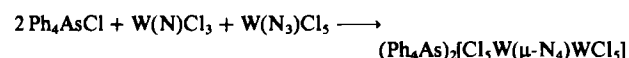


**(Ph₄As)₂Cl₅W(μ-N₄)WCl₅],
ein μ-Isotetrazenido(4-)-Komplex von Wolfram(vi)**

Von Werner Massa, Richard Kujaneck, Gerhard Baum
und Kurt Dehnicke*

Der terminale Nitridoligand in Übergangsmetallkomplexen L_nM≡N: hat schwach basische Eigenschaften, die häufig zu gestreckten Brückenbindungen M≡N[⊖]-M mit sehr verschiedenen MN-Bindungslängen führen^[1]. Zur Synthese von Nitrido-Komplexen wird meistens die Thermolyse von Azido-Komplexen benutzt^[1,2]. 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^[3] ergab, sind die beiden WCl₅-Gruppen im komplexen Anion (Abbildung 1) über sehr kurze WN-Abstände (Tabelle 1) mit der verbrückenden planaren N₄-Einheit verknüpft. Diese entsteht wahrscheinlich durch nucleophilen Angriff des Nitridoliganden am β-N-Atom eines Azidoliganden.

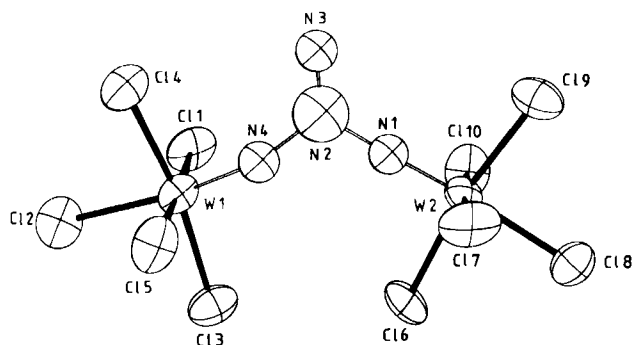
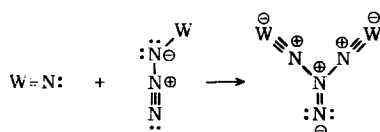


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Anions [Cl₅W(μ-N₄)WCl₅]²⁻ im Kristall des Tetraphenylarsoniumsalzes (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 1. Wichtige Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°].

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. Kujaneck, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 1929, D-3550 Marburg 1

Das angegriffene N-Atom wird hierbei sp²-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 N₂-Moleküls (N2N3); der Abstand N2-N3 entspricht mit 123 pm einer Doppelbindung.

Mit den strukturellen Befunden ist das IR-Spektrum in Einklang, das für ν(N=N) eine Bande bei 1640 cm⁻¹ - charakteristisch für eine Doppelbindung^[6] - aufweist. Für ν(W≡N) treten zwei Banden bei 1224 und 1245 cm⁻¹ auf, die den beiden etwas verschiedenen Gruppen W≡N[⊖]-N zugeordnet werden; ihre kurzweilige Lage läßt sich auf starke Kopplung mit ν(N-N) zurückführen^[1,6].

Der neue Brückenligand kann als vierfach deprotoniertes Isotetrazen aufgefaßt werden, das isoster mit Harnstoff und im Gegensatz zum gut untersuchten Tetrazen, H₂NNNNH₂^[4,5], noch unbekannt ist.

Eingegangen am 24. Oktober 1983 [Z 600]

CAS-Registry-Nummern:

(Ph₄As)₂Cl₅W(μ-N₄)WCl₅], 88496-01-9; W(N)Cl₅, 14259-69-9; W(N₃)Cl₅, 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°C): Raumgruppe C2/c, a = 3990.0(9), b = 1202.7(5), c = 2314.7(7) pm, β = 100.21(2)°, Z = 8; Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scans, θ = 2-18°, 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.

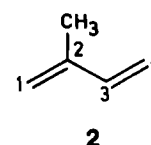
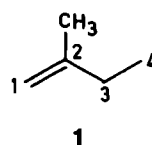
[5] M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 7.

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

**¹³C-NMR-INADEQUATE-Spektrum mit
Breitbandentkopplung durch Supercyclen**

Von Peter Bolte, Martin Klessinger* und Konrad Wilhelm

Die INADEQUATE-Pulsfolge^[1] macht auch kleine ¹³C-¹³C-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^[2] 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