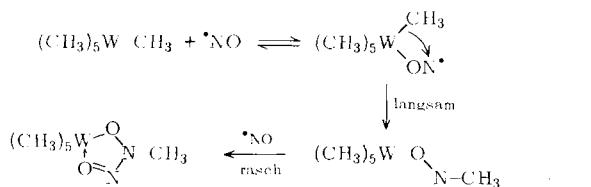


Einmal isoliert, erweist sich Hexamethylwolfram als einigermaßen stabil und ist spektroskopisch gut charakterisierbar. Es zeigt auch interessante chemische Reaktionen. Bald wurde klar, daß die Verbindung – obschon oktaedrisch – koordinativ nicht abgesättigt ist, woraus sich ihre doch erstaunliche Reaktivität erklärt. Mit tertiären Phosphanen gelang es uns, heptakoordinierte Addukte  $\text{W}(\text{CH}_3)_6\text{PR}_3$  darzustellen. Eine ungewöhnliche Umsetzung beobachteten wir mit Stickstoff-oxid, die quantitativ  $(\text{CH}_3)_4\text{W}[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{NO}]_2$  ergibt, das zwei *N*-Nitroso-*N*-methyl-hydroxylaminato-Ringe enthält. Diese bilden sich möglicherweise durch primäre Koordination von NO, gefolgt von Methyl-Transfer.



Diese Reaktionssequenz kann sich nur einmal wiederholen, da dann KZ=8 erreicht wird, was offenbar die maximale Koordinationszahl für Wolfram(VI) ist. Die Synthese anderer Methyl-Übergangsmetall-Verbindungen erscheint prinzipiell möglich, doch wäre sic wohl mehr Kunst als Wissenschaft. Wir haben nur noch eine weitere Verbindung einer sehr hohen Oxidationsstufe, Oxotetramethylrhodium(VI)  $\text{O}=\text{Re}(\text{CH}_3)_4$ , synthetisiert. Die analogen Derivate von Wolfram, Molybdän, Osmium usw. sollten ebenfalls stabil sein.

Als Resumee können wir zusammenfassen, daß dem weit über hundert Jahre währenden Bemühen, stabile Alkyl-

Übergangsmetall-Verbindungen zu synthetisieren, schließlich doch Erfolg beschieden ist. Die lange vorherrschende Ansicht, die Bindung zwischen Übergangsmetall und Kohlenstoff sei schwach, ist nun unhaltbar geworden und gehört zum Alten Eisen. Wir können erwarten, daß Alkylmetallverbindungen anderen Typs dargestellt werden, und hoffen, daß sie über das ihnen gebührende Interesse hinaus zum Teil Anwendung als Katalysatoren oder neue Reagentien finden werden. Die Ergebnisse mit Alkyltitan- und -zirconiumderivaten bei der Alkenpolymerisation sowie mit Hexamethylwolfram auf Aluminiumoxid bei der Alkenmetathese ermutigen zu Optimismus.

Eingegangen am 26. Februar 1974 [A 20]

- [1] G. B. Buckton, Proc. Roy. Soc. London 9, 309 (1859).
- [2] W. J. Pope u. S. J. Peachy, Proc. Chem. Soc. London 23, 86 (1907); J. Chem. Soc. 1909, 371.
- [3] W. J. Pope u. C. S. Gibson, Trans. Chem. Soc. 91, 2061 (1907).
- [4] F. A. Cotton, Chem. Rev. 55, 551 (1955).
- [5] T. J. Kealy u. P. L. Pauson, Nature 168, 1039 (1951); zur unabhängigen, früheren Entdeckung von  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$  vgl. S. A. Miller, J. A. Tebboth u. J. F. Tremaine, J. Chem. Soc. 1952, 632.
- [6] D. F. Herman u. W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3877 (1953).
- [7] G. W. Parshall u. J. J. Mrowca, Advan. Organometal. Chem. 7, 157 (1968).
- [8] M. Tamura u. J. Kochi, J. Organometal. Chem. 29, 111 (1971).
- [9] G. M. Whitesides, E. J. Panek u. E. R. Stedronsky, J. Amer. Chem. Soc. 94, 232 (1972).
- [10] G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland u. G. Wilkinson, Chem. Commun. 1970, 1369; J. C. S. Dalton 1972, 533.
- [11] Vgl. z. B. D. G. H. Ballard, 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Butterworths, London 1971.
- [12] H. H. Eysel, H. Siebert, G. Groh u. H. J. Berthold, Spectrochim. Acta 26 A, 1595 (1970).
- [13] A. J. Shortland u. G. Wilkinson, J. C. S. Dalton 1973, 872.

## ZUSCHRIFTEN

### Übergangsmetall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen<sup>\*\*</sup>

Von Gottfried Huttner, Hans Lorenz und Wolfgang Gartzke<sup>†</sup>  
Vor kurzem stellten E. O. Fischer et al.<sup>[1]</sup> einen neuen Typ von Übergangsmetall-Komplexen der Zusammensetzung  $(\text{CO})_4(\text{Hal})\text{MCR}$  sowie  $(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{Hal})\text{MCR}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$ ) dar, deren Eigenschaften auf eine völlig neuartige Bindung zwischen einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom und dem Übergangsmetallatom hindeuten. Um die aus valenzelektronischen Gründen postulierte Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung und den vorgeschlagenen Aufbau dieser Komplexe endgültig zu sichern, haben wir an  $(\text{CO})_4(\text{J})\text{WCC}_6\text{H}_5$  (1),  $(\text{CO})_4(\text{J})\text{CrCCH}_3$  (2) sowie  $(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{Br})\text{CrCCH}_3$  (3) vollständige, dreidimensionale Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt<sup>[1a]</sup>. Die Reflexdaten wurden auf einem Weissenberg-Diffraktometer im Bereich  $0 < \sin \theta / \lambda \leq 0.6$  gesammelt ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ), wobei die Verbindungen (2) und (3) konstant

[†] Univ.-Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. H. Lorenz und Dipl.-Chem. W. Gartzke  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

auf  $-40 \pm 5^\circ\text{C}$  gekühlt wurden. Nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten konnten alle drei Strukturen mit konventionellen Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst werden. Teilweise ((1) und (3)) oder volle anisotrope ((2)) Verfeinerung führte zu den R-Faktoren 0.078 für (1) (688 Reflexe), 0.05 für (2) (425 Reflexe) und 0.07 für (3) (1128 Reflexe).

Tabelle 1. Kristallographische Daten der *trans*-Halogeno-alkylarylcarbin-Komplexe (1) bis (3). Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale.

	(1)	(2)	(3)
a [pm]	2010(2)	791.1(9)	683.5(8)
b [pm]	1212(1)	1179.5(10)	1366.7(10)
c [pm]	1126(1)	1074.7(10)	1426.1(10)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	96.55(7)
$\gamma$ [°]	90	90	90
V [pm <sup>3</sup> ]	$2744(9) \cdot 10^6$	$1003(3) \cdot 10^6$	$1332(4) \cdot 10^6$
d [gem <sup>-3</sup> ]	2.478(9)	2.106(8)	1.758(8)
Raumgruppe	Pbca	Cmcm	P2 <sub>1</sub>
Z	8	4	4

Alle drei Komplexe besitzen leicht verzerrte pseudooktaedrische Konfiguration (Abb. 1–3). Das Halogenatom befindet sich in jedem Fall in *trans*-Position zur „Carbin“-Gruppe.

$(CO)_4(J)WCC_6H_5$  (1) hat vier äquatoriale Carbonylgruppen mit W—C<sub>co</sub>-Abständen von 207(6) pm (Mittelwert), die der Länge der W—C<sub>co</sub>-Bindung in  $W(CO)_6$  (205.8 pm)<sup>[2]</sup> entsprechen. Die W—C—O-Gruppierungen scheinen teilweise nicht linear zu sein. Der W—J-Abstand ist mit 284.5(5) pm nicht ungewöhnlich im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien von Jod (140 pm) und Wolfram (135 pm)<sup>[3]</sup>. Der W—C<sub>Carbin</sub>-Abstand (190(5) pm) ist kürzer als die W—C<sub>co</sub>-Bindungen

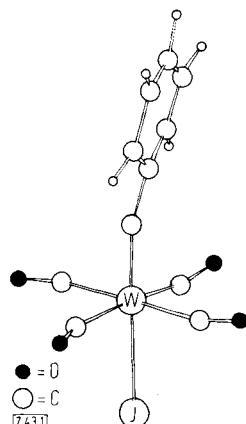


Abb. 1. Molekülstruktur von  $(CO)_4(J)WCC_6H_5$  (1).

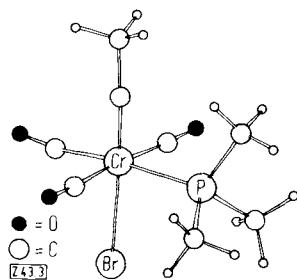


Abb. 3. Molekülstruktur von  $(CO)_3[P(CH_3)_3](Br)CrCCH_3$  (3).

Das Molekül  $(CO)_4(J)CrCCH_3$  (2) besitzt zwei zueinander senkrechte Spiegelebenen, auf deren Schnittlinie die Atome J, Cr, C<sub>Carbin</sub> und C<sub>Methyl</sub> liegen. Aufgrund dieser Symmetrie konnte nur ein unabhängiger Cr—C<sub>co</sub>-Abstand bestimmt werden (194.6(9) pm). Die Länge der Cr—J-Bindung kommt mit 279.2(2) pm der Summe der Kovalenzradien nahe<sup>[3]</sup>. Der Wert 169(1) pm für den Cr—C<sub>Carbin</sub>-Abstand bedeutet die bisher kürzeste Cr—C-Bindung (vgl. Tabelle 2). Die Methylgruppe ist durch normale Einfachbindung mit dem Carbin-Kohlenstoff verknüpft (149(2) pm). Die Cr—C—CH<sub>3</sub>-Anordnung er-

Tabelle 2. Metall-Kohlenstoff-Abstände in Organometallverbindungen unterschiedlicher Bindungsordnung. Eingeklammerte Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen.

	σ-Einfachbindungen		„Doppelbindungen“ (Carben- und Carbonyl-)		Dreifachbindungen (Carbin-)	
	Verbindung	Abstand [pm]	Verbindung	Abstand [pm]	Verbindung	Abstand [pm]
Chrom	$[(\sigma\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3(\text{bipy})_2\text{Cr}]J$ [5]	210(1) [a]	$(CO)_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ [10]	204(3)	(2)	169(1)
	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ [6]	201.4(10) [a]	$(CO)_5\text{CrC}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$ [10]	209(2)	(3)	168(3)
	$\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{THF}$ [7]	219.9(13)	$(CO)_5\text{CrC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ [10]	213.3(4)		
	$\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{THF}$ [8]	223.8(22)	$(CO)_5\text{CrC}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{CH}_3$ [10]	216(1)		
Wolfram	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WC}_6\text{H}_5$ [9]	232	W—C <sub>Carbin</sub>	unbekannt	(1)	190(5)
			W—C <sub>co</sub> in $W(CO)_6$ [2]	205.8		

[a] Durch  $\pi$ -Bindungsanteile verkürzt.

und somit der bisher kürzeste in Organometallverbindungen gefundene Wolfram-Kohlenstoff-Abstand. Die W—C—R-Gruppierung ist nicht linear, wie man es bei einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom erwarten könnte. Die Ebene des W—C—R-Winkels (162(4)°) ist nahezu senkrecht zur Ebene des Phenylrings.

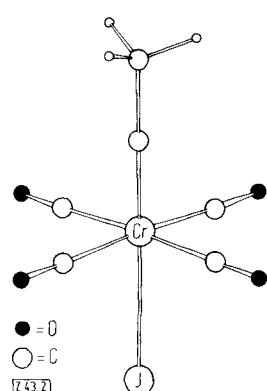


Abb. 2. Molekülstruktur von  $(CO)_4(J)CrCCH_3$  (2).

scheint linear, wenn auch F<sub>c</sub>-Rechnungen mit fehlgeordneten, abgewinkelten Molekilmustern keinen Einfluß auf den R-Faktor erkennen lassen, falls die Abwinkelung nicht größer als 5° ist.

$(CO)_3[P(CH_3)_3](Br)CrCCH_3$  (3) weist zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle auf, deren Geometrie innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist. Mittelwerte der Bindungslängen: Cr—C<sub>co</sub> 193(4), Cr—Br 260.3(5), Cr—P 239.6(9) pm. Der Cr—C<sub>Carbin</sub>-Abstand (168(3) pm) ist fast identisch mit dem in (2). Die Abweichung der Cr—C—CH<sub>3</sub>-Gruppierung von der Linearität ist nicht signifikant (177(3)°).

Tabelle 2 gibt einen Vergleich der Bindungslängen in Komplexen von Chrom und Wolfram mit Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen, Carben-Bindungen, die als partielle Doppelbindungen aufzufassen sind, sowie den neuen Carbin-Bindungen. Die Metall-Carbinkohlenstoff-Bindung ist gegenüber einer Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung bei Wolfram um ca. 40 pm, bei Chrom sogar um ca. 50 pm verkürzt. Im Vergleich dazu beträgt die Verkürzung in der Reihe Alkan, Alken und Alkin 33 pm (Äthan 154, Äthylen 134, Acetylen 121 pm)<sup>[4]</sup>. Der extrem kurze Metall-Kohlenstoff-Abstand in den hier

untersuchten Verbindungen stützt die Vorstellung einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Eingegangen am 21. Februar 1974 [Z 43]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 50726-28-8 / (2): 50701-14-9 / (3): 52175-60-7.

[1] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973).

[1a] Wir danken Dr. G. Kreis und Dipl.-Chem. K. Richter für die Züchtung von Einkristallen.

[2] S. P. Arnesen u. H. M. Seip, Acta Chem. Scand. 20, 2711 (1966).

[3] J. C. Slater, J. Chem. Phys. 41, 3199 (1964).

[4] B. P. Stoicheff, Tetrahedron 17, 135 (1962).

[5] J. J. Daly, F. Sanz, R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, Chem. Commun. 1971, 243.

[6] J. J. Daly u. R. P. A. Sneeden, J. Chem. Soc. A 1967, 736.

[7] J. Krausse, G. Marx u. G. Schödl, J. Organometal. Chem. 21, 159 (1970).

[8] J. Krausse u. G. Schödl, J. Organometal. Chem. 27, 59 (1971).

[9] V. A. Semion u. Y. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 9, 1046 (1968).

[10] Vgl.: G. Huttner u. B. Krieg, Chem. Ber. 105, 67 (1972).

[11] A. Whitaker u. J. W. Jeffery, Acta Crystallogr. 23, 977 (1967).

Die sieben äquidistanten Linien (relative Intensität 1.1 : 12.3 : 54.0 : 100 : 55.0 : 12.8 : 1.0) im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) sind nur so zu deuten, daß alle Fluoratome magnetisch

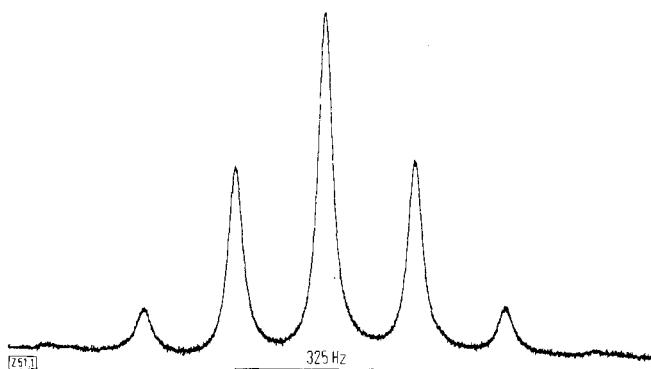


Abb. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Xenonhexafluorid in  $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$  bei  $-118^\circ\text{C}$ .

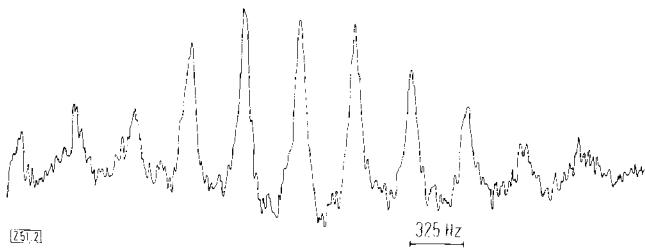


Abb. 2.  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektrum von Xenonhexafluorid in  $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$  bei  $-118^\circ\text{C}$ .

## Struktur von Xenonhexafluorid in Lösung: $\text{Xe}_4\text{F}_{24}$

Von Herbert H. Rupp und Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Die Struktur von Xenonhexafluorid im festen Zustand gilt als geklärt: Im Kristall treten tetramere und hexamere Einheiten  $[\text{XeF}_5\text{F}^-]^n$  auf<sup>[11]</sup>. Hingegen bestehen an der Struktur des monomeren  $\text{XeF}_6$  im Gaszustand noch Zweifel: Diskutiert werden drei schnell ineinander umwandelbare elektronische Isomere<sup>[21]</sup>, was neuerdings wieder strittig ist<sup>[3]</sup>. Über die Struktur im flüssigen oder gelösten Zustand ist bisher wenig bekannt. Wir haben dieses Problem nun anhand von  $^{19}\text{F}$ - und  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

Als gegen  $\text{XeF}_6$  resistentes, bei möglichst tiefer Temperatur erstarrendes Lösungsmittel geringer Polarität, das weder die Bildung von Fluorbrücken noch intermolekularen Fluoraustausch begünstigen sollte (wie z. B. HF oder  $\text{BrF}_5$ ), wählten wir Bis(pentafluoroschwefel)oxid,  $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$  ( $\text{Fp} = 115$ ,  $\text{Kp } 31^\circ\text{C}$ )<sup>[4]</sup>. Xenonhexafluorid löst sich bei Raumtemperatur in  $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$  mit gelbgrüner Farbe, die auf das Vorhandensein von monomerem  $\text{XeF}_6$  hinweist, das als Gas auch gelbgrün ist. Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils ein breites Signal ( $\delta_{\text{F}} = -118.3$  ppm gegen  $\text{CFCl}_3$ <sup>[5]</sup>, Linienbreite  $\approx 200$  Hz;  $\delta_{\text{Xe}} = -5296$  ppm gegen Xenongas<sup>[5]</sup>, gelöst in  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , Linienbreite  $\approx 70$  Hz). Bei Temperaturniedrigung auf  $-45^\circ\text{C}$  wird die Lösung farblos, in beiden Spektren findet man jetzt schärfere Signale in etwas verschobener Lage ( $\delta_{\text{F}} = -109.3$  ppm, Linienbreite  $\approx 20$  Hz;  $\delta_{\text{Xe}} = -5292$  ppm, Linienbreite  $\approx 40$  Hz). Offensichtlich hat ein Aggregationsprozeß das bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit polymeren Spezies vorliegende monomere  $\text{XeF}_6$  verbraucht. Bei weiterer Temperaturniedrigung verbreitern sich wiederum beiderlei NMR-Signale ohne Änderung der chemischen Verschiebung, ein Koaleszenzpunkt wird bei  $-75^\circ\text{C}$  erreicht. Wir interpretieren dies als Einfrieren des intermolekularen Fluoraustausches. Bei der tiefstmöglichen Temperatur  $\sim 118^\circ\text{C}$  werden schließlich die Multipletts der Abbildungen 1 und 2 beobachtet.

sowie chemisch äquivalent sind und mit vier äquivalenten Xenonatomen koppeln ( $J_{^{129}\text{Xe}-\text{F}} = 325 \pm 3$  Hz). Unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit von  $^{129}\text{Xe}$  (26.24%, Kernspin 1/2) erwartet man dafür theoretisch ein Neunlinienspektrum (0.05:1.4:12.7:53.8:100:53.8:12.7:1.4:0.05); Kopplung mit  $^{131}\text{Xe}$  (Kernspin 3/2) wird wegen Quadrupolrelaxation nicht beobachtet.

Wenn jedes Fluoratom gleichzeitig mit 4 Xenonatomen koppelt, müßte jedes Xenonatom mit 24 Fluoratomen koppeln (!). Daher sollte im  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett von 25 Linien auftreten, deren Intensitätsverhältnis durch den Binomialsatz der Ordnung 24 gegeben ist. Trotz geringer Löslichkeit der Verbindung bei so tiefer Temperatur, der relativ geringen Isotopenhäufigkeit von  $^{129}\text{Xe}$ , der mäßigen spezifischen Empfindlichkeit dieser Kernresonanz sowie der Verteilung der Intensität auf zu viele Multiplettlinien konnte durch Anwendung der FT-Technik ein Spektrum registriert werden (Abb. 2). Mit vertretbarem Zeitaufwand lassen sich allerdings nur 11–13 äquidistante Linien des Multipletts erfassen ( $J_{\text{Xe}-\text{F}} = 325 \pm 5$  Hz). So haben bereits die 6. und 20. Linie nur noch eine Intensität von 0.3, bezogen auf die zentrale 13. Linie = 100, während der 1. und 25. Linie die relative Intensität  $3.7 \times 10^{-5}$  zukommt. Aus der Intensitätsverteilung geht hervor, daß es sich um ein Spektrum ungerader Multiplicität – größer als 19 oder 21 – handelt.

Wir schließen aus diesen Befunden, daß Xenonhexafluorid bei  $-118^\circ\text{C}$  in Lösung als Tetramer  $\text{Xe}_4\text{F}_{24}$  vorliegt, in dem alle Xenon- sowie alle Fluoratome äquivalent sind! Dafür sind mehrere Strukturen mit tetraedrischer Anordnung der Xenonatome denkbar. Alle Molekülmödelle erfordern, daß in der NMR-Zeitskala schneller intramolekularer Fluoraustausch stattfindet; denn jedes Fluoratom „sieht“ 4 gleiche Xenonatome, jedes Xenonatom 24 gleiche Fluoratome.  $\text{Xe}_4\text{F}_{24}$

[\*] Dr. K. Seppelt und Dr. H. H. Rupp  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg 1. Im Neuenheimer Feld 275