

μ -Nitridokomplexe von Wolfram(V)

Die Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{Cl}_9(\mu_3\text{-N})(\text{O})(\mu_2\text{-NCl})]_2 \cdot 1,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

μ -Nitrido Complexes of Tungsten(V)

The Crystal Structure of $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{Cl}_9(\mu_3\text{-N})(\text{O})(\mu_2\text{-NCl})]_2 \cdot 1,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt

Thomas Godemeyer und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Harald Schäfer zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 12–20 (1988); eingegangen am 21. September 1987

μ -Nitrido Complexes of Tungsten(V), Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

W_2NCl_7 has been prepared by the reaction of tungsten pentachloride with the bromide of Millon's base, $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$, in boiling CCl_4 . The product forms a dark brown, moisture sensitive crystal powder ($\mu_{\text{eff}} = 0.7$ B.M. at 21°C). With phosphoryl chloride, the complex $\text{W}_2\text{NCl}_7 \cdot 2 \text{POCl}_3$ is formed. The reaction with chlorine leads to the mixed-valenced W(V)/W(VI) complex W_2NCl_8 ($\mu_{\text{eff}} = 0.5$ B.M. at 22°C), which reacts with tetraphenylphosphonium chloride in CH_2Cl_2 to form $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_2\text{NCl}_{10}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. The reactions of W_2NCl_7 with PPh_4Cl in molar ratios in CH_2Cl_2 solution lead to several complexes; one of them was identified by X-ray diffraction methods to be $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{Cl}_9(\mu_3\text{-N})(\text{O})(\mu_2\text{-NCl})]_2 \cdot 1,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, which forms black crystals. The compound crystallizes monoclinically in the space group $\text{P}2_1/n$ with two formula units per unit cell (7318 observed, independent reflexions, $R = 0.083$). The lattice dimensions are (20°C): $a = 994.4$; $b = 2673$; $c = 1518.2$ pm; $\beta = 101.00^\circ$. The compound consists of PPh_4^{\oplus} cations and centrosymmetric anions $[\text{W}_3\text{Cl}_9(\mu_3\text{-N})(\text{O})(\mu_2\text{-NCl})]_2^{2\ominus}$. The tungsten atoms form a scalene triangle with WW bond lengths of 282 and 278 pm, respectively. The hypotenuse of this triangle is a nearly linear W–N–W bridge with WN distances of 199 and 182 pm. One of the WW edges is bridged by a μ -NCl group with WN bond lengths of 196 und 189 pm, respectively.

1. Einleitung

In Nitridokomplexen von Übergangsmetallen besitzen die Metallatome meist sehr hohe Oxidationsstufen, was der Ausbildung hoher MN-Bindungsgrade förderlich ist [1]. Aufgrund seiner Elektronenstruktur [2] ist der Nitridoligand $\text{M}\equiv\text{Nl}$ auch zur Brückenbildung befähigt, wobei der asymmetrische Typ (A) überwiegt. In zweikernigen Komplexen wird aber auch der symmetrische Brückentyp (B) angetroffen [1]:

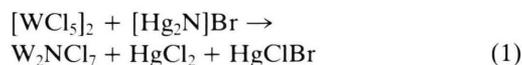


Unser Interesse gilt der Frage nach den Konsequenzen bei einer schrittweisen Reduktion der Metalle, die spin-spin-Wechselwirkungen der d-

Elektronen erwarten läßt. Nach ersten Berichten über μ -Nitridokomplexe mit Molybdän(V), entsprechend einer d^1 -Konfiguration [3–6], beschreiben wir im folgenden μ -Nitridokomplexe mit Wolfram(V). Das einzige kristallographisch gesicherte Beispiel eines μ -Nitridokomplexes unter Beteiligung von Wolfram(V) ist unseres Wissens der W(V)/W(VI)-Komplex $(\text{AsPh}_4)_2[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$ [7].

2. Synthesen und Eigenschaften der μ -Nitridokomplexe des Wolfram(V)

W_2NCl_7 entsteht bei der längeren Einwirkung des Bromids der Millonschen Base, das leicht in völlig wasserfreier Form zu erhalten ist [8, 9], auf Wolframpentachlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff:

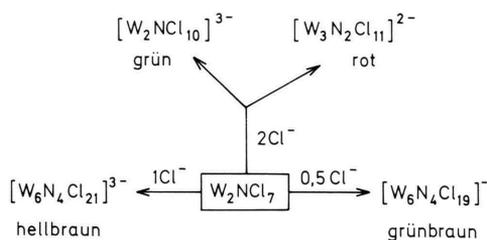


Die mitentstehenden Quecksilberhalogenide werden, soweit sie nicht im CCl_4 gelöst sind, nach Filtra-

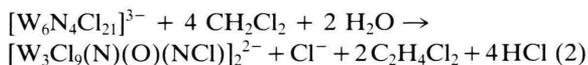
* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

tion des Präparats durch Erhitzen im Vakuum bei 140 °C abgetrennt. W_2NCl_7 ist ein dunkelbraunes, mikrokristallines, sehr feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, das mit Wasser heftig unter Blaufärbung und Entstehen von NH_4Cl reagiert. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab bei Raumtemperatur ein gegenüber dem d^1 -System des Wolfram(V) stark reduziertes magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0,7$ B. M. Es ist damit deutlich kleiner als im $[WCl_5]_2$, für das ein magnetisches Moment von 1,02 B. M. bei einem θ -Wert von 20° ermittelt wurde [10].

Mit Phosphorylchlorid bildet W_2NCl_7 den in Dichlormethan nur wenig löslichen Donator-Akzeptorkomplex $[W_2NCl_7 \cdot 2 POCl_3]$, der ein dunkelgrünes, sehr feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver bildet. Die Reaktionen des W_2NCl_7 mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan sind sehr kompliziert. Je nach dem angewandten Mengenverhältnis lassen sich dabei verschiedene Komplexe des Wolfram(V) erhalten, in denen nach den IR-Spektren μ -Nitridogruppen vorliegen (Näheres hierzu siehe [11]). Das Schema gibt einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse dieser Umsetzungen:



Bei einer dieser Reaktionen, bei der wir W_2NCl_7 mit PPh_4Cl im Molverhältnis 1:1 in Dichlormethan umgesetzt haben, was stöchiometrisch der Bildung von $(PPh_4)_3[W_6N_4Cl_{21}]$ entspricht (siehe Schema), entstanden nach Zusatz von etwas CCl_4 und mehrwöchigem Abkühlen der Lösung auf 6 °C wenige schwarze Einkristalle. Diese erwiesen sich nach der Kristallstrukturanalyse (s. u.) als $(PPh_4)_2[W_3Cl_9(\mu_3-N)(O)(\mu_2-NCl)_2] \cdot 1,5 CH_2Cl_2$. Der überraschendste Befund ist das Entstehen der N-Chlorimidogruppe, die hier zudem erstmalig als μ -2-Brückenligand (NCl^{2-}) auftritt. Ihre Bildung kann nur als eine Oxidation einer Nitridogruppe (N^{3-}) verstanden werden, die unter Mitwirkung von Dichlormethan oder von Tetrachlorkohlenstoff verläuft:



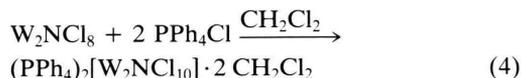
Zugleich kann die Einführung des Oxoliganden durch partielle Hydrolyse mit Spuren von Wasser gedeutet werden. Eine Mitwirkung von Spuren von Sauerstoff bei dieser Reaktion als Oxidationsmittel halten wir für wenig wahrscheinlich, da eine Sättigung der Lösung mit Sauerstoff keinen höheren Stoffumsatz erbrachte. Dagegen erscheint die Rolle des Dichlormethans als Oxidationsmittel (bzw. des CCl_4 , welches zu C_2Cl_6 reduziert werden kann) als plausibel, da es bei Anwesenheit einer Lewis-Säure, wie $AlCl_3$, als Oxidationsmittel für Verbindungen mit vertikalen Oxidationspotentialen < 8 eV in Lösung geeignet ist [12]. Die Rolle der Lewis-Säure könnte im vorliegenden Fall eine freie Koordinationsstelle an einem Wolframatom spielen.

In einer Suspension in siedendem Tetrachlorkohlenstoff läßt sich W_2NCl_7 zu dem gemischt-valenten W(V)/W(VI)- μ -Nitridokomplex W_2NCl_8 oxidieren, der sich auch bei lange andauernder Einwirkung von Chlor nicht weiter oxidieren läßt:



Das hellbraune Präparat ist in CCl_4 nahezu unlöslich, mit Wasser reagiert es ähnlich wie W_2NCl_7 heftig unter Blaufärbung und NH_4Cl -Bildung. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergibt bei 22 °C ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0,5$ B. M., was auch in diesem Fall auf Spin-Spin-Wechselwirkung hinweist.

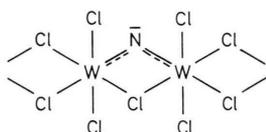
Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid reagiert W_2NCl_8 in Dichlormethan einheitlich unter Bildung des Dekachloro- μ -nitridodiwolframats(V/VI), das sich in Form brauner Kristalle isolieren läßt, die zwei mol CH_2Cl_2 eingeschlossen enthalten:



Das $[W_2NCl_{10}]^{2\ominus}$ -Ion hatten wir früher bereits als $AsPh_4^{\oplus}$ -Salz in sehr geringer Menge durch eine ungeklärte Reaktion von $AsPh_4[W_NCl_4]$ mit Acetonitril erhalten und durch eine röntgenographische Strukturbestimmung charakterisieren können [7]. Es enthält eine lineare $W-N \equiv W$ -Brücke mit WN -Abständen von 203 und 171 pm. Mit der Reaktion (4) eröffnen wir einen präparativen Zugang zu diesem Komplex.

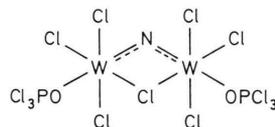
3. IR-Spektren

Die Ergebnisse der IR-Spektren enthält Tab. I. Bei den Tetraphenylphosphoniumsalzen sind nur die Banden der Anionen angegeben, soweit sie nicht von Absorptionen der Kationen überdeckt sind. Im Spektrum von W_2NCl_7 tritt eine starke Bande bei 760 cm^{-1} auf, die zugleich die kurzwelligste Absorption ist, so daß sie allein für eine WNW-Brückenvale nzschiwung in Betracht kommt. Sie ist allerdings wesentlich langwelliger als Brückenvale nzschiwungen der gestreckten Anordnungen $M\equiv N-M$ bzw. $M=N=M$, die nach allen Erfahrungen [1, 13] im Bereich von etwa 1000 bis 1100 cm^{-1} auftreten. Wir vermuten daher eine gewinkelte Brücke, die einen geringeren WN-Bindungsgrad zuläßt:

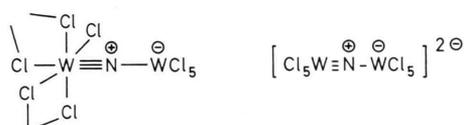


Für solche, über Chlorbrücken assoziierte W_2NCl_7 -Einheiten sprechen auch weitere Befunde: Im IR-Spektrum treten neben den WCl-Valenzschwingungen des terminalen Typs auch Brückenvale nzschiwungen ($314, 305\text{ cm}^{-1}$) auf. Für beide Typen liegt genügend spektroskopisches Vergleichsmaterial vor [13]. Der Strukturvorschlag steht auch im Einklang mit dem magnetischen Befund (s. o.), der geringen Löslichkeit von W_2NCl_7 in CCl_4 und mit seiner geringen Flüchtigkeit. Auch das Ergebnis der

Umsetzung mit $POCl_3$ steht hiermit im Einklang. Die WNW-Brückenvale nzschiwung bleibt im Spektrum des $[W_2NCl_7 \cdot 2 POCl_3]$ erhalten; sie wird nur etwas langwellig nach 735 cm^{-1} verschoben. Da zugleich noch eine WClW-Brückenvale nzschiwung (301 cm^{-1}) erhalten bleibt, nehmen wir an, daß nur die intermolekularen WClW-Brücken des W_2NCl_7 gelöst werden:



Erst die Chlorierung des W_2NCl_7 zum W_2NCl_8 führt bei diesem offenbar zur Ausbildung des linearen $W\equiv N-W$ -Brückentyps. Die Bande bei 760 cm^{-1} verschwindet zugunsten eines Dubletts bei $1048/1025\text{ cm}^{-1}$. Dieses Dublett erfährt in dem vom W_2NCl_8 abgeleiteten Chlorokomplex $[W_2NCl_{10}]^{2\ominus}$ eine durch die negativen Ladungen bedingte langwellige Verschiebung nach $1020/977\text{ cm}^{-1}$. Diese Werte sind nahezu gleich mit denen im Spektrum des $(AsPh_4)_2[W_2NCl_{10}]$ [7], das kristallographisch gesichert ist. Sowohl W_2NCl_8 als auch $[W_2NCl_{10}]^{2\ominus}$ lassen sich danach als WCl_5 -Addukte an $WNCl_3$ [14] bzw. an $[WNCl_5]^{2\ominus}$ [15] auffassen:



Tab. I. IR-Spektren der μ -Nitridokomplexe des Wolfram(V).

W_2NCl_7 cm^{-1}	Int.*	$[W_2NCl_7 \cdot 2 POCl_3]$ cm^{-1}	Int.	$[W_3Cl_9(N)(O)(NCl)]_2^{2\ominus}$ cm^{-1}	Int.	W_2NCl_8 cm^{-1}	Int.	$[W_2NCl_{10}]^{2\ominus}$ cm^{-1}	Int.	Zuordnung
760	sst	1254	sst	1038	m	1048	st	1020	m	$\nu PO(\text{FERMI-Resonanz})$
		1217	sst	888	m	1025	st	977	s	
		735	sst							$\nu_{as} WNW$
		612	sst							νWO
395	sst	520	Sch	376	m	382	Sch			$\nu_{as} PCl_3$
375	sst	390	Sch	365	m	370	Sch	338	sst	$\nu WCl_{\text{terminal}}$
355	m	355	Sch	344	st	355	sst	310	Sch	
330	Sch									$\nu WClW_{\text{Brücke}}$
314	m	301	m	320	m	308	s			
305	s					282	m			$\nu W-Cl_{\text{trans}}$
								305	m	

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

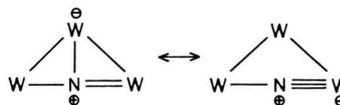
Im IR-Spektrum des $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{Cl}_9(\text{N})(\text{O})(\text{NCl})]_2$ ist eine Bande bei 1038 cm^{-1} typisch für eine $\text{W}\equiv\text{N}-\text{W}$ -Brückenvalenzschwingung [1, 13], wie sie auch kristallographisch bestätigt wird (s. u.). Die Absorption bei 888 cm^{-1} entspricht einer WO -Valenzschwingung, für die mit terminalem Charakter der Bereich von 820 bis 1050 cm^{-1} angegeben wird [13]. Dagegen finden wir keine sicheren Anzeichen für charakteristische Schwingungen der μ -2-NCl-Gruppe; wahrscheinlich werden diese Banden von Absorptionen der PPh_4^+ -Ionen überlagert. Im Bereich der WCl -Valenzschwingungen treten drei Banden bei 376 , 365 und 344 cm^{-1} , die terminalen WCl -Gruppen entsprechen, sowie eine weitere Absorption bei 320 cm^{-1} auf, die wir einer WClW -Brückenvalenzschwingung zuordnen. Weitere Zuordnungen siehe Tab. I.

4. Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{Cl}_9(\mu_3\text{-N})(\text{O})(\mu_2\text{-NCl})]_2 \cdot 1,5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$

Tab. II enthält die kristallographischen Daten, Tab. III die Bindungsabstände und -winkel, Tab. IV die Atomkoordinaten*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52850, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Verbindung besteht aus PPh_4^+ -Ionen, eingelagerten CH_2Cl_2 -Molekülen und zentrosymmetrischen dimeren Anionen $[\text{W}_3\text{Cl}_9(\text{N})(\text{O})(\text{NCl})]_2^{2-}$ mit dem Symmetriezentrum in dem verbrückenden ebenen WCl_2W -Vierring, der durch verschieden lange WCl -Abstände von 256 und 267 pm gekennzeichnet ist (Abb. 1). Die längere $\text{W}-\text{Cl}$ -Bindung befindet sich in *trans*-Position zu dem kurzen WN -Abstand (178 pm) der nahezu linearen $\text{W}\equiv\text{N}-\text{W}$ -Brücke (Bindungswinkel 170°) zwischen den Wolframatomen $\text{W}(1)$ und $\text{W}(3)$. Der Nitridoligand $\text{N}(1)$ befindet sich auf der Hypotenuse des von den Wolframatomen $\text{W}(1$ bis $3)$ aufgespannten Bindungsdreiecks. Die Abweichung von der Ebene der Wolframatomen ist mit 16 pm nur klein. Zu dem Wolframatom $\text{W}(1)$ wird nur eine relativ lange, etwa einer $\text{W}-\text{N}$ -Einfachbindung entsprechende Bindung mit einem Abstand von 199 pm geknüpft. Eine weitere, gemessen am Abstand nochmals schwächere Bindungsbeziehung des $\text{N}(1)$ -Atoms besteht auch noch mit 206 pm zu dem Wolframatom $\text{W}(2)$. Die Bindungsverhältnisse dieses Strukturelements lassen sich wie folgt beschreiben:



Während lineare Nitridobrücken vom Typ $\text{M}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{M}}$ mit alternierend langen Metall-Stick-

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{Cl}_9(\text{N})(\text{O})(\text{NCl})]_2 \cdot 1,5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$.

Gitterkonstanten	$a = 994,4(2)$, $b = 2672,8(12)$, $c = 1518,2(8)\text{ pm}$; $\beta = 101,00(3)^\circ$
Zellvolumen	3961 \AA^3
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$2,13\text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Ausgelöschte Reflexe	$h0l = h+l = 2n+1$, $0k0 = k = 2n$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	20°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$3-52^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	15945
Zahl der unabhängigen Reflexe	7318, $I \geq 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor numerische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 95\text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	W, Cl, P anisotrop
Restriktionen	N, C isotrop, Ph als starre Gruppen ($\text{C}=\text{C}: 139,5\text{ pm}$)
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS 86, SCHAKAL, SHELX 76
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	neutrale Atome, Int. Tab. (1974)
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,083
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0,072

W(1)–W(2)	282,4(2)	O–W(1)–Cl(10)	102,8(10)
W(2)–W(3)	278,4(2)	O–W(1)–Cl(11)	103,2(8)
W(1)···W(3)	380,0(2)	O–W(1)–Cl(12)	158,5(9)
W(1)–O	166(3)	O–W(1)–Cl(20)	90,0(8)
W(1)–Cl(10)	236,1(10)	O–W(1)–W(2)	107,6(9)
W(1)–Cl(11)	233,7(8)	O–W(1)–N(1)	100(1)
W(1)–Cl(12)	274,4(7)	Cl(10)–W(1)–Cl(11)	83,3(3)
W(1)–Cl(20)	245,5(7)	Cl(10)–W(1)–Cl(12)	89,6(3)
W(1)–N(1)	199(2)	Cl(10)–W(1)–Cl(20)	84,7(3)
W(2)–Cl(12)	244,3(8)	Cl(11)–W(1)–Cl(12)	95,6(3)
W(2)–Cl(20)	258,3(8)	Cl(11)–W(1)–Cl(20)	163,8(4)
W(2)–Cl(21)	223,4(10)	Cl(12)–W(1)–Cl(20)	73,5(2)
W(2)–Cl(22)	230,6(7)	Cl(10)–W(1)–N(1)	155,5(7)
W(2)···N(1)	206(2)	Cl(11)–W(1)–N(1)	83,2(6)
W(2)–N(2)	196(3)	Cl(12)–W(1)–N(1)	71,5(7)
W(3)–Cl(30)	255,8(7)	Cl(20)–W(1)–N(1)	103,9(6)
W(3)–Cl(30')	267,3(7)		
W(3)–Cl(31)	231,8(8)	W(1)–W(2)–W(3)	85,3(0)
W(3)–Cl(32)	231,4(8)	N(1)–W(2)–N(2)	83,3(10)
W(3)–N(1)	182(2)	N(1)–W(2)–W(1)	44,8(6)
W(3)–N(2)	189(3)	N(1)–W(2)–W(3)	40,8(6)
N(2)–Cl(40)	173(3)	N(1)–W(2)–Cl(12)	77,4(7)
		N(1)–W(2)–Cl(20)	97,6(6)
		N(1)–W(2)–Cl(21)	99,5(7)
		N(1)–W(2)–Cl(22)	160,9(6)
		Cl(12)–W(2)–Cl(20)	76,7(3)
		Cl(12)–W(2)–Cl(21)	160,2(3)
		Cl(12)–W(2)–Cl(22)	86,6(3)
		Cl(20)–W(2)–Cl(21)	84,4(3)
		Cl(20)–W(2)–Cl(22)	88,6(3)
		Cl(21)–W(2)–Cl(22)	99,1(3)
		N(2)–W(2)–Cl(12)	99,7(10)
		N(2)–W(2)–Cl(20)	176,0(10)
		N(2)–W(2)–Cl(21)	99,3(10)
		N(2)–W(2)–Cl(22)	89,3(9)
		N(2)–W(2)–W(1)	126,4(8)
		N(2)–W(2)–W(3)	42,8(8)
		W(1)–W(2)–Cl(12)	62,3(2)
		W(1)–W(2)–Cl(20)	53,8(2)
		W(1)–W(2)–Cl(21)	101,5(3)
		W(1)–W(2)–Cl(22)	134,2(2)
		W(3)–W(2)–Cl(12)	91,3(2)
		W(3)–W(2)–Cl(20)	138,5(2)
		W(3)–W(2)–Cl(21)	99,0(3)
		W(3)–W(2)–Cl(22)	130,9(2)
		N(1)–W(3)–N(2)	92(1)
		N(1)–W(3)–W(2)	47,8(6)
		N(2)–W(3)–W(2)	44,7(8)
		N(1)–W(3)–Cl(30)	103,2(7)
		N(1)–W(3)–Cl(30')	178,7(7)
		N(1)–W(3)–Cl(31)	95,2(8)
		N(1)–W(3)–Cl(32)	97,9(8)
		N(2)–W(3)–Cl(30)	164,4(8)
		N(2)–W(3)–Cl(30')	87,9(8)
		N(2)–W(3)–Cl(31)	92,8(10)
		N(2)–W(3)–Cl(32)	95,4(10)
		Cl(30)–W(3)–Cl(30')	76,6(3)
		Cl(30)–W(3)–Cl(31)	83,5(3)
		Cl(30')–W(3)–Cl(31)	83,5(3)
		Cl(30)–W(3)–Cl(32)	85,0(3)
		Cl(30')–W(3)–Cl(32)	83,4(3)
W(1)–N(1)–W(3)	170(1)		
W(1)–N(1)–W(2)	88,3(8)		
W(2)–N(1)–W(3)	91,3(9)		
Cl(40)–N(2)–W(2)	131(2)		
Cl(40)–N(2)–W(3)	136(2)		
W(2)–N(2)–W(3)	93(1)		
W(1)–Cl(12)–W(2)	65,7(2)		
W(1)–Cl(20)–W(2)	68,1(2)		
W(3)–Cl(30)–W(3')	103,4(2)		

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im
(PPh₄)₂[W₃Cl₉(N)(O)(NCl)₂] · 1,5 CH₂Cl₂.

Diederwinkel

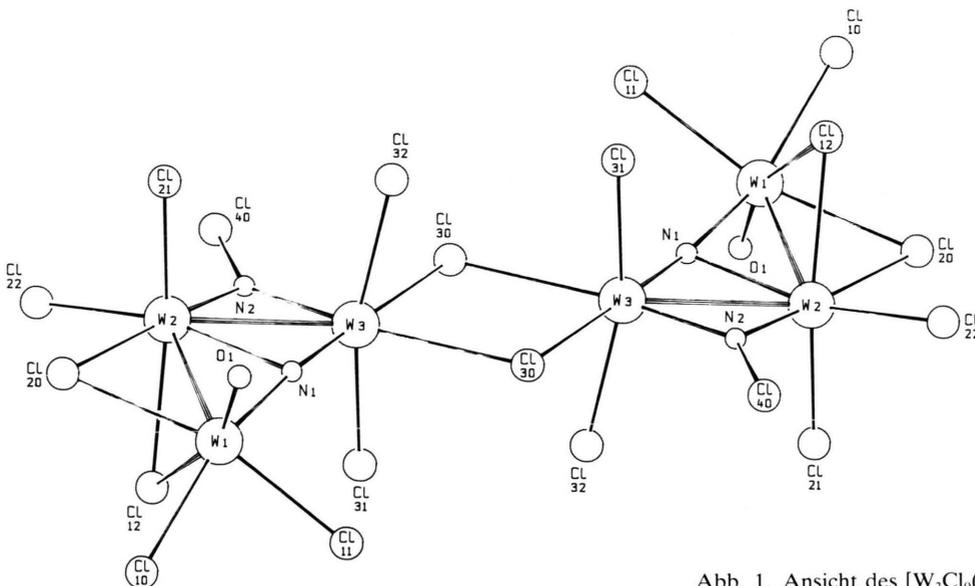
W(3)–Cl(30)–W(3')–Cl(30')/W(1)–W(2)–W(3)	10,3
W(1)–W(2)–N(1)/W(2)–W(3)–N(1)	9,4
W(2)–W(3)–N(1)/W(2)–W(3)–N(2)	8,6
W(1)–W(2)–W(3)/W(2)–W(3)–N(2)	15,2
W(1)–W(2)–W(3)/W(1)–W(2)–Cl(20)	7,6
W(1)–W(2)–W(3)/W(1)–W(2)–Cl(12)	94,0
W(1)–W(2)–W(3)/Cl(21)–W(2)–Cl(22)	91,3

Tab. III (Fortsetzung).

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [27]. U-Werte als 10^{-4} -fache in pm^2 .

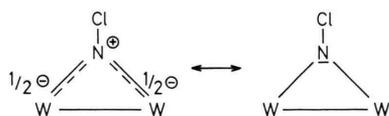
Atom	x	y	z	U
W(1)	0,0958(1)	0,1162(1)	0,3103(1)	0,044(1)
W(2)	0,3177(1)	0,0745(1)	0,2440(1)	0,042(1)
W(3)	0,1178(1)	0,0347(1)	0,1085(1)	0,036(1)
Cl(10)	0,0706(9)	0,1953(4)	0,3747(6)	0,071(6)
Cl(11)	-0,1170(8)	0,1356(4)	0,2219(6)	0,068(5)
Cl(12)	0,2484(7)	0,1598(3)	0,1982(4)	0,046(4)
Cl(20)	0,3320(7)	0,1207(4)	0,3949(4)	0,056(4)
Cl(21)	0,363(1)	0,0063(4)	0,3297(6)	0,077(5)
Cl(22)	0,5388(7)	0,1000(4)	0,2427(5)	0,054(5)
Cl(30)	-0,1322(7)	0,0134(3)	0,0437(4)	0,044(3)
Cl(31)	0,0743(9)	0,1037(3)	0,0150(5)	0,049(4)
Cl(32)	0,1286(8)	-0,0453(3)	0,1675(4)	0,047(4)
Cl(40)	0,439(1)	0,0270(5)	0,0701(7)	0,080(7)
N(1)	0,107(2)	0,069(1)	0,211(1)	0,039(5)
N(2)	0,310(3)	0,044(1)	0,126(2)	0,082(9)
O(1)	0,058(2)	0,078(1)	0,386(1)	0,086(7)
P(1)	0,3084(7)	0,1593(3)	0,7638(4)	0,040(4)
C(1)	0,276(2)	0,0986(6)	0,720(1)	0,039(6)
C(2)	0,251(2)	0,0594(6)	0,776(1)	0,051(7)
C(3)	0,228(2)	0,0112(6)	0,741(1)	0,068(9)
C(4)	0,229(2)	0,0023(6)	0,650(1)	0,067(9)

C(5)	0,254(2)	0,0415(6)	0,595(1)	0,08(1)
C(6)	0,278(2)	0,0896(6)	0,630(1)	0,060(8)
C(7)	0,156(2)	0,1888(9)	0,782(1)	0,044(7)
C(8)	0,044(2)	0,1601(9)	0,795(1)	0,070(9)
C(9)	-0,074(2)	0,1834(9)	0,812(1)	0,064(9)
C(10)	-0,080(2)	0,2355(9)	0,817(1)	0,071(9)
C(11)	0,032(2)	0,2642(9)	0,804(1)	0,069(9)
C(12)	0,150(2)	0,2409(9)	0,787(1)	0,054(7)
C(13)	0,423(2)	0,1525(9)	0,870(1)	0,049(7)
C(14)	0,541(2)	0,1237(9)	0,875(1)	0,064(9)
C(15)	0,638(2)	0,1229(9)	0,955(1)	0,09(1)
C(16)	0,617(2)	0,1508(9)	1,029(1)	0,09(1)
C(17)	0,499(2)	0,1796(9)	1,023(1)	0,068(9)
C(18)	0,402(2)	0,1805(9)	0,943(1)	0,060(8)
C(19)	0,379(2)	0,1976(8)	0,684(1)	0,047(7)
C(20)	0,520(2)	0,2064(8)	0,700(1)	0,065(9)
C(21)	0,577(2)	0,2346(8)	0,640(1)	0,072(9)
C(22)	0,494(2)	0,2539(8)	0,563(1)	0,08(1)
C(23)	0,353(2)	0,2450(8)	0,547(1)	0,058(8)
C(24)	0,296(2)	0,2169(8)	0,608(1)	0,064(8)
LCI(1)	0,694(4)	0,122(2)	0,619(3)	0,09(1)
LCI(2)	0,905(3)	0,082(2)	0,574(2)	0,061(8)
LCI(3)	0,732(4)	0,132(2)	0,446(2)	0,08(1)
LCI(4)	0,726(7)	0,104(3)	0,538(4)	0,17(3)
LCI(5)	0,127(3)	-0,195(2)	0,438(2)	0,047(8)
LCI(6)	0,876(7)	0,160(3)	0,553(4)	0,18(3)

Abb. 1. Ansicht des $[\text{W}_3\text{Cl}_9(\text{N})(\text{O})(\text{NCl})]_2^{2-}$ -Ions.

stoff-Abständen nicht selten und z. B. im $[\text{WCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ (Bindungslängen 167 bzw. 215 pm [16]) realisiert sind, ist ein weiterer, bindender Kontakt des Nitridoliganden zu einem dritten Metallatom bisher nur selten beobachtet worden. Die Bindungswinkel am N(1)-Atom (170° , 88° , 91°) entsprechen einer T-förmigen Anordnung, wie sie mit ähnlichen Abständen und Bindungswinkeln an den Beispielen $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-N})_2(\mu_2\text{-O-}i\text{-Pr})_2(\text{O-}i\text{Pr})_{10}]$ [17] und $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-N})(\text{O})(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$ [18] gefunden wurden. Es scheint nicht ganz ausgeschlossen, daß diese Bindungssituation mit dem Elektronenmangel am Wolframatom W(2) zu begründen ist. Nach Zusammensetzung und Struktur kommt allen Wolframatomen die Oxidationszahl (+V) zu, so daß für die beiden W–W-Bindungen nur insgesamt drei Elektronen zur Verfügung stehen. Die W–W-Bindungsabstände entsprechen mit 278 bzw. 282 pm recht gut W–W-Einfachbindungen, wie sie mit sehr ähnlichen Werten auch für die Mo–Mo-Bindungslängen in den Mo(V)/Mo(V)-Komplexen $[\text{Mo}(\text{S}_2)\text{Cl}_3]_\infty$ [19], $[(\text{S}_2)_2\text{Mo}(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2]^{2\ominus}$ [20] und $[\text{X}_4\text{Mo}(\mu_2\text{-S}_2)_2\text{MoX}_4]^{2\ominus}$ (X = Cl, Br) [21] angetroffen werden. Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen mit ungerader Elektronenbilanz wurden gelegentlich bereits beobachtet [22].

Ungewöhnlich in der Struktur des Anions $[\text{W}_3\text{Cl}_9(\text{N})(\text{O})(\text{NCl})]_2^{2\ominus}$ ist auch der die Achse W(2)–W(3) überspannende N-Chlorimidoligand, da ($\text{NCl}^{2\ominus}$)-Liganden bisher nur als terminale Gruppen mit gestreckter Anordnung $\overset{\ominus}{\text{M}} \equiv \overset{\oplus}{\text{N}} - \text{Cl}$ bekannt waren. Beispiele sind $\text{Cl}_3\text{V}(\text{NCl})$ [23], $\text{F}_5\text{Re}(\text{NCl})$ [24] und $\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})$ [25]. Die Bindungsabstände ReN bzw. MoN betragen in diesen Beispielen etwa 170 pm, während sie im $[\text{W}_3\text{Cl}_9(\text{N})(\text{O})(\text{NCl})]_2^{2\ominus}$ -Ion mit 196 bzw. 189 pm nur etwas kürzer sind, als es für Einfachbindungen zu erwarten ist. Das Bindungsverhalten läßt sich mit der Schreibweise



wiedergeben. Das Chloratom der N-Chlorimidogruppe weicht mit 15 pm nur wenig von der Ebene W(2)–W(3)–N(2) ab, was am N-Atom eine Mischform von sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung widerspiegelt. Damit im Einklang ist auch der Bindungsabstand N–Cl, der mit 173 pm nur wenig kürzer ist als der NCl-Abstand des NCl_3 -Moleküls (175 pm, ClNCl -

Bindungswinkel $106,8^\circ$ [26]), während er in den o. g. Beispielen mit der terminalen Gruppe $\overset{\ominus}{\text{M}} \equiv \overset{\oplus}{\text{N}} - \text{Cl}$ bei etwa 160 pm liegt [23–25]. Eine der W_2NCl -Gruppierung entsprechende Bindungssituation wird auch für die Mo_2NH -Gruppe im $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{NH})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ angetroffen [27], in der die MoN-Abstände mit 194 pm recht gut mit unserem Beispiel übereinstimmen.

Die zweite Kante des Dreiecks der Wolframatome wird von zwei Chloratomen Cl(12) und Cl(20) überspannt mit jeweils ungleich langen Abständen von 244 und 274 für Cl(12) und von 246 und 258 pm für das Chloratom Cl(20). Die langen W–Cl-Abstände werden bedingt durch den *trans*-Einfluß, der von der relativ großen Elektronendichte der *trans*-ständigen, durch π -Bindungsanteile gekennzeichneten W=O- bzw. WN-Bindungen ausgeht. Dabei ist der *trans*-Einfluß der Oxogruppe merklich stärker als der der nur einen geringen π -Bindungsanteil aufweisenden N-Chlorimidogruppe. Es sei bemerkt, daß auch die kurzen W–Cl-Abstände dieser Chloratome noch merklich größer sind als im $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$, für das WCl-Abstände von etwa 230 pm für die kantenverknüpfenden Cl-Atome ermittelt wurden [28]. Vermutlich wirkt sich im $[\text{W}_3\text{Cl}_9(\text{N})(\text{O})(\text{NCl})]_2^{2\ominus}$ -Ion die bindungslockernde Ladung besonders stark auf die WCl-Abstände der peripheren Chlorbrücken aus.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_2Cl_4 und POCl_3 wurden über P_4O_{10} destilliert. PPh_4Cl war ein handelsübliches Präparat; es wurde i. Vak. bei 100°C getrocknet. WCl_6 erhielten wir aus den Elementen; zur Befreiung von Oxidchloriden wurde es mit POCl_3 gewaschen. Wolframpentachlorid wurde durch Reduktion von WCl_6 mit C_2Cl_4 hergestellt [30]. $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$ haben wir nach [8] aus wäßriger, gesättigter HgBr_2 -Lösung und verdünnter Ammoniaklösung erhalten. Für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer-Gerät 577 zur Verfügung; CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der Evans-Methode mittels eines Gerätes der Firma Johnson Matthey Chemicals, Ltd. vorgenommen.

W_2NCl_7

1. Synthese aus WCl_5 und $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$

3,37 g WCl_5 (9,33 mmol) werden zusammen mit 2,31 g $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$ (4,66 mmol) in 50 ml CCl_4 suspen-

diert und am Rückfluß erhitzt. Die Farbe des Präparats ändert sich dabei von grün nach dunkelbraun. Man filtriert, wäscht mit CH_2Cl_2 , trocknet i. Vak. und erhitzt anschließend 5 h auf $140^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, um Quecksilberhalogenid und unumgesetzte Reaktanten abzusublimieren bzw. zu zersetzen. Ausbeute 2,36 g (80,5%).

 W_2NCl_7 (629,8)

Gef. W 58,07 N 2,39 Cl 38,80,
Ber. W 58,38 N 2,22 Cl 39,40.

2. Synthese aus $WCl_6/W(\text{CO})_6$ und $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$

5,67 g WCl_6 (14,3 mmol) werden zusammen mit 1,0 g $W(\text{CO})_6$ (2,8 mmol) und 4,24 g $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{Br}$ (8,5 mmol) in 50 ml CCl_4 zunächst 12 h bei R.T. gerührt, wobei die Farbe der Mischung von dunkelrot nach dunkelgrün wechselt. Anschließend erhitzt man 7 d am Rückfluß und arbeitet auf wie unter 1. beschrieben. Ausbeute 3,98 g (73,7%).

Gef. W 57,95 N 2,48 Cl 38,45.

 $W_2NCl_7 \cdot 2 POCl_3$

Man suspendiert 0,47 g W_2NCl_7 (0,74 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 und destilliert unter Rühren des Ansatzes einige Tropfen $POCl_3$ hinzu. Man rührt die Mischung 3 h, filtriert, wäscht mit CH_2Cl_2 und trocknet das dunkelgrüne, feinteilige Pulver i. Vak. Ausbeute 0,4 g (57%).

 $W_2NCl_{13}P_2O_2$ (936,5)

Gef. W 39,04 N 1,94 Cl 49,39,
Ber. W 39,26 N 1,49 Cl 49,21.

 W_2NCl_8

3,05 g W_2NCl_7 (4,84 mmol) werden in 50 ml CCl_4 suspendiert und unter ständigem Einleiten von trok-

kenem Chlor 8 h am Rückfluß erhitzt. Hierbei tritt allmählich Aufhellung des Präparats von dunkelbraun nach hellbraun ein. Man filtriert, wäscht mit CCl_4 und trocknet i. Vak. Ausbeute 2,9 g (90%).

 W_2NCl_8 (665,3)

Gef. W 55,34 N 2,48 Cl 42,45,
Ber. W 55,27 N 2,10 Cl 42,63.

 $(PPh_4)_2[W_2NCl_{10}] \cdot 2 CH_2Cl_2$

0,70 g W_2NCl_8 (1,05 mmol) werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 0,78 g PPh_4Cl (2,08 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die alsbald entstehende braune Lösung wird mit einigen ml CCl_4 versetzt und zur Kristallisation 24 h ruhiggestellt. Man filtriert die braunen Kristalle, wäscht mit wenig CH_2Cl_2 und trocknet im Stickstoffstrom. Ausbeute 1,2 g (72%).

 $P_2C_{50}H_{44}W_2NCl_{14}$ (1584,3)

Gef. C 37,25 H 2,66 N 1,23,
Ber. C 37,91 H 2,79 N 0,88.

 $(PPh_4)_2[W_3(N)(O)(NCl)Cl_9]_2 \cdot 1,5 CH_2Cl_2$

1,54 g W_2NCl_7 (2,44 mmol) werden in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 0,91 g PPh_4Cl (2,4 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Neben einem braunen Rückstand, der als $(PPh_4)_3[W_6N_4Cl_{21}]$ identifiziert wurde [11], bildet sich eine rote Lösung. Man filtriert, engt auf 30 ml ein und versetzt mit wenig CCl_4 . Nach dreiwöchigem Stehen bei 6°C erhält man schwarze, plättchenförmige Kristalle in etwa 5-proz. Ausbeute.

 $P_2C_{51}H_{46}W_6N_4O_2Cl_{26}$ (2833,1)

Gef. C 22,49 H 1,74 N 1,10,
Ber. C 21,62 H 1,92 N 1,97.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

- [1] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
[2] R. A. Wheeler, M.-H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett und T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2222 (1986).
[3] M. E. Noble, K. Folting, J. C. Huffman und R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **21**, 3772 (1982).
[4] J. Schmitte und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **41b**, 793 (1986).
[5] T. Godemeyer, F. Weller, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[6] T. Godemeyer und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[7] F. Weller, W. Liebelt und K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **92**, 211 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*

- 19**, 220 (1980); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 124 (1982).
[8] W. Rüdorff und K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **274**, 323 (1953).
[9] K. Brodersen und H. J. Becher, *Chem. Ber.* **89**, 1487 (1956).
[10] R. Colton und I. B. Tomkins, *Austral. J. Chem.* **19**, 759 (1966); B. J. Brisdon, D. A. Edwards, D. J. Machin, K. S. Murray und R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1825.
[11] T. Godemeyer, Dissertation, Universität Marburg (1988).
[12] H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern, *Angew. Chem.* **88**, 765 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 669 (1976).

- [13] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen II, G. Thieme Verlag, Stuttgart – New York (1986).
- [14] K. Dehnicke und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 171 (1965).
- [15] W. Kolitsch und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1080 (1970).
- [16] W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **34b**, 942 (1979).
- [17] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. Leonelli, N. S. Marchant, C. A. Smith und L. C. E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3722 (1985).
- [18] N. D. Feasy, S. A. R. Knox und A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 75.
- [19] J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz und H. Wunderlich, *Rev. Chim. Minér.* **11**, 607 (1974).
- [20] A. Müller, W. O. Nolte und B. Krebs, *Angew. Chem.* **90**, 286 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 279 (1978).
- [21] D. Fenske, B. Czeska, C. Schumacher, R. E. Schmidt und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **520**, 7 (1985).
- [22] F. A. Cotton und R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, John Wiley & Sons, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore (1982).
- [23] J. Strähle und H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 325 (1968).
- [24] J. Fawcett, R. D. Peacock und D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 958; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 567.
- [25] D. Fenske, K. Völp und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1398 (1987).
- [26] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander und H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 61 (1975).
- [27] A. W. Edelblut, B. L. Haymore und R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2250 (1978).
- [28] R. Siepmann, H.-G. von Schnering und H. Schäfer, *Angew. Chem.* **79**, 650 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 637 (1967).
- [29] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [30] E. L. McCann III. und T. M. Brown, *Inorg. Synth.* **XIII**, 150.