

Substituierte Halogenocarbonylmetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs. IV [1]

Die Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Chloropentacarbonylwolframat

Von CH. BURSCHKA und W. A. SCHENK

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Struktur von Tetramethylammoniumchloropentacarbonylwolframat wurde röntgenographisch aus Einkristalldaten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/c$) folgender Dimensionen: $a = 1111,3(4)$ pm, $b = 1110,3(4)$ pm, $c = 1204,1(3)$ pm, $\beta = 99,63(3)^\circ$, $V = 1464,8 \cdot 10^6$ pm³ ($R = 0,028$). Das Anion besitzt annähernd C_{4v} -Symmetrie mit $d(W-C(\text{cis})) = 203$ pm, $d(W-C(\text{trans})) = 197$ pm, $d(W-Cl) = 256,6$ pm. Zwischen Kation und Anion treten keine ungewöhnliche Kontakte auf.

Substituted Halocarbonyl Metallates of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. IV. Crystal Structure of Tetramethylammonium Chloropentacarbonyltungstate

Abstract. The structure of tetramethylammonium chloropentacarbonyltungstate has been determined from single crystal X-ray data. The compound crystallizes with four formula units in the monoclinic unit cell (space group $P2_1/c$) of the dimensions $a = 1111.3(4)$ pm, $b = 1110.3(4)$ pm, $c = 1204.1(3)$ pm, $\beta = 99.63(3)^\circ$, $V = 1464.8 \times 10^6$ pm³ ($R = 0.028$). The anion possesses approximately C_{4v} symmetry with the principal interatomic distances $d(W-C(\text{cis})) = 203$ pm, $d(W-C(\text{trans})) = 197$ pm, $d(W-Cl) = 256.6$ pm. No unusual contacts between cation and anion have been found.

Einleitung

Dem Einfluß des Gegenions auf Struktur und Reaktivität metallorganischer Salze wurde in der jüngsten Zeit außerordentlich große Beachtung geschenkt [2]. Das wohl prominenteste Beispiel ist die Reaktion von COLLMANS Reagenz ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$) mit Alkylhalogeniden, bei der das Ionenpaar $\text{Na}^+ \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ die kinetisch aktive Spezies darstellt; sowohl das undissoziierte Salz als auch das freie Anion $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ erweisen sich als um Größenordnungen weniger reaktiv [3].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Ligandensubstitution an Halogenocarbonylmetallaten der VI. Nebengruppe [1, 4] bemerkten wir eine signifikante Abhängigkeit der Reaktivität der $M-X$ -Bindung in den Anionen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) von der Natur des Gegenions. Während z. B. $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ in THF mit Phosphinen L nahezu ausschließlich unter CO-Substitution zum ionischen Produkt $\text{Et}_4\text{N}[\text{LW}(\text{CO})_4\text{Cl}]$ reagiert, erhält man mit dem

entsprechenden Tetramethylammoniumsalz überwiegend den durch Abspaltung des anionischen Liganden entstehenden Neutralkomplex $\text{LW}(\text{CO})_5$ [5].

Die Annahme einer starken Kation-Anion-Wechselwirkung in den Lösungen der Salze $\text{M}'[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{Me}_4\text{N}, \text{Et}_4\text{N}, \text{Ph}_4\text{As}$) wird durch zwei Beobachtungen gestützt: 1. die niedrige Leitfähigkeit, die in einem wenig polaren Lösungsmittel wie THF nur einen Bruchteil des für einen 1:1-Elektrolyten zu erwartenden Wertes erreicht, 2. die Abhängigkeit der CO-Valenzschwingungsfrequenzen des Anions vom Radius des Kations [5].

Eine Röntgenstrukturanalyse des Tetramethylammoniumsalzes sollte klären, ob diese in Lösung nachgewiesene Ionenpaarwechselwirkung auch im Festkörper bestehen bleibt, wie es beim oben erwähnten $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [6] und zahlreichen anderen Carbonylmetallaten [2] der Fall ist.

Darstellung der Verbindung und Strukturbestimmung

$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ läßt sich durch thermische Reaktion nach ABEL [7] nur in schlechten Ausbeuten gewinnen, da Tetramethylammoniumchlorid selbst in siedendem Diglyme praktisch unlöslich ist. Zur Darstellung der Verbindung wählten wir daher ein photochemisches Verfahren: 3,52 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (10 mmol) und 1,65 g $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (15 mmol) werden in einem Gemisch aus 250 ml Dichlormethan und 50 ml Methanol gelöst und in einer Tauchlampenapparatur 2 h mit einem 125 W Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau Q 81) bestrahlt. Die resultierende grünlich-gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand bei 0°C mit 50 ml THF extrahiert, der Extrakt filtriert und auf 25 ml eingeeengt. Das Produkt fällt beim Zutropfen von 50 ml Ether und 50 ml Hexan in feinen gelben Kristallen aus, wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 3,22 g (74%).

Analyse: gef.: C 25,0; H 2,88; N 3,24 (ber.: C 24,9; H 2,79; N 3,23)%.
 ν (CO) 2063,0 (w), 1913,5 (vs), 1857,0 (s) (in THF).

$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ ergibt bei Kristallisation aus THF/Ether gelbe Plättchen und Quader. Ein annähernd kugelförmig geschliffener Kristall von etwa 0,3 mm Durchmesser wurde röntgenographisch vermessen (Syntex-P₂₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069$ pm). Die kristallographischen Achsen wurden anhand von Polaroid-Drehkristallaufnahmen ermittelt und zur Bestimmung der Gitterkonstanten eine least-squares-Rechnung mit 18 indizierten Reflexen im Bereich $24^\circ < 2\theta < 28^\circ$ durchgeführt. Danach hat die monokline Elementarzelle folgende Abmessungen: $a = 1111,3(4)$ pm, $b = 1110,3(4)$ pm, $c = 1204,1(3)$ pm, $\beta = 99,63(3)^\circ$, $V = 1464,8 \cdot 10^6$ pm³.

Unter der Annahme, daß die Zelle vier Formeleinheiten enthält, stimmen die berechnete und pyknometrisch ermittelte Dichte gut überein ($\rho_{\text{exp}} = 1,90$ g cm⁻³, $\rho_{\text{ber}} = 1,97$ g cm⁻³). Im Bereich $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ wurden 2142 Reflexintensitäten vermessen (ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$), von denen 1904 symmetrieunabhängig und 1765 als beobachtet klassifiziert waren ($I_0 > 2,96 \sigma(I_0)$). Ein ψ -scan mehrerer Reflexe diente als Grundlage für eine Absorptionskorrektur. Aufgrund der regelmäßigen Auslöschung von Reflexen $h0l$ mit $l = 2n + 1$ und $0k0$ mit $k = 2n + 1$ ergab sich die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Position des Wolframatoms konnte einer Patterson-Synthese entnommen, die Ortsparameter der übrigen Atome anschließend anhand von Fourier- und Differenzfourier-Synthesen festgelegt werden. Nach Verfeinerung mit Hilfe von least-squares-Programmen ergab sich für 1765 Reflexe ein R-Wert von 0,028 ($R_W = 0,039$), für sämtliche 1904 Reflexe $R = 0,031$ ($R_W = 0,039$). Die bei diesem Stand erhaltenen Strukturparameter sind in Tab. 1 wiedergegeben, eine Auswahl der resultierenden interatomaren Abstände und Winkel enthalten die Tab. 2 und 3. Eine abschließende Differenzfouriersynthese wies ausschließlich Maxima $< 0,8 \cdot 10^{-6}$ e.p.m.⁻³ auf. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Syntex-XTL auf einem Kleincomputer NOVA 1200 erstellt.

Tabelle 1 Strukturparameter für $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$. B-Werte in 10^4 pm^2 , Standardabweichungen in Klammern

| Atom | x | y | z | B |
|-------|-------------|--------------|-------------|---------|
| N | 0,3070 (6) | -0,4265 (5) | 0,1150 (5) | 4,5 (1) |
| C(1) | 0,4104 (8) | -0,3510 (8) | 0,0911 (7) | 5,9 (2) |
| C(2) | 0,3215 (10) | -0,4488 (8) | 0,2402 (9) | 7,1 (2) |
| C(3) | 0,1860 (11) | -0,3703 (11) | 0,0717 (10) | 9,3 (3) |
| C(4) | 0,3151 (11) | -0,5471 (9) | 0,0556 (10) | 8,1 (3) |
| W | 0,22657 (3) | 0,06266 (3) | 0,15181 (2) | |
| Cl | 0,3584 (2) | -0,0927 (2) | 0,2747 (2) | |
| C(11) | 0,1225 (8) | 0,1814 (8) | 0,0602 (7) | 6,2 (2) |
| C(12) | 0,2573 (8) | 0,1903 (8) | 0,2737 (7) | 6,2 (2) |
| C(13) | 0,3735 (8) | 0,1226 (8) | 0,0893 (7) | 5,4 (2) |
| C(14) | 0,1952 (8) | -0,0515 (7) | 0,0198 (8) | 5,3 (2) |
| C(15) | 0,0821 (9) | -0,0053 (9) | 0,2181 (7) | 6,3 (2) |
| O(11) | 0,0633 (5) | 0,2511 (6) | 0,0060 (6) | |
| O(12) | 0,2701 (7) | -0,7343 (7) | 0,3361 (5) | |
| O(13) | 0,4565 (6) | 0,1527 (7) | 0,0512 (6) | |
| O(14) | 0,1754 (7) | -0,1092 (6) | -0,0617 (5) | |
| O(15) | -0,0036 (7) | -0,5428 (7) | 0,2459 (7) | |

| Atom | B ₁₁ | B ₂₂ | B ₃₃ | B ₁₂ | B ₁₃ | B ₂₃ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| W | 3,98 (2) | 4,70 (2) | 4,46 (2) | -0,05 (1) | 0,73 (1) | 0,77 (1) |
| Cl | 6,1 (1) | 4,5 (1) | 4,5 (1) | 0,5 (1) | 0,1 (1) | 0,4 (1) |
| O(11) | 5,7 (3) | 8,9 (4) | 10,9 (4) | 1,5 (3) | 0,2 (3) | 5,2 (4) |
| O(12) | 13,9 (7) | 7,1 (4) | 7,4 (4) | 0,4 (4) | 1,8 (4) | -1,8 (3) |
| O(13) | 6,0 (3) | 11,0 (5) | 9,9 (4) | -2,3 (3) | 1,9 (3) | 4,1 (4) |
| O(14) | 9,8 (5) | 8,5 (4) | 5,9 (3) | -2,2 (4) | 1,5 (3) | -0,7 (3) |
| O(15) | 6,8 (4) | 14,2 (6) | 12,2 (5) | 0,8 (3) | 4,8 (4) | -4,3 (4) |

Tabelle 2 Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im Kation $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, Standardabweichungen in Klammern

| Bindung | Länge | Bindung | Winkel |
|---------|--------|-------------|----------|
| N—C(1) | 149(1) | C(1)—N—C(2) | 109,2(6) |
| N—C(2) | 151(1) | C(1)—N—C(3) | 112,0(7) |
| N—C(3) | 150(1) | C(1)—N—C(4) | 107,2(6) |
| N—C(4) | 153(1) | C(2)—N—C(3) | 110,9(7) |
| | | C(2)—N—C(4) | 108,6(7) |
| | | C(3)—N—C(4) | 108,8(7) |

Beschreibung der Struktur und Diskussion

A. Das Kation $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$

Das Tetramethylammoniumion ist nahezu exakt tetraedrisch gebaut, der C—N-Abstand entspricht mit $(150 \pm 2) \text{ pm}$ einer normalen C—N-Einfachbindung (Tab. 2).

B. Das Anion $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$

Ebenso wie in Lösung [8] besitzt das Chloropentacarbonylwolframat-Anion auch im Festkörper eine nur unwesentlich verzerrte C_{4v} -Symmetrie, kein Bin-

Tabelle 3 Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) im Anion $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$, Standardabweichungen in Klammern

| Bindung | Länge | Bindungen | Winkel |
|-------------|----------|---------------|----------|
| W—Cl | 256,6(2) | | |
| W—C(11) | 197 (1) | Cl—W—C(11) | 178,6(3) |
| W—C(12) | 202 (1) | Cl—W—C(12) | 92,5(3) |
| W—C(13) | 202 (1) | Cl—W—C(13) | 91,0(3) |
| W—C(14) | 202 (1) | Cl—W—C(14) | 92,2(3) |
| W—C(15) | 205 (1) | Cl—W—C(15) | 86,4(3) |
| C(11)—O(11) | 115 (1) | W—C(11)—O(11) | 178,9(8) |
| C(12)—O(12) | 112 (1) | W—C(12)—O(12) | 175,7(8) |
| C(13)—O(13) | 115 (1) | W—C(13)—O(13) | 177,3(8) |
| C(14)—O(14) | 116 (1) | W—C(14)—O(14) | 174,5(8) |
| C(15)—O(15) | 112 (1) | W—C(15)—O(15) | 179,7(9) |
| | | C(11)—W—C(12) | 87,1(4) |
| | | C(11)—W—C(13) | 90,4(4) |
| | | C(11)—W—C(14) | 88,4(4) |
| | | C(11)—W—C(15) | 92,3(4) |
| | | C(12)—W—C(13) | 89,4(4) |
| | | C(12)—W—C(14) | 174,5(4) |
| | | C(12)—W—C(15) | 91,4(4) |
| | | C(13)—W—C(14) | 87,6(4) |
| | | C(13)—W—C(15) | 177,3(4) |
| | | C(14)—W—C(15) | 91,8(4) |

Bindungswinkel weicht um mehr als 5° von 90° bzw. 180° ab. Wie erwartet, ist der Abstand des axialen C-Atoms vom Wolfram mit 197 pm kürzer als der mittlere Abstand der äquatorialen C-Atome (203 ± 2 pm). Dieser Wert ist dem W—C-(axial)-Abstand in Wolfram-Thioether- [9] und -Phosphinkomplexen [10] $\text{LW}(\text{CO})_5$ vergleichbar und dokumentiert den niedrigen trans-Einfluß des Liganden Cl⁻. Kürzere W—C(trans)-Bindungsabstände wurden bisher nur an anionischen Komplexen des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ gefunden [11]. Obwohl die Valenzkraftkonstante der axialen CO-Gruppe mit $14,11 \text{ m dyn}/\text{Å}$ wesentlich kleiner ist als die der äquatorialen CO-Liganden ($15,53 \text{ m dyn}/\text{Å}$, berechnet nach der COTTON-KRAIHZANZEL-Näherung [12]), findet man innerhalb der Genauigkeit des Verfahrens für alle Carbonylgruppen gleiche C—O-Abstände (Tab. 3).

Die W—Cl-Bindung ist mit 256,6 pm erwartungsgemäß wesentlich länger als in Verbindungen, die Wolfram in höheren Oxidationsstufen enthalten. Mit 99 pm als Bindungsradius für Cl [13] ergibt sich für den kovalenten Radius des Wolframs in der Oxidationsstufe 0: $r(\text{W}(0)) = 157,6 \text{ pm}$. Zum Vergleich: $r(\text{W}(\text{II})) = 143 \text{ pm}$ (in $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{WCl}(\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2$ [14]), $r(\text{W}(\text{IV})) = 135 \text{ pm}$ (in $\text{trans}-(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{WCl}_4$ [15]).

C. Der Kristallverband

Das Tetramethylammoniumion besitzt als nächste Nachbarn drei Cl-Atome dreier Anionen in Abständen von 417 bis 424 pm (vom N-Atom aus gerechnet)

und vier Carbonylsauerstoffatome in Abständen von 423 bis 440 pm. Eine Kation-Anion-Paarbildung, wie sie in Lösung beobachtet wird, ließ sich somit im Kristallverband nicht erkennen. Zu einem ähnlichen Befund waren CALHOUN und TROTTER bei der Strukturbestimmung von Nonamethylcyclotetraphosphazanium-Iodopentacarbonylchromat gelangt [16]. Es ist bemerkenswert, daß auch mit dem wesentlich kleineren Tetramethylammoniumion im Festkörper keine durch das Kation hervorgerufene Deformation des Anions auftritt, wie sie gewöhnlich bei den Alkalimetallsalzen von Carbonylmetallat-Anionen gefunden wird [2].

Literatur

- [1] III. Mitteilung: W. A. SCHENK, *J. Organomet. Chem.* **179**, 253 (1979).
- [2] M. Y. DARENSBOURG, *Organometallic Reactions and Syntheses* (E. I. BECKER u. M. TSUTSUI, Hrsg.), Plenum Press, New York 1977.
- [3] J. P. COLLMAN, *Acc. Chem. Res.* **8**, 342 (1975), und dort zitierte Literatur.
- [4] W. A. SCHENK, *J. Organomet. Chem.* **117**, C 97 (1976).
- [5] W. A. SCHENK, *Habilitationsschrift*, Universität Würzburg, 1979.
- [6] H. B. CHIN u. R. BAU, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 2434 (1976).
- [7] E. W. ABEL, I. S. BUTLER u. J. G. REID, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2068.
- [8] E. W. ABEL u. I. S. BUTLER, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 45 (1967); R. J. H. CLARK u. B. C. CROSSE, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 224.
- [9] M. CANNAS, G. CARTA, D. DE FILIPPO, G. MARONGIU u. E. F. TROGU, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 145 (1974).
- [10] J. PICKARDT, L. RÖSCH u. H. SCHUMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **426**, 66 (1976).
- [11] G. H. BARNETT, M. K. COOPER, M. MCPARTLIN u. G. B. ROBERTSON, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 587; M. K. COOPER, M. SAPORTA u. M. MCPARTLIN, *J. Organomet. Chem.* **133**, C 33 (1977); M. K. COOPER, P. A. DUCKWORTH, M. SAPORTA u. M. MCPARTLIN, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 570.
- [12] F. A. COTTON u. C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).
- [13] R. MASON u. L. RANDACCIO, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1150.
- [14] J. L. DAVIDSON, M. GREEN, D. W. A. SHARP, F. G. A. STONE u. A. J. WELCH, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 706.
- [15] L. ASLANOV, R. MASON, A. G. WHEELER u. P. O. WHIMP, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 30.
- [16] H. P. CALHOUN u. J. TROTTER, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 377.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1980.

Anshr. d. Verf.: Dr. CH. BURSCHKA und Priv.-Doz. Dr. W. A. SCHENK, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg