

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 CCl_4 and CH_2Cl_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 ^1H and ^{13}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 CH_2Cl_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 CH_2Cl_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; β 94.47°. The crystal lattice of compound **3** consists of PPh_4^+ and $[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$ ions, and includes CH_2Cl_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 CCl_4 bzw. CH_2Cl_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 ^1H - und ^{13}C -NMR-

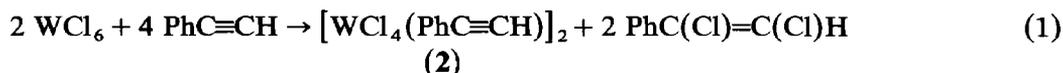
Spektren des Diethyletherats von **2** sind im Einklang mit einer Metallacyclopropenstruktur der Alkinfunktion. **2** bildet mit Tetraphenylphosphoniumchlorid den in CH_2Cl_2 löslichen Komplex $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**), den wir durch 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; β 94.47°. **3** besteht aus PPh_4^+ -Ionen, Anionen $[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$ und eingelagerten CH_2Cl_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 η^4 -Cyclobutadien-Metallkomplexen [6,9] als mögliche Zwischenverbindungen geschlossen. Mit der Isolierung des Primärproduktes der Umsetzung von 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 CH_2Cl_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 NbCl_5 , MoCl_5 , WCl_6 und 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 WCl_6 und Trimethylsilylacetylen in CCl_4 -Suspension bei 15°C erhalten. **1** ist ein dunkelgrünes, ebenfalls feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, das sich nur sehr wenig in CH_2Cl_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].

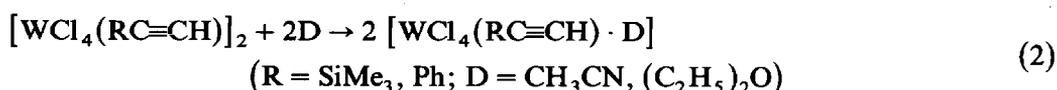
Tabelle 1

¹³C-Kernresonanzspektren des Diethyletherats von **2** und von Vergleichsverbindungen

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

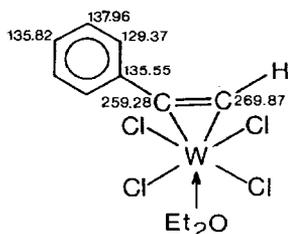
^a δ -Werte bezogen auf TMS.

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 CD₂Cl₂-Lösung kernresonanzspektroskopisch charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachten wir das Resonanzsignal des Acetylen-H-Atoms stark entschirmt bei δ 13.84 ppm, was im Einklang mit dem Bindungszustand des Alkinliganden als 4-Elektronendonator und einer Metallacyclopropenstruktur ist [13].

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



Das C-Atom der CH-Gruppe des Acetylenliganden weist eine Kopplungskonstante ¹J(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 ¹J(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 sp²-Hybridisierung (33%) liegt. Generell gilt jedoch, dass eine Erhöhung von ¹J(C, H) in Übergangsmetall- π -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

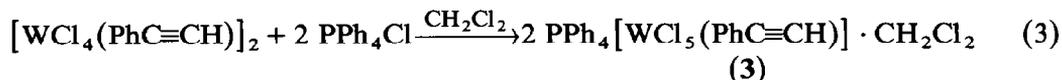
Tabelle 2

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

$[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH})]_2$ (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	$\nu(\text{WCl-trans})$

^a Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

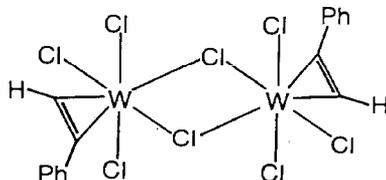
der nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff und Abkühlen rotbraune Kristalle des Pentachloroderivatives **3** entstehen:



Das eingelagerte CH_2Cl_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 cm^{-1}) einer langwelligen Verschiebung von 228 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 cm^{-1} beobachtet wird und gegenüber freiem $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (2212 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 WCl_2W 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 β 94.47(4)°
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1.76 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED/II
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur	95 K
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Messbereich, Abtastungsmodus	$2\theta_{\max} = 56^\circ$, ω -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 ⁻¹
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 π -Bindungsanteil an der WC-Bindung schliessen. Der CC-Abstand des Phenylacetylenliganden liegt mit 125 pm zwischen den Werten einer $C\equiv C$ -Dreifachbindung (~ 120 pm) und einer $C=C$ -Doppelbindung (~ 134 pm) [24]. Hierzu passt auch der Bindungswinkel C(1)–C(2)–C(3) mit 140° . Die Bindungsverhältnisse im WC_2 -Ring entsprechen damit der früher von uns diskutierten π -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 ($^{\circ}$)</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°), dürfte eine merkliche Konjugation der π -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_{äquatorial} erkennbar, der im Mittel 84° 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) ^a	0.256(3)	0.002(1)	0.0440(6)	0.066(9)

^a LC(1) = C-Atom des CH_2Cl_2 -Moleküls.

über den Mechanismus der 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. CH_2Cl_2 und CCl_4 wurden über P_4O_{10} destilliert, Diethylether über Na/K-Legierung. PPh_4Cl war ein handelsübliches Präparat, es wurde bei 100°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 WCl_6 (8.52 mmol) werden in 30 ml 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 CCl_4 langsam innerhalb von 30 min bei 15°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 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 WCl_6 (105.66 mmol) in 300 ml CCl_4 und ca. 120 ml CH_2Cl_2 wird innerhalb von 40 min 32.2 g Phenylacetylen ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$)

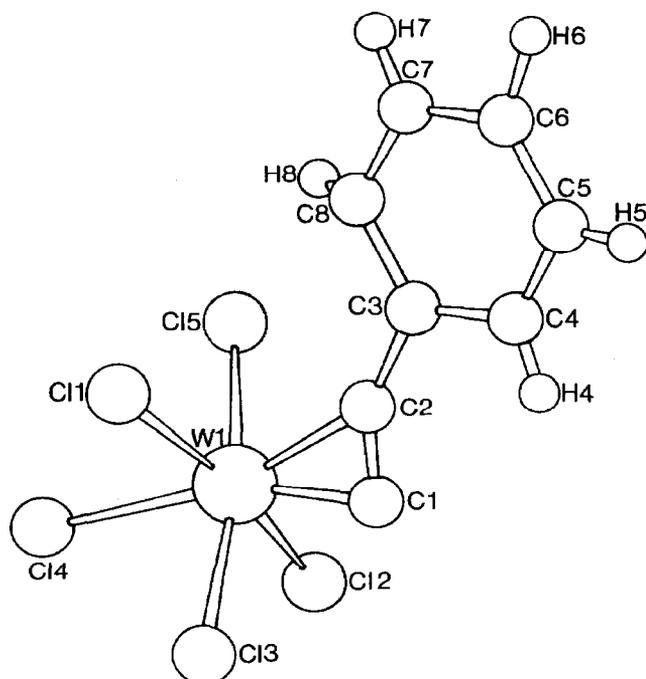


Fig. 1. Ansicht des $[\text{WCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$ -Ions (ohne H-Atom an der Acetylenfunktion).

(315.25 mmol) in 70 ml CH_2Cl_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 CCl_4 , CH_2Cl_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%.

$P(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{WCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3)

1.93 g [$\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CH})$]₂ (4.51 mmol) werden in 35 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 1.71 g PPh_4Cl (4.56 mmol) versetzt. Aus der klaren Lösung fallen nach Zugabe von 10 ml CCl_4 und Abkühlen auf -28°C nach mehreren Tagen rotbraune Kristalle aus, die abfiltriert und im Argonstrom trocken geblasen werden. Zugabe von weiterem 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, ¹³C-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, 5th Ed., Oxford, 1984.
- 25 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.