

Journal of Organometallic Chemistry, 366 (1989) 287–295
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09659

Umsetzungen des asymmetrischen, zweikernigen Dioxokomplexes $C_5Me_5(CO)_3W-W(O)_2C_5Me_5$ mit Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , CF_3COOH , $NOCl$, NO und Luft. Molekülstruktur von $C_5Me_5W(CO)_2Br_3$

Helmut G. Alt ^{*}, Heidi E. Engelhardt und Heidi I. Hayen

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

und Robin D. Rogers ^{*}

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

(Eingegangen den 17. November 1988)

Abstract

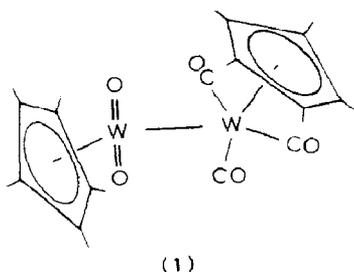
The dinuclear dioxo complex $C_5Me_5(CO)_3W-W(O)_2C_5Me_5$ (**1**) reacts with Cl_2 or $NOCl$, Br_2 , I_2 to afford the trihalo complexes $C_5Me_5W(CO)_2X_3$ ($X = Cl, Br, I$), and the dioxohalo complexes $C_5Me_5W(O)_2X$. HCl and **1** react to give the dimeric complex $[C_5Me_5W(CO)_2Cl]_2$ whereas CF_3COOH and **1** give the μ -oxo complex $[C_5Me_5W(CO)(CF_3COO)]_2O$. NO or air oxidizes **1** to the dinuclear $[C_5Me_5W(O)_2]_2O$. The crystal structure of $C_5Me_5W(CO)_2Br_3$ has been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Der zweikernige Dioxokomplex $C_5Me_5(CO)_3W-W(O)_2C_5Me_5$ (**1**) reagiert mit Cl_2 bzw. $NOCl$, Br_2 und I_2 , wobei die Trihalogenidkomplexe $C_5Me_5W(CO)_2X_3$ ($X = Cl, Br, I$) und die Dioxo-Halogenidkomplexe $C_5Me_5W(O)_2X$ entstehen. Mit HCl bildet **1** den dimeren Komplex $[C_5Me_5W(CO)_2Cl]_2$, mit CF_3COOH den μ -Oxokomplex $[C_5Me_5W(CO)(CF_3COO)]_2O$. NO und Luft oxidieren **1** zum zweikernigen $[C_5Me_5W(O)_2]_2O$. $C_5Me_5W(CO)_2Br_3$ wird durch eine Festkörperstruktur charakterisiert.

Einleitung

Wir haben kürzlich über die Darstellung und Charakterisierung des zweikernigen, asymmetrisch gebauten Dioxokomplexes $C_5Me_5(CO)_3W-W(O)_2C_5Me_5$ (**1**) berichtet [1], in dem W^I direkt an W^V gebunden ist.

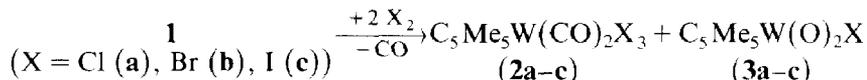


Die Tricarbonylgruppierung einerseits und die Dioxogruppierung andererseits lassen eine Reaktivität des Zweikernkomplexes **1** erwarten. Wir berichten hier über die Umsetzung von **1** mit den Halogenen Cl_2 , Br_2 , I_2 , mit den Säuren HCl und CF_3COOH sowie mit NOCl , NO und Luft.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzungen von **1** mit den Halogenen Cl_2 , Br_2 , I_2 und NOCl

Die Umsetzung von **1** mit den Halogenen X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Tetrahydrofuranlösung führt in allen drei Fällen zur Bildung der monomeren Trihalogenidkomplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{X}_3$ und der monomeren Dioxokomplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{X}$.



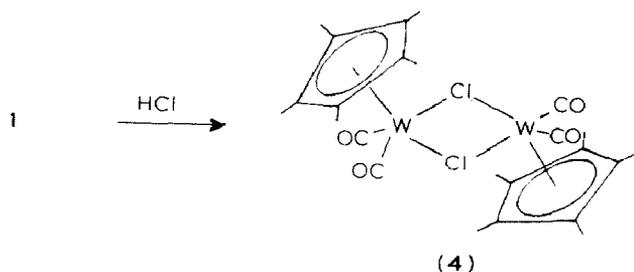
Alle drei Halogene vermögen die Metall–Metall-Bindung oxidativ zu öffnen, wobei die Wolfram^{IV}-Dicarbonylkomplexe **2** und die W^{VI} -Dioxokomplexe (**3**) entstehen.

Der Komplex **2a** ist auch durch die Umsetzung von **1** mit NOCl zugänglich; dieser Reaktionsweg ist selektiver als die Reaktion von **1** mit Cl_2 . Ein nitrosylhaltiges Nebenprodukt tritt bei dieser Reaktion nicht auf.

Die Komplexe **2** sind bereits bekannt [2], die Dioxokomplexe **3a** und **3b**, sowie ihre Mo-Analoga sind kürzlich auf einem anderen Weg dargestellt worden [3,4]. Die Identifizierung der Komplexe **2** und **3** ergibt sich aus den IR-, NMR- und Massenspektren (vgl. Tab. 1 und 2).

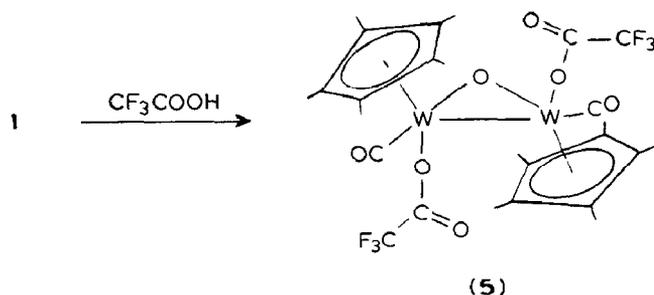
Umsetzung von **1** mit HCl und CF_3COOH

Der Komplex **1** reagiert mit Salzsäure in Toluollösung, wobei der Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (**4**) entsteht.



Ein metallorganisches Produkt mit Oxoliganden konnte nicht gefunden werden. Die Identität von **4** ergibt sich aus den IR-, NMR- und Massenspektren (vgl. Tab. 1 und 2). Das zu **4** analoge C_5H_5 -Derivat, das bei der Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ entsteht [5,6], ist schon länger bekannt.

Mit CF_3COOH setzt sich **1** zu mehreren Produkten um: Das Hauptprodukt **5** ist ein sauerstoffverbrückter symmetrischer Zweikernkomplex.



Aufgrund der IR- und NMR-spektroskopischen Daten (vgl. Tab. 1 und 2) kann eine Brückenfunktion des CF_3COO -Liganden nicht ausgeschlossen werden (vgl. [7]). Der Oxoligand zeigt eine $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ -Bande bei 734 cm^{-1} und kann somit eindeutig als Brückenligand identifiziert werden.

Tabelle 1

IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten, sowie Schmelzpunkt- und Ausbeutebestimmungen der Komplexe 2–6

Komplex	IR		$^1\text{H-NMR}^c$ $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$	Fp. ($^\circ\text{C}$) (Zers.)	Aus- beute (%)	MS d [M] $^+$
	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{WO})^b$				
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}_3$ (2a)	2077,2027	–	2.39	(123)	41	–
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_3$ (2b)	2060,2009	–	2.41	(170)	42	559 ($M - 2\text{CO} - \text{Br}$) $^+$
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3$ (2c)	2043,1996	–	2.45	(159)	35	756
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}$ (3a)	–	949,898	2.22	(117)	41	386
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{Br}$ (3b)	–	937,896	2.25	(157)	42	431
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{I}$ (3c)	–	939,893	2.11	(170)	35	–
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (4)	2030,1939, 1922	–	2.08	115	30	–
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})\text{CF}_3\text{COO}]_2\text{O}$ (5)	1935,1713	734	1.96	n.b. e	n.b. e	936
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2]_2\text{O}$ (6)	–	813,799	2.12	120	84	718

a (cm^{-1}), in THF-Lösung. b (cm^{-1}), in KBr. c In Aceton- d_6 , δ (ppm) rel. Restprotonensignal (2.04). d bez. ^{184}W . e n.b. = nicht bestimmt.

Tabelle 2

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten a der Komplexe 2–6

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$	$\delta(\text{CO})$
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_2$ (2b)	109.8, 12.7	194.4
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_3$ (2c)	107.0, 13.4 b	194.0 b
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}$ (3a)	121.8, 10.9	–
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{Br}$ (3b)	121.8, 11.2	–
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{I}$ (3c)	120.3, 10.3	–
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (4)	107.9, 10.7	237.4, 222.7
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2]_2\text{O}$ (6)	120.6, 10.4	–

a In Aceton- d_6 , δ (ppm) bez. auf Lösungsmittelsignal (27.75 ppm). b In THF- d_8 .

Tabelle 3

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für $C_5Me_5W(CO)_2Br_3$ (**2b**)

W(1)–Br(1)	2.597(3)	W(1)–Br(2)	2.594(3)
W(1)–Br(3)	2.640(3)	W(1)–C(1)	2.09(3)
W(1)–C(2)	2.09(4)	W(1)–C(3)	2.45(3)
W(1)–C(4)	2.42(3)	W(1)–C(5)	2.35(2)
W(1)–C(6)	2.33(3)	W(1)–C(7)	2.39(3)
W(2)–Br(4)	2.588(3)	W(2)–Br(5)	2.593(3)
W(2)–Br(6)	2.648(3)	W(2)–C(13)	1.95(3)
W(2)–C(14)	1.99(3)	W(2)–C(15)	2.44(3)
W(2)–C(16)	2.39(3)	W(2)–C(17)	2.30(3)
W(2)–C(18)	2.30(3)	W(2)–C(19)	2.33(3)
O(1)–C(1)	1.02(3)	O(2)–C(2)	1.11(4)
O(3)–C(13)	1.16(3)	O(4)–C(14)	1.17(3)
C(3)–C(4)	1.45(4)	C(3)–C(7)	1.34(4)
C(3)–C(8)	1.51(4)	C(4)–C(5)	1.45(4)
C(4)–C(9)	1.50(4)	C(5)–C(6)	1.46(4)
C(5)–C(10)	1.58(4)	C(6)–C(7)	1.42(4)
C(6)–C(11)	1.51(4)	C(7)–C(12)	1.58(4)
C(15)–C(16)	1.30(3)	C(15)–C(19)	1.40(4)
C(15)–C(20)	1.55(4)	C(16)–C(17)	1.37(4)
C(16)–C(21)	1.50(4)	C(17)–C(18)	1.44(3)
C(17)–C(22)	1.48(3)	C(18)–C(19)	1.39(4)
C(18)–C(23)	1.46(4)	C(19)–C(24)	1.50(4)
Cent1 ^a –W(1)	2.06	Cent2–W(2)	2.03
Br(1)–W(1)–Br(2)	85.4(1)	Br(1)–W(1)–Br(3)	80.0(1)
Br(2)–W(1)–Br(3)	82.1(1)	Br(1)–W(1)–C(1)	150.1(9)
Br(2)–W(1)–C(1)	85.2(8)	Br(3)–W(1)–C(1)	70.6(9)
Br(1)–W(1)–C(2)	85.2(8)	Br(2)–W(1)–C(2)	152.9(7)
Br(3)–W(1)–C(2)	71.3(7)	C(1)–W(1)–C(2)	90(1)
Br(4)–W(2)–Br(5)	85.7(7)	Br(4)–W(2)–Br(6)	81.6(1)
Br(5)–W(2)–Br(6)	80.9(1)	Br(4)–W(2)–C(13)	154.0(8)
Br(5)–W(2)–C(13)	87.6(9)	Br(6)–W(2)–C(13)	72.5(8)
Br(4)–W(2)–C(14)	84.8(8)	Br(5)–W(2)–C(14)	152.0(7)
Br(6)–W(2)–C(14)	71.7(7)	C(13)–W(2)–C(14)	89(1)
W(1)–C(1)–O(1)	174(3)	W(1)–C(2)–O(2)	174(3)
C(4)–C(3)–C(7)	107(3)	C(4)–C(3)–C(8)	119(3)
C(7)–C(3)–C(8)	132(3)	C(3)–C(4)–C(5)	106(3)
C(3)–C(4)–C(9)	125(3)	C(5)–C(4)–C(9)	127(3)
C(4)–C(5)–C(6)	108(2)	C(4)–C(5)–C(10)	128(3)
C(6)–C(5)–C(10)	123(3)	C(5)–C(6)–C(7)	104(3)
C(5)–C(6)–C(11)	126(3)	C(7)–C(6)–C(11)	129(3)
C(3)–C(7)–C(6)	114(3)	C(3)–C(7)–C(12)	118(3)
C(6)–C(7)–C(12)	127(3)	W(2)–C(13)–O(3)	177(3)
W(2)–C(14)–O(4)	176(2)	C(16)–C(15)–C(19)	107(3)
C(16)–C(15)–C(20)	131(3)	C(19)–C(15)–C(20)	121(3)
C(15)–C(16)–C(17)	113(2)	C(15)–C(16)–C(21)	124(3)
C(17)–C(16)–C(21)	123(3)	C(16)–C(17)–C(18)	106(2)
C(16)–C(17)–C(22)	129(3)	C(18)–C(17)–C(22)	123(3)
C(17)–C(18)–C(19)	105(2)	C(17)–C(18)–C(23)	123(3)
C(19)–C(18)–C(23)	131(3)	C(15)–C(19)–C(18)	109(2)
C(15)–C(19)–C(24)	119(3)	C(18)–C(19)–C(24)	130(3)
Cent1–W(1)–Br(1)	108.2	Cent1–W(1)–Br(2)	105.7
Cent1–W(1)–Br(3)	168.9	Cent1–W(1)–C(1)	101.8
Cent1–W(1)–C(2)	101.4	Cent2–W(2)–Br(4)	107.4
Cent2–W(2)–Br(5)	107.1	Cent2–W(2)–Br(6)	168.1
Cent2–W(2)–C(13)	98.7	Cent2–W(2)–C(14)	100.9

^a Cent = Zentrum des C_5Me_5 -Ringes.

Umsetzung von 1 mit NO bzw. Luft

Die Tricarbonylstruktur von **1** könnte formal durch eine Dinitrosylstruktur ersetzt werden. Bei der Umsetzung von **1** mit NO entsteht aber der symmetrische Zweikernkomplex **6**, der vier terminale und einen verbrückenden Oxoliganden enthält.

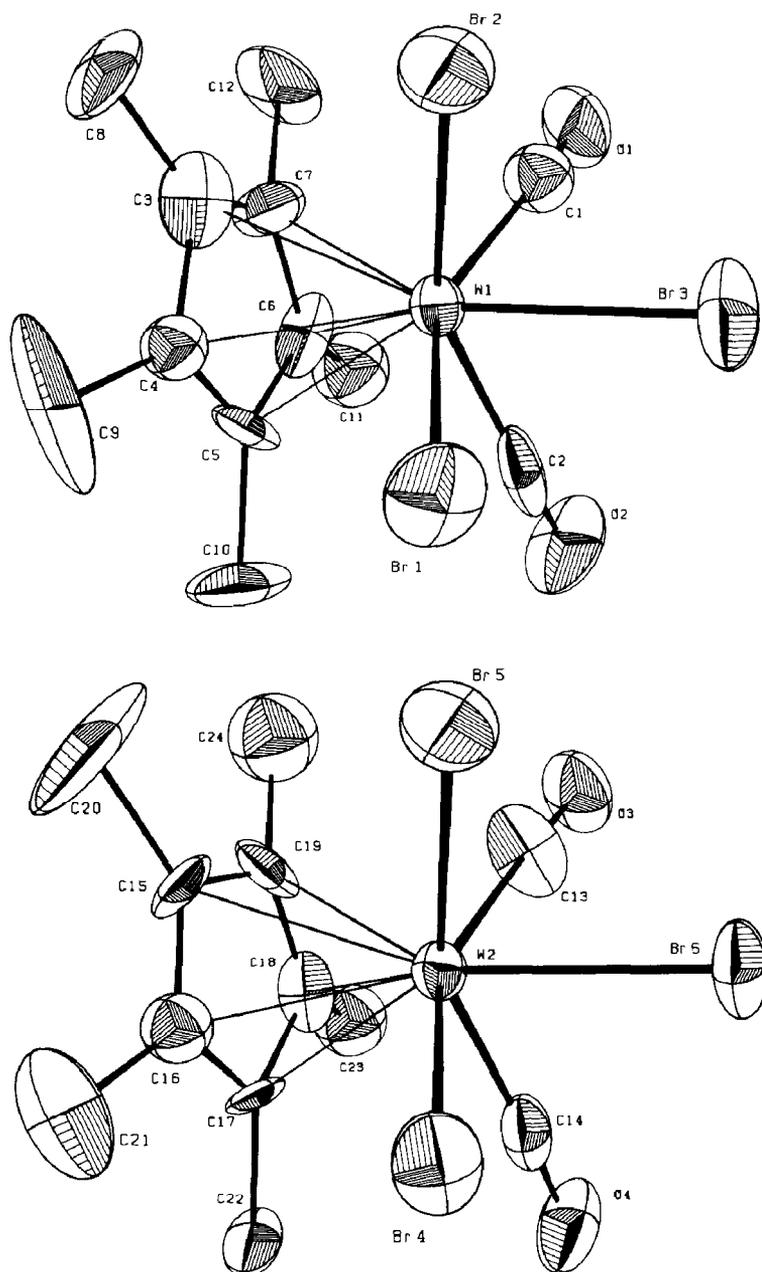
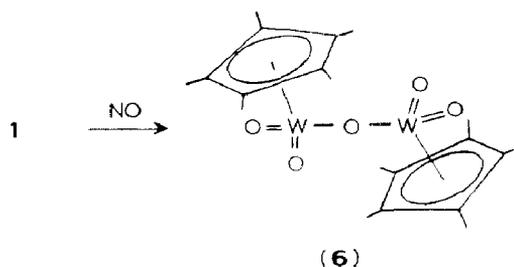


Fig. 1. ORTEP-Darstellung zweier Moleküle von $C_5Me_5W(CO)_2Br_3$ (**2b**).



Der Komplex **6** entsteht auch bei der Luftoxidation von **1** bzw. von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (vgl. [7]).

Wir haben bereits früher gezeigt, daß Stickstoffmonoxid als Quelle für Oxoliganden herangezogen werden kann. So führt die Umsetzung des Alkenylketon-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$ mit NO zu den Acetylen-Oxokomplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{O})(\text{CH}_3)$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{O})(\text{COCH}_3)$ [8].

Festkörperstruktur von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_3$ (**2b**)

Das Molekül **2b** ist pseudo-oktaedrisch aufgebaut. Die Spitzen des Oktaeders werden vom C_5Me_5 -Liganden und einem Br-Liganden besetzt. In der Äquatorialebene befinden sich die beiden CO- bzw. Br-Liganden. Die CO-Liganden sind zueinander cis-ständig und besitzen somit trans-ständige Br-Liganden.

Die W-Br-Abstände betragen 2.597(3), 2.594(3) und 2.640(3), bzw. 2.588(3), 2.593(3) und 2.648(3) Å, wobei die größten Abstände von den axialen Br-Liganden herrühren. Vergleichbare W-Br-Bindungsabstände sind auch vom Anion $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$ (2.638(4) Å [9]) und vom Carbinkomplex *trans*-Br(CO) $_4$ W(CMe) (2.648(6) Å) [10] bekannt.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden routinemäßig unter Stickstoff-Atmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR: Perkin-Elmer Modell 983 G; NMR: JEOL FX 90Q; MS: Varian MAT CH7. Die Ausgangsverbindung wurde nach einer kürzlich veröffentlichten Methode dargestellt [1].

Umsetzung von **1** mit Br_2 , I_2 und NOCl. Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{X}_3$ (**2**) und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{X}$ (**3**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Allgemeine Vorschrift: 150 mg (0.2 mmol) des Dioxokomplexes **1** werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und so lange mit einer Lösung des Halogens X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) in Tetrahydrofuran versetzt, bis sich alles Ausgangsmaterial umgesetzt hat. Der Fortgang der Reaktion läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Anschließend wird die Reaktionslösung zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, wobei die $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{O})_2\text{X}$ -Komplexe in Lösung gehen und bei -78°C auskristallisieren. Die verbliebenen $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{X}_3$ -Komplexe können durch zweimalige Kristallisation aus Tetrahydrofuran gereinigt werden. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Massenspektren der Komplexe **2** und **3** sind in Tabelle I angegeben. Zur Darstellung von **2a** wird anstelle einer Cl_2 -Lösung zweckmäßigerweise eine NOCl-Lösung eingesetzt und der Ansatz analog aufgearbeitet.

*Darstellung von $[C_5Me_5W(CO)_2Cl]_2$ (**4**)*

150 mg (0.2 mmol) **1** werden in etwa 50 ml Toluol gelöst und mit drei Tropfen Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort grün. Nach einer Stunde wird die Lösung stark eingengt und auf eine Chromatographiersäule gegeben, die 10 cm hoch mit Kieselgel/Pentan präpariert ist. Das Produkt **4** kann mit einem Toluol/Ether-Gemisch (3/1) von der Säule gewaschen werden. Zur vollständigen Reinigung wird **4** aus Pentan bei $-78^\circ C$ kristallisiert.

Gef.: C, 35.58; H, 3.67; $C_{24}H_{30}O_4Cl_2W_2$ (410.55) ber.: C, 35.11; H, 3.68%.

*Darstellung von $[C_5Me_5W(CO)(CF_3COO)]_2O$ (**5**)*

150 mg (0.2 mmol) **1** werden in etwa 50 ml Toluol gelöst und bei $-30^\circ C$ mit 0.5 ml CF_3COOH zur Umsetzung gebracht. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur

Tabelle 4

Ortsparameter der Atome in $C_5Me_5W(CO)_2Br_3$ (**2b**)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}^a
W(1)	0.76368(6)	0.51028(4)	0.64396(7)	1.73
W(2)	0.50192(7)	0.25497(4)	0.90334(7)	1.70
Br(1)	0.6278(2)	0.5061(1)	0.5702(2)	3.83
Br(2)	0.7924(2)	0.4213(1)	0.5554(2)	3.94
Br(3)	0.7953(2)	0.5562(1)	0.4894(2)	4.13
Br(4)	0.4909(2)	0.1657(1)	0.8111(2)	3.32
Br(5)	0.6455(2)	0.2566(2)	0.8528(2)	4.03
Br(6)	0.4838(2)	0.2999(1)	0.7446(2)	3.22
O(1)	0.941(1)	0.5326(9)	0.637(2)	4.98
O(2)	0.738(2)	0.6396(7)	0.661(1)	4.80
O(3)	0.511(1)	0.3820(7)	0.924(1)	4.02
O(4)	0.322(1)	0.2641(9)	0.867(1)	3.94
C(1)	0.883(2)	0.525(1)	0.635(2)	(iso)
C(2)	0.743(2)	0.595(1)	0.654(2)	3.28
C(3)	0.766(2)	0.439(1)	0.758(2)	3.24
C(4)	0.690(2)	0.464(1)	0.759(2)	(iso)
C(5)	0.703(2)	0.521(1)	0.782(2)	2.71
C(6)	0.785(2)	0.530(1)	0.794(2)	2.86
C(7)	0.818(2)	0.477(1)	0.780(2)	3.53
C(8)	0.772(2)	0.3767(9)	0.754(2)	4.88
C(9)	0.615(2)	0.434(2)	0.758(2)	6.62
C(10)	0.639(2)	0.566(1)	0.806(2)	4.59
C(11)	0.823(2)	0.580(1)	0.834(2)	(iso)
C(12)	0.903(2)	0.458(2)	0.801(3)	5.27
C(13)	0.509(2)	0.334(1)	0.918(2)	3.09
C(14)	0.389(2)	0.263(1)	0.880(2)	2.52
C(15)	0.567(2)	0.222(1)	1.037(2)	2.61
C(16)	0.511(2)	0.188(1)	1.018(2)	(iso)
C(17)	0.440(1)	0.213(1)	1.020(2)	2.02
C(18)	0.454(2)	0.269(1)	1.044(2)	2.95
C(19)	0.534(2)	0.274(1)	1.049(2)	2.64
C(20)	0.655(2)	0.212(2)	1.051(3)	8.00
C(21)	0.521(2)	0.127(1)	1.009(2)	4.48
C(22)	0.362(2)	0.187(1)	1.021(2)	3.77
C(23)	0.393(2)	0.306(1)	1.073(2)	(iso)
C(24)	0.583(2)	0.319(1)	1.084(2)	(iso)

^a $B_{eq} = 4/3[a^2b_{11} + b^2b_{22} + c^2b_{33} + ab \cos(\gamma)b_{12} + ac \cos(\beta)b_{13} + bc \cos(\alpha)b_{23}]$.

wird die Lösung auf wenige ml eingengt und auf eine mit Kieselgel/Pentan präparierte Chromatographiersäule gegeben. Mit Ether bzw. Ether/Tetrahydrofuran werden mehrere Fraktionen eluiert, mit reinem Tetrahydrofuran wird das grüne Produkt **5** von der Säule gewaschen. Zur Reinigung wird die Lösung von **5** stark eingengt und dann in eine Pentanlösung getropft. Der grüne Niederschlag wird nach dem Waschen mit Pentan getrocknet.

*Darstellung von $[C_5Me_5W(O)_2]_2O$ (**6**)*

150 mg (0.2 mmol) **1** werden in etwa 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit NO-Gas im Überschuß umgesetzt. Nach etwa 8 h wird die leicht trübe Lösung über Filterflocken filtriert und dann eingengt. Das Produkt **6** kristallisiert bei $-78^\circ C$ in Form blaßgelber Nadeln.

Gef.: C, 33.43; H, 4.32; $C_{20}H_{30}O_5W_2$ (718.16) ber.: C, 33.45; H, 4.21%.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer (Mo- K_α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator; $20^\circ C$).

Kristallabmessungen: $0.05 \times 0.10 \times 0.30$ mm. Aufgrund der kleinen Kristallgröße war die Datensammlung mit etwa 40% beobachteten Reflexen etwas eingeschränkt. Kristalldaten für $C_{12}H_{15}O_2Br_3W$ (M 614.8): Raumgruppe *Pbca*.

Gitterkonstanten: a 17.259(3), b 24.365(5), c 15.062(8) \AA . Zellvolumen 6334 (\AA^3); 16 Moleküle pro Elementarzelle, Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Meßbereich: $2 \leq 2\theta \leq 48^\circ$; 5432 unabhängige Reflexe; die 2185 Reflexe mit $F_o \geq 5\sigma(F_o)$ zu den weiteren Rechnungen benutzt.

Lösung der Struktur: MULTAN. Die Atomparameter sind in Tab. 4 angegeben. Aufgrund der eingeschränkten Datensammlung konnte die Verfeinerung von C(1), C(4), C(11), C(16), C(23) und C(24) nicht anisotrop durchgeführt werden. Die Wasserstoffatome wurden in die Verfeinerung nicht einbezogen. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.047$ und $R_w = 0.051$. Die benutzten Formfaktorwerte für Neutralatome stammen aus [11], die Korrekturwerte aus [12]. Benutztes Programmsystem SHELX-76-System [13].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R.D.R.).

Literatur

- 1 H.G. Alt, H.I. Hayen und R.D. Rogers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1795.
- 2 R.B. King, E. Efraty und W.M. Douglas, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) 125.
- 3 J.W. Faller und Y. Ma, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 59.
- 4 J.W. Faller und Y. Ma, *Organometallics*, 7 (1988) 559.
- 5 L.H. Ali, A. Cox und T.J. Kemp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1475 und 1899.
- 6 D.M. Allen, A. Cox, T.J. Kemp und Q. Sultana, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) 191.
- 7 G.D. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.

- 8 H.G. Alt und H.I. Hayen, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 497.
- 9 M.G.B. Drew und A.P. Wolters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 457.
- 10 D. Neugebauer, E.O. Fischer, N.Q. Dao und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) C41.
- 11 *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, Vol. IV (1972) pp. 72, 99, 149.
- 12 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A27 (1971) 368.
- 13 G.M. Sheldrick, *SHELX*, a system of computer programs for X-ray structure determination as locally modified (1976).