Synthese und Kristallstruktur des dreikernigen μ -Nitridokomplexes $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Synthesis and Crystal Structure of the Trinuclear μ -Nitrido Complex

$(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Thomas Godemeyer, Kurt Dehnicke*

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

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **40b**, 1005–1009 (1985); eingegangen am 18. April 1985

μ -Nitrido Complex, Synthesis, Crystal Structure

The title compound results from a slow reaction between two moles of $\text{PPh}_4[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$, dissolved in dichloromethane, upon addition of carbon tetrachloride. The red crystals are characterized by X-ray diffraction. $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ crystallizes triclinically in the space group $\text{P}\bar{1}$ with two formula units per unit cell. The cell dimensions at -100°C are: $a = 1430$, $b = 1462$, $c = 1655$ pm, $\alpha = 74.6^\circ$, $\beta = 79.0^\circ$, $\gamma = 82.4^\circ$ (10,908 independent, observed reflexions, $R = 0.078$). The structure consists of PPh_4^+ ions, trinuclear μ -nitrido anions $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ and enclosed molecules of CCl_4 and CH_2Cl_2 . The tungsten atoms of the anion are linked by almost linear nitrido bridges ($\sim 176^\circ$) with different WN bond lengths (mean values 184 pm and 207 pm), corresponding to double and single bonds. The equatorial WCl_4 groups are in eclipsed conformation; the two chlorine atoms in *trans*-position to the nitrido groups have mean bond lengths of 240 pm which is 9 pm longer than the equatorial W–Cl bonds. The IR spectrum is reported.

1. Einleitung

Während zweikernige μ -Nitridokomplexe von Übergangsmetallen mit der Baugruppe $\overset{1/2\ominus}{\text{M}}=\overset{1/2\oplus}{\text{N}}=\overset{1/2\ominus}{\text{M}}$ wohl bekannt und durch Kristallstrukturanalysen belegt sind [1], kennt man nur wenige dreikernige μ -Nitridokomplexe mit der Sequenz $\text{M}-\text{N}-\text{M}-\text{N}-\text{M}$. Hierzu interessiert besonders die Frage, ob das mittlere Metallatom an einer durchgehenden π -Bindungskonjugation (A) teilnimmt, oder ob eine Beschreibung nach (B) den Bindungsverhältnissen gerecht wird.

Das einzige bisher kristallographisch charakterisierte Beispiel eines dreikernigen μ -Nitridokomplexes liegt im $[\{(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{MoN}\}_2\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]^{3\ominus}(\text{PF}_6^-)_3$ vor [2] mit MoN-Abständen von 166 bzw. 213 pm gemäß der Schreibweise $[(\text{dtc})_3\text{Mo}\equiv\text{N} \rightarrow \text{Mo}(\text{dtc})_3 \leftarrow \text{N}\equiv\text{Mo}(\text{dtc})_3]^{3\ominus}$. Das mittlere Mo-Atom ist dodekaedrisch von sechs S-Atomen der Dithiocarbamatliganden und von zwei

N-Atomen der Nitridoliganden umgeben, so daß die Achse $\text{N}\rightarrow\text{Mo}\leftarrow\text{N}$ deutlich gewinkelt ist [2]. Die Bindungsbeschreibung entspricht somit dem Typ (B). Später berichteten Griffith und Hall über die Herstellung dreikerniger μ -Nitridokomplexe des Rutheniums und des Osmiums, z. B. über $[\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_5$, und $[\text{Os}_3\text{N}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_7$, die sie aus den Hexachlorometallaten(IV) mit wäßrigem Ammoniak erhielten und schwingungsspektroskopisch charakterisierten. Danach soll es sich um den Bindungstyp (A) handeln [3]. Wir berichten im folgenden über den ersten dreikernigen μ -Nitridokomplex des Wolframs.

2. Synthese und IR-Spektrum des $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2\ominus}$ -Ions

Wir haben kürzlich über den zweikernigen μ -Nitridokomplex $\text{PPh}_4[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$ berichtet, den wir aus W_2NCl_9 und Tetraphenylphosphoniumchlorid dargestellt haben [4]. In ihm sind die Wolframatome über eine gestreckte WNW-Brücke mit WN-Abständen von 179 bzw. 188 pm verknüpft. Wir fanden nun, daß dieser Komplex in Dichlormethanolung langsam Wolframhexachlorid abspalte, wobei das dreikernige μ -Nitridoion $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2\ominus}$ entsteht:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff läßt sich $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Form roter, kompakter Einkristalle abscheiden, während das nach (1) gebildete Wolframhexachlorid in Lösung bleibt. In feinverteilter Form ist das Präparat gelb-orange. Wegen der hydrophoben Eigenschaften der Kationen ist die Verbindung im festen Zustand nur wenig feuchtigkeitsempfindlich.

Im IR-Spektrum weisen die Banden der PPh_4^+ -Kationen keine Besonderheiten auf, ebenso wenig die Absorptionen der eingelagerten Moleküle CCl_4 und CH_2Cl_2 . Eine WN-Valenzschwingung beobachten wir als relativ starke Absorption bei 895 cm^{-1} . Sie ist bei Annahme von D_{4h} -Symmetrie für das $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ion (s. u.) der Rasse A_{2u} zuzuordnen und als Gegentaktschwingung zu beschreiben [5]:

$$\vec{W} = \vec{N} - \text{W} - \vec{N} = \vec{W}$$

Sie ist im Vergleich zur entsprechenden A_{2u} -Schwingung des $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ -Ions [4] 50 cm^{-1} längerwellig, was den insgesamt längeren WN-Bindungsabständen des $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ions entspricht. Im Bereich der WCl-Valenzschwingungen beobachten wir eine starke und relativ breite Bande bei 348 cm^{-1} , die dem E_u -Typ der äquatorialen WCl_4 -Gruppen zugeordnet werden kann, sowie eine schwächere Absorption bei 305 cm^{-1} , die der Valenzschwingung der W-Cl-Gruppen des axialen Typs entspricht. Sie ist wegen des *trans*-Effektes der Brücken-Nitridoliganden langwellig verschoben.

Die Kristallstruktur von

Die kristallographischen Daten enthält Tab. I, in Tab. II sind die Atomkoordinaten angegeben, Tab. III enthält die Bindungsabstände und -winkel.

Die Struktur besteht aus Tetraphenylphosphoniumkationen, dreikernigen μ -Nitridoanionen $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und in Hohlräumen des Gitters befindlichen Molekülen Tetrachlorkohlenstoff und Dichlormethan ohne bindende Wechselwirkungen. In den Anionen sind die Wolframatome über nahezu gestreckte μ -Nitridobrücken mit Bindungswinkeln am Stickstoff von 175° (N1) bzw. 176° (N2) verknüpft (Abb. 1). Trotz einer gewissen Fehlordnung im Bereich des mittleren Wolfratoms W(2) lassen sich deutlich verschieden lange WN-Bindungsabstände erkennen, die im Mittel für das zentrale W-Atom 207 pm , für die äußeren W-Atome W(1) und

Tab. I. Kristallographische Daten*.

Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zahl der Formeleinheiten Z	2
Meßtemperatur $[\text{°C}]$	-100
Gitterabmessungen [pm]	$a = 1429,6(8)$ $b = 1462,3(7)$ $c = 1655,2(7)$ $\alpha = 74,55(3)^\circ$ $\beta = 79,04(3)^\circ$ $\gamma = 82,37(3)^\circ$
Zellvolumen $[\text{Å}^3]$	3261,8
Gerät	4-Kreisdiffraktometer Syntex R3, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, θ -scan
Meßbereich	$2\theta: 3,5-56^\circ$
Zahl der Reflexe, gemessen	13044
für die Messung verwandt	10908 ($> 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	empirisch
Strukturlösung	Patterson-Methoden
Atomformfaktoren	Neutrale Elemente [10]
Verfeinerungsrechnungen	Alle Atomlagen wurden anisotrop verfeinert; H-Lagen isotrop. H-Lagen des eingelagerten CH_2Cl_2 wurden nicht gefunden.
Übereinstimmungsindex [%]	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 7,8.$

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51397, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

W(3) hingegen im Mittel 184 pm betragen. Ohne Berücksichtigung polarer Anteile entspricht die lange Bindung dem Erwartungswert einer W-N-Einfachbindung (205 pm [6]), die kurze nach allen Erfahrungen [1] einer Doppelbindung. Diese sind etwa gleich lang wie die WN-Bindungsabstände im $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ -Ion (179 und 188 pm [4]). Die Ursache für die relativ langen W-N-Abstände des zentralen Wolfratoms im $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ion sehen wir vor allem in einer Schwächung der σ -Bindung, für die nur das d_{z^2} -Orbital des Wolframs zur Verfügung steht. Dagegen kommen für die π -Bindung zu den beiden *trans*-ständigen Nitridoliganden sowohl das d_{xz} - als auch das d_{yz} -Orbital in Betracht, so daß wir für das W_3N_2 -Bindungssystem ein zumindest teilweise konjugiertes π -Bindungsverhalten annehmen. Hierfür sprechen auch die W...W-Abstände, die im Mittel 389 pm betragen und damit zwar länger sind als in den zweikernigen μ -Nitridokomplexen des Wolframs, aber kürzer als die Re...Re-Abstände in den

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Parameter der thermischen Schwingungen. Die U-Werte beziehen sich auf den Temperaturfaktor $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2} \cdot k^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*kl + \dots)]$; sie sind in $\text{\AA}^2 \times 10^3$ angegeben.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
W(1)	379(1)	4748(1)	2392(1)	31(1)	28(1)	16(1)	-4(1)	-7(1)	0(1)
Cl(1)	1634(3)	5682(3)	1827(3)	45(3)	34(2)	32(2)	4(2)	-13(2)	-8(2)
Cl(2)	472(4)	4832(4)	3744(3)	53(3)	67(3)	20(2)	-25(2)	-6(2)	-8(2)
Cl(3)	236(4)	4655(4)	1048(3)	61(3)	76(3)	10(2)	-2(2)	-11(2)	-26(3)
Cl(4)	-949(3)	3870(3)	2944(3)	36(2)	37(2)	26(2)	-3(2)	-5(2)	-6(2)
Cl(5)	-663(4)	6172(3)	2218(4)	53(3)	36(2)	67(3)	-9(2)	-17(2)	12(2)
N(1)	1236(9)	3665(9)	2497(6)	34(7)	38(8)	10(5)	-16(5)	-0(5)	-6(6)
W(2)	2248(1)	2569(1)	2561(1)	78(1)	67(1)	8(1)	-6(1)	-3(1)	-48(1)
Cl(6)	3399(3)	3610(3)	1895(2)	38(2)	40(2)	22(2)	-8(2)	-2(2)	-6(2)
Cl(7)	2045(3)	2404(3)	1266(2)	57(3)	55(2)	14(2)	-21(2)	-12(2)	-1(2)
Cl(8)	2482(3)	2687(3)	3864(2)	55(3)	42(2)	9(2)	-12(1)	-10(2)	0(2)
Cl(9)	1150(3)	1470(3)	3218(3)	39(2)	37(2)	34(2)	-9(2)	2(2)	-7(2)
N(2)	3370(9)	1461(10)	2614(7)	26(7)	55(8)	7(5)	-16(5)	2(5)	-12(6)
W(3)	4263(1)	458(1)	2692(1)	28(1)	28(1)	11(1)	-7(1)	-3(1)	0(1)
Cl(10)	5517(3)	1405(3)	2161(3)	38(2)	46(2)	26(2)	-9(2)	0(2)	-10(2)
Cl(11)	3063(3)	-551(3)	3278(3)	38(2)	34(2)	28(2)	-5(2)	-3(2)	-4(2)
Cl(12)	4494(3)	511(3)	4024(2)	43(2)	68(3)	10(2)	-16(2)	-5(1)	-8(2)
Cl(13)	4217(3)	377(3)	1321(2)	40(2)	54(2)	14(2)	-18(2)	-6(2)	-0(2)
Cl(14)	5352(3)	-977(3)	2818(3)	33(2)	31(2)	33(2)	-8(2)	-6(2)	12(2)
P(1)	-1034(3)	-49(2)	1814(2)	25(2)	18(2)	8(1)	-5(1)	-2(1)	1(1)
C(1)	-1508(11)	-179(9)	2929(8)	29(8)	20(7)	15(6)	-13(5)	1(5)	4(6)
C(2)	-883(11)	-121(12)	3471(9)	23(8)	55(10)	17(7)	-18(7)	4(6)	-4(7)
C(3)	-1241(13)	-210(13)	4321(9)	49(10)	57(10)	15(7)	-21(7)	-7(7)	1(8)
C(4)	-2184(12)	-387(11)	4633(9)	52(9)	36(9)	9(6)	-14(6)	5(6)	1(7)
C(5)	-2796(11)	-462(10)	4108(8)	32(8)	33(8)	18(6)	-5(6)	3(6)	11(6)
C(6)	-2451(12)	-342(11)	3242(9)	32(9)	40(8)	12(7)	-18(6)	-5(6)	1(7)
C(7)	-1135(10)	1174(9)	1251(8)	35(8)	13(6)	10(6)	-1(5)	-4(5)	3(5)
C(8)	-1190(12)	1902(11)	1667(10)	60(10)	34(8)	14(8)	-13(7)	-7(7)	-8(7)
C(9)	-1224(16)	2841(11)	1211(11)	88(15)	26(8)	28(8)	-15(7)	-3(9)	-10(9)
C(10)	-1167(13)	3051(12)	339(11)	58(11)	20(9)	38(9)	-5(7)	-4(8)	1(8)
C(11)	-1130(13)	2352(12)	-68(10)	56(11)	32(9)	16(8)	-6(7)	-13(7)	24(8)
C(12)	-1105(11)	1422(11)	372(9)	46(9)	28(8)	14(6)	-12(6)	-2(6)	5(7)
C(13)	-1685(11)	-676(10)	1335(8)	39(9)	25(7)	5(6)	-7(5)	0(5)	-4(6)
C(14)	-1286(10)	-1504(10)	1103(8)	26(8)	33(7)	15(6)	-13(5)	2(5)	5(6)
C(15)	-1815(11)	-1967(11)	727(10)	40(9)	29(8)	30(8)	-22(7)	1(7)	3(7)
C(16)	-2748(13)	-1606(13)	602(9)	48(11)	52(10)	18(7)	-15(7)	1(7)	-21(8)
C(17)	-3141(12)	-819(14)	847(10)	20(9)	66(11)	25(8)	-22(8)	5(6)	-3(8)
C(18)	-2604(10)	-333(11)	1201(9)	15(7)	43(8)	15(7)	-4(6)	-0(5)	1(6)
C(19)	221(11)	-509(10)	1740(8)	33(8)	18(7)	15(6)	-9(5)	-5(6)	8(6)
C(20)	422(12)	-1434(12)	2170(10)	42(9)	38(9)	23(8)	-9(7)	-13(7)	12(7)
C(21)	1383(14)	-1772(15)	2169(11)	58(12)	65(12)	32(9)	-28(9)	-23(8)	19(10)
C(22)	2098(13)	-1148(15)	1744(11)	32(11)	97(14)	26(8)	-26(9)	-6(7)	12(10)
C(23)	1853(14)	-228(15)	1320(11)	37(11)	77(13)	30(9)	-12(9)	-9(8)	-4(9)
C(24)	928(10)	98(12)	1323(8)	20(8)	58(10)	12(6)	-9(6)	1(5)	-6(7)
P(2)	5938(3)	4990(2)	3094(2)	31(2)	19(2)	13(2)	-6(1)	-6(1)	2(1)
C(25)	6369(11)	5036(12)	1986(9)	33(9)	44(9)	15(6)	-12(6)	0(6)	-8(7)
C(26)	5812(14)	4668(16)	1542(11)	41(11)	100(15)	32(9)	-44(10)	-8(8)	3(10)
C(27)	6152(15)	4627(16)	711(11)	57(13)	102(14)	30(9)	-42(9)	-16(9)	13(10)
C(28)	7015(14)	5012(14)	321(10)	60(12)	56(11)	20(8)	-16(8)	-1(7)	23(9)
C(29)	7571(13)	5354(11)	738(9)	56(11)	38(9)	15(7)	-0(6)	7(7)	6(8)
C(30)	7220(13)	5378(12)	1603(10)	46(10)	36(9)	21(8)	-12(7)	-4(7)	-6(8)
C(31)	6043(11)	3768(9)	3677(9)	46(9)	13(6)	28(8)	-13(6)	-9(6)	-1(6)
C(32)	5471(14)	3485(11)	4472(10)	57(12)	28(8)	17(7)	-4(6)	-8(7)	9(8)
C(33)	5567(14)	2514(11)	4913(11)	80(12)	26(8)	25(9)	1(7)	-15(8)	-9(8)
C(34)	6212(14)	1880(13)	4574(12)	56(11)	23(10)	52(11)	-5(9)	-20(9)	3(9)
C(35)	6762(15)	2163(12)	3786(13)	57(13)	25(8)	61(13)	3(8)	-10(10)	5(8)
C(36)	6696(13)	3111(12)	3340(12)	47(10)	31(9)	41(10)	-14(8)	-5(8)	5(8)
C(37)	4694(11)	5433(10)	3274(8)	41(9)	19(7)	9(6)	-5(5)	-7(6)	5(6)
C(38)	3999(12)	4826(11)	3298(9)	57(10)	32(8)	11(7)	-6(6)	-10(6)	-9(7)

Fortsetzung Tab. II.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(39)	3042(11)	5161(12)	3415(9)	25(8)	55(10)	21(7)	−19(7)	1(6)	−2(7)
C(40)	2778(12)	6061(12)	3547(9)	39(10)	39(9)	18(7)	1(6)	−7(6)	4(7)
C(41)	3469(12)	6624(12)	3554(10)	40(9)	47(9)	20(8)	−15(7)	1(6)	2(7)
C(42)	4422(12)	6327(11)	3406(9)	41(9)	29(8)	19(7)	−6(6)	−4(6)	−6(7)
C(43)	6649(11)	5709(10)	3415(8)	31(8)	28(7)	14(6)	−10(5)	−13(6)	5(6)
C(44)	7102(11)	5339(11)	4144(8)	41(9)	35(8)	10(6)	−4(6)	−9(6)	2(7)
C(45)	7595(14)	5948(15)	4391(9)	54(11)	68(13)	14(7)	−10(8)	−16(7)	−11(10)
C(46)	7645(13)	6865(14)	3950(11)	36(10)	55(11)	42(10)	−30(9)	1(8)	−8(8)
C(47)	7183(12)	7246(12)	3249(11)	40(10)	41(9)	47(10)	−30(8)	−3(8)	4(8)
C(48)	6699(12)	6672(12)	2968(10)	41(10)	41(9)	26(8)	−15(7)	−3(7)	−10(7)
CH ₂ Cl ₂									
Cl(1)	−46(4)	3012(4)	5715(3)	68(3)	68(3)	41(3)	−21(2)	−4(2)	−11(3)
Cl(2)	−1190(6)	1754(6)	5338(5)	85(5)	115(6)	113(6)	−65(5)	11(4)	−44(4)
C(1)	−218(18)	2440(15)	4948(12)	86(17)	67(13)	28(9)	−16(9)	6(10)	−34(12)
CCl ₄									
Cl(3)	5398(4)	7071(4)	−97(4)	53(3)	64(3)	58(3)	−20(3)	13(2)	−0(2)
Cl(4)	4798(4)	7923(4)	1300(3)	53(3)	66(3)	63(3)	−27(2)	−1(2)	−9(2)
Cl(5)	3826(5)	6403(5)	1197(4)	88(4)	91(4)	50(3)	−24(3)	17(3)	−44(3)
Cl(6)	3628(5)	8205(6)	39(4)	88(5)	189(6)	32(3)	−5(3)	−6(3)	66(4)
C(2)	4422(15)	7384(14)	610(13)	54(12)	63(12)	44(12)	−6(9)	−16(9)	−8(9)

W(1)–N(1)	186(1)	W(1)–N(1)–W(2)	175,2(7)
W(2)–N(1)	201(1)	W(2)–N(2)–W(3)	176,0(8)
W(2)–N(2)	212(1)	N(1)–W(2)–N(2)	177,1(5)
W(3)–N(2)	181(1)	N(1)–W(1)–Cl(5)	177,5(4)
W(1)–Cl(1)	230,0(5)	N(2)–W(3)–Cl(14)	175,0(5)
W(1)–Cl(2)	230,4(5)	N(1)–W(1)–Cl(1)	89,8(4)
W(1)–Cl(3)	231,2(5)	N(1)–W(1)–Cl(2)	90,9(4)
W(1)–Cl(4)	233,4(4)	N(1)–W(1)–Cl(3)	89,9(4)
W(1)–Cl(5)	237,9(5)	N(1)–W(1)–Cl(4)	93,2(4)
W(2)–Cl(6)	230,7(4)	N(1)–W(2)–Cl(6)	90,1(4)
W(2)–Cl(7)	229,4(4)	N(1)–W(2)–Cl(7)	90,9(4)
W(2)–Cl(8)	229,9(4)	N(1)–W(2)–Cl(8)	91,0(4)
W(2)–Cl(9)	230,6(4)	N(1)–W(2)–Cl(9)	92,5(4)
W(3)–Cl(10)	230,5(4)	N(2)–W(2)–Cl(6)	87,1(4)
W(3)–Cl(11)	231,1(4)	N(2)–W(2)–Cl(7)	89,9(4)
W(3)–Cl(12)	231,5(4)	N(2)–W(2)–Cl(8)	88,3(4)
W(3)–Cl(13)	231,7(4)	N(2)–W(2)–Cl(9)	90,3(4)
W(3)–Cl(14)	242,8(4)	N(2)–W(3)–Cl(10)	93,5(4)
		N(2)–W(3)–Cl(11)	89,2(4)
P–C	178–181(2)	N(2)–W(3)–Cl(12)	93,1(4)
		N(2)–W(3)–Cl(13)	91,6(4)
		Cl(5)–W(1)–Cl(1)	87,8(2)
		Cl(5)–W(1)–Cl(2)	89,8(2)
		Cl(5)–W(1)–Cl(3)	89,5(2)
		Cl(5)–W(1)–Cl(4)	89,2(2)
		Cl(14)–W(3)–Cl(10)	91,4(1)
		Cl(14)–W(3)–Cl(11)	86,0(1)
		Cl(14)–W(3)–Cl(12)	88,2(2)
		Cl(14)–W(3)–Cl(13)	87,4(1)
		C–P–C	106,9–112,3(7)

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [Grad].

Abb. 1. Ansicht des $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ions. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -100°C .

polymeren, Kettenstrukturen enthaltenden μ -Nitridokomplexen des Rheniums:

	$d_{\text{M}\cdots\text{M}}$ [pm]	[Lit.]
$\text{PPh}_4[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$	367	[4]
$(\text{AsPh}_4)_2[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$	373	[7]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]$	389	[diese Arbeit]
$\{\text{K}_2[\text{ReN}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$	397	[8]
$[\text{ReNCl}_4]$	406	[9]

In den beiden letztgenannten Beispielen differieren die ReN-Bindungsabstände entlang der Kette mit 158 und 248 pm, bzw. mit 153 und 244 so stark, daß keine durchgehende π -Bindungsbeziehung vorliegen kann.

Alle 12 äquatorial angeordneten Chloratome des $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ions befinden sich in ekliptischer Position zueinander, so daß dem Komplexion annähernd D_{4h} -Symmetrie zukommt. Ihre Bindungsabstände betragen im Mittel 231 pm bei der nur geringen Schwankungsbreite von 229 bis 233 pm. Dagegen sind die W–Cl-Abstände der axial angeordneten Chloratome Cl(5) und Cl(14) mit 238 bzw. 243 pm im Mittel 9 pm länger, was eine Folge des *trans*-Effektes der Nitridoliganden ist [1].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit. Tetrachlorkohlenstoff und Di-

chlormethan wurden über P_4O_{10} destilliert. Tetraphenylphosphoniumchlorid war ein handelsübliches Präparat, es wurde i. Vak. bei 100°C getrocknet. $\text{PPh}_4[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$ erhielten wir wie beschrieben [4] aus PPh_4Cl und W_2NCl_9 , das seinerseits aus Wolframhexachlorid und Tris(trimethylsilyl)amin zugänglich ist [4]. Das IR-Spektrum wurde in Nujol-Suspension zwischen CsBr-Scheiben registriert; Perkin-Elmer-Gerät 577.

0,69 g W_2NCl_9 (0,99 mmol) werden in 15 ml Dichlormethan suspendiert und mit einer Lösung von 0,37 g PPh_4Cl (0,99 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die entstandene rote Lösung wird 7 d bei 10°C aufbewahrt und dann mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Das rotbraune Produkt wird filtriert, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Rohausbeute ist praktisch vollständig. Zur Herstellung von Einkristallen löst man erneut mit möglichst wenig CH_2Cl_2 , tropft unter Rühren CCl_4 bis zur beginnenden Kristallisation zu und läßt 2 d ruhig stehen. Man isoliert 0,9 g Substanz in Form roter, durchsichtiger Kristalle, entsprechend 91% der Theorie, bez. auf W_2NCl_9 .

Gef. C 30,41 H 2,12 N 1,53,
Ber. C 30,09 H 2,10 N 1,40.

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit mit Sachmitteln.

- [1] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [2] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, M. B. Hursthouse und M. Motevalli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 780.
- [3] J. P. Hall und W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2410.
- [4] T. Godemeyer, A. Berg, M. Groß, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **40b**, 999 (1985).
- [5] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York 1982.

- [6] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, S. 220–246. Weinheim, Verlag Chemie 1968.
- [7] F. Weller, W. Liebelt und K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **92**, 211 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**, 220 (1980); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 124 (1982).
- [8] W. O. Davies, N. P. Johnson, P. Johnson und A. J. Graham, *Chem. Commun.* **1969**, 36.
- [9] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **34b**, 693 (1979).
- [10] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).