5)	0.364(3)	0.05(2)
C(11)	0.082(4)	0.349(4)	0.404(3)	0.05(2)
C(22)	0.113(5)	0.508(6)	0.471(5)	0.11(4)
C(23)	0.114(3)	0.567(4)	0.513(3)	0.02(2)
C(24)	0.190(4)	0.596(4)	0.533(4)	0.06(3)
C(25)	0.252(4)	0.580(4)	0.497(3)	0.06(2)
C(26)	0.251(4)	0.525(5)	0.454(3)	0.03(2)
C(21)	0.179(4)	0.486(4)	0.440(3)	0.04(2)
C(42)	0.261(4)	0.299(5)	0.415(4)	0.10(3)
C(43)	0.336(5)	0.257(4)	0.410(4)	0.08(2)
C(44)	0.397(4)	0.279(5)	0.371(4)	0.09(3)
C(45)	0.376(4)	0.336(6)	0.341(5)	0.09(3)
C(46)	0.307(3)	0.389(4)	0.343(3)	0.04(2)
C(41)	0.252(4)	0.357(4)	0.375(3)	0.05(2)
C(32)	0.150(4)	0.423(4)	0.262(4)	0.06(3)
C(33)	0.126(4)	0.459(5)	0.209(4)	0.09(3)
C(34)	0.102(3)	0.535(4)	0.210(3)	0.05(2)
C(35)	0.096(4)	0.579(5)	0.262(5)	0.10(3)
C(36)	0.119(3)	0.542(4)	0.314(3)	0.02(2)
C(31)	0.142(3)	0.460(3)	0.321(3)	0.02(2)
Cl(1)	0.543(4)	0.438(4)	0.451(3)	0.18(3)
Cl(2)	0.548(5)	0.556(5)	0.527(4)	0.21(4)
Cl(3)	0.576(3)	0.535(4)	0.469(4)	0.15(2)
Cl(4)	0.539(3)	0.441(4)	0.563(3)	0.19(3)

^a Die Atome Cl(1) bis Cl(4) des fehlgeordneten CCl₄-Moleküls haben eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.5.

men Br(1)–Br(4)/Br(2)–Br(3). Die Ausbildung der Cyclopropengruppe verursacht einen starken *trans*-Effekt, der sich in dem um etwa 10 pm längeren W–Br-Abstand des *trans*-ständigen Bromliganden Br(5) äussert und den man auch an den Bindungswinkeln Br(5)–W–Br(1–4) erkennt, die im Mittel mit 84.5° deutlich kleiner sind als die Idealwinkel am Oktaeder.

Bei der Packung im Kristall sind in Richtung *a* Anionen und Kationen abwechselnd so gestapelt, dass die W(C₂Br₂)-Ebenen und die Phenyrringe (C(31) bis C(36))

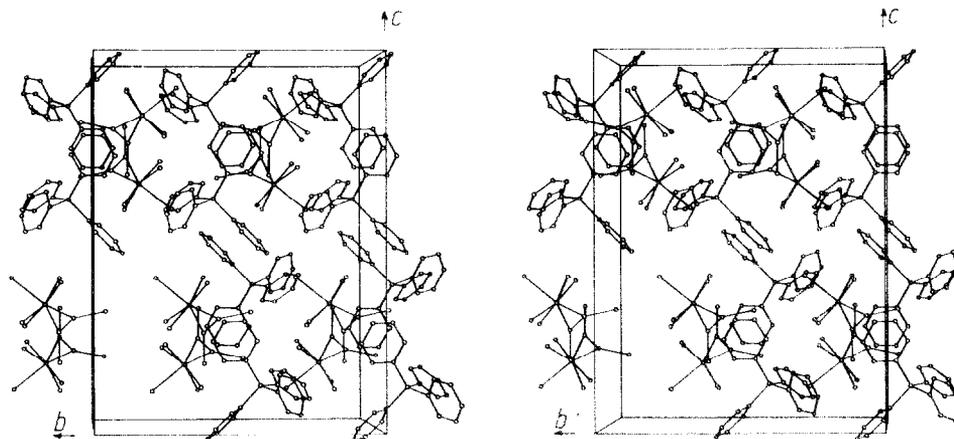


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $\text{PPh}_4[\text{WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ bei Blick entlang der a -Achse. Das fehlgeordnete CCl_4 -Molekül ist nicht eingezeichnet. Zur besseren Übersicht wurden in der linken unteren Hälfte zwei PPh_4^+ -Ionen weggelassen.

flach übereinander liegen (Fig. 2). Die CCl_4 -Moleküle sind stark fehlgeordnet; im statistischen Mittel befindet sich ein halbes CCl_4 -Molekül in der Nähe des Inversionszentrums in $1/2, 1/2, 1/2$; seine Atomlagen lassen sich jedoch nicht befriedigend verfeinern. Aus diesem Grund bleibt auch der R -Wert höher als üblich; genau die gleiche Situation wurde auch beim isotypen $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{Cl}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ angetroffen.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff, sie wurden unter Argon ausgeführt. CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_2Cl_4 , CHBrCBr_2 und BrSiMe_3 wurden über P_4O_{10} destilliert, Diethylether und Hexan über Natrium. Lithium(bis(trimethylsilyl)amid) war ein handelsübliches Präparat, Wolframhexachlorid wurde aus den Elementen hergestellt. PPh_4Cl war ein handelsübliches Produkt; es wurde i. Vak. bei 100°C getrocknet. Dibromacetylen wurde in Anlehnung an das Verfahren zur Herstellung von $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ [6] aus C_2HBr_3 und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Hexan hergestellt und durch Austreiben mittels eines Argonstromes ohne Isolierung direkt zur Umsetzung gebracht (s. u.).

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 577 registriert; CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen. Zur Strukturaufklärung diente ein Einkristall von $\text{PPh}_4[\text{WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$, der sich in einer Quarzkapillare befand. Weissenbergaufnahmen zeigten eine geeignete Kristallqualität an und dienen zur Feststellung der Auslöschungsgesetze.

$[\text{WCl}_4(\text{BrC}\equiv\text{CBr})]_2$ (I)

Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 16.7 g (100 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amidlösung in 100 ml Hexan wird eine 1:1-Mischung von Tribrommethen (26.5 g = 9.8 ml = 100 mmol) und Diethylether (7.4 g = 10.4 ml = 100 mmol) innerhalb von 20 min zugetropft. Im Verlaufe von 3 h wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, während das entstehende C_2Br_2 durch einen Argonstrom

in den direkt angeschlossenen Reaktionskolben übergetrieben wird, in dem eine Suspension von 9.93 g WCl_6 (25 mmol) in 50 ml CCl_4 und 10 ml C_2Cl_4 unter Rückfluss auf 80°C erhitzt wird. Die Hexanlösung wird zunächst 2 h auf 50°C und dann 3 h auf $70\text{--}80^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei das WCl_6 nach und nach in Lösung geht und gleichzeitig aus der tiefrot gefärbten Lösung ein rotbraunes Pulver ausfällt, das nach dem Abkühlen abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird (Ausbeute: 6.25 g). Aus dem Filtrat fallen nach Einengen und Abkühlen auf 6°C weitere 1.35 g rotbraunes Kristallpulver aus. Zur weiteren Reinigung wird im Hochvakuum auf 160°C erhitzt. Zuerst sublimieren Spuren von WOCl_4 und geringe Mengen unumgesetztes WCl_6 ab, anschliessend sublimiert $[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{Br}_2)]_2$ und scheidet sich in Form schwarzer Kristalle oberhalb des Heizbades ab. Ausbeute 7.60 g (60%). Elementaranalyse: Gef.: C, 4.84; Cl, 27.34; W, 36.40. $\text{WCl}_4\text{C}_2\text{Br}_2$ (509.5) ber.: C, 4.71; Cl, 27.83; W, 36.08%.

$\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$

2.30 g $[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{Br}_2)]_2$ (2.26 mmol) werden in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit einer Lösung von 1.70 g PPh_4Cl (4.53 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Aus der klaren Lösung fallen durch Zugabe von 10 ml CCl_4 schwarze Kristalle aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 3.80 g (88%). Elementaranalyse: Gef.: C, 33.32; H, 2.30; Cl, 26.39. $\text{C}_{26.5}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Cl}_7\text{PW}$ (961.3) ber.: C, 33.11; H, 2.10; Cl, 25.82%.

$\text{PPh}_4[\text{WBr}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$

2.80 g $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{Br}_2)] \cdot 0.5\text{CCl}_4$ (2.91 g) werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 5 ml (5.92 g) Me_3SiBr (38.63 mmol) versetzt und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 20 ml CCl_4 kristallisieren innerhalb von 5 h 2.80 g bernsteinbraune Einkristalle aus, die abfiltriert, mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ gewaschen und mit Argon trocken geblasen werden. Aus dem Filtrat fallen nach 2 d bei 6°C weitere 0.4 g braune Kristalle aus. Ausbeute: 3.20 g (97%). Elementaranalyse: Gef.: C, 27.04; H, 1.98; Cl, 5.40. $\text{C}_{26.5}\text{H}_{20}\text{Br}_7\text{Cl}_2\text{PW}$ (1183.5) ber.: C, 26.89; H, 1.70; Cl, 5.99%.

Dank

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

Literatur

- 1 K. Stahl, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., 527 (1985) 7.
- 2 K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., 533 (1986) 73.
- 3 K. Stahl, Dissertation Universität Marburg, 1986.
- 4 E. Kloster-Jensen, Tetrahedron, 27 (1971) 33.
- 5 F. Straus, L. Kollek und W. Heyn, Chem. Ber., 63 (1930) 1868.
- 6 A.S. Kendc und P. Fludzinski, Synthesis, (1982) 455.
- 7 P. Klaboe, E. Koster-Jensen, D.H. Christensen und I. Johnson, Spectrochim. Acta, 26A (1970) 1567.
- 8 E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., 514 (1984) 18.
- 9 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1982.
- 10 U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg, 1971.

- 11 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England 1976.
- 12 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1965.
- 13 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 14 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 15 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.