

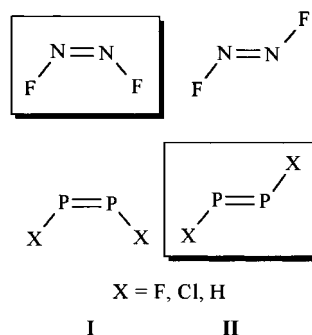
- [7] D. B. Craig, E. Arriaga, J. C. Y. Wong, H. Lu, N. J. Dovichi, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 39A–43A.
- [8] L. Edman, Z. Földes-Papp, S. Wennmalm, R. Rigler, *Chem. Phys.* **1998**, *247*, 11–22.
- [9] J. J. La Clair, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 1623–1628.
- [10] L. Edman, R. Rigler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 8266–8271.
- [11] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, M. E. Johnson, J. C. Martin, B. L. Marrone, J. A. Schecker, C. W. Wilkerson, R. A. Keller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1535–1542.
- [12] D. C. Nguyen, R. A. Keller, J. H. Jett, J. C. Martin, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2158–2161.
- [13] R. Rigler, Ü. Mets, J. Widengren, P. Kask, *Eur. Biophys. J.* **1993**, *22*, 169–175.
- [14] K. Dörre, S. Brakmann, M. Brinkmeier, K.-T. Han, K. Riebeseel, P. Schwill, J. Stephan, T. Wetzel, M. Lapczynska, M. Stuke, R. Bader, M. Hinz, H. Seliger, J. Holm, M. Eigen, R. Rigler, *Bioimaging* **1997**, *5*, 139–152.
- [15] J. Stephan, K. Dörre, S. Brakmann, T. Winkler, T. Wetzel, M. Lapczynska, M. Stuke, B. Angerer, W. Ankenbauer, Z. Földes-Papp, R. Rigler, M. Eigen, *J. Biotechnol.* **2001**, im Druck.
- [16] H. Yu, J. Chao, D. Patek, R. Mujumdar, S. Mujumdar, A. S. Waggoner, *Nucl. Acids Res.* **1994**, *22*, 3226–3232.
- [17] V. Folsom, M. J. Hunkeler, A. Haces, J. D. Harding, *Anal. Biochem.* **1989**, *182*, 309–314.
- [18] *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, Molecular Probes, Eugene, OR, **2000**.
- [19] Z. Zhu, J. Chao, H. Yu, A. S. Waggoner, *Nucleic Acids Res.* **1994**, *22*, 3418–3422.
- [20] „Aufbau eines Assays zur evolutiven Optimierung einer Polymerase für die Generierung hochgradig fluoreszenzmarkierter DNA“: P. Runzheimer, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Deutschland, **1999**.
- [21] F. M. Pohl, T. M. Jovin, *J. Mol. Biol.* **1972**, *67*, 375–396.
- [22] P. Davanloo, A. H. Rosenberg, J. J. Dunn, F. W. Studier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 2035–2039.

## Die komplexchemische Stabilisierung von Dichlordiphosphenen\*\*

Ulf Vogel, Gregor Stöber und Manfred Scheer\*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 60. Geburtstag gewidmet

Kleine Moleküle mit Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen üben nach wie vor eine starke Faszination aus. So ist Distickstoffdifluorid mit seiner um 12.6 kJ mol<sup>-1</sup> stabileren *cis*-Konfiguration **I** gegenüber dem *trans*-Isomer **II** seit langem Bestandteil unseres Lehrbuchwissens (Schema 1).<sup>[1]</sup> Während die Phosphoranaloga P<sub>2</sub>X<sub>2</sub> bislang nicht experimentell zugänglich waren, belegen Ab-initio-SCF-Rechnungen für X = F die um 5.9 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber der *cis*-Konfiguration **I** stabilere *trans*-Konfiguration **II** als Grundzustand für ein solches Singulett-Molekül.<sup>[2]</sup> Bei Di-

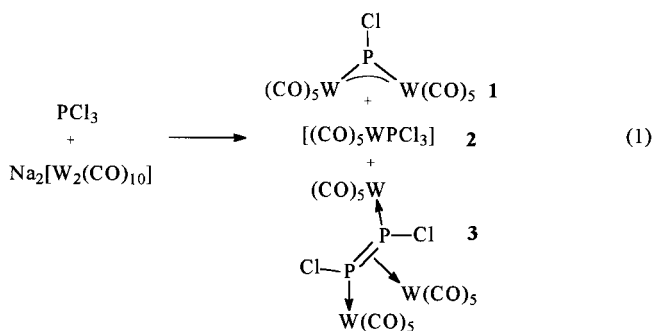


Schema 1. *cis*- und *trans*-Isomere von N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (die thermodynamisch bevorzugte Konfiguration ist umrahmt).

phosphenen, P<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, welches bei der Pyrolyse von Diphosphan, P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, experimentell nachgewiesen wurde,<sup>[3]</sup> ist die *trans*-Konfiguration **II** sogar um 15 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als die entsprechende *cis*-Anordnung **I**.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen unsere CCSD(T)-Rechnungen<sup>[4]</sup> zur Stabilität von Dichlordiphosphenen, P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die die *trans*-Anordnung (C<sub>2h</sub>-Symmetrie: *d*(P–P) = 2.066 Å, *d*(P–Cl) = 2.100 Å, ∠(Cl–P–P) = 97.5°) um 7 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber der *cis*-Konfiguration (C<sub>2v</sub>-Symmetrie: *d*(P–P) = 2.072 Å, *d*(P–Cl) = 2.073 Å, ∠(Cl–P–P) = 108.7°) bevorzugt. Da sich die Dihalogendiphosphene bisher einem experimentellen Nachweis entziehen, berichten wir im Folgenden über die komplexchemische Stabilisierung von Dichlordiphosphenen in der Koordinationssphäre von Wolframcarbonylen.

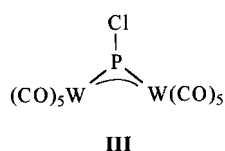
Die Extraktion des bei der Umsetzung von PCl<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] in THF entstehenden Feststoffs mit *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> liefert eine tief violett gefärbte Lösung. Diese enthält entsprechend den <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen den Chlorphosphinidenkomplex **1** als Hauptkomponente, sowie etwas **2**<sup>[5]</sup> und den Dichlordiphosphenenkomplex **3** [Gl. (1)].<sup>[6]</sup> Während sich **1** und **2** bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel zersetzen, gelingt es, **3** als roten Feststoff in 17% Ausbeute zu isolieren.



Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett bei δ = 868 mit einer <sup>183</sup>W,<sup>31</sup>P-Kopplungskonstante von 200 Hz, was in Übereinstimmung mit den NMR-Daten von Phosphinidenkomplexen steht, die durch organische Gruppen substituiert sind. Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen dieser Verbindungen treten generell bei sehr tiefem Feld auf (z. B. [MesP{W(CO)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>: δ = 961, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 176 Hz;<sup>[7]</sup> Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). Diese Charakteristika werden gemeinsam mit den π-π\*-

[\*] Prof. Dr. M. Scheer, Dipl.-Chem. U. Vogel, Dipl.-Chem. G. Stöber  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe  
76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-661921  
E-mail: mascheer@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

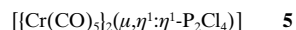
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



Übergängen bei hohen Wellenlängen in den Elektronenspektren als Elektronendelokalisation in einem  $3z-4\pi e^-$ -Bindungssystem interpretiert (Struktur **III**).<sup>[8]</sup> Einen Beleg für diesen Sachverhalt liefert die Kristallstruktur von  $[\text{MesP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ , derzufolge die beiden P-Cr-Bindungen gleich lang sind (2.263(1) Å).<sup>[7]</sup> Unsere CCSD(T)-Rechnungen<sup>[4]</sup> an **1** belegen ebenfalls, dass die symmetrische Struktur **III** ein Energieminimum darstellt ( $C_s$ -Symmetrie,  $d(\text{P-Cl}) = 2.120$  Å,  $d(\text{P-W1}) = 2.449$  Å,  $d(\text{P-W2}) = 2.442$  Å,  $\angle(\text{Cl-P-W1}) = 109.9^\circ$ ,  $\angle(\text{Cl-P-W2}) = 112.0^\circ$ ,  $\angle(\text{W-P-W}) = 138.1^\circ$ ).

Der Dichlordiphosphenkomplex **3** löst sich nicht in *n*-Hexan, etwas in Toluol, jedoch sehr gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Im IR-Spektrum treten im Bereich der CO-Valenzschwingungen Banden terminaler CO-Liganden auf. Das Massenspektrum von **3** zeigt den Molekülpeak sowie charakteristische Fragmentationenpeaks.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Singulett bei  $\delta = 39.3$  mit drei Wolframsatelliten gleicher Intensität (Kopplungskonstanten 26.0, 121.2 bzw. 166.1 Hz). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des von Huttner et al. sowie von Mathey et al. hergestellten, strukturell ähnlich aufgebauten phenylsubstituierten Diphosphenkomplexes **4a** ( $\delta(^{31}\text{P}) = -16.6$ ,<sup>[9]</sup>  $-20.6$ <sup>[10]</sup>) wird in einem ähnlichen Bereich detektiert. Die Signale nichtkoordinierter Diphosphene sind demgegenüber stark tieffeldverschoben (z. B.  $\text{RP}=\text{PR}$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 492.4$  (R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[11]</sup>), bei der „Side-on“-Koordination der Doppelbindung an ein Übergangsmetallfragment dagegen hochfeldverschoben (vgl.  $[\eta^1:\eta^1\text{-P}_2\text{Ph}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 927$ <sup>[12]</sup>) und **4b** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 97$ <sup>[9]</sup>)). Die größere  $J_{\text{W,P}}$ -Kopplung von **3** sollte der Kopplung der Phosphoratome zu den terminalen Wolframcarbonyl-Einheiten zugeordnet werden. So wurde für den Komplex  $[\text{R}^1\text{P}=\text{PR}^2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  (R<sup>1</sup> = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), in dem die  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheit nur durch ein freies Elektronenpaar eines P-Atoms koordiniert wird, ein  $^1J_{\text{W,P}}$ -Wert von 238 Hz gefunden, der damit etwas größer als der von **3** ist.<sup>[13]</sup> Die beiden anderen Kopplungskonstanten von **3** werden einer  $^2J_{\text{W,P}}$ -Kopplung zu den terminalen  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen und der Kopplung zum Wolframatom, welches die P-P-Doppelbindung überbrückt, zugeordnet.<sup>[14]</sup>



Die Verbindung **3** kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Form von roten Plättchen, die an den Flächen stark reflektieren. Als zentrales Strukturelement von **3**<sup>[15]</sup> (Abbildung 1) erkennt man eine  $\text{P}_2\text{Cl}_2$ -Einheit, die „side-on“ an ein Wolframpentacarbonylfragment gebunden ist. Die beiden Phosphoratome koordinieren über ihre freien Elektronenpaare zusätzlich zwei weitere  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente. Die beiden Phosphoratome sind fehlgeordnet (Verhältnis 80:20). Im Folgenden werden die Bindungscharakteristika der Hauptbesetzung diskutiert. Die P-P-Bindung ist mit 2.140(6) Å deutlich kürzer als die Einfachbindung im weißen Phosphor (2.21 Å)<sup>[16]</sup> oder im Tetrachlordiphosphankomplex **5** (2.268(3) Å);<sup>[17]</sup> sie ist

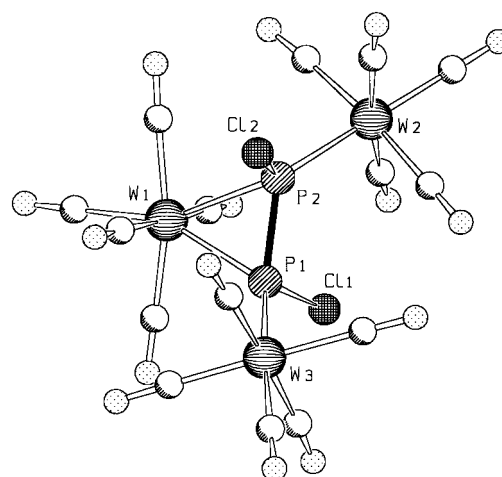


Abbildung 1. Molekülstruktur von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-P}_2\text{Cl}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2)]$  **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$ : P1-P2 2.140(6), P1-Cl1 2.089(6), P2-Cl2 2.079(6), W1-P1 2.582(4), W1-P2 2.573(4), W2-P2 2.484(5), W3-P1 2.479(4); P1-W1-P2 49.1(1), P1-P2-W1 65.7(2), P2-P1-W1 65.2(2), Cl1-P1-P2 98.7(3), Cl2-P2-P1 98.9(3), W3-P1-P2 132.3(2), W2-P2-P1 126.7(2), Cl1-P1-W3 115.7(2), Cl2-P2-W2 117.1(2); Torsionswinkel Cl1-P1-P2-Cl2 155.92, W2-P2-P1-W3 115.04.

aber wesentlich länger als die Bindung im unkomplexierten Diphosphen  $\text{RP}=\text{PR}$  (R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; 2.034(6) Å).<sup>[11]</sup> Im ähnlich strukturierten Diphosphenkomplex **4a** ist Huttner et al. sowie Mathey et al. zufolge die P-P-Bindung 2.14(1)<sup>[9]</sup> bzw. 2.162(3) Å<sup>[10]</sup> lang, was dem in **3** gefundenen Abstand ähnelt. Die Aufweitung der formalen P-P-Doppelbindung in **3** lässt sich gut durch die elektronischen Effekte der  $\eta^2$ -Koordination an die  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheit erklären.<sup>[18]</sup> Im Vergleich mit **4a** (2.604 (Mittelwert) bzw. 2.535 Å (Mittelwert)<sup>[9]</sup>) sind alle P-W-Bindungen in **3** (verbrückend: 2.582(4) und 2.573(5) Å; terminal: 2.484(5) und 2.479(4) Å) etwas verkürzt, was auf die elektronegativeren Chloratome und den größeren sterischen Anspruch der Phenylgruppen in **4a** zurückgeführt werden kann. Dafür spricht auch, dass sich der Torsionswinkel W2-P2-P1-W3 in **3** mit 115.04° vom entsprechenden Winkel in **4a** unterscheidet (123.6°). Die P-Cl-Bindungen in **3** sind mit 2.084 Å (Mittelwert) gegenüber denen in  $\text{PCl}_3$  (2.030 Å)<sup>[19]</sup> sowie im Tetrachlordiphosphankomplex **5** (2.0435 Å (Mittelwert))<sup>[17]</sup> etwas aufgeweitet.

Die in  $C_2$ -Symmetrie berechnete Struktur von **3**<sup>[4, 20]</sup> weist eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten auf. So errechnet sich der P-P-Abstand zu 2.175 Å (exp. 2.140(6) Å) und die P-Cl-Bindungslänge zu 2.119 Å (exp. 2.089(6), 2.079(6) Å). Auch das berechnete Schwingungsspektrum von **3** stimmt gut mit den experimentell erhaltenen IR- und Raman-Spektren überein, in denen beispielsweise die symmetrische P-P-Valenzschwingung bei 434  $\text{cm}^{-1}$  auftritt.<sup>[21]</sup>

### Experimentelles

Zu einer Lösung von 2.63 g  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  (3.8 mmol) in 25 mL THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.33 mL  $\text{PCl}_3$  (3.8 mmol) zuge tropft. Dabei wechselt die Farbe der zunächst gelben Lösung nach Rotviolett. Man entfernt dann sofort das Lösungsmittel vollständig im Vakuum, nimmt den Rückstand in 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1/1) auf, filtriert durch Kieselgur (2 × 2 cm) und wäscht zweimal mit je 25 mL

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Pentan. Anschließend werden die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, und der Rückstand wird an Kieselgel (Merck 60, 2 × 20 cm) chromatographiert. Mit n-Hexan/Toluol (5/1) eluiert man eine rote Fraktion, aus der nach dem Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 150 mg (17 %) **3** in Form roter Kristalle erhalten werden.

**1:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101.256 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 298 K, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = 868.2 (<sup>1</sup>J(W,P) = 200 Hz); EI-MS (70 eV; 50 °C): m/z (%): 713.8 (4) [M<sup>+</sup>], 657.8 (2) [M<sup>+</sup> – 2 CO], 629.8 (1) [M<sup>+</sup> – 3 CO].

**2:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101.256 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 298 K, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = 98.4 (<sup>1</sup>J(W,P) = 427.2 Hz); EI-MS (70 eV; 50 °C): m/z (%): 461.8 (23) [M<sup>+</sup>], 433.8 (4) [M<sup>+</sup> – CO], 426.8 (22) [M<sup>+</sup> – Cl].

**3:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101.256 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 298 K, 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = 39.3 (<sup>1</sup>J(W,P) = 166.3, 121.2, 26.0 Hz); IR (KBr): ν̄(CO) = 2114 (m), 2076 (vs), 2041 (m), 2018 (s), 2003 (s), 1950 (sh), 1932 cm<sup>-1</sup> (vs, br.); Raman (Festkörper): ν̄ = 2112 (s), 2078 (s), 2065 (m), 2042 (m), 2003 (s), 1991 (m), 1969 (w), 1942 (m), 1929 (m), 569 (w), 539 (w), 468 (w), 434 (s), 372 (w), 313 (m), 269 (m), 220 (w), 120 cm<sup>-1</sup> (m, br.); EI-MS (70 eV; 70 °C): m/z (%): 1103.6 (4) [M<sup>+</sup>], 1007.6 (0.2) [M<sup>+</sup> – 2 Cl], 1004.7 (1) [M<sup>+</sup> – 2 Cl – CO], 920.6 (0.5) [M<sup>+</sup> – 2 Cl – 4 CO], 851.7 (10) [M<sup>+</sup> – 9 CO], 779.6 (2) [M<sup>+</sup> – W(CO)<sub>5</sub>], 767.6 (13) [M<sup>+</sup> – 12 CO], 744.7 (34) [M<sup>+</sup> – W(CO)<sub>5</sub> – Cl], 35.5 (16) [Cl<sup>+</sup>], 28.0 (100) [CO<sup>+</sup>].

Eingegangen am 2. November 2000 [Z16030]

- [1] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 688.
- [2] S. Jin, B. T. Colegrove, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2969–2977.
- [3] a) Y. Wada, R. W. Kiser, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 174; b) T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6477–6482; T. P. Fehlner, *Adv. Chem. Ser.* **1968**, *72*, 181–190; c) für eine grundsätzliche Diskussion siehe: W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 16.
- [4] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem RIDFT-Modul (Funktional BP-86) des Programmpakets TURBOMOLE mit SV(P)-Basissätzen durchgeführt; a) TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; b) Funktional BP-86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [5] Zur Synthese von [(CO)<sub>5</sub>WCl<sub>3</sub>]: **2**: H. Meinert, H. Vogt, B. Pahnke, G. Schulenburg, *Z. Chem.* **1980**, *20*, 110–111; spektroskopische Details: R. Poilblanc, M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, *29*, 1301–1325.
- [6] Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird ein weiteres Singulett bei δ = 138.2 mit J<sub>W,P</sub>-Kopplungen von 121.1 und 247.9 Hz beobachtet. Diese Daten könnten [(W(CO)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ,η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)] entsprechen, für das im Massenspektrum (EI-MS, 70 eV, 50 °C) des Reaktionsgemisches der Moleküllionenpeak bei m/z (%) 851.7 (3) gefunden wird. Herstellung und Charakterisierung der entsprechenden Chromverbindung [(Cr(CO)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ,η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)] **5** wurden in Lit. [17] beschrieben.
- [7] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 293–309.
- [8] a) G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413, zit. Lit.; b) G. Huttner, H. Lang in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 48–54.
- [9] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 309–321.
- [10] A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* **1985**, *4*, 2134–2138.
- [11] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [12] J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 977.

- [13] M. Yoshifuji, K. Shibayama, T. Hashida, K. Toyota, T. Niitsu, I. Matsuda, T. Sato, N. Inamoto, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, C63–C67.
- [14] Generell steigt die Größe einer <sup>1</sup>J-Kopplungskonstante mit dem s-Charakter einer Bindung (P. S. Pregosin, R. W. Kunz, <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer, Berlin, **1979**, S. 16). Im Falle von **3** sollte die Bindung zwischen den Phosphoratomen und den terminalen [W(CO)<sub>5</sub>]-Fragmenten mehr s-Charakter aufweisen als die Bindung zum Wolframatom der überbrückenden [W(CO)<sub>5</sub>]-Einheit.
- [15] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3**: STADI-IV-Diffraktometer der Firma Stoe (θ-Scan), MoKα-Strahlung (λ = 0.71069 Å), empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scans), Lösung mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Atome wurden anisotrop verfeinert. **3**: C<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>15</sub>P<sub>2</sub>W<sub>3</sub>, M<sub>r</sub> = 1104.54, Kristallgröße 0.30 × 0.19 × 0.03 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14); a = 14.650(3), b = 13.304(3), c = 13.646(4) Å, β = 98.68(3)°, T = 200(2) K, Z = 4, V = 2629.2(9) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 2.790 Mg m<sup>-3</sup>, μ(MoKα) = 13.485 mm<sup>-1</sup>, 5919 unabhängige Reflexe (2θ<sub>max</sub> = 55°), davon 4159 beobachtet mit F<sub>o</sub> = 4σ(F<sub>o</sub>); 352 Parameter, R<sub>1</sub> = 0.0498, wR<sub>2</sub> = 0.1162; Lösung und Verfeinerung der Struktur mit den Programmen SHELXS-86<sup>[22a]</sup> und SHELXL-93<sup>[22b]</sup> für mehrere Kristalle von **3**, die aus verschiedenen Reaktionsansätzen stammten, wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt, wobei die beiden Phosphoratome stets fehlgeordnet waren; sie besetzen statistisch zwei Lagen im Verhältnis 80:20. Wegen dieses ungewöhnlichen Besetzungsverhältnisses kann eine Verzwillingung des Kristalls nicht völlig ausgeschlossen werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-151480“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235–1249.
- [17] M. Scheer, K. Schuster, A. Krug, H. Hartung, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1299–1304.
- [18] Die Aufweitung der Doppelbindung ist eine Folge der Rückbindung vom Metall in das antibindende π\*-Orbital.
- [19] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1165.
- [20] Die Molekülgeometrie von **3** wurde in der Punktgruppe C<sub>2</sub> berechnet: ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P 2.175, P-Cl 2.119, P-W<sub>verbrückend</sub> 2.697, P-W<sub>terminal</sub> 2.534, P-W<sub>verbrückend</sub>-P 47.6, P-P-W<sub>verbrückend</sub> 66.2, Cl-P-P 99.6, W<sub>terminal</sub>-P-P 134.6, Cl-P-W<sub>terminal</sub> 112.1.
- [21] Im Festkörper-Raman-Spektrum von **3** treten im Bereich der terminalen CO-Liganden neun Absorptionsbanden auf. Die Zahl der Banden stimmt mit der aufgrund der theoretischen Rechnungen erwarteten Bandenzahl überein. Im Bereich kleiner Wellenzahlen konnten einige Banden zugeordnet werden, wie die symmetrischen P-P- und P-Cl-Valenzschwingungen bei 434 bzw. 313 cm<sup>-1</sup> und die asymmetrische P-Cl-Valenzschwingung bei 269 cm<sup>-1</sup>.
- [22] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.