

NOTIZEN

Synthese und IR-Spektrum von [MoCl₄(NCl)]₂Synthesis and IR Spectrum of [MoCl₄(NCl)]₂

Andreas Frankenau und Kurt Dehnicke*

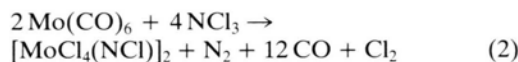
Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/LahnZ. Naturforsch. **44b**, 493–494 (1989);
eingegangen am 1. Dezember 1988N-Chloro-Nitrene-Molybdenum Tetrachloride,
Synthesis, IR Spectra

[MoCl₄(NCl)]₂ has been prepared by the reaction of molybdenum hexacarbonyl with excess nitrogen trichloride in CCl₄ solution; the product is a red, moisture-sensitive crystal powder. Decomposition above 100 °C leads to MoNCl₃. According to the IR spectrum, [MoCl₄(NCl)]₂ is dimerized *via* chloro bridges, the Mo≡N–Cl group being linear.

Bei der früher von uns beschriebenen Synthese von MoNCl₃ aus Molybdänhexacarbonyl und Stickstofftrichlorid in CCl₄-Lösung [1], die gemäß Gl. (1) verläuft,

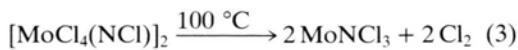


hatten wir einen uns unnötig erscheinenden Überschuss an Stickstofftrichlorid vermieden. Wir fanden aber nun, daß die Umsetzung der Reaktanden einen anderen Verlauf nimmt, wenn man NCl₃ im Überschuss auf Molybdänhexacarbonyl einwirken läßt:



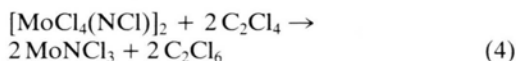
Hierzu sahen wir uns veranlaßt, nachdem die unlängst von uns gefundene Reaktion von Wolframhexacarbonyl mit überschüssigem NCl₃ in nahezu vollständiger Ausbeute zu dem thermisch überraschend stabilen [WCl₄(NCl)]₂ geführt hatte [2].

Das Reaktionsprodukt nach Gl. (2) ist ein leuchtend rotes, feuchtigkeitsempfindliches, in CCl₄ nahezu unlösliches, diamagnetisches Kristallpulver, das bei R.T. stabil ist, bei erhöhter Temperatur aber unter Chlorabspaltung vollständig in MoNCl₃ umgewandelt werden kann:



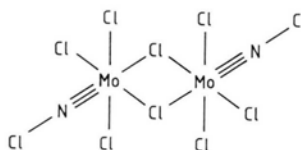
Die Abspaltung von Chlor und die Bildung von MoNCl₃ läßt sich auch durch Einwirkung von C₂Cl₄

oder CH₂Cl₂ auf [MoCl₄(NCl)]₂ bei R.T. erreichen:



Auch die Einwirkung von Lewis-Basen wie Acetonitril oder Phosphorylchlorid führen bereits bei R.T. zur Abspaltung von Chlor und zur Bildung der Donor-Akzeptorkomplexe [MoNCl₃·CH₃CN]₄ und des bereits bekannten [MoNCl₃·POCl₃]₄ [3]. Dagegen ist die Mo≡N–Cl-Gruppe in dem von uns unlängst beschriebenen Fluorderivat [MoF₄(NCl)]_n weitaus stabiler, so daß sich mit Acetonitril oder Fluoridionen stabile Komplexe gemäß [CH₃CN–MoF₄(NCl)] bzw. [MoF₅(NCl)][–] [4] herstellen lassen.

Im IR-Spektrum von [MoCl₄(NCl)]₂ (Tab. I) tritt νMoN bei 1145 cm^{–1} auf; diese Bande ist wegen der Kopplung mit νNCl gegenüber MoN-Valenzschwingungen in Nitridokomplexen (~1050 cm^{–1} [5]) kurzweilig verschoben. Das Ausmaß dieser Verschiebung ist etwas geringer als im Fall der entsprechenden Wolframverbindung [WCl₄(NCl)]₂ (1207 cm^{–1} [2] gegenüber ~1080 cm^{–1} in Nitridowolframaten [5]). Dieses Phänomen tritt bei π-gebundenen Liganden von 4d- und 5d-Elementen allgemein auf; auch im ReF₅(NCl) wird νReN wie im Wolframkomplex bei 1205 cm^{–1} beobachtet [6]. Im Bereich der MoCl-Valenzschwingungen weist das IR-Spektrum von [MoCl₄(NCl)]₂ Banden terminal gefundener Chloratome wie auch solche des Brückentyps auf (Tab. I), was zu dem Strukturvorschlag führt:

Tab. I. IR-Spektrum von [MoCl₄(NCl)]₂.

cm ^{–1}	Int.*	Zuordnung
1145	m	νMoN
638	m	νNCl
420	st	δMoNCl
368	sst	νMoCl _{terminal}
336	st	
262	m	νMoCl ₂ Mo
212	m	
166	m–s	δMoCl
123	m–s	
46	s	Gitterschwingung

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

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0400–0493/\$ 01.00/0



Analoge Strukturen weisen die an den N-Atomen durch organische Reste substituierten Nitrenokomplexe $[\text{WCl}_4(\text{NC}_2\text{Cl}_5)_2]$ [7] und $[\text{WCl}_4(\text{N-}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]$ [8] auf. Das *t*-Butylderivat wurde auch IR-spektroskopisch charakterisiert [8]; die Charakteristik im Bereich der WCl-Valenzschwingungen ist ganz analog wie im vorliegenden Fall.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. CCl_4 , CH_3CN , CH_2Cl_2 , C_2Cl_4 und POCl_3 wurden über P_4O_{10} destilliert. Molybdänhexacarbonyl war ein handelsübliches Produkt (Merck). Eine etwa 16-proz. NCl_3 -Lösung in CCl_4 erhielten wir in Anlehnung an Lit. [2] in der bei Lit. [9] beschriebenen Weise. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte Perkin-Elmer 577 und Bruker IFS-88 registriert; CsBr- bzw. Lupolenscheiben, Nujolverreibungen.

MoCl₄(NCl)

Man kühlt eine Suspension von 18,0 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (68,2 mmol) in 100 ml CCl_4 auf 0 °C und tropft unter Rühren innerhalb von 45 min hierzu 175 ml einer 1,2-molaren Lösung von NCl_3 in CCl_4 . Hierbei findet heftige Gasentwicklung statt (CO , Cl_2), während sich die Suspension braun färbt. Man rührt noch 1 h bei 0 °C, entfernt dann die Kühlung und läßt unter

Rühren langsam (4 h) auf R.T. anwärmen. Man filtriert den kupferfarbenen Niederschlag, wäscht zweimal mit je 25 ml CCl_4 und trocknet i. Vak. Ausbeute 18,5 g (94%, bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$).

MoNCl₅ (287,2)

Gef. Mo 32,69 N 4,87 Cl 60,22,
Ber. Mo 33,40 N 4,87 Cl 61,72.

MoNCl₃

Zur Herstellung von MoNCl_3 aus $\text{MoCl}_4(\text{NCl})$ erhitzt man eine Probe $\text{MoCl}_4(\text{NCl})$ 8 h bei 10^{-4} Torr auf 110 °C im dynamischen Vakuum und kondensiert abgespaltenes Chlor in einer mit fl. Stickstoff gekühlten Vorlage (Ausbeute praktisch vollständig). Man kann auch eine Probe $\text{MoCl}_4(\text{NCl})$ in CH_2Cl_2 suspendieren und kurze Zeit mit der berechneten Menge C_2Cl_4 (Gl. 4) erwärmen. Man isoliert das MoNCl_3 durch Filtration, wäscht mit CH_2Cl_2 und trocknet i. Vak. (Ausbeute nahezu vollständig). Die Reinheitsprüfung kann IR-spektroskopisch [5] erfolgen.

MoNCl₃ (216,3)

Gef. N 6,68,
Ber. N 6,49.

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

-
- [1] K. Dehnicke, U. Weiher und J. Strähle, Z. Naturforsch. **32b**, 1484 (1977).
 [2] A. Görge, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Naturforsch. **43b**, 677 (1988).
 [3] J. Strähle, U. Weiher und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **33b**, 1347 (1978).
 [4] D. Fenske, K. Völp und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **42b**, 1398 (1987); Z. Naturforsch. **43b**, 1125 (1988).
 [5] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 413 (1981).
 [6] J. Fawcett, R. D. Peacock und D. R. Russell, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1987**, 567.
 [7] M. G. B. Drew, G. W. A. Fowles, D. A. Rice und N. Rolfe, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1971**, 231.
 [8] K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke und P. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. **534**, 93 (1986).
 [9] L. Bayersdorfer, U. Engelhardt, J. Fischer, K. Höhne und J. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem. **366**, 169 (1969).