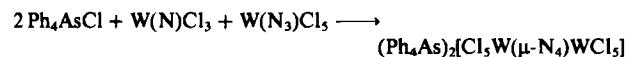


**(Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>[Cl<sub>5</sub>W(μ-N<sub>4</sub>)WCl<sub>5</sub>], ein μ-Isotetrazenido(4-)Komplex von Wolfram(VI)**

Von Werner Massa, Richard Kujanek, Gerhard Baum und Kurt Dehnicke\*

Der terminale Nitridoligand in Übergangsmetallkomplexen  $L_nM\equiv N$ : hat schwach basische Eigenschaften, die häufig zu gestreckten Brückenbindungen  $\overset{\ominus}{M}\equiv\overset{\oplus}{N}-M$  mit sehr verschiedenen MN-Bindungslängen führen<sup>[1]</sup>. Zur Synthese von Nitrido-Komplexen wird meistens die Thermolyse von Azido-Komplexen benutzt<sup>[1,2]</sup>. Bei einer dieser Umsetzungen fanden wir nun, daß bereits entstandenes Nitrid mit noch vorhandenem Azid unter Bildung des bisher nicht bekannten tetraanionischen Isotetrazen-Brückenliganden reagiert:



Bei Anwesenheit von Tetraphenylarsoniumchlorid läßt sich der zweikernige Wolframkomplex aus Dichlormethan als Salz in roten Einkristallen isolieren.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> ergab, sind die beiden  $\text{WCl}_5$ -Gruppen im komplexen Anion (Abbildung 1) über sehr kurze WN-Abstände (Tabelle 1) mit der verbrückenden planaren  $\text{N}_4$ -Einheit verknüpft. Diese entsteht wahrscheinlich durch nucleophilen Angriff des Nitridoliganden am  $\beta$ -N-Atom eines Azidoliganden.

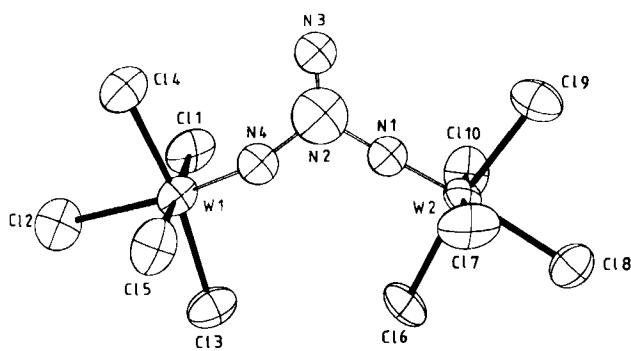
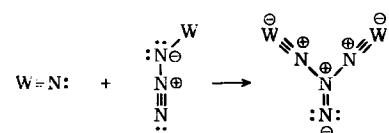


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Anions  $[\text{Cl}_5\text{W}(\mu-\text{N}_4)\text{WCl}_5]^{2-}$  im Kristall des Tetraphenylarsoniumsalzes (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 1. Wichtige Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ].

W1–N4	165(1)	W1–N4–N2	164(1)
W2–N1	162(1)	W2–N1–N2	177(1)
N2–N4	148(2)	N1–N2–N4	109(1)
N2–N1	150(2)	N1–N2–N3	126(1)
N2–N3	123(2)	N4–N2–N3	125(2)
W1–Cl2	242.3(4)	N4–W1–Cl(1,3,4,5)	93.9(4) [a]
W1–Cl(1,3,4,5)	232.7(4) [a]	N1–W2–Cl(6,7,9,10)	94.4(4) [a]
W2–Cl8	244.8(4)	N4–W1–Cl2	170.0(4)
W2–Cl(6,7,9,10)	232.4(4) [a]	N1–W2–Cl8	175.8(3)

[a] Mittelwert.



[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Doz. Dr. W. Massa, Dr. R. Kujanek, G. Baum  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 1929, D-3550 Marburg 1

Das angegriffene N-Atom wird hierbei  $sp^2$ -hybridisiert (Bindungswinkel an N2 von 109 bis 126°, vgl. Tabelle 1). Die auffällig langen Bindungen N1–N2 und N2–N4 signalisieren die leichte Abspaltbarkeit eines  $\text{N}_2$ -Moleküls ( $\text{N}_2\text{N}_3$ ); der Abstand N2–N3 entspricht mit 123 pm einer Doppelbindung.

Mit den strukturellen Befunden ist das IR-Spektrum in Einklang, das für  $\nu(\text{N}=\text{N})$  eine Bande bei  $1640 \text{ cm}^{-1}$  – charakteristisch für eine Doppelbindung<sup>[6]</sup> – aufweist. Für  $\nu(\text{W}=\text{N})$  treten zwei Banden bei  $1224$  und  $1245 \text{ cm}^{-1}$  auf, die den beiden etwas verschiedenen Gruppen  $\overset{\ominus}{\text{W}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{N}$  zugeordnet werden; ihre kurzwellige Lage läßt sich auf starke Kopplung mit  $\nu(\text{N}=\text{N})$  zurückführen<sup>[1,6]</sup>.

Der neue Brückenligand kann als vierfach deprotoniertes Isotetrazen aufgefaßt werden, das isoster mit Harnstoff und im Gegensatz zum gut untersuchten Tetrazen,  $\text{H}_2\text{NNNNH}_2$ <sup>[4,5]</sup>, noch unbekannt ist.

Eingegangen am 24. Oktober 1983 [Z 600]

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Cl}_5\text{W}(\mu-\text{N}_4)\text{WCl}_5]$ , 88496-01-9;  $\text{W}(\text{N})\text{Cl}_3$ , 14259-69-9;  $\text{W}(\text{N}_3)\text{Cl}_5$ , 88495-99-2.

[1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 413.

[2] K. Dehnicke, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 169.

[3] Kristalldaten ( $-40^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $\text{C}2/\text{c}$ ,  $a = 3990.0(9)$ ,  $b = 1202.7(5)$ ,  $c = 2314.7(7)$  pm,  $\beta = 100.21(2)$ °,  $Z = 8$ ; Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo $\text{K}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scans,  $\theta = 2-18^\circ$ , 3430 beobachtete unabhängige Reflexe, Verfeinerung für C und N isotrop, H berechnet,  $R_w = 0.037$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50642, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] N. Wiberg, H.-W. Häring, S. K. Vasisht, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 356.

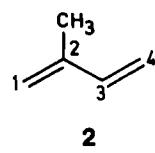
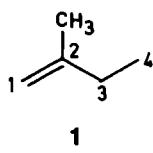
[5] M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 7.

[6] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1982.

### <sup>13</sup>C-NMR-INADEQUATE-Spektrum mit Breitbandentkopplung durch Supercyclen

Von Peter Bolte, Martin Klessinger\* und Konrad Wilhelm

Die INADEQUATE-Pulsfolge<sup>[1]</sup> macht auch kleine <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten bei Proben mit natürlicher Isotopenverteilung zugänglich, doch oft werden die experimentellen Möglichkeiten durch große Linienbreite und schlechte Unterdrückung des Hauptsignals erheblich eingeschränkt. Wir zeigen hier an den Spektren von 2-Methyl-1-buten 1 und 2-Methyl-1,3-butadien 2, daß durch eine Kombination der INADEQUATE-Methode mit einer effektiven Pulsfolge für die Protonenentkopplung<sup>[2]</sup> diese Schwierigkeiten auch im Routinebereich überwunden werden können.



Von den für diesen Zweck getesteten Pulsfolgen („Supercyclen“) zur Protonenentkopplung MLEV-64, WALTZ-

[\*] Prof. Dr. M. Klessinger, P. Bolte, Dr. K. Wilhelm  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster