

Übergangsmetallverbindungen mit der Gruppe = N – TeF₅

Peter Huppmann und Konrad Seppelt *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstr. 34 – 36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 21. Januar 1984

F₄Mo = N – TeF₅, F₄W = N – TeF₅, F₃V = N – TeF₅, Cl₄Mo = N – TeF₅ und Cl₃V = N – TeF₅ wurden hergestellt. Alle Verbindungen 1 – 5 enthalten offenbar eine Metall-Stickstoff-Doppelbindung.

Transition Metal Compounds with the Ligand = N – TeF₅

F₄Mo = N – TeF₅, F₄W = N – TeF₅, F₃V = N – TeF₅, Cl₄Mo = N – TeF₅, and Cl₃V = N – TeF₅ have been synthesized. All compounds 1 – 5 have a metal-nitrogen double bond.

Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen haben in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erhalten. Anfangs galten diese Verbindungen als Kuriosa, mit der Gewöhnung eröffneten sich theoretische Fragestellungen über die besondere Natur der Bindungsverhältnisse. Mittlerweile sind zahlreiche Systeme, vorzugsweise mit den Metallen V, Cr, Mo, W, Mn und Re, bekannt¹⁾. Die Metalle liegen dabei meist in auf- fallend hohen Wertigkeitsstufen vor.

Die –OTeF₅-Gruppe kann als Ligand Elemente oft in ihren höchsten Wertigkeitsstufen halten²⁾. Uns interessierte nun, ob ähnliche Systeme mit der =N – TeF₅-Gruppierung an Übergangsmetallen in einem weiteren Rahmen erhältlich sind. Erste Ergebnisse über diese Stickstoffgruppierung sind schon bekannt^{3,4)}. Dabei wurde Cl₄W = N – TeF₅ bereits hergestellt und auch kristallstrukturanalytisch untersucht⁴⁾. Es ergab sich eine weitgehend lineare WNTe-Einheit. Die vier Chloratome am Wolfram und die vier äquatorialen Fluoratome am Tellur sind ekliptisch angeordnet.

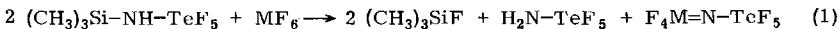
Die einfache Synthese von Cl₄W = N – TeF₅ (aus WCl₆ und H₂N – TeF₅) war jedoch nicht auf andere Chloride erweiterbar, weil die höchstvalenten Chloride von Mo, Os und Re offenbar nicht bekannt sind.

Als Übertragungsmittel der Gruppe = N – TeF₅ standen H₂N – TeF₅³⁾, (CH₃)₃Si – NH – TeF₅³⁾ und Cl₂N – TeF₅⁴⁾ zur Verfügung.

Grundsätzlich sind Chlormetall-Derivate den Fluorometall-Derivaten vorzuziehen. Übergangsmetallgebundene Fluoratome neigen generell sehr viel mehr zur Brückebildung als die entsprechenden Chloratome. Deshalb sind die Fluorometall-Derivate schwerer rein herstellbar, weil sie weniger flüchtig und in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind und Verunreinigungen vermutlich durch Koordination festhalten.

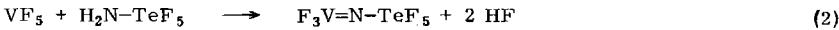
Die Fluoroderivate 1 – 3 konnten gemäß (1) und (2) hergestellt werden. Da die Chlormetall-Derivate wegen des Fehlens der höchstwertigen Metallchloride nicht ent-

sprechend dargestellt werden konnten, wurden Reaktionen mit $\text{Cl}_2\text{N}-\text{TeF}_5$ als Chlorierungsmittel versucht, Gl. (3).



1: M = W

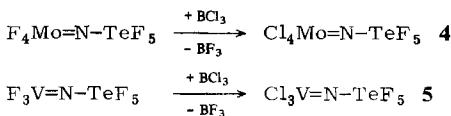
2: M = Mo



3



Dieses gelang jedoch nicht. Die Chlorometallverbindungen konnten nur durch Umhalogenierung der Fluorometallverbindungen erhalten werden. Die entstehenden (Pentafluortelluroimino)metallchloride **4** und **5** können leicht destilliert bzw. sublimiert werden.



Alle neuen Verbindungen zeigen im IR- und Ramanspektrum neben den typischen Schwingungen der TeF_5 -Gruppe eine starke Bande im Bereich von 1190 ($\nu\text{W}=\text{N}$), 1138, 1110 ($\nu\text{Mo}=\text{N}$), 1080, 1109 cm^{-1} ($\text{V}=\text{N}$), die den Metall-Stickstoff-Doppelbindungen zugeordnet werden kann. Die Fluorometallderivate sind wie erwartet stark assoziiert. Molmassebestimmungen und Umkristallisationen scheitern an der Unlöslichkeit in nichtbasischen Lösungsmitteln, im Fall von $\text{F}_3\text{V}=\text{N}-\text{TeF}_5$ an der Zersetlichkeit. Nur $\text{Cl}_3\text{V}=\text{N}-\text{TeF}_5$ ist als Flüssigkeit wohl molekular.

Die neuen Verbindungen können den schon bekannten Verbindungen von Dehnicke et al., wie z. B. $\text{Cl}_3\text{PO}-\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}-\text{CCl}_3$ ⁵⁾, $[\text{Cl}_3\text{W}=\text{N}-\text{CCl}_3]^-$ ⁵⁾, $[\text{Cl}_3\text{Mo}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5]^-$ ⁶⁾ und $\text{Cl}_3\text{V}=\text{N}-\text{I}$ ⁷⁾, zur Seite gestellt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Firmen Kali-Chemie, Hannover, und Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die kostenlose Überlassung von Lösungsmitteln.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 10. – ^{19}F -NMR-Spektren: Gerät EM 360 L der Fa. Varian, CFCl_3 äußerer Standard. Die chemischen Verschiebungen wurden nach IUPAC angegeben. – Massenspektren: CH 5 der Fa. Varian MAT, 80 eV Anregungsenergie. – Elementaranalysen: Fa. Beller & Co., Göttingen. – Glasvakuumapparaturen wurden bei der Herstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$, H_2NTeF_5 etc. verwendet, die Handhabung von VF_5 erforderte die Benutzung einer Metallvakuumapparatur.

Ausgangsverbindungen: WF_6 und MoF_6 wurden von der Fa. Ozark-Mahoning, USA, bezogen. Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffe (Kaltrone) wurden von der Fa. Kali-Chemie bezogen, Perfluorbutansulfonylfluorid wurde von der Fa. Bayer AG, Leverkusen, erhalten. $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ ³⁾, H_2NTeF_5 ³⁾, Cl_2NTeF_5 ⁴⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

MoCl₅⁸⁾, ReCl₅⁹⁾ und VCl₄¹⁰⁾ wurden durch Elementchlorierung bei erhöhten Temperaturen erhalten. VF₅ entsteht durch Fluorierung von Vanadium in einem Hochdruckmonelautoklaven bei 380 °C/200 at. Zur Reinigung wurde das viskose, farblose Pentafluorid in einer Edelstahlapparatur sublimiert und in einem Behälter aus Polyperfluorpropen mit Metallventil gelagert.

(Pentafluortelluroimino)molybdäntetrafluorid (2): In einem 100-ml-Edelstahlautoklaven mit magnetischer Innenführung werden in einem Handschuhkasten unter Argon 10.65 g (34.26 mmol) frisch destilliertes (CH₃)₃SiNHTeF₅ und 20 ml getrocknetes und sauerstofffreies Frigen 113 (C₂Cl₃F₃) gefüllt. Diese Mischung wird gut durchgerührt und auf Stickstofftemperatur abgekühlt. An einer Metallvakuumapparatur werden nun im statischen Vakuum 4.00 g (19.05 mmol) MoF₆ aufkondensiert. Über Nacht wird langsam von –78 °C bis Raumtemp. erwärmt und 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nun werden alle flüchtigen Anteile (R₃SiF, MoF₆, H₂NTeF₅) abgepumpt. Das Rohprodukt wird jetzt zur fast vollständigen Entfernung des noch vorhandenen H₂NTeF₅ 20 h bei 40 °C im Hochvak. belassen. Reines Produkt fällt schließlich bei der Sublimation im Hochvak. an. Erhalten werden 4.8 g (62%) reiner, farbloser, kristalliner Feststoff, der äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Schmp. 137 °C (Zers. im abgeschmolzenen Röhrchen), Subl. 125 °C/7 · 10^{–3} mbar. – IR (Nujol): 1138 (vMo=N, ss), 1130 (Sch), 980 (sschw), 926 (schw), 753 (ss), 738 (ss), 720 (s), 705 (schw), 692 (m), 678 (ss), 653 (ss), 532 cm^{–1} (m). – Raman (fest): 1138 (30), 722 (89), 698 (62), 668 (100), 315 (21), 257 (19), 241 (16), 203 (15), 172 (13), 145 cm^{–1} (11). – ¹⁹F-NMR (Acetonitril, CFCl₃ ext.): Stark entartetes AB₄-Spektrum der NTeF₅-Gruppe: 8A = 8B = –51.13, δ(Mo)F = +179.33. – MS (Massenzahlen bezogen auf ⁹⁸Mo und ¹³⁰Te; Intensitäten in % schließen alle Isotope ein): m/e = 413 (MoTeNF₉⁺, 3.7), 394 (MoTeNF₈⁺, 100), 260 (Te₂⁺, 10), 225 (TeF₅⁺, 79), 206 (TeF₄⁺, 6), 193 (MoF₅⁺, 5), 187 (TeF₃⁺, 89), 174 (MoF₄⁺, 55), 168 (TeF₂⁺, 55), 155 (MoF₃⁺, 28), 149 (TeF⁺, 43), 136 (MoF₂⁺, 11), 130 (Te⁺, 14), 117 (MoF⁺, 7), 98 (Mo⁺, 5).

F₉MoNTe (408.5) Ber. F 41.85 Mo 23.48 N 3.43 Gef. F 39.50 Mo 24.96 N 3.44

Tellur konnte neben Molybdän nicht bestimmt werden.

(Pentafluortelluroimino)molybdäntetrachlorid (4): In einem 100-ml-Edelstahlautoklaven mit magnetischer Innenführung werden in einem Handschuhkasten unter Argon 2.76 g (6.76 mmol) F₄Mo = NTeF₅ in gut getrocknetem und sauerstofffreiem Methylenchlorid suspendiert. Nun werden an einer Glasvakuumapparatur bei –196 °C 1.11 g (9.47 mmol) frisch destilliertes BCl₃ aufkondensiert. Der Autoklav wird in eine Methanol/Trockeneis-Kältemischung gestellt und während 40 h auf Raumtemp. gebracht. Entstandenes BF₃ und das Lösungsmittel werden bei Raumtemp. in eine auf –196 °C gekühlte Falle abgepumpt. Im Autoklaven verbleibt ein rotbrauner Feststoff, der im Ölumpenvak. sublimiert wird. Ausb. 1.95 g (61%) rotbrauner kristalliner Feststoff, der äußerst luft- und hydrolyseempfindlich ist. Schmp. 186 °C, Subl. 131 °C/7 · 10^{–1} mbar. – IR (Nujol): 1110 (vMo=N, m), 1010 (schw), 980 (sschw), 908 (schw), 812 (m), 760 cm^{–1} (vTe – F, ss). – Die Aufnahme eines Ramanspektrums war nicht möglich, da sich die Substanz im Laserlicht zersetzte. – ¹⁹F-NMR (in CH₂Cl₂/CH₃CN 3:1, CFCl₃ ext. Standard): Sehr stark entartetes AB₄-Spektrum der NTeF₅-Gruppe: 8A = 8B = –50.93. – MS (wie bei 2): m/e = 442 (MoTeNF₅Cl₃⁺, 0.5), 423 (MoTeNF₄Cl₃⁺, 3), 388 (MoTeNF₄Cl₂⁺, 1.5), 273 (MoCl₅⁺, 4.7), 260 (TeF₅Cl⁺, 9), 241 (TeF₄Cl⁺, 15), 225 (TeF₃⁺, 42), 222 (MoCl₃F⁺, 95), 206 (TeF₄⁺, 7), 203 (MoCl₃⁺, 88), 187 (TeF₃⁺, MoCl₂F⁺, 100), 168 (TeF₂⁺, MoCl₂⁺, 8), 165 (TeCl⁺, 19), 152 (MoClF⁺, 15), 149 (TeF⁺, 18), 133 (MoCl⁺, 7), 130 (Te⁺, 10), 117 (MoF⁺, 14), 98 (Mo⁺, 1.3).

Cl₄F₅MoNTe (474.4) Ber. Cl 29.90 F 20.03 Mo 20.33 N 2.95 Te 26.90

Gef. Cl 30.21 F 19.84 Mo 19.87 N 2.94 Te 26.33

(Pentafluortelluroimino)wolframtetrafluorid (1): In einem Handschuhkasten werden unter Argon in einen Kel-F (Polychlortrifluorethenyl)-Reaktor mit Edelstahlventil und Magnetrühr-

stab 9.14 g (29.40 mmol) frisch destilliertes $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ und 15 ml Frigen 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$), getrocknet und sauerstofffrei, gefüllt. Es wird gut durchgerührt und auf -196°C abgekühlt. Dann werden an einer Metallvakuumapparatur im statischen Vakuum 4.38 g (14.70 mmol) WF_6 aufkondensiert. Es wird über Nacht aus -78°C aufgetaut und 9 Tage bei Raumtemp. gerührt. Jetzt werden entstandenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgepumpt. Zurück bleibt ein hellbeigefarbener Feststoff und das ebenfalls bei der Reaktion entstandene H_2NTEF_5 , das sich auch während 40 h im Hochvak. nicht abpumpen lässt. Zur Entfernung des Amins wird das Rohprodukt aus reichlich Sulfurylfluoridchlorid (SO_2ClF) in einer abgeschmolzenen Ampulle umkristallisiert. Die hier anfallende Wolframverbindung enthält nur noch Spuren von Pentafluortelluroamin. In der darauffolgenden Ölpumpensublimation fällt reines **1** an. Ausb. 0.72 g (10%), farbloser, kristalliner, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff. Schmp. 114.3°C (im abgeschmolzenen Röhrchen), Subl. $98^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-2}$ mbar. – IR (Nujol): 1190 (vW=N, ss), 1182 (Sch), 733 (ss), 718 (schw), 685 (m), 674 (m), 546 cm^{-1} (m). – Raman (fest): 1192 (25), 1177 (11), 1054 (3), 1032 (1), 752 (7), 736 (Sch), 723 (94), 705 (15), 668 (100), 657 (Sch), 553 (3), 513 (1), 507 (1), 440 (3), 428 (3), 318 (19), 310 (18), 282 (3), 257 (18), 245 (16), 215 (2), 197 (19), 188 (18), 173 (13), 149 (6), 115 (4), 95 cm^{-1} (4). – $^{19}\text{F-NMR}$ (in flüssigem SO_2 , CFCl_3 ext. Standard): Stark entartetes AB_4 -Spektrum der NTEF_5 -Gruppe: $\delta\text{A} = \delta\text{B} = -47.5$, $\delta\text{WF} = +168$. – MS (bezogen auf ^{184}W , sonst wie bei **2**): $m/e = 499$ (WTeNF_9^+ , 25), 480 (WTeNF_8^+ , 100), 442 (WTeNF_6^+ , 1.8), 423 (WTeNF_5^+ , 1), 404 (WTeNF_4^+ , 0.3), 279 (WF_5^+ , 61), 260 (WF_4^+ , 89), 241 (WF_3^+ , 55), 225 (TeF_5^+ , 72), 222 (WF_2^+ , 36), 206 (TeF_4^+ , 30), 203 (WF^+ , 19), 187 (TeF_3^+ , 98), 168 (TeF_2^+ , 51), 149 (TeF^+ , 27), 130 (Te^+ , 17).

F_8NTeW (496.4) Ber. F 34.44 N 2.82 Te 25.70 W 37.03
Gef. F 34.27 N 2.81 Te 25.43 W 36.90

(Pentafluortelluroimino)vanadiumtrifluorid (**3**): In einem Handschuhkasten werden unter Argon in ein Kel-F (Polychlortrifluorethylen)-Gefäß mit Edelstahlventil und Magnetrührstab 3.20 g (13.41 mmol) frisch sublimiertes H_2NTEF_5 gefüllt und in 10 ml trockenem und sauerstofffreiem Perfluorbutansulfurylfluorid ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$) gelöst. An einer Metallvakuumapparatur werden nun im statischen Vakuum 1.91 g (13.27 mmol) VF_5 aufkondensiert. Über Nacht wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend noch 24 h bei 25°C gerührt. Das entstandene HF (Gas-IR) und das Lösungsmittel werden i. Vak. in eine auf -196°C gekühlte Falle abgepumpt. Im Kel-F-Reaktor verbleibt ein hellorangefarbener Rückstand, der im Ölpumpenvak. unter Farbvertiefung bei 70°C an einen auf -30°C gekühlten Finger sublimiert wird. Ausb. 3.2 g (71%) orangefarbene, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Schmp. 159°C (im abgeschmolzenen Röhrchen), Subl. $70^\circ\text{C}/8 \cdot 10^{-2}$ mbar. – IR (Nujol-Verreibung, KCl): 1080 (vV=N, s), 1055 (s), 988 (sschw), 918 (schw), 736 (ss), 713 (Sch), 675 (schw), 605 (sschw), 535 cm^{-1} (schw). – Raman (fest): 1120 (6), 1072 (8), 775 (36), 721 (16), 670 (100), 563 (21), 351 (13), 317 (24), 257 (24), 213 (7), 140 (9), 95 cm^{-1} (10). – $^{19}\text{F-NMR}$ (Acetonitril/ CH_2Cl_2 1:3, CFCl_3 ext. Standard): AB_4X_3 -Spektrum mit $\delta\text{A} = -34.17$, $\delta\text{B} = -41.20$, $\delta\text{X} = -50.33$, $J\text{AB} = 187$, $J^{125}\text{TeB} = 3506$ Hz. – MS (wie bei **2**): $m/e = 347$ (VTeNF_8^+ , 6), 328 (VTeNF_7^+ , 17), 260 (Te_2^+ , 6), 225 (TeF_5^+ , 52), 206 (TeF_4^+ , 9), 187 (TeF_3^+ , 100), 168 (TeF_2^+ , 15), 149 (TeF^+ , 7), 130 (Te^+ , 3), 127 (VF_4^+ , 10), 108 (VF_3^+ , 39), 89 (VF_2^+ , 7), 70 (VF^+ , 4), 51 (V^+ , 3).

F_8NTeV (344.5) Ber. F 44.11 N 4.07 Te 37.04 V 14.79
Gef. F 44.40 N 4.14 Te 36.50 V 14.50

(Pentafluortelluroimino)vanadiumtrichlorid (**5**): 4.11 g (11.93 mmol) $\text{F}_3\text{V}=\text{NTEF}_5$ werden in einem Handschuhkasten in einen 100-ml-Edelstahlautoklaven mit magnetischer Innenrührung gefüllt und in 25 ml gut getrocknetem und sauerstofffreiem Methylchlorid suspendiert. An einer Glasvakuumapparatur werden 1.44 g (12.29 mmol) BCl_3 , das vor Gebrauch bei -50°C i. Vak. umkondensiert wird, aufkondensiert. Der Autoklav wird in ein Dewar-Gefäß mit Methanol/

Trockeneis-Mischung gestellt und während 30 h auf Raumtemp. gebracht. Der gesamte Autoklaveninhalt wird nun in eine auf – 196 °C gekühlte Falle gezogen, das entstandene Bortrifluorid IR-spektroskopisch nachgewiesen und bei – 85 °C abgepumpt. Das Lösungsmittel wird bei – 40 °C i. Vak. abdestilliert. Zurück bleibt eine leicht bewegliche, rotbraune Flüssigkeit und wenig brauner Feststoff, der NMR-spektroskopisch als TeF₄ identifiziert wurde. Es wird nochmals bei Raumtemp. i. Vak. in eine auf – 78 °C gekühlte Falle umdestilliert. Ausb. 2.8 g (60%) rotbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Schmp. – 68 °C (im abgeschlossenen Röhrchen), Sdp. + 84.3 °C. – IR (flüssig, NaCl): 1109 (vV = N, m), 1049 (sschw.), 758 (ss), 746 (s), 631 cm^{–1} (schw.). – Raman (flüssig): 1100 (4, p), 1080 (3, p), 707 (10, p), 657 (37, p), 504 (6, p), 465 (7, p), 465 (7, p), 410 (22, p), 387 (100, p), 274 (12, p), 141 (Sch), 122 cm^{–1} (66, dp). – ¹⁹F-NMR (reine Flüssigkeit, CFCl₃ ext. Standard): AB₄-Spektrum der NTeF₅-Gruppe mit δA = – 37.17, δB = – 40.90, J¹²⁵TeB = 3497 Hz. – MS (wie bei 2): m/e = 376 (VTeNF₄Cl₃⁺, 1.4), 360 (VTeNF₅Cl₂⁺, 2.5), 341 (VTeNF₄Cl₂⁺, 3.2), 311 (VTeF₅Cl⁺, 2.1), 260 (TeF₅Cl⁺, 4.2), 225 (TeF₅⁺, 100), 206 (TeF₄⁺, 16), 187 (TeF₃⁺, 71), 168 (TeF₂⁺, 19), 149 (TeF⁺, 8), 130 (Te⁺, 6.7), 86 (VCl⁺, 15), 70 (VF⁺, 3.2).

Cl₃F₅NTeV (393.9) Ber. Cl 27.00 F 24.12 N 3.56 Te 32.39 V 12.93
Gef. Cl 27.31 F 23.87 N 3.47 Te 31.52 V 12.85

- ¹⁾ K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 413 (1981).
- ²⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. **94**, 890 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 877 (1982).
- ³⁾ K. Seppelt, Inorg. Chem. **12**, 2837 (1977).
- ⁴⁾ H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz und K. Seppelt, Inorg. Chem. **22**, 2183 (1983).
- ⁵⁾ U. Weiher, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem. **457**, 105 (1979).
- ⁶⁾ F. Weller, U. Müller, U. Weiher und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 191 (1980).
- ⁷⁾ J. Strähle und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **338**, 287 (1965).
- ⁸⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 3, S. 1543, F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- ⁹⁾ Lit. ⁸⁾, S. 1608.
- ¹⁰⁾ Lit. ⁸⁾, S. 1411.

[15/84]