

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL–CARBIN-KOMPLEXE

XLIV\*. STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN *trans*-HALOGENO-TETRACARBONYLMETHYLCARBIN-WOLFRAM-KOMPLEXEN

D. NEUGEBAUER, E.O. FISCHER\*, NGUYEN QUY DAO\*\* und U. SCHUBERT

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
 D 8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. April 1978)

Es liegt eine grosse Anzahl von Strukturuntersuchungen an Übergangsmetall–Carbin-Komplexen vor, über die kürzlich zusammenfassend berichtet wurde [2]. Während über den Einfluss von Substituenten und Liganden auf die Molekülstruktur detaillierte Aussagen möglich sind, wurde deren Einfluss auf die Kristallstruktur bisher nicht systematisch untersucht. Im Rahmen unserer schwingungs-, speziell Raman-spektroskopischen Untersuchungen [3] haben wir jetzt die Kristallstrukturen von *trans*-J(CO)<sub>4</sub>WCCH<sub>3</sub> (I) und *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCCH<sub>3</sub> (II) bestimmt und diese mit der bereits bekannten Struktur von *trans*-Cl(CO)<sub>4</sub>WCCH<sub>3</sub> (III) [4] verglichen.

Experimentelles

Die Bestimmung der Kristalldaten (s. Tabelle 1) und die Intensitätsmes-

TABELLE 1

KRISTALLDATEN<sup>a</sup>

	J(CO) <sub>4</sub> WCCH <sub>3</sub> (I) <sup>b</sup>	Br(CO) <sub>4</sub> WCCH <sub>3</sub> (II)	Cl(CO) <sub>4</sub> WCCH <sub>3</sub> (III) [4]
Molekulargewicht	449.9	402.9	358.9
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>
Moleküle/Zelle	4	4	4
Zellkonstanten: <i>a</i>	790(1) pm	673(1) pm	676(1) pm
<i>b</i>	1176(1) pm	1216(1) pm	1192(1) pm
<i>c</i>	1056(1) pm	1197(1) pm	1178(1) pm
<i>V</i>	981 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	979 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	950 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	3.05 g cm <sup>-3</sup>	2.73 g cm <sup>-3</sup>	2.51 g cm <sup>-3</sup>
Linearer Absorptionskoeff. μ(Mo-K <sub>α</sub> )	156.2 cm <sup>-1</sup>	167.7 cm <sup>-1</sup>	131.2 cm <sup>-1</sup>

<sup>a</sup>Mo-K<sub>α</sub> (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator). <sup>b</sup>Messtemperatur –30°C.

\*XLIII. Mitteilung s. Ref. 1.

\*\*Ständige Anschrift: Institut de Chimie, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, F-92290 Chatenay-Malabry (France).

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad).

I		II	
W—J	286.7(3)	W—Br	264.8(6)
W—C(10)	203(2)	W—C(10)	214(6)
		W—C(11)	213(5)
		W—C(12)	210(5)
		W—C(13)	210(6)
W—C(1)	177(4)	W—C(1)	182(4)
C(1)—C(2)	157(5)	C(1)—C(2)	144(6)
W—C(1)—C(2)	180	W—C(1)—C(2)	178(4)

TABELLE 3

ATOMPARAMETER VON I UND II

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind gegeben durch  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hlc^*a^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ .

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle

$J(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ (I)				
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
W	0.0	0.1321(2)	0.25	
J	0.0	-0.1117(2)	0.25	
C(10)	0.184(3)	0.132(2)	0.116(2)	1.6(3)
O(10)	0.295(2)	0.135(1)	0.043(2)	2.7(3)
C(1)	0.0	0.283(3)	0.25	0.6(5)
C(2)	0.0	0.416(3)	0.25	0.7(6)

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
W	1.24(6)	0.05(5)	1.38(5)	0.0	0.0	0.0
J	1.86(12)	0.29(10)	2.59(12)	0.0	0.0	0.0

$\text{Br}(\text{CO})_2\text{WCCH}_3$ (II)				
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
W	0.3067(3)	0.1201(1)	0.2468(2)	
Br	0.4265(13)	-0.0209(4)	0.0922(5)	
C(1)	0.211(8)	0.213(4)	0.353(3)	2.6(9)
C(2)	0.138(7)	0.289(4)	0.435(4)	3.0(10)
C(10)	0.578(10)	0.211(4)	0.231(5)	5.3(13)
O(10)	0.721(6)	0.250(3)	0.209(3)	5.9(10)
C(11)	0.190(9)	0.210(4)	0.108(4)	4.0(11)
O(11)	0.107(8)	0.268(4)	0.052(3)	7.8(14)
C(12)	0.048(7)	0.025(3)	0.264(4)	3.0(9)
O(12)	-0.091(8)	-0.021(4)	0.276(4)	9.1(13)
C(13)	0.437(12)	0.019(5)	0.369(5)	6.1(16)
O(13)	0.522(7)	-0.035(3)	0.425(3)	6.4(12)

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
W	3.33(8)	1.86(6)	3.67(7)	0.18(9)	0.02(15)	-0.35(12)
Br	6.4(4)	3.3(3)	5.6(3)	1.0(3)	-0.2(3)	-1.5(3)

sungen wurden auf einem Syntex P2, Vierkreisdiffraktometer durchgeführt (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm,  $\omega$ -scan, I:  $2 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , Messtemp.  $-30^\circ\text{C}$ , II:  $2 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , Messtemp.  $+25^\circ\text{C}$ ). Die Strukturen wurden anhand von 493 (I) bzw. 744 (II) Struktur Faktoren ( $I \geq 3.1 \sigma$ ) nach der Schweratom-Methode gelöst und nach der Methode der

kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix bis zu  $R = 0.065$  (I) bzw.  $0.075$  (II) verfeinert. Eine Absorptions-Korrektur wurde nur an Verbindung II durchgeführt. In Tabelle 2 sind Abstände und Winkel, in Tabelle 3 die Atomparameter wiedergegeben.

### Ergebnisse

Die in I und II gefundenen Abstände und Winkel entsprechen den zu erwartenden Werten [2]. Beide Wolfram—Halogen-Bindungen zeigen die auch bei anderen derartigen Komplexen beobachteten Verkürzungen gegenüber den berechneten Einfachbindungs-Abständen [2].

In der Reihe der Carbin-Komplexe *trans*- $X(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) besitzen nur die beiden Komplexe II ( $X = \text{Br}$ ) und III ( $X = \text{Cl}$ ) einen gleichartigen Bau des Kristallgitters (s. Tabelle 1). Beim Übergang zu I ( $X = \text{J}$ ) ändert sich die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter; sie ist dann jedoch die gleiche wie in *trans*- $\text{J}(\text{CO})_4\text{CrCCH}_3$  [5]. Während also der Austausch des Halogen-Atoms in I eine Umorientierung der Moleküle in der Elementarzelle bewirkt, hat ein Wechsel des Metall-Atoms keine derartigen Folgen. Figur 1 zeigt den Gitteraufbau von I, Figur 2 den von II.

Im Gitter von I besitzen die Moleküle  $C_{2v}$ -Lagesymmetrie, mit intermolekularen Wolfram—Jod-Abständen von 497 bzw. 528 pm. Die linearen Jod—Wolfram—Carbinkohlenstoff-Gruppierungen sind parallel zueinander und zur b-Achse der Elementarzelle, jedoch abwechselnd um  $180^\circ$  gegeneinander gedreht. Im Gegensatz dazu besitzen die Moleküle im Gitter von II

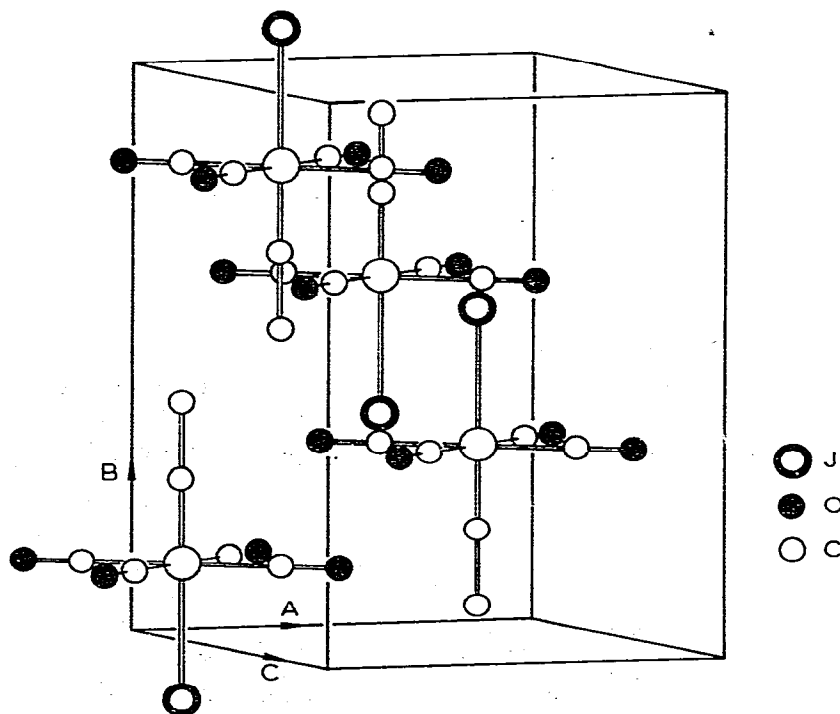


Fig. 1. Der Gitteraufbau von *trans*- $\text{J}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$  (I) [6].

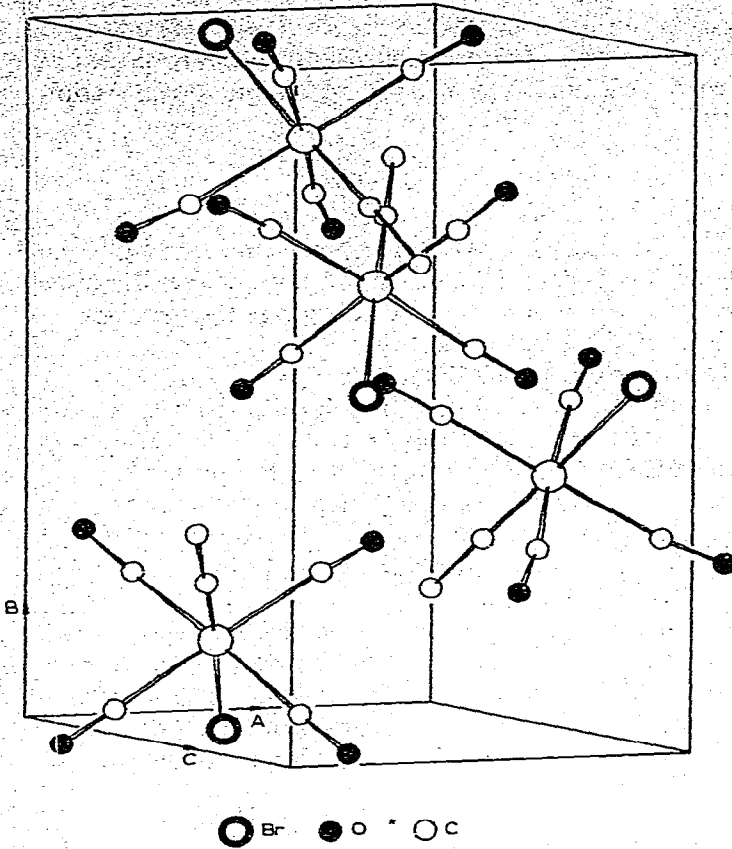


Fig. 2. Der Gitteraufbau von *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCCl<sub>3</sub> (II) [6].

(bzw. III) nur mehr C<sub>1</sub>-Lagesymmetrie, mit kürzesten intermolekularen Wolfram-Brom-Abständen von 459 bzw. 510 pm. Die verschiedenen Packungen von I und II sollten auf unterschiedliche Van der Waals-Kräfte zwischen den Molekülen zurückzuführen sein.

### Dank

Wir danken Herrn Dr. W.R. Wagner für die Züchtung der Kristalle, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der BASF AG für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. G. Thiele für wertvolle Diskussionen. N.Q.D. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

### Literatur

- 1 E.O. Fischer und A. Frank, Chem. Ber., im Druck.
- 2 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, Israel J. Chem., 15 (1976/77) 133.
- 3 E.O. Fischer, N.Q. Dao, W.R. Wagner und D. Neugebauer, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 4 A. Frank, Dissertation Technische Universität München 1978.
- 5 G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, Angew. Chem., 86 (1974) 667; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 609.
- 6 Zeichensprogramm PLOTØ, R. Davies und G. Huttner, Technische Universität München 1977, unveröffentlicht.