

## 1,2-Dimethoxyethan-Komplexe von $\text{MoNCl}_3$ und $\text{WNCl}_3$ . Die Kristallstruktur von $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$

1,2-Dimethoxyethane Complexes of  $\text{MoNCl}_3$  and  $\text{WNCl}_3$ .

The Crystal Structure of  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$

Eva Rentschler, Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **48b**, 1841–1844 (1993); eingegangen am 3. August 1993

DME Complexes, Nitride Chlorides of Molybdenum and Tungsten, Synthesis, Crystal Structure

The complexes  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$  and  $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{DME}]$  (DME = 1,2-dimethoxyethane) have been prepared by the reaction of the nitride chlorides  $\text{MNCl}_3$  with equimolar amounts of DME in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspensions. They form orange-red, moisture sensitive crystals, which are soluble in organic solvents. The molybdenum complex has been characterized by a crystal structure determination. Space group  $Pbca$ ,  $Z = 8$ , structure solution with 1781 observed unique reflections,  $R = 0.031$ . Lattice dimensions at  $-60^\circ\text{C}$ :  $a = 738.6(1)$ ,  $b = 1182.2(1)$ ,  $c = 2314.1(1)$  pm.  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$  forms monomeric complexes with chelating DME molecules and Mo–O bond lengths of 215.4(4) and 247.4(4) pm, the longer one being in trans-position of the nitrido ligand. The Mo–N bond length of 163.3(5) pm suggests a triple bond.

Die Nitridchloride  $\text{MNCl}_3$  von Molybdän, Wolfram und Rhenium bilden mit Donormolekülen D, wie Acetonitril, Dibutylether oder Phosphorylchlorid, Komplexe vom Typ  $[\text{MNCl}_3 \cdot \text{D}]_4$ , in denen die Metallatome an den Ecken eines Quadrats angeordnet und über lineare  $\text{M}\equiv\text{N}-\text{M}$ -Brücken verknüpft sind [1–3]. Eine Ausnahme hiervon bildet die Struktur des Vinylnitridkomplexes  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CCl}_2]_2$  [4], in dem die Molybdänatome über Chlorbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft sind. Wir fanden nun bei der Anwendung des zur Chelatisierung befähigten 1,2-Dimethoxyethans, daß die Nitridchloride  $\text{MoNCl}_3$  und  $\text{WNCl}_3$  unter Bildung

monomerer, in organischen Lösungsmitteln leicht löslicher Donor-Akzeptor-Komplexe reagieren.

Die Komplexe  $[\text{MNCl}_3 \cdot \text{DME}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) entstehen in einfacher Weise durch Zugabe der äquivalenten Menge 1,2-Dimethoxyethan zu Suspensionen der Nitridchloride  $\text{MNCl}_3$  in Dichlormethan. Hierbei bilden sich rote Lösungen, aus denen nach dem Einengen die feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe als rote Kristalle isoliert werden können. In den IR-Spektren lassen sich die MN-Valenzschwingungen in dem für terminale Nitridoliganden mit  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung charakteristischen Frequenzbereich zwischen 1000 und  $1100\text{ cm}^{-1}$  [1, 5], bei  $1081\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ) und bei  $1065\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{W}$ ), zuordnen. Auffällig ist, daß  $\nu\text{MoN}$  kürzerwellig auftritt als  $\nu\text{WN}$ , was von der allgemeinen Erfahrung [1–3, 5] abweicht, aber mit dem kristallographisch ermittelten, sehr kurzen Mo–N-Abstand korreliert. Im Bereich der Metall-Chlor-Valenzschwingungen des terminalen Typs [5] beobachten wir in den IR-Spektren je zwei Valenzschwingungen bei  $362$  und  $333\text{ cm}^{-1}$  für die Molybdänverbindung und bei  $330$  und  $295\text{ cm}^{-1}$  für den Wolframkomplex. Die Erwartung für die niedrige Molekülsymmetrie der Komplexe sind drei IR-aktive Valenzschwingungen. Allerdings sind die kürzerwelligen Banden jeweils relativ breit, so daß zufällige Entartung vorliegen dürfte. Vollständige IR-Spektren sind bei Lit. [6] zu finden.

Die kristallographisch ermittelte Molekülstruktur von  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$  ist in Abb. 1 wiedergegeben. Abb. 2 vermittelt einen Eindruck von den Packungsverhältnissen. Zwischen den Molekülen bestehen nur van der Waals-Kontakte. Tab. I ent-

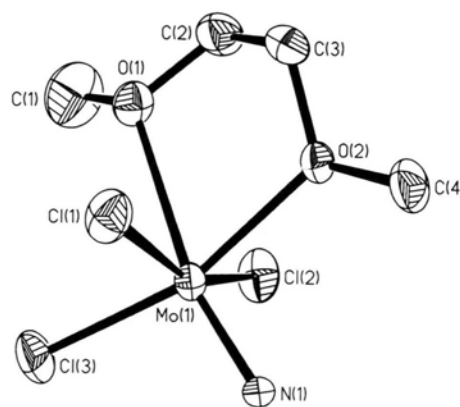


Abb. 1. Ansicht des  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$ -Moleküls. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $-60^\circ\text{C}$ .

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen  
0932-0776/93/1200-1841/\$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

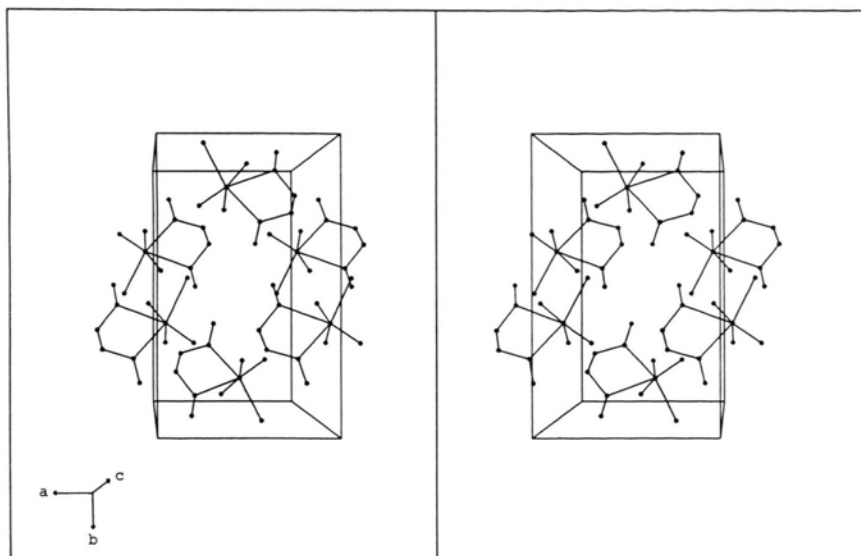


Abb. 2. Stereoskopische Wiedergabe der Elementarzelle von  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$ .

|   |   |
|---|---|
| Gitterkonstanten                                | $a = 738,6(1); b = 1182,2(1);$<br>$c = 2314,1(1) \text{ pm}$          |
| Zellvolumen                                     | $V = 2021(1) \text{ \AA}^3$   |
| Zahl der Formeleinheiten pro Zelle              | $Z = 8$   |
| Dichte (berechnet)                              | $\rho = 2,015 \text{ g/cm}^3$   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                      | orthorhombisch, $Pbca$  |
| Meßgerät  | Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4                            |
| Strahlung                                       | $\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator)                            |
| Meßtemperatur                                   | $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  |
| Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung | 25  |
| Meßbereich, Abtastungsmodus                     | $1,7 - 25^\circ, \omega\text{-scan}$                                  |
| Zahl der gemessenen Reflexe                     | 3962  |
| Zahl der unabhängigen Reflexe                   | 1781 mit $F > 3\sigma(F_o)$   |
| Korrekturen                                     | Lorentz- und Polarisationsfaktor                                      |
| Strukturaufklärung                              | Patterson-Methoden  |
| Verfeinerung                                    | Kleinste Fehlerquadratsummen, Differenz-Fourier-Synthesen             |
| Restriktionen                                   | H-Atomlagen wurden in berechneten Positionen mitberücksichtigt        |
| Verwendete Rechenprogramme                      | SHELX-86 [13], SHELX-76 [13], PLATON [14], SHELXTL-Plus [15] [16, 17] |
| Atomformfaktoren, $\Delta f', \Delta f''$       | [16, 17]  |
| $R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $         | 0,031   |
| $wR (w = 1/\sigma^2(F_o))$                      | 0,036   |

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{DME}]$ .

hält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten\*.

In dem Komplex ist das Molybdänatom verzerrt oktaedrisch von dem Nitridoliganden, drei Chloratomen und von den beiden Sauerstoffatomen

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57632, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

|                   |          |                  |          |
|-------------------|----------|------------------|----------|
| Mo(1)–Cl(1)       | 233,4(1) | O(1)–C(1)        | 144,4(8) |
| Mo(1)–Cl(2)       | 232,4(2) | O(1)–C(2)        | 143,0(8) |
| Mo(1)–Cl(3)       | 229,0(2) | O(2)–C(3)        | 144,4(7) |
| Mo(1)–N(1)        | 163,3(5) | O(2)–C(4)        | 145,5(7) |
| Mo(1)–O(1)        | 247,4(4) | C(2)–C(3)        | 149,3(9) |
| Mo(1)–O(2)        | 215,4(4) |                  |          |
| Cl(1)–Mo(1)–Cl(2) | 160,3(1) | Cl(2)–Mo(1)–O(2) | 84,9(1)  |
| Cl(1)–Mo(1)–Cl(3) | 93,4(1)  | Cl(3)–Mo(1)–O(1) | 92,2(1)  |
| Cl(2)–Mo(1)–Cl(3) | 94,7(1)  | Cl(3)–Mo(1)–O(2) | 163,1(1) |
| Cl(1)–Mo(1)–N(1)  | 97,5(2)  | Mo(1)–O(1)–C(1)  | 123,4(4) |
| Cl(2)–Mo(1)–N(1)  | 98,3(2)  | Mo(1)–O(1)–C(2)  | 109,0(3) |
| Cl(3)–Mo(1)–N(1)  | 101,6(2) | Mo(1)–O(2)–C(3)  | 118,0(3) |
| O(1)–Mo(1)–N(1)   | 166,2(2) | Mo(1)–O(2)–C(4)  | 119,1(3) |
| O(2)–Mo(1)–N(1)   | 95,1(2)  | C(1)–O(1)–C(2)   | 111,3(5) |
| O(1)–Mo(1)–O(2)   | 71,0(1)  | C(3)–O(2)–C(4)   | 111,6(5) |
| Cl(1)–Mo(1)–O(1)  | 81,1(1)  | O(1)–C(2)–C(3)   | 107,0(5) |
| Cl(1)–Mo(1)–O(2)  | 82,2(1)  | O(2)–C(3)–C(2)   | 108,0(5) |
| Cl(2)–Mo(1)–O(1)  | 80,7(1)  |                  |          |

Tab. II. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in MoNCl<sub>3</sub>·DME.Tab. III. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für [MoNCl<sub>3</sub>·DME] bei –60 °C. U<sub>eq</sub> in Å<sup>2</sup>, berechnet nach [18], bezogen auf den Temperaturfaktor exp[–8π<sup>2</sup>U<sub>eq</sub>sin<sup>2</sup>θ/λ<sup>2</sup>].

| Atom  | x           | y          | z         | U <sub>eq</sub> |
|-------|-------------|------------|-----------|-----------------|
| Mo(1) | 0,0627(1)   | 0,1364(1)  | 0,1369(1) | 0,022(1)        |
| Cl(1) | –0,0453(2)  | 0,0620(1)  | 0,2238(1) | 0,031(1)        |
| Cl(2) | 0,0645(3)   | 0,2128(1)  | 0,0444(1) | 0,040(1)        |
| Cl(3) | 0,1991(2)   | –0,0295(1) | 0,1103(1) | 0,042(1)        |
| O(1)  | –0,2372(6)  | 0,0703(3)  | 0,1034(2) | 0,029(1)        |
| O(2)  | –0,1359(5)  | 0,2649(3)  | 0,1552(2) | 0,024(1)        |
| N(1)  | 0,2332(7)   | 0,2072(4)  | 0,1636(2) | 0,020(1)        |
| C(1)  | –0,2619(12) | –0,0023(6) | 0,0538(3) | 0,065(3)        |
| C(2)  | –0,3590(9)  | 0,1644(6)  | 0,1018(3) | 0,036(2)        |
| C(3)  | –0,3245(8)  | 0,2326(5)  | 0,1550(3) | 0,032(2)        |
| C(4)  | –0,0981(10) | 0,3485(5)  | 0,1997(3) | 0,035(2)        |

des als Chelat koordinierten Dimethoxyethan-Moleküls umgeben. Die MoN-Bindungslänge liegt mit 163,3(5) pm an der unteren Grenze des für Mo≡N-Dreifachbindungen gefundenen Bereichs von 163–167 pm [1–3]. Von dem Nitridoliganden geht ein starker *trans*-Einfluß aus, der sich in der langen Bindung Mo–O(1) von 247,4(4) pm zu dem in *trans*-Position angeordneten O-Atom des DME-Moleküls zeigt. Demgegenüber ist die Bindung Mo–O(2) des *cis*-ständigen O-Atoms um 32 pm kürzer. Dieser Abstand entspricht den Werten, die auch in anderen Molybdänkomplexen mit O-Donoren ohne *trans*-Einfluß gefunden wurden, z. B. in MoCl<sub>4</sub>(DME)·15-Krone-5 mit 214,4(3) pm [7] und im [MoCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>-Ion mit 215(1) pm [8]. Es sei bemerkt, daß die lange, durch den terminalen Nitridoliganden verursachte Mo–O-Bindung in [MoNCl<sub>3</sub>·DME] noch um 7,4 pm länger ist als die

entsprechende Bindung in [MoNCl<sub>3</sub>·O(<sup>n</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> [9], in dem das O-Atom des Dibuthylethers zwar auch in *trans*-Position zur Mo≡N-Dreifachbindung steht, diese aber durch ihre Brückenfunktion Mo≡N–Mo einen geringeren *trans*-Einfluß ausübt. Indirekt läßt sich der von der Mo≡N-Dreifachbindung ausgehende *trans*-Einfluß auch anhand der Bindungswinkel erkennen, die zu den *cis*-ständigen Ligandatomen ausgebildet werden. Sie weichen mit Werten für N≡Mo–O(2) von 95,1(2)° und für N≡Mo–Cl(1,2,3) von 97,5° bis 101,6(2)° erheblich von den idealen Oktaederwinkeln ab. Der Mo≡N-π-Bindung vermag dabei das Chloratom Cl(3) auszuweichen, das den größten Bindungswinkel realisiert, da es seinerseits in *cis*-Position zur langen Bindung Mo–O(1) angeordnet ist. Die Mo–Cl-Abstände im [MoNCl<sub>3</sub>·DME]-Molekül sind mit Werten von 229,0 bis 233,4(1) pm etwas verschieden lang, im Mittel sind sie deutlich kürzer als im Nitrido-tetrachloromolybdat, [MoNCl<sub>4</sub>]<sup>–</sup>, mit 234,5 pm [10], was dort mit der bindungslockernden Überschußladung zu erklären ist.

### Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan und 1,2-Dimethoxyethan wurden entsprechend gereinigt. Die Nitridchloride MoNCl<sub>3</sub> und WNCl<sub>3</sub> erhielten wir wie beschrieben [11, 12] aus den Metallhexacarbonylen mit überschüssigem NCl<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub>-Lösung und anschließender Thermolyse der gebildeten N-Chlorimidokomplexe. Die IR-Spektren wurden mittels des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert (CsI- und Polyethylen-scheiben, Nujolverreibungen).

[MoNCl<sub>3</sub>·DME]

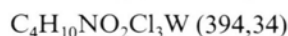
Man suspendiert 1,61 g MoNCl<sub>3</sub> (7,42 mmol) in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, kühlt auf 0 °C und tropft unter Rühren mit Hilfe einer Injektionsspritze 0,77 ml 1,2-Dimethoxyethan (7,42 mmol) hinzu. Nach dem Anwärmen auf R.T. entsteht eine dunkelrote Lösung, die man auf 15 ml einengt. Die entstandenen roten Kristalle (1,6 g, 70% Ausbeute) werden filtriert, mit wenig kaltem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet.



Ber. C 15,68 H 3,29 N 4,57%,  
Gef. C 15,03 H 3,35 N 4,20%.

[WNCI<sub>3</sub>·DME]

Man arbeitet wie oben beschrieben und wählt 2,4 g WNCI<sub>3</sub> (6,94 mmol), 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0,72 ml DME (6,94 mmol). Ausbeute 1,18 g (43%).



Ber. C 10,33 H 2,17 N 3,01 Cl 26,97%,  
Gef. C 9,65 H 2,40 N 2,78 Cl 27,61%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).  
 [2] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York (1988).  
 [3] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **104**, 978 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 955 (1992).  
 [4] A. Khabou, K. Dehnicke, K. Findeisen, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1616 (1988).  
 [5] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1986).  
 [6] E. Rentschler, *Dissertation Universität Marburg* (1993).  
 [7] E. Hey-Hawkins, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **46b**, 307 (1991).  
 [8] A. Hills, G. Leigh, J. Hutchinson, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1069.  
 [9] U. Müller, R. Kujanek, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 127 (1982).  
 [10] B. Knopp, K.-P. Lörcher, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1361 (1977).  
 [11] A. Gorge, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **43b**, 677 (1988).  
 [12] A. Frankenau, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **44b**, 493 (1989).  
 [13] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986); G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).  
 [14] A. L. Spek, *PLATON*, Programm zur Auswertung von Strukturdaten, Utrecht (1987).  
 [15] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin (1989).  
 [16] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).  
 [17] D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).  
 [18] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).