

JOM 23183

P₄-Liganden mit maximaler Elektronendonorfähigkeit

V*. Zur Chlorierung eines *cyclo*-P₄-Ligand-Komplexes

Manfred Scheer¹ und Manfred Dargatz

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Weinbergweg 16, Postfach 8, O-4050 Halle / Saale (Deutschland)

Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 7. August 1992)

Abstract

The chlorination of one (WP) bond of $[(CO)_4W(\eta^4-P_4\{W(CO)_5\}_4)]$ is observed on reaction with PCl_5 in CH_3CN . The dichloro derivative $[(CH_3CN)_2(CO)_2WCl](\eta^3-P_3\{W(CO)_5\}_2P\{(Cl)W(CO)_5\})]$ is easily transformed into the more stable phosphahydroxy complex $[(CH_3CN)_2(CO)_2WCl](\eta^3-P_3\{W(CO)_5\}_2P\{(OH)W(CO)_5\})]$. The "butterfly" type P₄-ring coordinates as a η^3-P_4 ligand to a capping $[(CH_3CN)_2(CO)_2WCl]$ unit. Only three phosphorus atoms of the P₄-ring are bonded to $[W(CO)_5]$ moieties.

Zusammenfassung

Bei Umsetzung mit PCl_5 in CH_3CN wird die Chlorierung einer (WP)-Bindung von $[(CO)_4W(\eta^4-P_4\{W(CO)_5\}_4)]$ unter Bildung von $[(CH_3CN)_2(CO)_2WCl](\eta^3-P_3\{W(CO)_5\}_2P\{(Cl)W(CO)_5\})]$ beobachtet. Die Dichlorverbindung wird leicht in den stabileren Phosphahydroxy-Komplex $[(CH_3CN)_2(CO)_2WCl](\eta^3-P_3\{W(CO)_5\}_2P\{(OH)W(CO)_5\})]$ umgewandelt. Der P₄-Ring ist gewinkelt und als (η^3-P_4) -Ligand an eine überdachende $[(CH_3CN)_2(CO)_2WCl]$ -Einheit fixiert. Nur drei Phosphoratome des P₄-Liganden koordinieren an $[W(CO)_5]$ -Komplexfragmente.

1. Einleitung

Über die Reaktivität von Koordinationsverbindungen mit "nackten" P_x-Liganden ist bisher nur wenig berichtet worden [2]. Als Beispiele seien die Alkylierung des P₃-Liganden im $[Co(\text{triphos})(\eta^3-P_3)]$ mit $[Me_3O][BF_4]$ [3] bzw. die Umwandlung zweier *cyclo*-P₃-Einheiten zu einem *cyclo*-P₆-Liganden unter photochemischen Bedingungen angeführt [4]. Als nachteilig für solche Untersuchungen erweisen sich in der Regel die geringen Mengen an verfügbaren Startverbindungen. Über die Reaktion von P₄-Phosphor mit $[W(CO)_5-$

thf] ist der *cyclo*-P₄-Ligand-Komplex $[(CO)_4W(\eta^4-P_4\{W(CO)_5\}_4)]$ (1) in Ausbeuten von über 50% zugänglich [5*]. Das gab uns die Möglichkeit, Reaktivitätsuntersuchungen durchzuführen, wovon im folgenden die Chlorierung mit PCl_5 beschrieben wird.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von $[(CO)_4W(\eta^4-P_4\{W(CO)_5\}_4)]$ (1) mit einem Überschuß an PCl_5 (10 fache molare Menge) in CH_3CN wird bereits bei Raumtemperatur eine stürmische CO-Entwicklung beobachtet, in deren Folge eine beträchtliche Mengen an $[WCl_4(CH_3CN)_2]$

Correspondence to: Dr. M. Scheer.

* IV. Mitteilung siehe Lit. 1.

¹ Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Indiana University Bloomington, IN 47405, USA.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

(54%) entsteht und isoliert werden kann. Entsprechend ³¹P-NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung ist der größte Teil der (PP)-Bindungen der Ausgangsverbindung gespalten worden. Entstanden sind PCl₃, [W(CO)₅PCl₃] (2) ($\delta(^{31}\text{P}) = 97.4$ ppm, $^1J(\text{PW}) = 429.8$ Hz; vgl. [6]) und [(W(CO)₅)Cl₂PPCl₂(W(CO)₅)] (3) ($\delta(^{31}\text{P}) = 137.7$ ppm, $^1J(\text{PW}) = 249.4$ Hz, $^2J(\text{PW}) = 121.8$ Hz; [7]).

Wird die Umsetzung mit weniger PCl₅ durchgeführt (4 fache molare Menge), kann eine selektive (PP)-Bindungsspaltung beobachtet werden. 1–3 bilden sich nur noch in geringen Mengen. Das aus PCl₅ freiwerdende Cl₂ öffnet eine (WP)-Bindung in [(CO)₄W(η^4 -P₄(W(CO)₅)₄)] (1) wobei ein Halogenatom an das Wolframatom der überdachenden [W(CO)₄]-Einheit und das andere an ein Phosphoratom der cyclo-P₄-Einheit addiert wird (Gl. (1)). Umsetzungsprodukt ist [(CH₃CN)₂(CO)₂WCl](η^3 -P₃(W(CO)₅)₂P(Cl)W(CO)₅)] (4). Da sich die Ausgangsverbindung 1 nicht vollständig umsetzt, kann sie in Form ihres CH₃CN-Adduktes [(CO)₄W(η^4 -P₄(W(CO)₅)₄)(CH₃CN)] (1a) aus der Lösung zurückgewonnen werden. 4 ist extrem hydrolyseempfindlich, so daß es sich nicht analytisch rein isolieren ließ und stets mit geringen Mengen des Folgeproduktes [(CH₃CN)₂(CO)₂WCl](η^3 -P₃(W(CO)₅)₂P((OH)W(CO)₅)) (5) verunreinigt war. Die (PCl)-Bindung in 4 kann vollständig hydrolysiert werden, wobei das Hydroxyderivat 5 entsteht (Gl. (2)).

[(CH₃CN)₂(CO)₂WCl](η^3 -P₃(W(CO)₅)₂P((OH)W(CO)₅)) (5) ist ein gelber, kristalliner Feststoff, der sich bei 170°C ohne zu schmelzen zersetzt. Er kristallisiert mit einem Molekül CH₂Cl₂. 5 ist in n-Pentan und Ether wenig, in CH₂Cl₂ etwas und in Aceton bzw. in THF gut löslich. Es ist im festen Zustand über einen längeren Zeitraum an der Luft beständig.

Im Bereich der CO-Valenzschwingungen zeigt das IR-Spektrum von 5 (Tabelle 1) einerseits nicht äquiva-

TABELLE 1. IR-Daten von 5 im Bereich von 2400–200 cm⁻¹

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		Zuordnung	
CsI	CH ₂ Cl ₂		
2320 s	2376 ss	$\nu(\text{CN})$	
2294 ss	2328 ss	}	
2088 m	2084 m		$\nu(\text{CO})$
2072 st	2072 st		
2024 m	2024 st		
2012 m			
1926 sst,br	1944 sst,br	$\nu(\text{PO})$	
1032 s,br			
806 s			
760 s		$\nu(\text{PP})$	
592 sst	592 m		
570 sst	572 m		
500 m	508 s		
	480 ss		
	472 m	$\delta(\text{CCN})$	
412 m			
408 m			
378 sst		$\nu(\text{WCl})$	

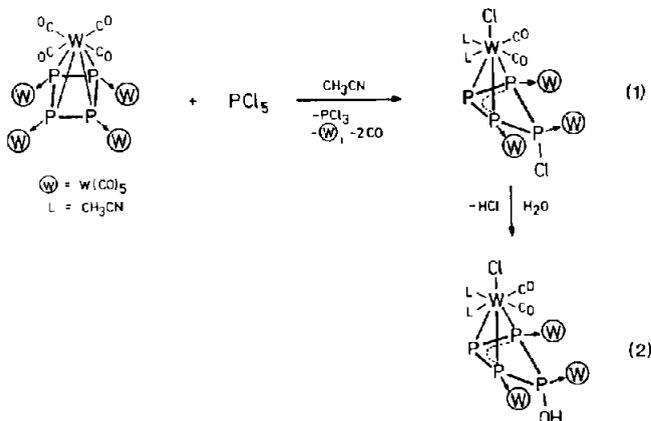
lente [W(CO)₅]-Fragmente (lokale C_{4v}-Symmetrien: 2 A¹ + E). Das Intensitätsverhältnis der beiden A₁¹-Banden bei 2088 bzw. 2072 cm⁻¹ (z.B. in CsI) beträgt 1:2. Andererseits werden bei 2024 und 2012 cm⁻¹ Banden für terminale CO-Gruppen eines anderen Wolframcarbonylfragmentes beobachtet. Das Auftreten der (CN)-Kombinationsschwingungen bei 2320 cm⁻¹ bzw. 2294 cm⁻¹, und die (CCN)-Deformationsschwingungen bei 412 cm⁻¹ bzw. 408 cm⁻¹ belegen die Anwesenheit koordinierender CH₃CN-Liganden. Die Lage dieser Banden entspricht ungefähr der in [WCl₄(CH₃CN)₂] [8]. Im Bereich der (PO)-Valenzschwingung tritt eine breite Bande bei 1032 cm⁻¹ auf. 5 ist nicht unzersetzt verdampfbar. Im Massenspektrum von 5 (EI) wird als Peak mit der größten Masse lediglich das Zersetzungsprodukt W(CO)₆ beobachtet.

Die ³¹P-NMR-Spektren von 4 und 5 sind vom AM₂X-Typ (Tabelle 2) (A = P(4), M = P(2/3), X = P(1); zur Symbolik vgl. Abb. 1 [9*]). Die Signalgruppe

TABELLE 2. NMR-Daten von 4 und 5 (CH₂Cl₂/D₂O-ext.)

Kern	Verb.	Chem. Verschiebung δ (ppm)	Kopplungskonst. (Hz)	
			J(PP)	J(PW)
¹ H ^a	5	CH ₃ CN: 2.4 (s, 6H) POH: 8.4 (br, 1H)		
³¹ P ^b	4	P _A : 234.4; P _M : 43.3 P _X : -109.9	P _A P _M : 172.1 P _A P _X : 20.0 P _M P _X : 312.1	WP _A : 249.1 WP _M : 228.6
	5	P _A : 258.4; P _M : 45.4 P _X : -116.5	P _A P _M : 161.7 P _A P _X : 17.5 P _M P _X : 300.7	WP _A : 209.3

^a In CDCl₃. ^b In CH₂Cl₂/D₂O-ext.



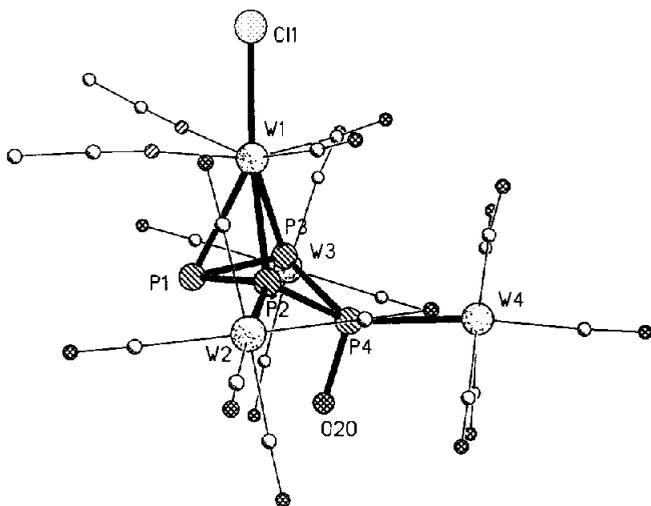


Abb. 1. Molekülstruktur von 5. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt.

für das Phosphoratom P_X , an dem sich keine $[W(CO)_5]$ -Einheit befindet, tritt bei hohem Feld im Bereich von phosphidischem Phosphor auf [10]. Die Signallage für das Phosphoratom P_A , das in 4 ein Halogenatom bzw. in 5 die OH-Gruppe trägt, ist stark nach tiefem Feld verschoben (zum Vergleich ${}^1\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2(\text{Cl})\text{P}^3(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(^{31}\text{P}^2) = 124$ ppm [11]).

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 5 ist in Abb. 1 wiedergegeben. In Tabelle 3 sind die Atomkoordinaten und in den Tabellen 4 und 5 Bindungslängen bzw. -winkel wiedergegeben.

Die überdachende $[(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_2\text{WCl}]$ -Einheit ist symmetrisch 211.9(1) pm über einer P_3 -Ebene (Atome P(1)P(2)P(3)) angeordnet, die Bestandteil eines gewinkelten ($\eta^3\text{-P}_4$)-Ringes ist. Das Atom P(4) ist 113.1 pm unterhalb der P_3 -Ebene lokalisiert. Der Faltungswinkel des *cyclo-P₄*-Ringes beträgt 138° , was in der gleichen Größenordnung liegt wie zahlreiche strukturell gut charakterisierte Derivate organosubstituierter *cyclo*-Tetraphosphane [12]. Die (PP)-Bindungslängen zwischen den an die überdachende Wolfram-einheit koordinierenden Phosphoratom sind mit 215.8(4) pm bzw. 217.2(5) pm kürzer als die (PP)-Abstände zum abgewinkelten Phosphoratom P(4) (220.3(4) bzw. 221.2(5) pm). Letztere Abstände entsprechen Einfachbindungen (221 pm [13]). Somit deutet sich in der ($\eta^3\text{-P}_3$)-Einheit ein allylartiger Charakter an. Das organische Analogon dieses ungewöhnlichen P_4 -Liganden wäre das *cyclo*-Butenanion C_4H_5^- (vgl. dazu: $\text{C}_4\text{H}_3\text{R}_2^-$ (R = C(O)OMe) [14]; $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$ [15]).

TABELLE 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2) von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
W(1)	7830.8(4)	2301.2(2)	1337.6(3)	168(2)
W(2)	10564.8(4)	1459.3(2)	3893.3(3)	215(2)
W(3)	4300.6(4)	2442.8(2)	1640.8(3)	219(2)
W(4)	6488.2(4)	192.1(2)	2206.0(3)	208(2)
P(1)	7752(3)	2653(2)	2825(2)	188(11)
P(2)	8622(3)	1772(1)	2871(2)	182(11)
P(3)	6291(3)	2118(1)	1979(2)	179(11)
P(4)	7046(3)	1259(1)	2723(2)	181(11)
Cl(1)	8201(3)	2480(2)	-26(2)	285(12)
O(20)	6980(7)	1338(4)	3725(5)	225(32)
C(1)	6518(11)	1816(6)	497(7)	227(48)
O(1)	5808(8)	1522(5)	-37(6)	436(42)
N(1)	7013(10)	3209(6)	931(6)	283(44)
C(2)	6755(16)	3706(7)	724(10)	476(76)
C(21)	6421(21)	4360(7)	426(13)	843(118)
N(2)	9347(9)	2883(5)	1921(7)	238(41)
C(3)	10102(12)	3211(6)	2273(8)	294(53)
C(22)	11022(13)	3650(7)	2749(9)	411(60)
C(4)	8745(11)	1545(6)	1332(7)	246(48)
O(4)	9301(8)	1137(5)	1296(6)	375(41)
C(5)	12108(12)	1166(6)	4717(8)	300(54)
O(5)	13007(9)	986(5)	5145(7)	555(48)
C(6)	11281(13)	1710(7)	3015(9)	397(63)
O(6)	11703(10)	1857(6)	2544(7)	625(55)
C(7)	9943(13)	1219(6)	4836(8)	324(55)
O(7)	9598(8)	1062(5)	5360(6)	408(42)
C(8)	10805(11)	2337(6)	4379(8)	299(51)
O(8)	10920(9)	2851(5)	4637(7)	464(45)
C(9)	10301(10)	579(6)	3385(8)	237(48)
O(9)	10185(9)	85(4)	3099(7)	418(44)
C(10)	2775(11)	2810(6)	1524(9)	293(53)
O(10)	1952(9)	3021(5)	1469(7)	448(45)
C(11)	4881(12)	3336(7)	1713(9)	361(58)
O(11)	5191(9)	3834(5)	1759(7)	483(48)
C(12)	3768(10)	2431(7)	271(9)	292(52)
O(12)	3405(8)	2373(6)	-478(6)	524(47)
C(13)	3605(13)	1570(7)	1558(10)	390(62)
O(13)	3166(9)	1107(5)	1493(8)	596(56)
C(14)	4794(12)	2394(7)	2991(9)	372(58)
O(14)	5075(9)	2334(5)	3755(6)	491(45)
C(15)	6134(12)	-721(7)	1943(8)	325(57)
O(15)	5979(9)	-1234(4)	1772(6)	395(42)
C(16)	5359(11)	231(6)	2832(8)	240(46)
O(16)	4777(9)	257(5)	3214(7)	443(47)
C(17)	5156(12)	437(6)	1034(9)	293(56)
O(17)	4418(8)	555(5)	370(6)	415(40)
C(18)	7532(12)	111(6)	1504(10)	360(58)
O(18)	8044(9)	13(5)	1081(7)	449(48)
C(19)	7732(13)	-38(6)	3391(9)	364(60)
O(19)	8429(10)	-158(5)	4073(7)	525(48)
Cl(2)	2955(6)	5734(4)	6173(5)	1305(41)
Cl(3)	1081(12)	5409(6)	6612(10)	2561(109)
C(100)	1424(26)	5630(13)	5764(18)	1287(98)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Während das freie Elektronenpaar des Atoms P(1) koordinationschemisch ungenutzt ist, werden bei allen anderen Phosphoratom [W(CO)₅]-Einheiten koor-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 4. Bindungsabstände (pm) von **5**

W(1)–P(1)	255.5(4)	W(1)–P(2)	255.0(3)
W(1)–P(3)	256.9(4)	W(1)–Cl(1)	245.1(4)
W(1)–C(1)	198.7(11)	W(1)–N(1)	218.2(11)
W(1)–N(2)	217.7(10)	W(1)–C(4)	199.4(14)
W(2)–P(2)	246.9(3)	W(2)–C(5)	199.5(12)
W(2)–C(6)	202.9(18)	W(2)–C(7)	203.3(16)
W(2)–C(8)	201.5(14)	W(2)–C(9)	203.1(13)
W(3)–P(3)	246.7(3)	W(3)–C(10)	202.9(14)
W(3)–C(11)	203.6(16)	W(3)–C(12)	204.7(13)
W(3)–C(13)	204.9(15)	W(3)–C(14)	202.5(14)
W(4)–P(4)	244.1(3)	W(4)–C(15)	201.4(15)
W(4)–C(16)	204.9(16)	W(4)–C(17)	205.8(12)
W(4)–C(18)	205.6(18)	W(4)–C(19)	201.5(12)
P(1)–P(2)	217.2(5)	P(1)–P(3)	215.8(4)
P(2)–P(4)	221.2(5)	P(3)–P(4)	220.3(4)
P(4)–O(20)	166.0(9)	C(1)–O(1)	116.1(14)
N(1)–C(2)	112.5(19)	C(2)–C(21)	148.8(22)
N(2)–C(3)	114.5(16)	C(3)–C(22)	146.4(19)
C(4)–O(4)	113.7(17)	C(5)–O(5)	114.8(16)
C(6)–O(6)	113.2(23)	C(7)–O(7)	114.3(20)
C(8)–O(8)	116.4(17)	C(9)–O(9)	114.0(16)
C(10)–O(10)	110.9(18)	C(11)–O(11)	112.8(19)
C(12)–O(12)	112.2(16)	C(13)–O(13)	112.2(19)
C(14)–O(14)	115.1(17)	C(15)–O(15)	113.1(18)
C(16)–O(16)	113.1(20)	C(17)–O(17)	114.6(14)
C(18)–O(18)	112.9(23)	C(19)–O(19)	114.2(15)
Cl(2)–C(100)	180.6(32)	Cl(3)–C(100)	165.7(38)

diniert. Der Abstand zwischen den Atomen P(4) und W(4) entspricht mit 244.1(3) pm dem im Edukt [(CO)₄W(η⁴-P₄[W(CO)₅]₄)] (1) [5] ($\bar{d}(\text{PW}_{\text{term.}}) = 244.5(7)$ pm). Die anderen (PW_{term.})-Bindungslängen von **5** sind im Vergleich dazu mit 246.9(3) bzw. 246.7(3) pm geringfügig verlängert. Diese Wolframatomte befinden sich 43.9 pm (W(2)) bzw. 63.0 pm (W(3)) unterhalb der P₃-Ebene (in **1** wird 40.8(1) pm gefunden). Für das Atom W(4) beträgt dieser Wert 133.7 pm, d.h. es befindet sich noch 20.9 pm unterhalb des Atoms P(4).

Die (WCl)-Bindungslänge der überdachenden Wolfram-Einheit in **5** ist mit 245.1(4) pm etwas länger als in den W^{III}-Komplexen [(dmpm)₂W₂Cl₆] ($\bar{d}(\text{WCl}_{\text{term.}}) = 243.9(3)$ pm) [16] mit allerdings äquatorial angeordneten Cl-Atomen und [(dppe)₂W₂Cl₆] ($\bar{d}(\text{WCl}_{\text{term.}}) = 239.4(3)$ pm) [17] mit ebenso wie in **5** axialen Cl-Atomen und im W^V-Derivat [NEt₄][WCl₆] ($\bar{d}(\text{WCl}) = 233$ pm) [18]. Dieser Befund ist auf den größeren Ionenradius der formalen W^I-Einheit * in **5** gegenüber den kleineren Wolframionen in den W^{III}- bzw. W^V-Komplexen zurückzuführen.

Das Phosphoratom P(4) trägt ein Sauerstoffatom. Die entsprechende (PO)-Bindungslänge entspricht mit

TABELLE 5. Bindungswinkel (°) von **5**

P(1)–W(1)–P(2)	50.3(1)	P(1)–W(1)–P(3)	49.8(1)
P(2)–W(1)–P(3)	67.4(1)	P(1)–W(1)–Cl(1)	152.7(1)
P(2)–W(1)–Cl(1)	143.2(1)	P(3)–W(1)–Cl(1)	145.6(1)
P(1)–W(1)–C(1)	118.0(4)	P(2)–W(1)–C(1)	110.0(4)
P(3)–W(1)–C(1)	68.2(4)	Cl(1)–W(1)–C(1)	82.5(4)
P(1)–W(1)–N(1)	80.4(3)	P(2)–W(1)–N(1)	130.6(3)
P(3)–W(1)–N(1)	84.9(4)	Cl(1)–W(1)–N(1)	79.9(3)
C(1)–W(1)–N(1)	94.9(4)	P(1)–W(1)–N(2)	76.9(3)
P(2)–W(1)–N(2)	83.3(3)	P(3)–W(1)–N(2)	126.5(3)
Cl(1)–W(1)–N(2)	81.7(3)	C(1)–W(1)–N(2)	164.1(5)
N(1)–W(1)–N(2)	81.8(4)	P(1)–W(1)–C(4)	118.5(3)
P(2)–W(1)–C(4)	68.4(4)	P(3)–W(1)–C(4)	114.3(4)
Cl(1)–W(1)–C(4)	79.0(4)	C(1)–W(1)–C(4)	84.6(5)
N(1)–W(1)–C(4)	158.8(5)	N(2)–W(1)–C(4)	92.8(5)
P(2)–W(2)–C(5)	177.3(4)	P(2)–W(2)–C(6)	93.5(4)
C(5)–W(2)–C(6)	87.8(6)	P(2)–W(2)–C(7)	89.6(4)
C(5)–W(2)–C(7)	89.1(6)	C(6)–W(2)–C(7)	176.4(5)
P(2)–W(2)–C(8)	88.2(3)	C(5)–W(2)–C(8)	94.2(5)
C(6)–W(2)–C(8)	89.1(6)	C(7)–W(2)–C(8)	89.4(6)
P(2)–W(2)–C(9)	90.9(3)	C(5)–W(2)–C(9)	86.7(5)
C(6)–W(2)–C(9)	90.6(5)	C(7)–W(2)–C(9)	91.0(6)
C(8)–W(2)–C(9)	179.0(5)	P(3)–W(3)–C(10)	170.9(4)
P(3)–W(3)–C(11)	86.3(4)	C(10)–W(3)–C(11)	87.3(6)
P(3)–W(3)–C(12)	96.8(4)	C(10)–W(3)–C(12)	90.0(5)
C(11)–W(3)–C(12)	92.0(6)	P(3)–W(3)–C(13)	97.7(5)
C(10)–W(3)–C(13)	88.6(6)	C(11)–W(3)–C(13)	175.9(6)
C(12)–W(3)–C(13)	88.0(6)	P(3)–W(3)–C(14)	83.3(4)
C(10)–W(3)–C(14)	90.4(6)	C(11)–W(3)–C(14)	91.9(6)
C(12)–W(3)–C(14)	176.1(6)	C(13)–W(3)–C(14)	88.2(6)
P(4)–W(4)–C(15)	172.7(3)	P(4)–W(4)–C(16)	87.6(3)
C(15)–W(4)–C(16)	90.1(6)	P(4)–W(4)–C(17)	95.9(3)
C(15)–W(4)–C(17)	91.0(5)	C(16)–W(4)–C(17)	87.8(6)
P(4)–W(4)–C(18)	96.0(4)	C(15)–W(4)–C(18)	86.6(6)
C(16)–W(4)–C(18)	175.6(5)	C(17)–W(4)–C(18)	89.4(6)
P(4)–W(4)–C(19)	83.5(4)	C(15)–W(4)–C(19)	89.5(5)
C(16)–W(4)–C(19)	88.9(6)	C(17)–W(4)–C(19)	176.7(7)
C(18)–W(4)–C(19)	93.9(6)	W(1)–P(1)–P(2)	64.7(1)
W(1)–P(1)–P(3)	65.4(1)	P(2)–P(1)–P(3)	82.0(2)
W(1)–P(2)–W(2)	133.3(2)	W(1)–P(2)–P(1)	65.0(1)
W(2)–P(2)–P(1)	128.4(1)	W(1)–P(2)–P(4)	96.6(1)
W(2)–P(2)–P(4)	124.3(2)	P(1)–P(2)–P(4)	90.1(2)
W(1)–P(3)–W(3)	137.7(1)	W(1)–P(3)–P(1)	64.8(1)
W(3)–P(3)–P(1)	123.0(2)	W(1)–P(3)–P(4)	96.3(2)
W(3)–P(3)–P(4)	123.2(2)	P(1)–P(3)–P(4)	90.7(1)
W(4)–P(4)–P(2)	129.2(2)	W(4)–P(4)–P(3)	125.9(1)
P(2)–P(4)–P(3)	80.1(2)	W(4)–P(4)–O(20)	108.1(3)
P(2)–P(4)–O(20)	103.2(3)	P(3)–P(4)–O(20)	105.8(3)
W(1)–C(1)–O(1)	174.1(13)	W(1)–N(1)–C(2)	169.1(14)
N(1)–C(2)–C(21)	178.2(21)	W(1)–N(2)–C(3)	174.2(12)
N(2)–C(3)–C(22)	176.4(17)	W(1)–C(4)–O(4)	175.2(13)
W(2)–C(5)–O(5)	175.8(14)	W(2)–C(6)–O(6)	178.2(13)
W(2)–C(7)–O(7)	177.6(12)	W(2)–C(8)–O(8)	178.1(8)
W(2)–C(9)–O(9)	178.0(12)	W(3)–C(10)–O(10)	178.5(13)
W(3)–C(11)–O(11)	178.9(14)	W(3)–C(12)–O(12)	172.7(12)
W(3)–C(13)–O(13)	176.2(12)	W(3)–C(14)–O(14)	176.5(13)
W(4)–C(15)–O(15)	176.0(14)	W(4)–C(16)–O(16)	176.8(10)
W(4)–C(17)–O(17)	177.8(11)	W(4)–C(18)–O(18)	173.0(11)
W(4)–C(19)–O(19)	178.4(13)	Cl(2)–C(100)–Cl(3)	108.8(14)

* Als W^I-Einheit nur für den Fall eines neutralen (η³-P₄)-Liganden gerechnet. Für einen anionischen (η³-P₄)-Liganden muß es als ein W^{II}-Komplexfragment betrachtet werden.

166.0(9) pm einer (PO)-Einfachbindung (163 pm [19]). Gemeinsam mit den Ergebnissen von Elektronen-zählverfahren zeigt dieser Befund, daß es sich hierbei

um eine (P–OH)-Gruppierung handeln muß. Das H-Atom konnte röntgenographisch nicht lokalisiert werden; ein intramolekularer Abstand Cl(1)···O(20) von 323 pm ($x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$) könnte jedoch einem schwachen Wasserstoffbrückenkontakt entsprechen.

3. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt (Schlenktechnik). Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert und mit Argon gesättigt.

Die ¹H-NMR-Spektren (200.17 MHz) und die ³¹P-NMR-Spektren (32.438 MHz) wurden an Bruker-Spektrometern der Typen WP 200 bzw. AC 80, die IR-Spektren an einem M 80 der Firma Carl-Zeiss-Jena und die Massenspektren an einem Finnigan MAT MS-8200-Spektrometer bei 70 eV aufgenommen.

3.1. Umsetzung von [(CO)₄W(η⁴-P₄{W(CO)₅})₄] (1) mit PCl₅

Zu einer Suspension von 0.9 g (0.525 mmol) **1** in 30 ml CH₃CN werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.437 g (2.1 mmol) PCl₅ in mehreren Portionen hinzugegeben. Eine langsame CO-Entwicklung setzt ein. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der orangefarbene Niederschlag von **1a** wird abfiltriert und mit wenig CH₃CN gewaschen. Die Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt und in CH₂Cl₂ aufgenommen. Von noch enthaltender Ausgangsverbindung in Form von **1a** wird filtriert und das Volumen im Vakuum auf 5 ml reduziert. Bei –20°C kristallisieren 180 mg eines Gemisches von **4** und **5**. Um **5** daraus zu isolieren, kann entweder mit ca. 5 ml nicht absolutiertem CH₃CN versetzt werden, oder die CH₂Cl₂-Lösung wird im offenen Schlenkgefäß für ca. 4 Stunden an der Luft gerührt. Aus dem daraus gewonnenen Feststoff kann **5** durch Umkristallisieren in Form gelber Stäbchen erhalten werden.

1a: Ausbeute 0.3 g (32.3%). Zersp. 165°C. Analyse von **1a**: Gef.: C, 17.51; H, 0.28; N, 0.68; P, 7.56; W, 51.46. C₂₆H₃NO₂₄P₄W₅ ber.: C, 17.78; H, 0.17; N, 0.80; P, 6.74; W, 52.34%. Mol.-Gew., 1756.45.

5: Ausbeute 142 mg (17.4%). Zersp. 170°C. Analyse von **5**: Gef.: C, 16.63; H, 0.71; N, 1.65; P, 8.01; Cl, 6.49. C₂₂H₉N₂O₁₈P₄Cl₃W₄ ber.: C, 16.99; H, 0.58; N, 1.80; P, 7.97; Cl, 6.84; W, 47.30%. Mol.-Gew., 1554.9.

3.2. Kristallstrukturanalyse von Verbindung **5**

3.2.1. Kristalldaten

C₂₂H₉Cl₃N₂O₁₈P₄W₄, *M* = 1554.9, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 1268.0(5), *b* = 2141.2(7), *c* = 1614.4(5) pm, β = 112.74(3)°, *U* = 4.042 nm³, *Z* = 4,

*D*_x = 2.555 Mg m⁻³, λ(Mo Kα) = 71.069 pm, μ = 12.0 mm⁻¹, *F*(000) = 2824, *T* = –95°C.

3.2.2. Datensammlung und -reduktion

Ein gelbes Prisma wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Bis 2θ_{max} 50° wurden 7838 Reflexe gemessen, von denen 7137 unabhängig und 4892 signifikant (*F* > 4σ(*F*)) waren. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ-Scans durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.47–0.85). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich 2θ 20–23° verfeinert.

3.2.3. Strukturlösung und -verfeinerung

Das Programmsystem "Siemens SHELXTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und auf einen *R*-Wert 0.037 (*R*_w 0.039) verfeinert. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Das Gewichtsschema war *w*⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0004*F*². 473 Parameter; *S* 1.0; max. Δ/σ 0.001; max. Δρ 1.79 × 10⁻⁶ e pm⁻³.

Weitere Einzelheiten zu der Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturparameter) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-lichttechnische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-56689 angefordert werden.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Literatur und Bemerkungen

4. Mitteilung: M. Scheer, Ch. Troitzsch und P. G. Jones, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1395.
- Übersichten: M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Chem.*, 30 (1990) 41; O. J. Scherer, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1104.
- G. Capozzi, L. Chiti, M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1799.
- P. Jutzi und R. Kross, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1399.
- M. Scheer, E. Herrmann, M. Oehme und J. Sieler, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1023; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 969; vgl. die photochemische Synthese von [(W(CO)₄(η⁴-P₄{W(CO)₅})₄)(CH₂Cl₂)]: M. E. Barr, S. K. Smith, B. Spencer und L. F. Dahl, *Organometallics*, 10 (1991) 3983.
- E. O. Fischer und L. Knauß, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 223.
- Für das entsprechende Cr-Derivat vgl.: H. P. Fritz und T. Schöttle, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 175.
- M. Scheer, A. Kolbe, E. Herrmann, V. P. Fedin, V. E. Fedorov, V. N. Ikorski und M. A. Fedotov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 567 (1988) 111.

- 9 Darüberhinaus wird im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches eine weitere Phosphorverbindung mit einem AM₂X-Spinsystem beobachtet ($\delta(P_A) = 215.4$ ppm, $\delta(P_M) = 36.6$ ppm, $\delta(P_X) = -75.3$ ppm, $J(P_A P_M) = 177.6$ Hz, $J(P_B P_X) = 299.0$ Hz, $J(P_A P_X) = 31.8$ Hz).
- 10 A. Zschunke, *Z. Chem.*, 29 (1989) 434.
- 11 G. Fritz und T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 552 (1987) 18.
- 12 R. Appel, D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, C. Porz und H. Westermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 865.
- 13 A. Simon, H. Borrmann und H. Craubner, *Phosphorus Sulfur*, 30 (1987) 507.
- 14 P. J. Garratt und R. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7753.
- 15 B. A. Hess, Jr., C. S. Ewig und L. J. Schaad, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 5869.
- 16 J. A. M. Canich, F. A. Cotton, L. M. Daniels und D. B. Lewis, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 4046.
- 17 P. A. Agaskar, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, L. R. Falvello und C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 4051.
- 18 W. Eichler und H.-J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 431 (1977) 123.
- 19 J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, 1988, S. 1072; vgl. auch den (PO)-Liganden in $[(W(CO)_4)\{(\text{PO})_2(\text{Cp}^4\text{Ni})_2\}]$ ($\text{Cp}^4 = \eta^5\text{-C}_5\text{H}^1\text{-Pr}_4$) mit $d(\text{PO}) = 147$ pm in O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 861; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 852.