

**[K(18-Krone-6)][WF₅(NCl)];
Synthese und Kristallstruktur**

[K(18-Crown-6)][WF₅(NCl)];
Synthesis and Crystal Structure

Harald Stenger, Kurt Dehnicke*

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

Wolfgang Hiller**

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-W-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **47b**, 1054–1056 (1992);
eingegangen am 8. Januar 1992

Pottassium-18-crown-6-pentafluoro-N-chloro-
nitrenotungstate(VI), Synthesis,
Crystal Structure

[K(18-crown-6)][WF₅(NCl)] has been prepared as yellow crystals by the reaction of KF with WCl₄(NCl) in the presence of 18-crown-6 in acetonitrile solution. The compound was characterized by its IR spectrum and by an X-ray structure determination. Space group P2₁/n, Z = 4, 3697 observed unique reflections, R = 0.034. Lattice dimensions at -65 °C: a = 1313.8(3), b = 851.2(1), c = 1842.7(4) pm, β = 95.304(1)°. The compound forms ion pairs, in which the potassium ion is coordinated by the six oxygen atoms of the crown ether molecule and by two fluorine ligands of the [WF₅(NCl)]⁻ unit with K–F distances of 272.4(5) and 288.6(5) pm. The W≡N–Cl group of the anion is nearly linear (bond angle 170.7(5)°) with bond lengths of WN = 172.4(7) and NCl = 162.7(7) pm.

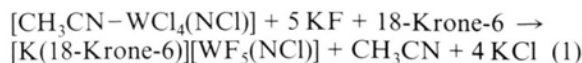
In vorangegangenen Arbeiten haben wir über die N-Chlornitrenokomplexe [Na(15-Krone-5)][MF₅(NCl)] (M = Mo [1], M = W [2]) berichtet, die wir aus MoF₄(NCl) [3] mit NaF und 15-Krone-5 bzw. aus WCl₄(NCl) [4] mit überschüssigem NaF in Anwesenheit von 15-Krone-5 hergestellt haben. Wir fanden nun, daß sich auch Kaliumfluorid in Gegenwart des für das Kaliumion geeigneten Kronenethers 18-Krone-6 als Fluoridierungsmittel gegenüber WCl₄(NCl) eignet. Die Umsetzung vollzieht sich in Acetonitrillösung, in der das Solvat [CH₃CN–WCl₄(NCl)]

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

** Neue Anschrift: Prof. Dr. W. Hiller, TU München, Anorg.-Chem. Institut, Lichtenbergstraße 4, D-W-8046 Garching.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932–0776/92/0700–1054/\$ 01.00/0

[4] vorliegt, mit überschüssigem Kaliumfluorid bei R.T. vollständig und innerhalb kurzer Zeit:



Nach Filtration läßt sich das Produkt aus der Lösung in Form gelber Kristallnadeln isolieren, die im lösungsmittelfreien Zustand nur wenig Feuchtigkeitsempfindlich sind. Eine Substitution des am N-Atom gebundenen Chloratoms findet dabei nicht statt.

Im IR-Spektrum beobachten wir charakteristische Schwingungen bei 1192 cm⁻¹ (ν_{WN}), 532 cm⁻¹ (ν_{NCl}), 656, 600, 588, 561 cm⁻¹ (ν_{WF} äquatorial) und bei 519 cm⁻¹ (ν_{WF} axial), was recht gut den Verhältnissen in den Spektren der Natriumverbindungen [Na(15-Krone-5)][MF₅(NCl)] (M = Mo, W [1, 2]) entspricht. Vollständige IR-Spektren sind in Lit. [5] angegeben.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in den Tab. I bis III wiedergegeben*. Die Verbindung bildet das in Abb. 1 wiedergegebene Ionen-

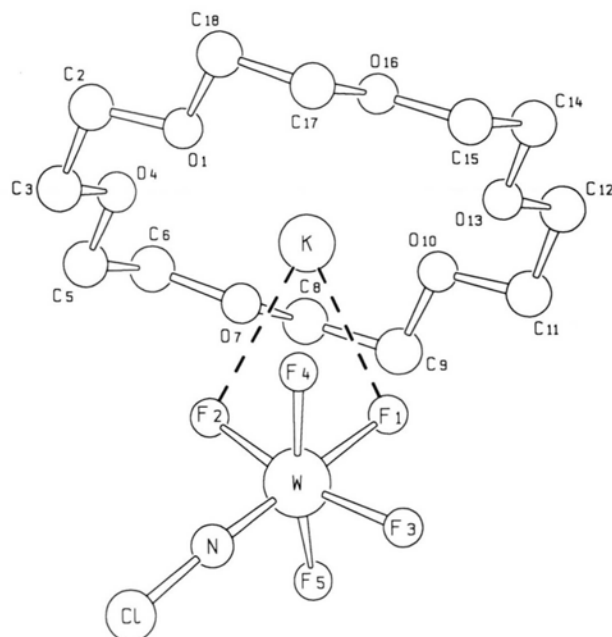


Abb. 1. Wiedergabe eines Ionenpaares [K(18-Krone-6)][WF₅(NCl)].

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54280, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßtemperatur	-65°C
Gitterkonstanten	$a = 1313,8(3)$ pm $b = 851,2(1)$ pm $c = 1842,7(4)$ pm $\beta = 95,304(1)^\circ$ $V = 2051,8 \cdot 10^6$ pm ³
Zellvolumen	$Z = 4$
Formeleinheiten	$\rho_x = 2,045$ g/cm ³
Dichte	CAD4, ENRAF-NONIUS
Meßgerät	MoK α
Strahlung	$\theta = 3-27^\circ$
Meßbereich	3697
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	
Zahl der Parameter	245
Strukturaufklärung	Patterson
Verfeinerung	alle Atome anisotrop
H-Atomlagen	berechnete Positionen in Struktur- faktorrechnung
R-Werte	$R = 0,034$ $R_w = 0,041$
Verwendete Programme	MOLEN (ENRAF-NONIUS) [9]
Verwendeter Rechner	MicroVAX 3500, CONVEX C 220

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{F}_5\text{WNCI}][\text{K } 18\text{-Krone-6}]$.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad].

W-F(1)	193,8(5)	K-F(1)	272,4(5)
W-F(2)	188,4(6)	K-F(2)	288,6(5)
W-F(3)	185,6(5)	K-O(1)	285,1(6)
W-F(4)	187,2(6)	K-O(4)	295,4(5)
W-F(5)	187,7(5)	K-O(7)	280,8(6)
W-N	172,4(7)	K-O(10)	294,2(5)
Cl-N	162,7(7)	K-O(13)	283,3(5)
		K-O(16)	293,6(5)
F(1)-W-N	175,3(3)		
F(2)-W-F(3)	167,4(2)		
W-N-Cl	170,7(5)		
O-C-C	107,1-109,2(6)		
C-O-C	110,9-112,3(6)		

paar. Es kommt zustande durch zwei K-F-Kontakte, die das durch die sechs O-Atome des Kronenethers anisotrop koordinierte Kaliumion mit dem $[\text{WF}_5(\text{NCl})]^-$ -Ion eingeht. Die beiden K-F-Abstände sind mit 272,4(5) und 288,6(5) pm verschieden lang, wobei der kürzere der beiden etwa dem K-F-Abstand im kristallinen Kaliumfluorid (266,4 pm [6]) entspricht. Etwas verschieden hiervon ist die Ionenpaarbildung in der Struktur des Alkinkomplexes $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{WF}_5(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ [7], in der das Kaliumion drei K-F-Kontakte zu sei-

Tab. III. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} [\AA^2].

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	0,23674(6)	0,3546(2)	0,40607(4)	0,0285(1)
K	0,2664(3)	0,1861(9)	0,5963(2)	0,0299(7)
Cl	0,3141(5)	0,257(1)	0,2441(3)	0,087(2)
F1	0,246(1)	0,141(2)	0,4393(7)	0,071(3)
F2	0,101(1)	0,326(2)	0,3697(7)	0,054(3)
F3	0,363(1)	0,391(2)	0,4612(7)	0,047(3)
F4	0,2226(9)	0,569(2)	0,3941(6)	0,062(4)
F5	0,172(1)	0,389(2)	0,4956(7)	0,055(3)
N	0,289(1)	0,310(3)	0,3253(9)	0,042(4)
O1	0,473(1)	0,080(2)	0,6091(7)	0,037(3)
O4	0,3207(9)	-0,147(2)	0,5865(6)	0,035(3)
O7	0,114(1)	-0,053(2)	0,5771(7)	0,034(3)
O10	0,0658(9)	0,230(2)	0,6526(6)	0,031(2)
O13	0,2223(9)	0,450(2)	0,6813(6)	0,031(3)
O16	0,4278(9)	0,357(2)	0,6867(6)	0,036(3)
C2	0,497(2)	-0,084(4)	0,602(1)	0,043(4)
C3	0,413(2)	-0,163(4)	0,553(1)	0,047(4)
C5	0,239(2)	-0,238(4)	0,545(1)	0,043(5)
C6	0,142(2)	-0,223(4)	0,580(1)	0,043(4)
C8	0,014(2)	-0,027(4)	0,601(1)	0,041(4)
C9	-0,004(1)	0,148(4)	0,6000(9)	0,042(5)
C11	0,045(2)	0,399(4)	0,659(1)	0,037(4)
C12	0,126(1)	0,471(4)	0,711(1)	0,035(4)
C14	0,304(1)	0,527(4)	0,726(1)	0,034(4)
C15	0,399(2)	0,518(4)	0,690(1)	0,038(4)
C17	0,524(2)	0,335(4)	0,656(1)	0,047(5)
C18	0,550(2)	0,170(4)	0,655(1)	0,048(6)

U_{eq} ist definiert als $1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

nem Anion mit Abständen von 262,0(2), 282,7(3) und 293,3(3) pm ausgebildet.

In dem Anion von $[K(18\text{-Krone-6})][WF_5(NCl)]$ ist das Wolframatom verzerrt oktaedrisch von fünf Fluoratomen und von dem N-Atom der N-Chlorimidogruppe umgeben. Der Bindungswinkel $WNCl$ ist mit $170,7(5)^\circ$ etwas kleiner als in den Beispielen $[Na(15\text{-Krone-5})][MF_5(NCl)]$ ($M = Mo$ $175,8(2)^\circ$ [1]; $M = W$ $176,1(5)^\circ$ [2]), in allen Fällen entspricht aber die Metall-N-Bindungslänge (172,4(7) pm) einer etwas verlängerten Dreifachbindung, legt man die Erfahrungswerte einer $W\equiv N$ -Dreifachbindung von etwa 165 pm und einer $W=N$ -Doppelbindung von etwa 185 pm [8] zugrunde. Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse läßt sich daher recht gut mit der Formulierung



wiedergeben. Von der WN-Bindung geht ein merklicher *trans*-Einfluß aus, der sich in der relativ großen Bindungslänge $W-F(1)$ von 193,8(5) pm ausdrückt, die damit um 6,8 pm länger ist als das Mittel der WF-Abstände der äquatorial angeordneten F-Atome. Einen geringeren Einfluß auf die $W-F$ -Abstände üben offensichtlich die $K-F$ -Kontakte aus, was man an der nur geringfügig längeren Bindung $W-F(2)$ von 188,4(6) pm im Vergleich zu den Abständen $W-F(3,4,5)$ erkennt, die im Mittel 186,8 pm betragen.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril wurde über P_4O_{10} destilliert. $WCl_4(NCl)$ erhielten wir wie beschrieben [4] aus Wolframhexacarbonyl und überschüssigem NCl_3 in CCl_4 -Lösung. 18-Krone-6 war ein handelsübliches Präparat (Merck). Kaliumfluorid wurde durch Glühen i. Vak. von Feuchtigkeit befreit. Das IR-Spektrum wurde mit Hilfe eines Bruker-Geräts IFS-88 registriert, CsBr- bzw. Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen.

$[K(18\text{-Krone-6})][WF_5(NCl)]$

3,74 g $WCl_4(NCl)$ (9,97 mmol) werden in 50 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren mit 5,21 g KF (89,7 mmol) und 1,32 g 18-Krone-6 (4,99 mmol) versetzt. Man rührt den Ansatz 12 h bei R.T., filtriert und kühlt das Filtrat auf $4^\circ C$. Die hellgelben Kristallnadeln werden durch Filtration isoliert, mit wenig kaltem Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 48%, bez. auf $WCl_4(NCl)$.

$C_{12}H_{24}ClF_3KNO_6W$ (631,7)

Ber. C 22,82 H 3,83 Cl 5,61 F 15,04 N 2,22 W 29,10,
Gef. C 23,75 H 3,73 Cl 7,00 F 13,70 N 2,12 W 29,94.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

- [1] D. Fenske, K. Völp und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **43b**, 1125 (1988).
[2] A. Görge, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Naturforsch. **44b**, 117 (1989).
[3] D. Fenske, K. Völp und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **42b**, 1398 (1987).
[4] A. Görge, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Naturforsch. **43b**, 677 (1988).
[5] H. Stenger, Dissertation, Universität Marburg (1991).

- [6] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1984).
[7] P. Neumann, K. Dehnicke, D. Fenske und G. Baum, Z. Naturforsch. **46b**, 999 (1991).
[8] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 413 (1981).
[9] MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure, ENRAF-NONIUS, Delft, Niederlande (1990).