

## Unsymmetrisch substituierte Alkinkomplexe von Wolfram(IV). Die Kristallstruktur von $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{HC}\equiv\text{CPh})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Meinolf Kersting, Kurt Dehnicke\*,

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

und Dieter Fenske

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Niederurseler Hang,  
D-6000 Frankfurt/Main 50 (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. November 1987)

### Abstract

The alkynes  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  and  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  react with tungsten hexachloride in  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , respectively, to form the alkyne complexes  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH})]_2$  (**1**) and  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})]_2$  (**2**). Their IR spectra indicate that they are dimerised via chloro bridges. Complexes **1** and **2** are soluble in dichloromethane, when donor solvents like diethyl ether or acetonitrile are added. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the ether adduct of **2** are consistent with alkyne ligand-like bonding which is best described as one of the metallocyclopropene type. Reaction of **2** with tetraphenylphosphonium chloride in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  forms the complex  $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**), which is soluble in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Its structure was determined from X-ray diffraction studies: Space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.072$  for 5769 observed, independent reflections. The lattice constants at 90 K are:  $a$  751.3,  $b$  1620.9,  $c$  2752.6 pm;  $\beta$  94.47°. The crystal lattice of compound **3** consists of  $\text{PPh}_4^+$  and  $[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$  ions, and includes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules. In the anion the alkyne ligand is coordinated side-on to the metal; the bonding features correspond to the metallocyclopropene type with W–C bond lengths of 200 and 203 pm, respectively, and C–C bond length of 125 pm.

### Zusammenfassung

Die Alkine  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  und  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  reagieren mit Wolframhexachlorid in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Bildung der Alkinkomplexe  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH})]_2$  (**1**) bzw.  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})]_2$  (**2**), deren Dimerisierung nach den IR-Spektren über Chlorbrücken erfolgt. **1** und **2** lösen sich in Dichlormethan nach Zugabe von Donor-Solventien wie Diethylether oder Acetonitril. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-

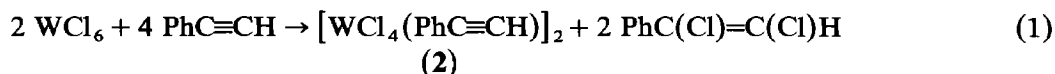
Spektren des Diethyletherats von **2** sind im Einklang mit einer Metallacyclopropenstruktur der Alkinfunktion. **2** bildet mit Tetraphenylphosphoniumchlorid den in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslichen Komplex  $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**), den wir durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert haben: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 7.2\%$  für 5769 unabhängige beobachtete Reflexe. Gitterabmessungen bei 90 K:  $a$  751.3,  $b$  1620.9,  $c$  2752.6 pm;  $\beta$  94.47°. **3** besteht aus  $\text{PPh}_4^+$ -Ionen, Anionen  $[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$  und eingelagerten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen. Im Anion ist der Alkinligand seitlich gemäss einer Metallacyclopropenstruktur mit Bindungsabständen W–C von 200 bzw. 203 pm und CC von 125 pm koordiniert.

## Einleitung

Wolframhexachlorid initiiert die Polymerisation von Phenylacetylen, wobei sich lineare Polymere bilden [1–4]. In Verbindung mit Cokatalysatoren vermag Wolframhexachlorid auch die Metathese von Olefinen und Cycloolefinen zu katalysieren [5–7]. Aus Untersuchungen zum Mechanismus der Polymerisation wurde auf die Beteiligung von Metallcarbenen [2,6,8,9] bzw. von  $\eta^4$ -Cyclobutadien-Metallkomplexen [6,9] als mögliche Zwischenverbindungen geschlossen. Mit der Isolierung des Primärproduktes der Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , dem Metallacyclopropenderivat  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})]_2$ , erbringen wir im folgenden Anregungen für neue Überlegungen zu diesem Thema.

## Ergebnisse

Wolframhexachlorid reagiert in einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ -Suspension bei 5–7°C in langsamer Reaktion mit einer Lösung von Phenylacetylen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gemäss Gl. 1 unter Bildung von  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})]_2$  (**2**), einem rotbraunen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristallpulver:



Von Bedeutung für den Ablauf von Reaktion 1 ist das möglichst exakte Einhalten der Temperatur. Ist diese zu niedrig, so verläuft die Umsetzung extrem langsam; ist sie zu hoch, so kommt es im wesentlichen zur Polymerisation des Phenylacetylen. Das Phenylacetylen fungiert in Gl. 1 auch als Reduktionsmittel, das Wolfram(VI) zu Wolfram(IV) im Produkt **2** reduziert und dabei als Chlorakzeptor dient. In entsprechender Weise hatten wir früher auch Diphenylacetylen als Ligandengruppe und Reduktionsmittel gegenüber  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$  und  $\text{ReCl}_5$  eingesetzt und dabei Diphenylacetylenkomplexe von Niob(III), Molybdän(IV), Wolfram(IV) und Rhenium(V) erhalten [10,11].

In ganz analoger Weise lässt sich auch  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH})]_2$  (**1**) aus  $\text{WCl}_6$  und Trimethylsilylacetylen in  $\text{CCl}_4$ -Suspension bei 15°C erhalten. **1** ist ein dunkelgrünes, ebenfalls feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, das sich nur sehr wenig in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löst. Dagegen liess sich das Tertiärbutylacetylderivat  $[\text{WCl}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH})]_2$  nicht in reiner Form gewinnen, da in diesem Fall die Polymerisationsgeschwindigkeit des  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$  zu gross ist [12].

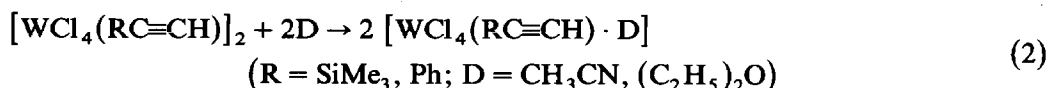
Tabelle 1

<sup>13</sup>C-Kernresonanzspektren des Diethyletherats von **2** und von Vergleichsverbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta$ (ppm) <sup>a</sup>	Literatur
[WCl <sub>4</sub> (PhC≡CH)(OEt <sub>2</sub> )]	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	269.87(≡CH); 259.28(≡CPh)	diese Arbeit
[WCl <sub>4</sub> (Me <sub>3</sub> SiC≡CSiMe <sub>3</sub> )(OEt <sub>2</sub> )]	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	282.58(≡CSi)	[14]
[WCl <sub>4</sub> (ClC≡CCl)(OEt <sub>2</sub> )]	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	272.95(≡CCl)	[15]
[WCl <sub>4</sub> (IC≡CI)(OEt <sub>2</sub> )]	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	244.23(≡CI)	[14]
[WCl <sub>4</sub> (PhC≡CC≡CSiMe <sub>3</sub> )(OEt <sub>2</sub> )]	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	265.53(≡CPh); 264.76(≡CC)	[16]
[W(OCMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> )]	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	213.2(≡CEt)	[17]

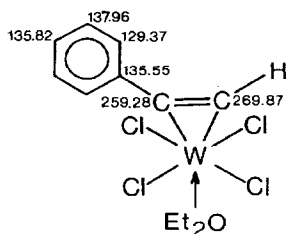
<sup>a</sup>  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS.

**1** und **2** lösen sich in Dichlormethan bei Zugabe solvatisierender Lösungsmittel wie Acetonitril oder Diethylether, was zur Bildung monomerer Komplexe führt:



Das Diethyletherat von **2** haben wir in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung kernresonanzspektroskopisch charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachten wir das Resonanzsignal des Acetylen-H-Atoms stark entschirmt bei  $\delta$  13.84 ppm, was im Einklang mit dem Bindungszustand des Alkinliganden als 4-Elektronendonator und einer Metallacyclopropenstruktur ist [13].

Die Lagen der <sup>13</sup>C-Kernresonanzsignale entsprechen denen vergleichbarer Acetylenkomplexe mit Wolfram(IV) (vergl. Tab. 1):



Das C-Atom der CH-Gruppe des Acetylenliganden weist eine Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(C, H) von 227.19 Hz auf. Der Betrag dieser Kopplungskonstante kann als Sonde für das Mass der Hybridisierung des Acetylen-C-Atoms angesehen werden. Unter der Annahme, dass der Fermi-Kontakt-Term für die Kopplung verantwortlich ist, korreliert der s-Anteil des Kohlenstoff-Hybrid-Orbitals mit der <sup>1</sup>J(C, H)-Kopplungskonstante nach der empirischen Beziehung

$${}^1J(\text{C}, \text{H}) = 500 \cdot s \text{ Hz} \quad [18]$$

Daraus folgt für den s-Anteil ein Wert von ~ 45%, der zwischen den Werten für sp-Hybridisierung (50%) und sp<sup>2</sup>-Hybridisierung (33%) liegt. Generell gilt jedoch, dass eine Erhöhung von <sup>1</sup>J(C, H) in Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen gegenüber der Kopplung im freien Liganden beobachtet wird [19], was mit einer Zunahme der effektiven Kernladung einhergeht [20].

Die Zugabe der äquivalenten Menge Tetraphenylphosphoniumchlorid zu einer Suspension von **2** in Dichlormethan führt zu einer dunkelrotbraunen Lösung, aus

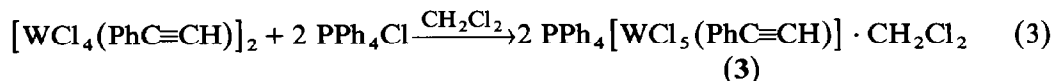
Tabelle 2

Charakteristische IR-Absorptionen ( $\nu(\text{cm}^{-1})$ ) der Komplexe **1**, **2** und des Anions von **3**<sup>a</sup>

$[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH})]_2$ (1)	$[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})]_2$ (2)	$[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$ (3)	Zuordnung
3065m	3060m	3060s	$\nu(\text{CH})(\equiv\text{CH})$
1590m	1633sst	1638m	$\nu(\text{C}=\text{C})$
928st	960sst	960m	$\nu(\text{WC}_2)$
	393Sch		
375Sch	379st	348st	$\nu(\text{WCl terminal})$
357sst	360sst	310sst	
326sst	332sst	284st	
270st	274st		
	222 }		$\nu(\text{WCl}_2\text{W})$
		250st	$\nu(\text{WCl-trans})$

<sup>a</sup> Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

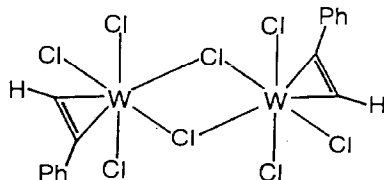
der nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff und Abkühlen rotbraune Kristalle des Pentachloroderivatives **3** entstehen:



Das eingelagerte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird im Vakuum langsam abgegeben, so dass man die Kristalle nur im Argonstrom trockenspült.

In den IR-Spektren sind alle drei Acetylenkomplexe durch charakteristische Valenzschwingungen gekennzeichnet (Tab. 2). Die CH-Valenzschwingung der  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ -Gruppe tritt bei  $\sim 3060 \text{ cm}^{-1}$  auf, was gegenüber  $\nu(\text{CH})$  von Phenylacetylen ( $3288 \text{ cm}^{-1}$ ) einer langwelligen Verschiebung von  $228 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Die CH-Valenzschwingung liegt damit im Bereich von olefinischen CH-Valenzschwingungen [21], was mit der Metallacyclopropenstruktur und mit den Kernresonanzspektren (s.o.) gut übereinstimmt. Hierzu passt auch die C=C-Valenzschwingung, die bei etwa  $1600 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird und gegenüber freiem  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$  ( $2212 \text{ cm}^{-1}$ ) die einer C=C-Doppelbindung entsprechende Frequenzlage [21] aufweist. Diese Schwingung wird in diesem Bereich auch in den IR-Spektren anderer Übergangsmetall-Acetylenkomplexe mit Metallacyclopropenstruktur gefunden [10–12, 14–16]. In den Komplexen **1** und **2** beobachten wir im Bereich der WCl-Valenzschwingungen [22] Absorptionen, die sowohl für terminale WCl-Bindungen als auch für solche des Brückentyps  $\text{WCl}_2\text{W}$  charakteristisch sind [22].

Wir formulieren daher für **2** eine Struktur gemäss (entsprechendes gilt für **1**):



Eine ganz entsprechende Charakteristik der WCl-Valenzschwingungen im IR-Spektrum weist auch der Komplex  $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  auf, bei dem die

Tabelle 3

Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $P(C_6H_5)_4[WCl_5(C_6H_5C\equiv CH) \cdot CH_2Cl_2]$ 

Gitterkonstanten	$a$ 751.3(7), $b$ 1620.9(13), $c$ 2752.6(20) pm $\beta$ 94.47(4)°
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1.76 g/cm <sup>3</sup>
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED/II
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur	95 K
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Messbereich, Abtastungsmodus	$2\theta_{\max} = 56^\circ$ , $\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	8956
Zahl der unabhängigen Reflexe	5769 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorptionskorrektur, Psi-scan, $\mu(Mo-K_\alpha)$ 41.0 cm <sup>-1</sup>
Strukturaufklärung	W-Atom nach Patterson, übrige Atome aus Differenz-Fourier-Sythesen
Verfeinerung	Alle Atome ausser H-Atome anisotrop
Restriktionen	H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese isotrop verfeinert
Verwendete Rechenprogramme	SHELX-76, SCHAKAL
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen 1974
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	7.2%

zentrosymmetrische dimere Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse geklärt ist [23].

### Die Kristallstruktur von $PPh_4[WCl_5(PhC\equiv CH)] \cdot CH_2Cl_2$

Tabelle 3 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. 4 die Bindungsabstände und -winkel, Tab. 5 die Atomkoordinaten\*.

Die Verbindung besteht aus Tetraphenylphosphoniumkationen, eingelagerten  $CH_2Cl_2$ -Molekülen und Anionen  $[WCl_5(PhC\equiv CH)]^-$ , in denen das Wolframatom von den zwei C-Atomen des seitlich koordinierten Phenylacetylenliganden und von fünf Chlorliganden verzerrt oktaedrisch umgeben ist (Fig. 1). Das H-Atom an der Acetylenfunktion liess sich kristallographisch nicht lokalisieren. Die beiden WC-Abstände sind mit 200 und 203 pm nur wenig voneinander verschieden; ihre Werte lassen auf einen merklichen  $\pi$ -Bindungsanteil an der WC-Bindung schliessen. Der CC-Abstand des Phenylacetylenliganden liegt mit 125 pm zwischen den Werten einer  $C\equiv C$ -Dreifachbindung ( $\sim 120$  pm) und einer  $C=C$ -Doppelbindung ( $\sim 134$  pm) [24]. Hierzu passt auch der Bindungswinkel C(1)-C(2)-C(3) mit  $140^\circ$ . Die Bindungsverhältnisse im  $WC_2$ -Ring entsprechen damit der früher von uns diskutierten  $\pi$ -Elektronendelokalisation mit einem merklichen Metallacyclopro-

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52830, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 4

Bindungsabstände (pm) und -Winkel ( $^{\circ}$ ) von  $P(C_6H_5)_4[WCl_5(HC\equiv C-C_6H_5)] \cdot CH_2Cl_2$ 

W-C(1)	200.2(15)	W-C(1)-C(2)	73.2(8)
W-C(2)	203.2(10)	W-C(2)-C(3)	148.8(8)
W-Cl(1)	235.2(2)	W-C(2)-C(1)	70.6(8)
W-Cl(2)	237.0(2)	C(1)-C(2)-C(3)	140.3(12)
W-Cl(3)	237.0(2)	C(2)-C(3)-C(4)	118.2(10)
W-Cl(4)	249.0(3)	C(2)-C(3)-C(8)	122.1(11)
W-Cl(5)	237.0(2)		
C(1)-C(2)	125.3(14)	C(1)-W-C(2)	36.2(4)
C(2)-C(3)	144.7(14)	C(1)-W-Cl(1)	108.1(4)
		C(1)-W-Cl(2)	83.8(4)
P-C(9)	180.3(9)	C(1)-W-Cl(3)	80.8(3)
P-C(15)	178.7(10)	C(1)-W-Cl(4)	160.0(3)
P-C(21)	180.3(9)	C(1)-W-Cl(5)	109.7(3)
P-C(27)	180.1(9)	C(2)-W-Cl(1)	83.2(3)
		C(2)-W-Cl(2)	109.1(3)
C-Cl(6)	173(1)	C(2)-W-Cl(3)	106.4(3)
C-Cl(7)	175(2)	C(2)-W-Cl(4)	163.5(3)
		C(2)-W-Cl(5)	85.0(3)
Cl(1)-W-Cl(2)	167.5(1)		
Cl(1)-W-Cl(3)	89.1(1)	C(9)-P-C(15)	112.3(4)
Cl(1)-W-Cl(4)	83.7(1)	C(9)-P-C(21)	107.0(5)
Cl(1)-W-Cl(5)	91.8(1)	C(9)-P-C(27)	111.5(4)
Cl(2)-W-Cl(3)	89.2(1)	C(15)-P-C(21)	111.0(4)
Cl(2)-W-Cl(4)	83.9(1)	C(15)-P-C(27)	104.4(5)
Cl(2)-W-Cl(5)	87.4(1)	C(21)-P-C(27)	110.8(4)
Cl(3)-W-Cl(4)	83.3(1)		
Cl(3)-W-Cl(5)	168.6(1)	Cl(6)-C-Cl(7)	111.0(9)
Cl(4)-W-Cl(5)	85.5(1)		
<i>Diederwinkel (<math>^{\circ}</math>)</i>			
W-C(1)-C(2)/C(3)-C(8)		10.30	
W-C(1)-C(2)/W-Cl(3)-Cl(4)-Cl(5)		45.57	

penanteil [14]. Verhältnismässig kurz ist auch der Abstand C(2)-C(3) mit 145 pm im Vergleich zu typischen C-C-Einfachbindungslängen (153–156 pm [24]). Da zugleich der Phenylring mit dem  $WC_2$ -Ring nahezu coplanar angeordnet ist (Diederwinkel  $10.3^{\circ}$ ), dürfte eine merkliche Konjugation der  $\pi$ -Elektronen-Systeme der beiden Ringe vorliegen.

Der  $WC_2$ -Ring befindet sich nahezu ideal in Lückenposition zu den äquatorialen  $WCl$ -Gruppen Cl(1)-W-Cl(5) bzw. Cl(2)-W-Cl(3) (Fig. 1). Auf den *trans*-ständigen Chlorliganden Cl(4) wird ein kräftiger *trans*-Einfluss ausgeübt: Die Bindungslänge W-Cl(4) ist 12 pm länger als die der vier äquatorialen W-Cl-Abstände. Indirekt ist der durch die kurzen WC-Bindungen verursachte *trans*-Einfluss auch an den Bindungswinkeln Cl(4)-W-Cl<sub>äquatorial</sub> erkennbar, der im Mittel  $84^{\circ}$  beträgt, so dass die vier äquatorialen Chloratome mit dem Wolframatom keine gemeinsame Ebene bilden können.

### Schlussbemerkung

Mit der Isolierung eines Phenylacetylenkomplexes des Wolfram(IV) bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf  $WCl_6$  bedürfen die bisherigen Vorstellungen

Tabelle 5

Atomkoordinaten und Parameter  $U$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$  [25]  $U$ -Werte als  $10^{-4}$ -fache in  $\text{pm}^2 (\text{\AA}^2)$

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$
W	0.4304(1)	0.2248(0)	0.1442(0)	0.024(1)
Cl(1)	0.3670(4)	0.2111(2)	0.2261(1)	0.033(1)
Cl(2)	0.4314(5)	0.2265(2)	0.0581(1)	0.036(1)
Cl(3)	0.5134(4)	0.0838(2)	0.1439(1)	0.037(1)
Cl(4)	0.1237(4)	0.1683(2)	0.1273(1)	0.043(1)
Cl(5)	0.2914(4)	0.3561(2)	0.1380(1)	0.036(1)
C(1)	0.695(2)	0.2378(7)	0.1423(5)	0.042(6)
C(2)	0.647(2)	0.2876(5)	0.1735(3)	0.024(4)
C(3)	0.722(2)	0.3456(6)	0.2095(4)	0.031(5)
C(4)	0.910(2)	0.3490(7)	0.2181(4)	0.038(6)
C(5)	0.991(2)	0.4037(8)	0.2505(5)	0.050(6)
C(6)	0.884(3)	0.4548(8)	0.2770(5)	0.050(7)
C(7)	0.697(2)	0.4533(8)	0.2692(5)	0.047(7)
C(8)	0.614(2)	0.3981(7)	0.2357(4)	0.037(5)
P(1)	0.5982(4)	0.1562(1)	0.3928(1)	0.023(1)
C(9)	0.451(2)	0.0692(5)	0.3967(3)	0.025(4)
C(10)	0.474(2)	0.0071(6)	0.4302(4)	0.031(4)
C(11)	0.350(2)	-0.0554(7)	0.4300(5)	0.038(5)
C(12)	0.205(2)	-0.0565(6)	0.3983(4)	0.036(5)
C(13)	0.175(2)	0.0062(7)	0.3642(4)	0.035(4)
C(14)	0.293(2)	0.0702(6)	0.3633(4)	0.031(4)
C(15)	0.761(2)	0.1619(5)	0.4436(3)	0.025(4)
C(16)	0.890(2)	0.0998(7)	0.4482(4)	0.035(5)
C(17)	1.031(2)	0.1062(8)	0.4846(4)	0.042(6)
C(18)	1.033(2)	0.1707(8)	0.5168(4)	0.040(6)
C(19)	0.905(2)	0.2327(8)	0.5119(4)	0.044(7)
C(20)	0.766(2)	0.2286(6)	0.4767(4)	0.031(5)
C(21)	0.460(1)	0.2474(5)	0.3888(3)	0.021(4)
C(22)	0.470(2)	0.3030(7)	0.3512(4)	0.031(5)
C(23)	0.362(2)	0.3720(6)	0.3498(4)	0.036(5)
C(24)	0.249(2)	0.3857(7)	0.3850(5)	0.041(5)
C(25)	0.238(2)	0.3296(7)	0.4234(4)	0.037(5)
C(26)	0.346(2)	0.2607(6)	0.4249(4)	0.029(4)
C(27)	0.728(2)	0.1483(6)	0.3406(3)	0.023(4)
C(28)	0.868(2)	0.1983(7)	0.3371(4)	0.032(5)
C(29)	0.967(2)	0.1952(8)	0.2966(5)	0.034(6)
C(30)	0.919(2)	0.1450(7)	0.2587(4)	0.033(5)
C(31)	0.775(2)	0.0943(9)	0.2619(4)	0.041(6)
C(32)	0.676(2)	0.0956(6)	0.3025(4)	0.035(4)
Cl(6)	0.1998(6)	-0.0711(2)	0.0861(1)	0.062(2)
Cl(7)	0.2537(8)	-0.0408(3)	-0.0143(2)	0.077(2)
LC(1) <sup>a</sup>	0.256(3)	0.002(1)	0.0440(6)	0.066(9)

<sup>a</sup> LC(1) = C-Atom des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküls.

über den Mechanismus der  $\text{WCl}_6$ -katalysierten Polymerisation von Acetylderivaten [2,6,8,9] der Revision. Hierfür sprechen auch eigene erfolgreiche Versuche, die Polymerisation von Phenylacetylen mit dem Komplex  $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})]_2$  zu starten [12].

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluss von Feuchtigkeit, sie wurden unter Argon vorgenommen.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CCl}_4$  wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert, Diethylether über Na/K-Legierung.  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  war ein handelsübliches Präparat, es wurde bei  $100^\circ\text{C}$  i.Vak. getrocknet. Trimethylsilyl- und Phenylacetylen wurden durch Destillation gereinigt. Wolframhexachlorid wurde durch Synthese aus den Elementen erhalten. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker-IFS-88-Gerätes registriert, CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen.

### $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH})]_2$ (1)

3.38 g  $\text{WCl}_6$  (8.52 mmol) werden in 30 ml  $\text{CCl}_4$  suspendiert. Unter Rühren werden zu der Suspension 2.47 g frisch umkondensiertes Trimethylsilylacetylen ( $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ ) (25.15 mmol) in 10 ml  $\text{CCl}_4$  langsam innerhalb von 30 min bei  $15^\circ\text{C}$  zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min bei RT gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Das grüne Pulver wird sofort abfiltriert, mit  $\text{CCl}_4$  und dann mit Pentan bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen. Das erhaltene grüne Pulver wird noch 3 h im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.53 g (42%). Elementaranalyse: Gef.: C, 14.26; H, 2.40; Cl, 33.12; W, 43.41.  $\text{WCl}_4\text{SiC}_5\text{H}_{10}$  (423.9) ber.: C, 14.17; H, 2.38; Cl, 33.46; W, 43.37%.

### $[\text{WCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH})]_2$ (2)

Zu einer gerührten Suspension von 41.9 g  $\text{WCl}_6$  (105.66 mmol) in 300 ml  $\text{CCl}_4$  und ca. 120 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird innerhalb von 40 min 32.2 g Phenylacetylen ( $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ )

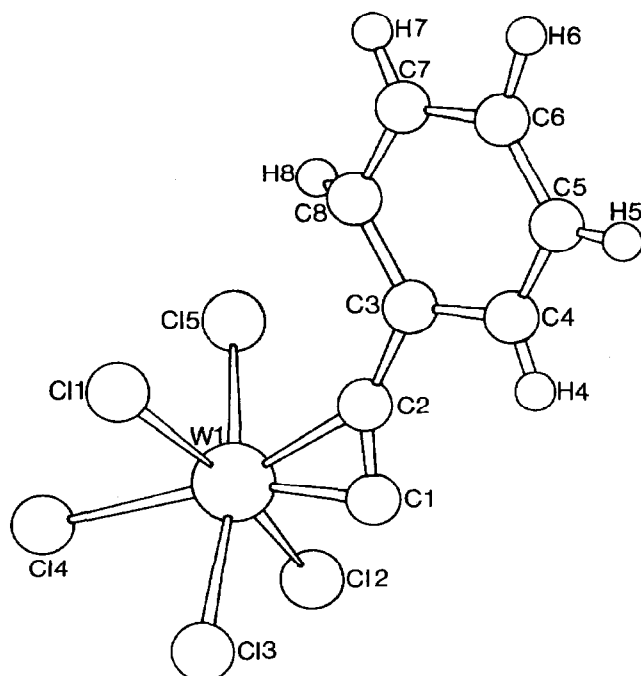


Fig. 1. Ansicht des  $[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$ -Ions (ohne H-Atom an der Acetylenfunktion).



(315.25 mmol) in 70 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei einer Temperatur von  $5-7^\circ\text{C}$ , die genau eingehalten werden muss, zugetropft. Das entstandene rotbraune Pulver wird filtriert. Entstandene polymere Verunreinigungen (Polyphenylacetylen) werden durch sorgfältiges Waschen mit  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anschliessend mit Pentan herausgelöst. Das rotbraune Pulver wird 3.5 h im Hochvakuum getrocknet. Ausb.: 19.87 g (44%). Elementaranalyse: Gef.: C, 22.23; H, 1.46; Cl, 33.16.  $\text{WCl}_4\text{C}_8\text{H}_6$  (427.8) ber.: C, 22.46; H, 1.41; Cl, 33.15%.

*P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>[WCl<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CH)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3)*

1.93 g [ $\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})$ ]<sub>2</sub> (4.51 mmol) werden in 35 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 1.71 g  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  (4.56 mmol) versetzt. Aus der klaren Lösung fallen nach Zugabe von 10 ml  $\text{CCl}_4$  und Abkühlen auf  $-28^\circ\text{C}$  nach mehreren Tagen rotbraune Kristalle aus, die abfiltriert und im Argonstrom trocken geblasen werden. Zugabe von weiterem  $\text{CCl}_4$  erhöht die Ausbeute. Ausb. insgesamt 2.08 g (52%). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.72; H, 3.34.  $\text{PWCl}_7\text{C}_{33}\text{H}_{28}$  (887.6) ber.: C, 44.66; H, 3.18%.

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung.

### Literatur

- 1 T. Masuda, K. Hasegawa und T. Higashimura, *Macromolecules*, 7 (1974) 728.
- 2 K. Hasegawa, *Eur. Polym. J.*, 13 (1977) 315.
- 3 F.R. Navarro und M.F. Farona, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14 (1976) 2335.
- 4 T. Masuda, N. Sasaki und T. Higashimura, *Macromolecules*, 8 (1975) 717.
- 5 F. Stelzer, J.K. Brunthaler, G. Leising und K. Hummel, *J. Mol. Catal.*, 36 (1986) 135.
- 6 C.C. Han und T.J. Katz, *Organometallics*, 4 (1985) 2186.
- 7 T.J. Katz und C.C. Han, *Organometallics*, 1 (1982) 1093.
- 8 K. Hasegawa, *Eur. Polym. J.*, 13 (1977) 47.
- 9 T. Masuda, T. Yoshizawa, Y. Okano und T. Higashimura, *Polymer*, 25 (1984) 503.
- 10 E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Naturwiss.*, 70 (1983) 41; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514 (1984) 25.
- 11 K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 518 (1984) 175.
- 12 M. Kersting, Dissertation Universität Marburg 1988.
- 13 B.C. Ward und J.C. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1532.
- 14 K. Stahl und K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 85.
- 15 K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 533 (1986) 73.
- 16 M. Kersting, K. Dehnicke und D. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 125.
- 17 K.H. Theopold, S.J. Holmes und R.R. Schrock, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1010; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1409.
- 18 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York, 1984.
- 19 B.E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 135.
- 20 G.M. Bodner und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 360.
- 21 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York, 1981.
- 22 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York, 1986.
- 23 E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514 (1984) 18.
- 24 A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, 5<sup>th</sup> Ed., Oxford, 1984.
- 25 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.