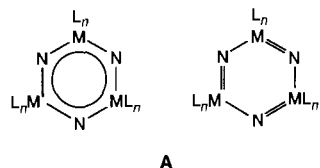


# Struktur von $\{[\text{NW}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3)_3]_3\}$ im Kristall und in Lösung; Faktoren, die die Metathese von C-N- und W-W-Dreifachbindungen bei Reaktionen mit organischen Nitrilen und Diwolframhexaalkoxiden begünstigen\*\*

Malcolm H. Chisholm\*, Kirsten Folting-Streib, Darin B. Tiedtke, Frédéric Lemoigno und Odile Eisenstein\*

In einer Veröffentlichung mit dem Titel „Transition Metal Nitrides, Organic Polyenes and Phosphazenes. A Structural and Orbital Analogy“<sup>[1]</sup> kamen Hoffmann et al. zu folgendem Schluß: „Die möglicherweise interessanteste Aussage, die man über Nitridokomplexe von Übergangsmetallen treffen kann, ist, daß ein Benzol-Analogon außerordentlich stabil sein sollte. Wir sind uns jedoch nicht darüber im klaren, ob in einer solchen Verbindung in Analogie zum Benzol die Bindungen im Ring alle gleich lang wären.“ Hoffmann et al. formulierten für trimere Metallnitride die beiden Grenzstrukturen A<sup>[1]</sup>.



Nach dieser theoretischen Vorhersage gelang Roesky et al. die Synthese von  $\{[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{Cl})\text{N}]_3\}$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), dem ersten trimeren Metallnitrid<sup>[2]</sup>. Dieses Triazatrimetallabenzol hat eine zentrale planare  $\text{Ta}_3\text{N}_3$ -Einheit mit nahezu gleich langen Ta-N-Bindungen ( $\text{Ta-N} = 1.84(2) - 1.90(2) \text{ \AA}$ ). Als nächste berichteten Wolczanski et al.<sup>[3]</sup> über die Struktur von  $\{[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{Me})\text{N}]_3\}$ , einem verwandten trimeren Nitrid mit einer nahezu planaren, symmetrischen zentralen  $\text{Ta}_3\text{N}_3$ -Einheit. Sie führten Extend-Hückel-Molekülorbital(EHMO)-Rechnungen an einem idealisierten Trimer  $\{[\text{X}_2\text{TaN}]_3\}$  mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie durch und stellten fest, daß hier die vom Benzol bekannte Bindungssituation vorliegt mit  $\pi$ -MOs die  $a$ - oder  $e$ -Symmetrie aufweisen. Diese Trimere  $\{[\text{X}_2\text{TaN}]_3\}$  ( $d^0$ -Tantalzentrum) mit idealisierter tetraedrischer Umgebung an den Metallzentren sind Analoga trimerer Phosphazene des Typs  $(\text{X}_2\text{PN})_3$ . Wir berichten hier über Herstellung und Struktur eines Trimers des Typs  $\{[\text{X}_3\text{WN}]_3\}$  ( $d^0$ -Wolframzentrum), in dessen Struktur, im Gegensatz zu den zuvor genannten Tantaltrimeren, ein planarer

$\text{W}_3\text{N}_3$ -Ring mit abwechselnd kurzen und langen W-N-Abständen vorliegt.

Während  $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$  bei Umsetzungen mit Nitrilen in Kohlenwasserstoffen rasch zu  $[\text{N}\equiv\text{W}(\text{OtBu})_3]$  und  $[\text{R}'\text{C}\equiv\text{W}(\text{OtBu})_3]$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$ ) reagiert<sup>[4]</sup>, sind die verwandten Verbindungen  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$  mit  $\text{R} = t\text{BuMe}_2\text{Si}$ <sup>[5]</sup>,  $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2\text{C}$  gegenüber Acetonitril inert. Eine Ausnahme bildet die reversible Bildung von Addukten  $[\text{W}_2(\text{OR})_6(\text{NCMe})_2]$  bei niedrigen Temperaturen<sup>[6]</sup>. Wir konnten nun zeigen, daß Benzonitril  $\text{PhC}\equiv\text{N}$  und Arylnitrile  $\text{ArC}\equiv\text{N}$  unter ähnlichen Bedingungen zu Nitridokomplexen  $\{[\text{NW}(\text{OR})_3]_x\}$  und  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  bzw.  $\text{ArC}\equiv\text{CAr}$  reagieren<sup>[7]</sup>. Bei Umsetzungen mit  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$  hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Substituenten X ab. Dieser Einfluß wird in der Reihe  $\text{X} = \text{Cl} > \text{H} > \text{OMe}$  schwächer. Der Verlauf der Reaktionen wurde NMR-spektroskopisch mit  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -markierten Nitrilen verfolgt. In Gegenwart von zehn Äquivalenten  $\text{PhC}\equiv\text{N}$  findet man bei der Reaktion keine Hinweise auf Zwischenstufen. Wir nehmen daher an, daß  $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{OR})_3]$  sehr schnell mit Benzonitril im Überschuß zu  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  und  $[\text{N}\equiv\text{W}(\text{OR})_3]_x$  reagiert<sup>[7]</sup>.

Die Molekülstruktur des Fluoralkoxid-Derivates **1** im Festkörper wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Verbindung **1** enthält eine zentrale planare  $\text{W}_3\text{N}_3$ -Einheit; die Umgebung der Wolframatomatome kann als verzerrt



trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Die W-N-Bindungslängen zeigen eine ausgeprägte Alternanz und liegen zwischen 1.72(2) und 2.14(2) Å (Mittelwerte). Die N-W-N-Winkel sind mit 85–88° sehr spitz, die W-N-W-Winkel dagegen aufgeweitet. Drei Fluoralkoxidoliganden liegen in der  $\text{W}_3\text{N}_3$ -Ebene; von den restlichen sechs befinden sich drei oberhalb und drei unterhalb dieser Ebene. An jedem Wolframatom nimmt der Fluoralkoxidoligand in der  $\text{W}_3\text{N}_3$ -Ebene fast eine *trans*-Stellung zu der langen W-N-Bindung ein. Die beiden anderen Alkoxidoliganden bilden zusammen mit der kurzen W-N-Bindung die äquatoriale Ebene der trigonalen Bipyramide.  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen haben ergeben, daß die trimere Struktur auch in Lösung vorliegt. Ein zentrales Resonanzsignal wird von zwei Gruppen von Satellitensignalen flankiert, die Kopplungen mit  $^{183}\text{W}$  ( $I = 1/2$ , natürliche Häufigkeit 14%) zugeordnet werden;  $^1J$  beträgt 84 und 40 Hz<sup>[10]</sup>.

Die Struktur von **1** im Kristall steht in deutlichem Gegensatz zu der symmetrischen Triazatrimetallabenzol-Struktur von  $\{[\text{Cp}^*\text{TaXN}]_3\}$ -Verbindungen<sup>[2,3]</sup>. Sie unterscheidet sich ebenso von derjenigen des Polymers  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{N}]_\infty$ , das abwechselnd kurze Dreifach- und lange N-W-Donorbindungen aufweist<sup>[9]</sup>.

Im Falle von  $\text{R} = t\text{BuMe}_2\text{Si}$  ergeben die NMR-Daten der Lösung, daß das Produkt als Dimer vorliegt und die Nitridoliganden eher endständig und nicht verbrückend koordinieren. Wir schlagen für das Dimer in Lösung die Struktur **2** vor.

Für unsere Aussage, daß endständige Nitridoliganden vorliegen, sind die Werte  $\nu(\text{W-N}) = 1169 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{14}\text{N}$ ) und  $1138 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ ) besonders wichtig. Sie ähneln den entsprechenden Werten  $\nu(\text{W-N}) = 1014 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{14}\text{N}$ ) und

[\*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. K. Folting-Streib, D. B. Tiedtke  
Department of Chemistry and Molecular Structure Center, Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)  
Telefax: Int. + 812/855-7148

Prof. O. Eisenstein, F. Lemoigno,  
Laboratoire de Chimie Théorique, Bâtiment 490  
Université de Paris-Sud  
F-91405 Orsay (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Centre National de la Recherche Scientifique (International Grant für amerikanisch-französische Zusammenarbeit) gefördert. Wir möchten Dr. Theodore A. Budzichowski für die hilfreichen und ermutigenden Diskussionen sowie Dr. Jodi Wesemann für ihre Hilfe bei den kryoskopischen Molmassenbestimmungen danken.

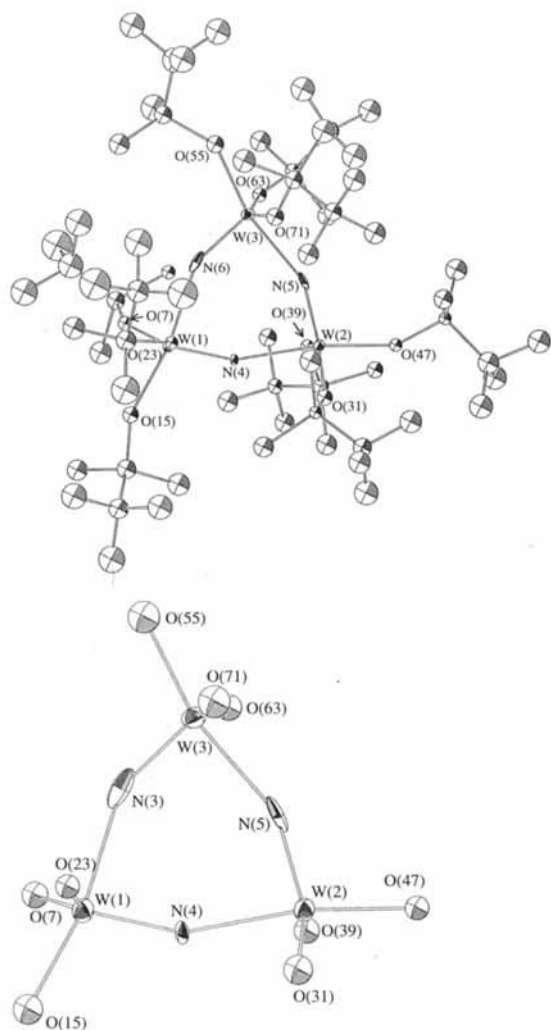


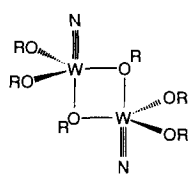
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Oben: Gesamtansicht; unten: Ansicht des zentralen  $N_3W_3O_9$ -Gerüsts. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)-N(4) 1.732(15), W(2)-N(5) 1.682(19), W(3)-N(6) 1.717(19), W(1)-N(6) 2.159(20), W(2)-N(4) 2.125(15), W(3)-N(5) 2.159(18), W-O<sub>axial</sub> 1.904–1.913 (1.907 Durchschnittswert), W-O<sub>äq</sub> 1.860–1.909 (1.891 Durchschnittswert); N(4)-W(1)-N(6) 84.9(7), N(4)-W(2)-N(5) 84.9(7), N(5)-W(3)-N(6) 87.6(7), W(1)-N(4)-W(2) 154.5(10), W(2)-N(5)-W(3) 153.6(9), W(1)-N(6)-W(3) 150.7(9), O<sub>axial</sub>-W-N<sub>axial</sub> 167.6 (Durchschnittswert), O<sub>axial</sub>-W-N<sub>äq</sub> 106.4 (Durchschnittswert), O<sub>axial</sub>-W-O<sub>äq</sub> 90.8 (Durchschnittswert), O<sub>äq</sub>-W-O<sub>äq</sub> 141.8 (Durchschnittswert), O<sub>äq</sub>-W-N<sub>äq</sub> 109.6 (Durchschnittswert).

$993\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ ) von  $[\{\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_n]$  und  $\nu(\text{Ta-N}) = 960\text{ cm}^{-1}$  ( $^{14}\text{N}$ ) und  $930\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ ) von  $[\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{Me})\text{N}\}_3]$ <sup>[31]</sup>. Weiterhin zeigt das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum<sup>[10]</sup> einen Satz von Satelliten mit einer Intensität von 14%, die einer Kopplung mit  $^{183}\text{W}$  zugerechnet werden ( $^1J = 103\text{ Hz}$ ). Zusätzlich wird diese Annahme durch den Vergleich mit der Struktur der Verbindung **3** gestützt. Dieser Komplex wurde von DeCock et al.<sup>[11]</sup> unter-

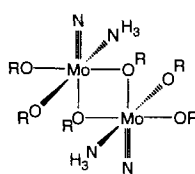
sucht und kann als das Bis(ami-no)addukt des analogen Molybdänkomplexes angesehen werden. Kryoskopische Molmassenbestimmungen in Benzol ( $1052\text{ g mol}^{-1}$ ) konnten die dimere Natur des Siloxankomplexes in Lösung ebenfalls bestätigen.

Komplex **1** ist also ein cyclisches Trimer mit abwechselnd langen und kurzen W-N-Abständen, dessen Struktur in Lösung erhalten bleibt<sup>[12]</sup>. Der verwandte Siloxankomplex ist dimer (ähnlich wie  $[\{\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2]$ ) mit endständigen Nitridoliganden. Wir wenden uns wieder den strukturellen Eigenschaften des  $W_3N_3$ -Rings und den Faktoren zu, die einen Einfluß auf die Geometrie des Sechsrings haben. In einem planaren Sechsring  $[(L_nM)_3N_3]$  gibt es zwei Gründe für Bindungslängenalternanz. Die Orbitale des T-förmigen  $ML_3$ -Fragments können, auch wenn sie bezüglich der den N-M-N-Winkel halbierenden Ebene symmetrisch angeordnet sind, eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung des  $\pi$ -Elektronensystems verursachen, die alternierende M-N-Bindungen begünstigt. Alternativ kann ein *fac*- $ML_3$ -Fragment bei der Bindung an zwei Stickstoffzentren M-N-Bindungen ausbilden, die an sich nicht gleichwertig sind, was im Sechsring alternierende Bindungslängen zur Folge hätte. Das Fragment  $[\text{Cp}^*\text{TaX}]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Me}$ ) bildet zwei gleichwertige Ta-N-Bindungen aus. Nach Wolczanski et al.<sup>[3]</sup> ist der Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung bei  $[(\text{Cp}^*\text{TaMe})_3N_3]$  zu schwach, da die Energiedifferenz zwischen den  $a_2$ - und  $a_1$ -Orbitalen zu groß ist, andernfalls könnte dies Bindungslängenalternanz im Sechsring verursachen. EH-Rechnungen<sup>[13]</sup> an Modellverbindungen des Typs  $[(L_nM)_3N_3]$  ( $ML_n = d^0\text{-}ML_2$ ,  $d^0\text{-}ML_3$ ; dabei ist  $ML_3$  ein T-förmiges Fragment, das sich in der Ebene befindet, die den Winkel N-M-N halbiert) zeigen, daß die Energiedifferenz zwischen den entsprechenden  $a_2$ - und  $a_1$ -Orbitalen den Werten ähnelt, die man im Fall von  $[\text{Cp}^*\text{MX}]$  ( $d^0$ -Metallzentrum) erhält. Die Überlappungsintegrale unterscheiden sich nur gering. Daraus ergibt sich, daß das Mischen von  $a_2$ - und  $a_1$ -Orbitalen in der verzerrten  $C_3$ -symmetrischen Struktur im Fall T-förmiger  $ML_3$ -Liganden etwas stärker begünstigt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Metallorbitale gleichermaßen mit den Stickstoff- $p_z$ -Orbitalen überlappen können, da sie beide gleichwertige nichtbindende Orbitale in einer lokalen trigonalen Bipyramide sind. Die Auswirkungen dieses Effekts sind jedoch nur gering.

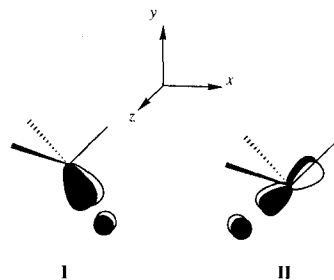
Ein bedeutenderer Unterschied ist mit der Bevorzugung bestimmter Positionen durch Liganden in einer trigonalen Bipyramide verknüpft, die ihre Ursache in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekten hat. Obwohl Komplexe bekannt sind, in denen OR-Gruppen *trans* zueinander angeordnet sind<sup>[14]</sup>, sollte der starke *trans*-Effekt des Alkoxidoliganden dazu führen<sup>[15]</sup>, daß eine *fac*- gegenüber einer *mer*-Anordnung bevorzugt wird. Es befindet sich jeweils ein OR-Ligand pro Wolframatom in einer apicalen, die beiden anderen in äquatorialen Positionen. Daraus resultieren ein apicaler und ein äquatorialer Nitridoligand. In der äquatorialen Position bildet das Nitrido-Stickstoffatom eine stärkere  $\pi$ -Bindung zum Metall aus als in der axialen, da das unbesetzte Metallorbital **I** wegen seiner Hybridisierung nicht mit äquatorialen Alkoxidoliganden, sondern mit dem Stickstoffatom eine starke  $\pi$ -Bindung eingehen kann. Im Gegensatz dazu ist das unbesetzte Orbital **II**, das eine  $\pi$ -Bindung mit axialen Nitridoliganden eingeht, ein reines d-Orbital.



**2**: R = Si $t$ BuMe<sub>2</sub>



**3**: R = SiMe<sub>3</sub>



Als solches überlappt es schlechter mit den  $p_z$ -Orbitalen des Stickstoffatoms.

EH-Rechnungen an der Modellverbindung  $\{[W(OH)_3]_3N_3\}$  mit gleich langen W-N-Bindungen bestätigen diese Überlegung: Für die äquatorialen N-Atome ergibt sich eine größere  $\pi$ -Überlappungspopulation (0.29) als für die apicalen (0.25). Die WN-Gesamtüberlappungspopulation unterscheidet sich um denselben Betrag. Die Orientierung der  $W(OR)_3$ -Gruppe mit einem apicalen OR-Liganden in der Ringebeine scheint keine Folge der alternierenden W-N-Bindungen zu sein. Für das Cyclowolframphosphazen  $[(NPPh_2NPPh_2N)WF_3]$  schlagen die Autoren vor, daß ein Fluoratom eine apicale Position, die beiden anderen äquatoriale Positionen an dem pentakoordinierten Wolframzentrum besetzen<sup>[16]</sup>. Dabei stützen sie sich auf  $^{19}F$ -NMR-Spektren.

Wir berichteten hier über das erste Beispiel für alternierend lange und kurze M-N-Abstände in einer Verbindung mit einem  $M_3N_3$ -Ring. Elektronische Faktoren zusammen mit den sterischen und elektronischen Ansprüchen eines  $d^0$ - $ML_n$ -Komplexfragments bestimmen, ob das gebildete Metallnitrid ein Polymer, ein Dimer oder ein Cyclotrimer oder -tetramer sein wird<sup>[17]</sup>. Die elektronischen Faktoren, die die Metathese von  $M \equiv M$ - und  $C \equiv N$ -Bindungen beeinflussen, werden untersucht.

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von  $[W_2(OC(CH_3)_2CF_3)_6]$  (175 mg, 0.15 mmol) in 10 mL wasserfreiem, entgastem Benzol wurde bei 25 °C Benzonitril (15  $\mu$ L, 1.5 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 25 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachdem Verunreinigungen absublimiert worden waren, konnten durch Umkristallisieren aus wasserfreiem, entgastem Hexan blaßgelbe Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (68% Ausbeute).

**2:** Zu einer Lösung von  $[W_2(OSiBuMe_2)_6]$  (175 mg, 0.15 mmol) in 10 mL wasserfreiem, entgastem Benzol wurde bei 25 °C Benzonitril (15  $\mu$ L, 1.5 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 25 °C gerührt und anschließend im Vakuum auf ein Restvolumen von 2 mL eingengt. Nach Zugabe von 10 mL Acetonitril wurde abfiltriert und der verbleibende Feststoff mit weiteren 2 mL Acetonitril gewaschen (78% Ausbeute).

Eingegangen am 16. Juni 1994 [Z 7038]

**Stichworte:** Wolframverbindungen · Nitridokomplexe · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Metallabenzole · Metathese

- [1] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5381.
- [2] H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1330.
- [3] M. M. Banaszak-Holl, M. Kersting, B. D. Pendley, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518.
- [4] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291.
- [5] NMR-Daten von  $[W_2(OSiBuMe_2)_6(NCMe)_2]$ :  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_7D_8$ , -40 °C):  $\delta$  = 1.27 (6H), 1.04 (18H), 0.88 (36H), 0.25 (24H), 0.18 (12H).
- [6] J. H. Freudenberger, S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 349.
- [7] Eine Beschreibung der Bildung von  $PhC \equiv CPh$  aus der Reaktion von  $[PhC \equiv W(OR)_3]$  mit Benzonitril findet man in Zitat 8 bei M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74.
- [8] Kristallstrukturdaten für **1**:  $M = 1744.40$ , monoklin, Raumgruppe:  $P2_1/c$ ,  $a = 22.481(5)$ ,  $b = 11.367(2)$ ,  $c = 22.573(2)$  Å,  $\beta = 94.60^\circ$ ,  $V = 5749.66$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.015$  g cm<sup>-3</sup>, 3827 beobachtete Reflexe, 356 Parameter,  $R(F) = 0.0503$ ,  $R_w(F) = 0.0513$ . Bei der Strukturlösung wurden die Positionen der drei Wolframatom durch Patterson-Methoden, unter Verwendung von SHELXS-86 bestimmt. Die Positionen der anderen Atome, außer den H-Atomen, wurden durch Verfeinerungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Die meisten H-Atome des Hauptmoleküls konnten im Verlauf der Verfeinerung lokalisiert werden. Die Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Für die H-Atome wurden feste, idealisierte Positionen angenommen. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül Hexan, das sich auf einem Symmetriezentrum befindet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58362 angefordert werden.

- [9] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2903.
- [10] NMR-Daten von **1**:  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 24 °C):  $\delta$  = 1.52 (6H), 1.54 (6H), 1.60 (6H);  $^{15}N$ -NMR (36.6 MHz,  $C_6D_6$ , 24 °C, externer Standard  $^{15}NCMe$ ,  $\delta$  = -135.29):  $\delta$  = 216.6 ( $^1J(^{183}W^{15}N) = 84$  Hz (12%), 40 Hz (12%));  $^{19}F$ -NMR (340 MHz,  $C_6D_6$ , 24 °C, externer Standard  $CF_3CO_2H$ ,  $\delta$  = -84.2 (3F), -83.6 (6F)). NMR-Daten von **2**:  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 24 °C):  $\delta$  = 0.23 (12H), 0.31 (12H), 0.32 (12H), 1.09 (18H), 1.12 (36H);  $^{15}N$ -NMR (36.6 MHz,  $C_6D_6$ , 24 °C, externer Standard  $^{15}NCMe$ ,  $\delta$  = -135.29):  $\delta$  = -6.5 ( $^1J(^{183}W^{15}N) = 103$  Hz (14%)).
- [11] G.-S. Kim, C. W. DeKock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1166.
- [12]  $\nu(W-N)$  von **1** im Festkörper konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, daher war ein Vergleich mit dem vierkernigen Komplex  $[(NWCl_3(POCl_3))_4]$  nicht möglich:  $\nu(W-N) = 1087, 1074$  cm<sup>-1</sup>; W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 942.
- [13] Es wurde die gewichtete  $H_{ij}$ -Formel benutzt: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686. Parameter für Wolfram: A. Dedieu, T. A. Albright, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3141.
- [14] Beispielsweise in  $[Mo_2X_4(OiPr)_6]$  (X = Cl, Br): M. H. Chisholm, C. C. Kirkpatrick, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 871.
- [15] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 352.
- [16] K. V. Kattii, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032.
- [17] Neuerer Überblick über Nitridokomplexe von Übergangsmetallen: K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955.

## Aggregation von Nitridometallkomplexen am Beispiel $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(N)Cl_2]^{**}$

Wolfgang A. Herrmann\*, Sandra Bogdanovic, Thomas Priermeier, Rinaldo Poli\* und James C. Fettinger

Während die Chemie von Cyclopentadienyl-Übergangsmetalloxiden Gegenstand intensiver Forschung<sup>[1]</sup> ist, wurde den entsprechenden Nitridokomplexen bisher nur wenig Beachtung geschenkt; die einzigen bekannten Beispiele sind  $\{[Cp^*Ta(N)Cl_n] (n = 3, 4), [Cp^*V(N)Cl]_2\}$ ,  $[CpOs(N)(CH_2SiMe_3)_2]$  und  $Li[Cp^*W(N)Me_3]$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ,  $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ )<sup>[2a-e]</sup>. Die Tantal- und Vanadiumverbindungen können als Aggregate wechselnder Nuclearität eines hypothetischen einkernigen Fragments  $\{Cp^*M(N)Cl\}$  ( $M = V, Ta$ ) betrachtet werden. Wir berichten nun über die Aggregation eines  $\{Cp^*Mo(N)Cl_2\}$ -Intermediats zu den ersten  $Cp^*Mo^{VI}$ -Nitridokomplexen, die ein Licht werfen auf die elektronischen und sterischen Effekte des  $Cp^*$ -Liganden in der Chemie von Nitridokomplexen. Unser Interesse gilt allgemein stabilen Modellverbindungen<sup>[3]</sup> für die wenig verstandenen Metathese-Katalysatoren, wie sie durch In-situ-Alkylierung von Molybdän(vi)-Komplexen erhalten werden<sup>[4]</sup>. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Reaktivität des Nitridoliganden<sup>[5]</sup> unter dem Einfluß des Cyclopentadienylliganden.

Der Nitridoligand und zwei Oxidationsäquivalente werden über ein Azid eingeführt (Schema 1)<sup>[5]</sup>, wobei wir das erst kürzlich beschriebene **1**<sup>[6]</sup> als Ausgangsmaterial benutzt haben. Die Zugabe von  $NaN_3$  in Acetonitril als Azidquelle führt zu Gasentwicklung und Bildung einer violetten Lösung, aus der durch

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, T. Priermeier  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3473

Prof. Dr. R. Poli, Dr. J. C. Fettinger  
Department of Chemistry, University of Maryland  
College Park, MD 20742 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S. B.), von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Forschungsstipendium für R. P.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft.