

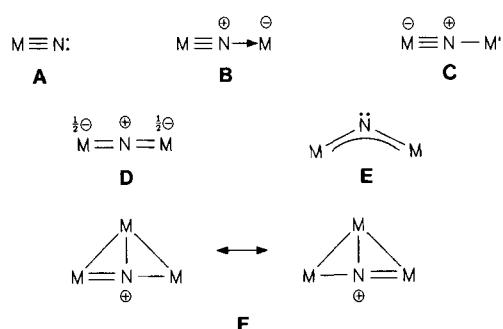
# Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen

Von Kurt Dehnicke\* und Joachim Strähle

Neue Synthesen und zahlreiche Strukturbestimmungen haben im vergangenen Jahrzehnt das auch heute noch junge Gebiet der Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen außerordentlich belebt. Neben der terminalen Funktion des Nitridoliganden  $M\equiv N$ : tritt dieser auch als linearer  $\mu_2$ -Brückenligand in symmetrischer und asymmetrischer Koordination auf; man kennt Beispiele mit nahezu rechteckiger Brückefunktion, und schließlich fungiert er auch als  $\mu_3$ -Brückenligand. Entsprechend vielseitig sind auch die Impulse, die von Nitrido-Komplexen für die Synthese ausgehen: Sie dienen unter anderem zur Herstellung von Phosphaniminato- und von Thionitrosyl-Komplexen sowie zur Synthese von Metallaheterocyclen vom Typ  $MN_3S_2$  und  $MN_3P_2$  mit delokalisierten  $\pi$ -Systemen. Komplexe mit terminaler Nitridogruppe werden in der Technetiumchemie als Radiopharmazeutika eingesetzt, und wegen des starken *trans*-Einflusses der  $M\equiv N$ : -Gruppe eignen sich Nitrido-Komplexe des Molybdäns als Katalysatoren bei der Olefinmetathese. Schließlich stießen Nitrido-Komplexe auch bei Theoretikern auf großes Interesse.

## 1. Einleitung

In diesem Aufsatz wird – in Anschluß an den von uns 1981 publizierten Übersichtsartikel<sup>[1]</sup> – ein Überblick über die Entwicklung der Chemie von Nitrido-Komplexen mit Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrachbindungen gegeben. Waren bis dahin nur Komplexe mit terminalen Nitridoliganden sowie Komplexe mit linearen asymmetrischen und symmetrischen Brücken **B** bzw. **D** bekannt, so wurden inzwischen Komplexe mit gewinkelten Brücken **E** mit Bindungswinkeln bis zu  $91.3^\circ$  synthetisiert. Mehrere Beispiele mit der ungewöhnlichen T-förmigen Brückenanordnung **F** in dreikernigen Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen konnten ebenfalls hergestellt werden. Eine Übersicht über die bisher nachgewiesenen Bindungsfunktionen des Nitridoliganden zeigt Schema 1.



Schema 1. Bisher nachgewiesene Bindungsfunktionen des Nitridoliganden. **A** = terminal, **B** = asymmetrische, lineare Brücke vom Donor-Acceptor-Typ, **C** = asymmetrische, lineare Brücke mit Kovalenzbindung, **D** = symmetrische, lineare Brücke, **E** = gewinkelte Brücke, **F** = T-förmige Anordnung.

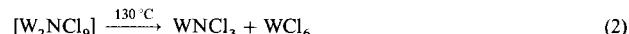
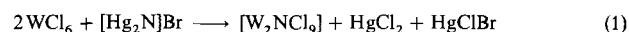
Nitrido-Komplexe wurden auch ausführlich von Nugent und Mayer<sup>[2]</sup> in einer Monographie über Metall-Ligand-Mehrachbindungen behandelt. Im vorliegenden Artikel wird

auf Nitrido-Komplexe mit interstitiellen N-Atomen, wie sie z.B. in  $NEt_4[FeRu_3N(CO)_12]$ <sup>[3]</sup> oder  $[(Ph_3PAu)_3N]^{2+}$ <sup>[4]</sup> vorkommen, nicht eingegangen.

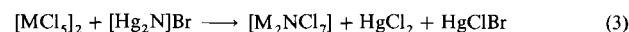
## 2. Neue Synthesewege

### 2.1. Reaktionen mit dem Bromid der Millonschen Base

Unter den neuen Verfahren zur Synthese von Nitridoübergangsmetall-Komplexen dominieren Reaktionen von Metallhalogeniden mit Nitridübertragungsreagentien, die Liganden austauschreaktionen entsprechen. Eines dieser Übertragungsreagentien ist die Millonsche Base  $[Hg_2N]OH$ , die leicht in wasserfreier Form zugänglich ist<sup>[5]</sup> und trotz ihrer polymeren Struktur<sup>[6]</sup> und der daraus resultierenden Schwerlöslichkeit erstaunlich reaktiv ist. So reagiert das Bromid dieser Base in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit Wolframhexachlorid unter Bildung des zweikernigen  $\mu$ -Nitrido-Komplexes  $[W_2NCl_9]$ <sup>[7]</sup> [Gl. (1), Schema 2 oben], dessen Thermolyse zu dem auch auf anderem Wege zugänglichen  $WNCl_3$ <sup>[1]</sup> führt [Gl. (2)].



Von den mitentstehenden Quecksilberhalogeniden lassen sich die Halogenidnitride durch Erwärmen im Vakuum trennen. Auf diese Weise wurden, ausgehend von den Metallpentachloriden, auch erstmalig die Chloridnitride von Molybdän(v) und Wolfram(v) erhalten [Gl. (3),  $M = Mo, W$ ]<sup>[8, 9]</sup>.



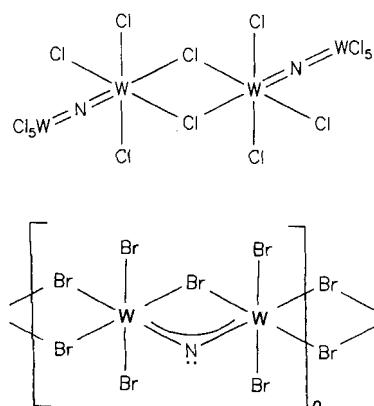
Diese Reaktion läßt sich auch auf die Synthese von Bromidnitriden übertragen. So erhält man durch Erwärmen von Wolframhexabromid mit  $[Hg_2N]Br$  in Dibrommethan glatt  $WNBr_3$ <sup>[10]</sup>, aus Wolframpentabromid entsprechend  $[W_2NBr_7]$ <sup>[10]</sup> (Schema 2 unten) und aus Molybdäntetabro-

[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn  
Prof. Dr. J. Strähle  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

mid den Nitrido-Komplex von vierwertigem Molybdän<sup>[10]</sup> [Gl. (4)]. Alle Umsetzungen verlaufen nahezu quantitativ, so daß die Reaktionen auch zur Synthese der <sup>15</sup>N-markierten Präparate geeignet sind<sup>[17]</sup>.



Nach den IR-spektroskopischen Befunden und den magnetischen Suszeptibilitäten sind die Halogenidnitride sowohl über Nitrido- als auch über Halogenobrücke miteinander verknüpft, wobei auch bei den Verbindungen mit gewinkelten M-N-M-Brücke hohe M-N-Bindungsgrade realisiert sind (Schema 2).



Schema 2. Schematisierte Struktur der Verbindungen  $[\{W_2NCl_9\}_2]^-$  (oben) und  $[\{W_2NBr_7\}]_n^-$  (unten).

Das nach Gleichung (3) zugängliche  $[\text{Mo}_2\text{NCl}_7]$  läßt sich in  $\text{POCl}_3$  mit Chlor zu dem gemischtvalemten  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Chloridnitrid  $[\text{Mo}_2\text{NCl}_8]$  oxidieren, das mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in  $(\text{PPh}_4)_2[\{W_2NCl_9\}_2]$  überführt werden kann<sup>[11]</sup>. Die Struktur des Anions (Abb. 1) ent-

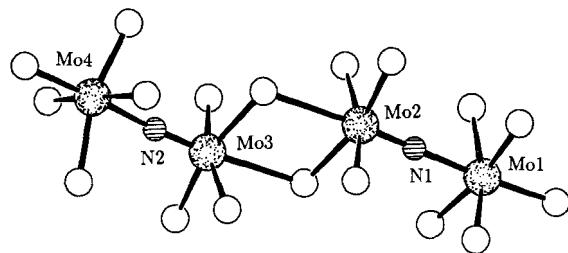


Abb. 1. Struktur des Anions  $[\{W_2NCl_9\}_2]^-$ . Die weißen Kugeln sind Cl-Atome.

spricht der des  $[\{W_2NCl_9\}_2]$ -Moleküls, allerdings ist die Mo-N-Mo-Brücke mit Mo-N-Abständen von 167 und 212 pm stark asymmetrisch<sup>[11]</sup>. Das Anion lässt sich daher als ein Donor-Acceptor-Komplex von  $[\text{MoNCl}_4]^-$  mit  $\text{MoCl}_5$  auffassen. Tatsächlich lässt es sich leicht aus diesen Komponenten in Dichlormethan herstellen<sup>[11]</sup>.

Auch  $[\text{W}_2\text{NCl}_7]$  kann mit Chlor zu gemischtvalemtem  $[\text{W}_2\text{NCl}_8]$  oxidiert werden, das abweichend von  $[\text{Mo}_2\text{NCl}_8]$  mit  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  unter Bildung des Dianions  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^{2-}$  reagiert<sup>[19]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse des  $\text{AsPh}_4^+$ -Salzes<sup>[12]</sup> ergab die eckige Anordnung der äquatorialen Chloratome und eine lineare W-N-W-Achse mit W-N-Abständen von 171 und 203 pm, was etwa mit der Schreibweise  $\text{W}\equiv\text{N}^\oplus-\text{W}^\ominus$  in Einklang ist. Unklar ist, welches der beiden Wolframatome fünfwertig ist; möglicherweise ist es das mit der kurzen W-N-Bindung, da man bei d<sup>1</sup>-Konfiguration mit Jahn-Teller-Stabilisierung zu rechnen hat, die sich entlang der vierzähligen Achse auswirken kann. Hierzu paßt der auffällig kurze W-W-Abstand von 373.3 pm, der deutlich kürzer ist als in W-N-W-verbrückten Wolfram(vi)-Komplexen wie  $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ <sup>[1]</sup> mit W-W-Abständen von 386.0 pm. Ein im Bereich des  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^{2-}$ -Ions liegender W-W-Abstand von 372.8 pm wurde auch in dem tetrameren Anion von  $(\text{NHMe}_3)_2[\{\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gefunden, in dem ebenfalls Wolfram(v)- und Wolfram(vi)-Atome über lineare W-O-W-Brücken verknüpft sind<sup>[13]</sup>.



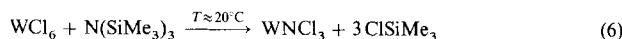
Kurt Dehnicke wurde 1931 in Köln geboren. Er studierte Chemie von 1950 bis 1955 in Leipzig und wurde 1957 bei J. Goubeau in Stuttgart mit einer Dissertation über Bortrifluorid-Addukte an Aminosäuren promoviert. 1965 habilitierte er sich für Anorganische Chemie mit einer Arbeit über die Chemie von Verbindungen mit elektropositivem Chlor. 1967 erhielt er einen Ruf an die Universität Marburg. 1989 wurde er mit dem Wilhelm-Klemm-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker ausgezeichnet. Hauptarbeitsgebiete sind Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Stickstoff-Mehrachskomplexen, Alkinkomplexe von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen und Polyselenido- und Polytelluridokomplexe.



Joachim Strähle, 1937 in Dresden geboren, studierte von 1958 bis 1963 in Stuttgart Chemie und promovierte 1965 bei K. Dehnicke mit einer Arbeit über Metallazid- und -nitridhalogenide. Nach drei Jahren bei G. Brauer in Freiburg und fünf Jahren bei H. Bärnighausen in Karlsruhe (Einführung in die Kristallstrukturanalyse) habilitierte er sich 1973 mit einer Abhandlung über Synthesen und Kristallstrukturen von Metall-Stickstoff-Verbindungen. Im selben Jahr nahm er einen Ruf an die Universität Tübingen als Leiter der Abteilung für Anorganische Strukturchemie an, wurde 1975 Nachfolger von W. Rüdorff und ist seit 1976 Inhaber des Lehrstuhls für Anorganische Chemie I. Seine Arbeitsgruppe befaßt sich mit der Synthese und Kristallstrukturanalyse von Übergangsmetallgold-Clustern, Koordinationsverbindungen mit Stickstoff-Donor-Liganden und Metallfluoridnitriden.

## 2.2. Reaktionen mit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ und mit $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$

Sehr effiziente, wenn auch noch wenig genutzte Nitridübertragungsreagentien sind silylierte und stannylierte Amine. Mit Wolframhexachlorid reagiert Tris(trimethylsilyl)amin unter Kühlung zu sehr reinem  $[\text{W}_2\text{NCl}_9]$  [Gl. (5)], bei Raumtemperatur zu  $\text{WNCl}_3$ <sup>[14]</sup> [Gl. (6)].



Es gibt Hinweise, daß die Reaktionen (5) und (6) unter schrittweiser Abspaltung von Trimethylchlorsilan verlaufen. Bei der Umsetzung mit  $[\text{MoNCl}_4]^-$  bleibt diese Reaktion auf der ersten Substitutionsstufe stehen. Das Reaktionsprodukt  $[\text{MoNCl}_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^-$  läßt sich als Tetraphenylphosphoniumsalz isolieren<sup>[15]</sup> (Abb. 2). Neben dem sehr kurzen Mo-

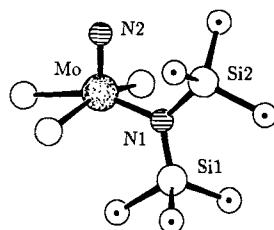
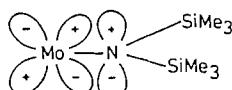


Abb. 2. Struktur des Anions  $[\text{MoNCl}_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^-$ . Die weißen Kugeln am Mo-Atom sind Cl-Atome, die Kugeln mit zentriertem Punkt an den Si-Atomen die C-Atome der Methylgruppen.

N-Abstand des Nitridoliganden von 164.8 pm, der einer  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Bindung entspricht, hat auch die Mo-N-Bindung des Amidoliganden mit 193.7 pm einen merklichen  $\pi$ -Bindungsanteil. Demgemäß ist auch die Umgebung am Stickstoffatom N1 planar (Schema 3).



Schema 3. Planare Umgebung am N-Atom des Amidoliganden aufgrund von  $\pi$ -Bindungsanteilen der Mo-N-Bindung.

Noch stärker ist der  $\pi$ -Bindungsanteil an der Metall-Stickstoff-Bindung in dem allerdings auf andere Weise (aus  $\text{VCl}_4$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ) zugänglichen monomeren Nitreno-Komplex<sup>[\*1]</sup>  $[\text{Cl}_3\overset{\oplus}{\text{V}}=\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{SiMe}_3]$  mit einem V-N-Si-Bindungswinkel von 177.5° und einer sehr kurzen, einer Dreifachbindung entsprechenden V-N-Bindung von 159 pm<sup>[16]</sup>.

Das nach Reaktion (5) zugängliche  $[\text{W}_2\text{NCl}_9]$  reagiert mit Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Bildung von  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ , in dem – analog zu  $[\text{W}_2\text{NCl}_9]^{2-}$ <sup>[9, 12]</sup> – die äquatorialen Chloratome eclipsisch angeordnet sind<sup>[14]</sup> (Abb. 3).

[\*] In diesem Beitrag werden Komplexe mit linearer  $\overset{\oplus}{\text{M}}=\overset{\ominus}{\text{X}}$ -Anordnung ( $\text{sp}$ -hybridisiertes N-Atom) als Nitreno-Komplexe bezeichnet, solche mit abgewinkelter  $\text{M}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{X}$ -Anordnung ( $\text{sp}^2$ -hybridisiertes N-Atom) als Imido-Komplexe [1].

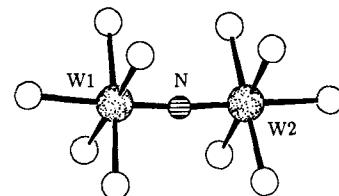
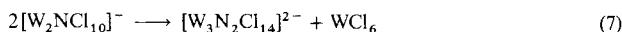


Abb. 3. Struktur des Anions  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ . Die weißen Kugeln sind Cl-Atome.

Die beiden Wolframatome sind nun, anders als im  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^{2-}$ -Ion, über eine fast symmetrische Nitridobrücke mit einem W-N-W-Bindungswinkel von 173° und W-N-Abständen von 179 und 188 pm verknüpft, was etwa Doppelbindungen entspricht. Der merkliche *trans*-Einfluß des Nitridoliganden zeigt sich in diesen um 9 pm längeren W-Cl-Abständen im Vergleich zu den übrigen W-Cl-Bindungen. Ähnlich sind die Verhältnisse im Anion von  $(\text{PMe}_3\text{Ph})_2[\text{Ta}_2\text{OCl}_{10}]^{17}$ , das isoelektronisch zum  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ -Ion ist. Hier unterscheiden sich die Ta-Cl-Abstände  $\text{Ta}-\text{Cl}_{\text{ax}}/\text{Ta}-\text{Cl}_{\text{eq}}$  ( $\text{ax}$  = axial,  $\text{eq}$  = äquatorial) wegen des geringeren *trans*-Einflusses des Oxoliganden der Ta-O-Ta-Brücke nur um 4 pm<sup>[17]</sup>.

In Dichlormethan zersetzt sich das  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ -Ion langsam unter Abspaltung von Wolframhexachlorid und Bildung des dreikernigen  $\mu$ -Nitrido-Komplexes  $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ <sup>[18]</sup> [Gl. (7)].



Die Strukturanalyse zeigt eine nahezu lineare Anordnung der Gerüstatome, und alle zwölf äquatorialen Chloratome stehen eclipsisch zueinander (Abb. 4). Die W-N-Abstände

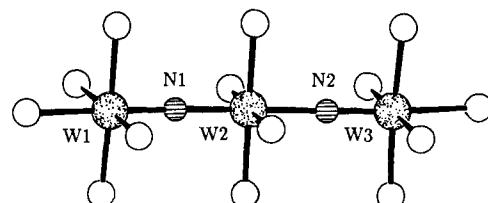


Abb. 4. Struktur des anionischen  $\mu$ -Nitrido-Komplexes  $[\text{W}_3\text{N}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ . Die weißen Kugeln sind Cl-Atome.

am zentralen Wolframatom W2 entsprechen mit 207 pm recht gut dem Erwartungswert für Einfachbindungen, während die beiden anderen W-N-Abstände mit 184 pm etwa im Bereich von Doppelbindungen sind. Die Ursache für die relativ langen W-N-Bindungen am zentralen Wolframatom dürfte die Konkurrenz der beiden N-Atome um die Elektronen des  $d_{z^2}$ -Orbitals sein.

Substituiert man eines der Chloratome in  $[\text{W}_2\text{NCl}_9]$  durch den zweizähnigen Chelatliganden des Dichlorophosphat-Ions, so kommt es zu einer ungewöhnlichen Überbrückung der W-N-W-Achse bei gleichzeitiger Verengung des W-N-W-Bindungswinkels auf 166.2°<sup>[19]</sup> (Abb. 5).

Ein noch kleinerer M-N-M-Bindungswinkel liegt mit 128° in der Struktur des cyclischen, einen nicht ganz ebenen sechsgliedrigen  $\text{Ta}_3\text{N}_3$ -Ring bildenden  $\{[\text{Cp}^*\text{TaN}(\text{Cl})]\}_3$  ( $\text{Cp}^*$  =

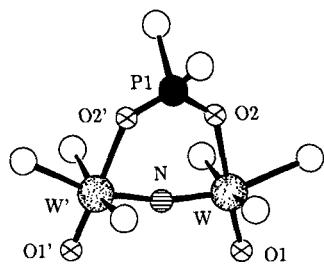


Abb. 5. Struktur des Anions  $[Cl_3OWNWOCl_3(O_2PCl_2)]^{2-}$ . Die weißen Kreise sind Cl-Atome, die gekreuzten O-Atome, die schwarze Kugel ein P-Atom.

$C_5Me_5$ ) vor, das näherungsweise als Triazatritantalabenzol aufgefaßt werden kann<sup>[20]</sup> (Abb. 6). Die Ta-N-Abstände unterscheiden sich nur relativ gering im Bereich von 184

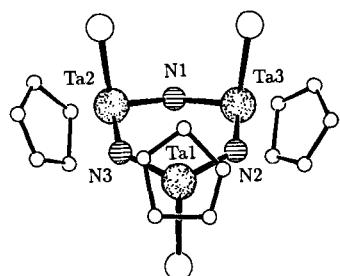
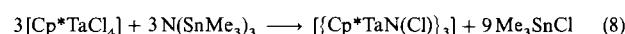


Abb. 6. Struktur des benzolanalogen Nitrido-Komplexes  $\{[Cp^*TaN(Cl)]_3\}$ . Zur besseren Übersicht sind die Methylgruppen am  $Cp^*$ -Liganden nicht mit eingezeichnet worden. Die C-Atome sind als kleine weiße Kreise, die Cl-Atome als große weiße Kreise dargestellt.

bis 191 pm, was etwa Ta-N-Doppelbindungen entspricht, wenn man den Wert von 185 pm im Anion von  $(NH_4)_3[Br_5Ta=N=TaBr_5]$ <sup>[11]</sup> als Bezugsgröße wählt.

Die Verbindung wurde aus  $[Cp^*TaCl_4]$  und  $N(SnMe_3)_3$  bei 50 °C in Toluol in Form leuchtend gelber Kristalle erhalten<sup>[20]</sup> [Gl. (8)]. Die entsprechende Methylverbindung  $\{[Cp^*TaN(CH_3)]_3\}$  entsteht bei der Ammonolyse von  $[Cp^*TaMe_4]$ <sup>[21]</sup> [siehe Gl. (12)].

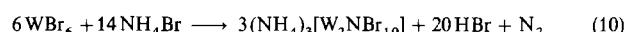
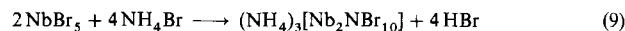


Die besondere Stabilität benzolanaloger cyclischer Trimere von Metallnitriden hatten R. Hoffmann et al. kurz zuvor vorausgesagt<sup>[22]</sup> (siehe Abschnitt 6).

### 2.3. Reaktionen mit Ammoniak

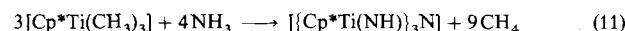
Umsetzungen von Metallhalogeniden mit Ammoniak verlaufen meist uneinheitlich und führen im allgemeinen zu Substanzgemischen. Störend wirkt hierbei oft die Bildung von Ammoniumhalogenid als Nebenprodukt. So führt beispielsweise die Ammonolyse von Niobpentabromid zu einem Substanzgemisch von Amido- und Imidoderivaten und  $NH_4Br$ , aus dem nach Thermolyse bei 220 °C unter gleichzeitigem Sublimieren von Ammoniumbromid ein Bromidnitrid  $[Nb_6Br_9N_7]$  unbekannter Struktur entsteht<sup>[23]</sup>. Um diese Probleme zu umgehen, wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt, in der das Ammoniumhalogenid selbst als Reaktant eingesetzt wird. Auf diese Weise gelang die Synthese der zwei-

kernigen  $\mu$ -Nitrido-Komplexe  $(NH_4)_3[Nb_2NBr_{10}]$  [Gl. (9)],  $(NH_4)_3[Ta_2NI_{10}]$  und  $(NH_4)_3[W_2NBr_{10}]$  [Gl. (10)] durch Reaktion mit den Niob- und Tantalpentahalogeniden sowie mit Wolframhexabromid bei Temperaturen zwischen 300 °C und 420 °C<sup>[24]</sup>.



Nach der Kristallstrukturanalyse von  $(NH_4)_3[Nb_2NBr_{10}]$  hat das Anion  $D_{4h}$ -Symmetrie und eine lineare, symmetrische Nitridobrücke mit Nb-N-Abständen von 184.5 pm. Diese Abstände entsprechen den erwarteten Doppelbindungen<sup>[24]</sup>.

Die Probleme der Ammonolysereaktion von Metallhalogeniden umgingen Roesky et al., indem sie das Trimethyllderivat  $[Cp^*Ti(CH_3)_3]$  mit Ammoniak umsetzen und so unter Methanabspaltung in guter Ausbeute ein definiertes Titanimidnitrid herstellen konnten<sup>[25]</sup> [Gl. (11)]. Nach der Struktur-



analyse verknüpft der Nitridoligand N1 alle drei Titanatome, während die Imidoliganden  $\mu_2$ -Brücken zwischen den Ti-Atomen bilden<sup>[25]</sup> (Abb. 7). Die Ti-N1-Abstände lassen mit 191 pm einen geringen  $\pi$ -Bindungsanteil vermuten.

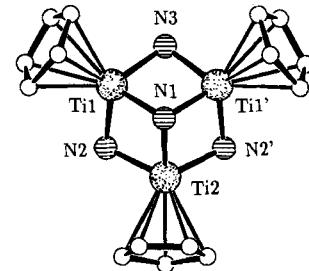
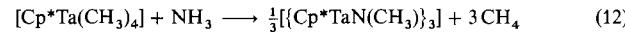
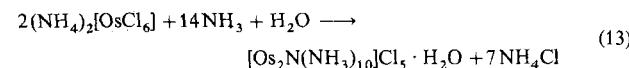


Abb. 7. Struktur des Imidonitrido-Komplexes  $\{[Cp^*Ti(NH)]_3N\}$ . Zur besseren Übersicht sind die Methylgruppen am  $Cp^*$ -Liganden und die H-Atome an den Imidoliganden nicht eingezeichnet worden.

In ähnlicher Weise ließ sich das schon erwähnte  $\{[Cp^*TaN(CH_3)]_3\}$  aus  $[Cp^*Ta(CH_3)_4]$  und Ammoniak im Überschuß in Benzol bei 20 °C erhalten<sup>[21]</sup> [Gl. (12)].



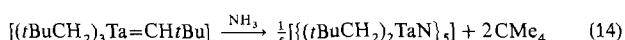
In erstaunlich guter Ausbeute entsteht der zweikernige  $\mu$ -Nitridoosmium(IV)-Komplex  $[(NH_3)_5OsNOs(NH_3)_5]Cl_5 \cdot H_2O$  in stark exothermer Reaktion durch Einwirken von Hydrazinhydrat auf festes  $(NH_4)_2[OsCl_6]$ <sup>[26]</sup>. Der Reaktion liegt die Disproportionierung von Hydrazin in  $N_2$  und  $NH_3$  zugrunde, so daß sie sich analog Gleichung (13) formulieren läßt.



Wegen des starken *trans*-Effektes des Nitridoliganden der linearen Os–N–Os-Brücke lassen sich die *trans*-ständigen NH<sub>3</sub>-Liganden leicht austauschen, so daß der Komplex als Startmaterial für Komplexe des Typs [X(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X]Cl<sub>5</sub> verwendet werden kann<sup>[26]</sup>. Interessant ist die Beobachtung, daß Reaktion (13) einen anderen Verlauf nimmt, wenn man die Komponenten in umgekehrter Reihenfolge miteinander reagieren läßt. Die Zugabe von festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] zu vorgelegtem Hydrazinhydrat führt dann zu den Distickstoffkomplexen [Os(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(N<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> und [Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub><sup>[26]</sup>.

Ein ähnliches Resultat wie der Ablauf von Reaktion (13) ergibt die allerdings experimentell aufwendigere Umsetzung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak bei 150 °C im Bombenrohr. Hierbei bildet sich nach neun Tagen der  $\mu$ -Nitrido-Komplex [Os<sub>2</sub>N(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O<sup>[27]</sup>.

Ein sehr bemerkenswertes Ergebnis liefert die Reaktion von (*t*BuCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ta=CH*t*Bu mit Ammoniak bei Raumtemperatur in Benzol<sup>[28]</sup> [Gl. (14)].



Das Produkt kristallisiert aus Toluol zusammen mit einem koordiniertem NH<sub>3</sub>-Molekül in der Zusammensetzung  $\{[(t\text{BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5\} \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ; seine Kristallstrukturanalyse führte zu der ungewöhnlichen T-förmigen Verknüpfung von drei der fünf Nitridogruppen und zu zwei  $\mu_2$ -Nitridobrücken mit einem sehr kleinen Bindungswinkel von 98°<sup>[28]</sup> (Abb. 8).

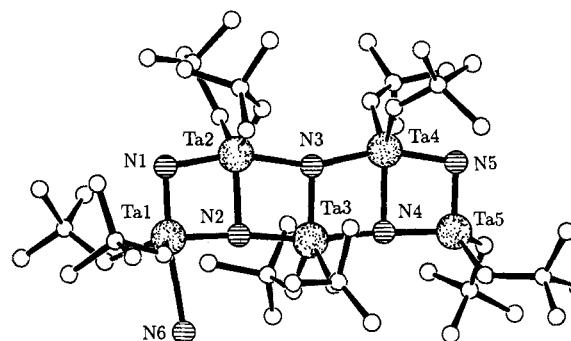
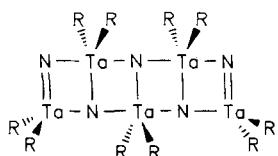


Abb. 8. Struktur von  $\{[(t\text{BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5\} \cdot \text{NH}_3$ . Die weißen Kugeln repräsentieren C-Atome.

Das Ta<sub>5</sub>N<sub>5</sub>-Gerüst ist nahezu eben; es läßt sich gut durch die Formulierung in Schema 4 wiedergegeben. Die kanten-



Schema 4. Schematische Darstellung des Ta<sub>5</sub>N<sub>5</sub>-Gerüsts im Nitrido-Komplex  $\{[(t\text{BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5\}$ .

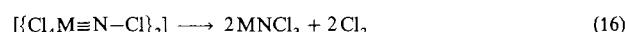
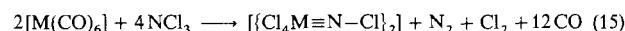
verknüpften Ta<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Einheiten geben das Verknüpfungsmotiv von kubischem TaN wieder, in das die Verbindung durch Thermolyse bei 820 °C überführt werden kann<sup>[28]</sup>.

Zur T-förmigen Verknüpfung von Metallatomen und zu Nitridobrücken mit sehr kleinen Bindungswinkeln siehe auch Abschnitt 3.4.

## 2.4. Reaktionen mit Stickstofftrichlorid

Stickstofftrichlorid, das sich in CCl<sub>4</sub>-Lösung gefahrlos handhaben läßt, ist zwar nur in wenigen Fällen erfolgreich zur Synthese von Nitrido-Komplexen anwendbar, dann aber sind die Umsetzungen sehr effizient. Neben der früher beschriebenen Synthese von [ReNCl<sub>4</sub>] aus ReCl<sub>5</sub><sup>[11]</sup> und der Reaktion von MoCl<sub>5</sub> mit NCl<sub>3</sub>, die zu [MoNCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> führte<sup>[29]</sup>, ließ sich kein anderes Metallchlorid mit NCl<sub>3</sub> umsetzen.

Dagegen führten die Umsetzungen der Metallhexacarboyle von Molybdän und Wolfram mit Stickstofftrichlorid im Überschuß nahezu quantitativ zu synthetisch wertvollen *N*-Chlornitreno-Komplexen [Gl. (15), M = Mo, W]<sup>[30, 31]</sup>. Das *N*-gebundene Chloratom hat in diesen Verbindungen einen merklichen ( $\delta+$ -)Charakter. Die Thermolyse führt dementsprechend unter Chlorabspaltung zu den Chloridnitriden MNCl<sub>3</sub><sup>[30, 31]</sup> [Gl. (16)].



Nach unseren Erfahrungen ist dies der effizienteste Zugang zu den Chloridnitriden MoNCl<sub>3</sub> und WNCl<sub>3</sub>, die ihrerseits die wichtigsten Ausgangsverbindungen in der Komplexforschung der Nitride von Molybdän und Wolfram sind.

Der partiell positive Charakter des *N*-gebundenen Cl-Atoms zeigt sich auch in der Fähigkeit des Pentachloroderivates [Cl<sub>5</sub>W≡N-Cl]<sup>-</sup>, als PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz ein Chlorid-Ion zu binden<sup>[32]</sup> (Abb. 9). Das Chlorid-Ion wird dabei unter Bildung einer linearen Cl<sub>3</sub>-Brücke zwischen zwei Anionen koordiniert.

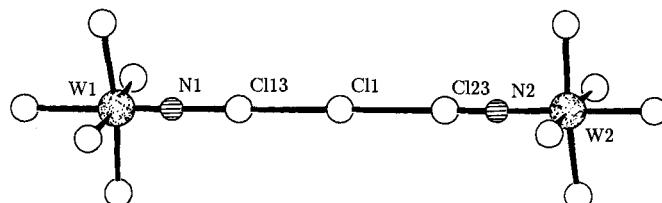
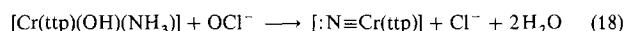
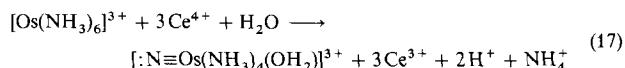


Abb. 9. Struktur des zweikernigen *N*-Chlornitren-Komplexes mit verbrückendem Chlorid-Ion  $\{[\text{Cl}_5\text{W}(\text{NCl})]_2\text{Cl}\}^3-$ .

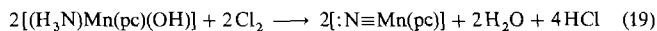
## 2.5. Oxidation koordinierter NH<sub>3</sub>-Liganden

Ein eleganter Zugang zu Nitrido-Komplexen von Osmium und Chrom wurde durch Einwirken starker Oxidationsmittel wie Cer(IV)<sup>[33]</sup> [Gl. (17)] oder Natriumhypochlorit<sup>[34]</sup> [Gl. (18)] auf Komplexe mit NH<sub>3</sub>-Liganden eröffnet. Reaktion (17) entspricht einer Oxidation des Osmiumatoms von + III nach + VI, Reaktion (18) einer Oxidation des Chromatoms von + III nach + V. In entsprechender Weise gelang auch die Synthese der ersten Nitridomangan(V)-Komplexe [MnN(ttp)] und [MnN(oepMe<sub>2</sub>)] [ttp = 5,10,15,20-Tetra-*p*-

tolylporphyrinat(2-),  $(oepMe_2)^{2-}$  =  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ - $\gamma$ -di-hydrooctaethylporphyrinat]<sup>[35, 36]</sup>.



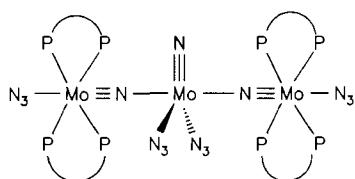
Nach den Kristallstrukturanalysen sind die Metallatome in den Porphyrinato-Komplexen fünffach koordiniert mit extrem kurzen M≡N-Abständen von 156.5 pm für den Chrom-Komplex<sup>[37]</sup> und mit 151.2 pm für den Mangan-Komplex<sup>[36]</sup>. Bei der Chlorierung des NH<sub>3</sub>-Liganden im Phthalocyaninatomangan-Komplex [(NH<sub>3</sub>)Mn(OH)pc] mit elementarem Chlor, die nach Gleichung (19) zu dem entsprechenden Nitridomangan(v)-Komplex führt, wird als Zwischenprodukt die Bildung des *N*-Chlornitreno-Komplexes [(ClN)Mn(pc)] mit Mangan(IV) angenommen<sup>[38]</sup>.



## 2.6. Thermolyse und Photolyse von Azido-Komplexen

Über die Chemie koordinierter Azidgruppen wurde 1985 zusammenfassend berichtet<sup>[39]</sup>. Viele der bekannten Zersetzungsreaktionen von Aziden, die zu Nitrido-Komplexen führen, sind thermisch induziert<sup>[1, 39]</sup>. Bei der Umwandlung eines Azidoliganden  $M-N_3$  in einen Nitridoliganden  $M\equiv N$ : unter  $N_2$ -Abspaltung wird gleichzeitig das Metallatom oxidiert (Änderung der Oxidationsstufe um zwei). Die bei der Umsetzung von  $[Mo(N_3)_2(dppe)_2]$  ( $dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ ) mit Trimethylsilylazid beobachtete Bildung des Nitrido-Komplexes  $[MoN(N_3)(dppe)_2]$ <sup>[40]</sup> mit Molybdän(IV) lässt daher als Primärprodukt  $[Mo(N_3)_2(dppe)_2]$  vermuten. Im Nitrido-Komplex ist der Mo-N-Abstand zum Nitridoliganden mit 179 pm auffällig lang; er entspricht etwa einer Doppelbindung<sup>[40]</sup>. Bei der Synthese des entsprechenden Wolfram-Komplexes  $[WN(N_3)(dppe)_2]$  fanden die Autoren Hinweise auf einen radikalischen Reaktionsverlauf nach vorangegangener Substitution von  $N_2$  gegen  $Me_3SiN_3$ <sup>[41]</sup>.

Analog verläuft die Synthese von *trans*-[MoN(N<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>] (depe = Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>) ausgehend von *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>], jedoch wird hierbei auch die Bildung des linear verbrückten, dreikernigen Komplexes [{MoN(N<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>MoN(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] beobachtet (Schema 5), der einen Bindungswinkel von 156.3° am mittleren Molybdän(v)-Atom aufweist<sup>[42]</sup>. Die Mo-N-Bindung dieses terminalen Nitridoliganden ist mit 167 pm erwartungsgemäß etwas kürzer als die Mo<sup>IV</sup>≡N-Brückenbindungslänge mit 170 pm.



Schema 5. Schematische Darstellung des linear verbrückten, dreikernigen Komplexes  $\{[\text{MoN}(\text{N}_3)\text{(depe)}_2]\text{MoN}(\text{N}_3)_2\}$ .

Cyclovoltammetrische Messungen zeigen eine reversible Einelektronenreduktion des Molybdän(v)-Atoms mit einem Potential von  $E^{\circ}$  von  $-2.10$  V relativ zu Ferrocenium/Ferrocen in THF-Lösung [42].

Die Thermolyse des Tetraazidpyridin-Komplexes von Molybdän führt zu dem entsprechenden monomeren Triazidonitrido-Komplex mit fünffach koordiniertem Molybdänatom<sup>[43]</sup> [Gl. (20)], während der Tetrachloroterpyridyl-Komplex mit Trimethylsilylazid nach vorangegangenem partiellem Cl/N<sub>3</sub>-Austausch zu dem Azidochloronitrido-Komplex [MoN(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(terpy)] führt<sup>[44]</sup> [Gl. (21)]. In ihm hat das Molybdänatom eine ungewöhnliche pentagonal-bipyramidalen Umgebung, wobei der Nitrido- und der Chloroligand die Spitzen der Pyramide bilden<sup>[44]</sup> (Abb. 10).

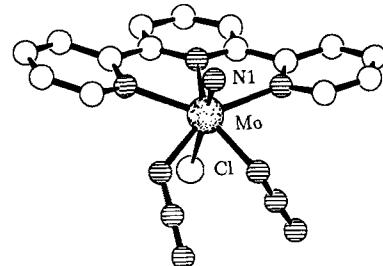
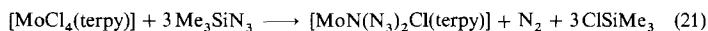
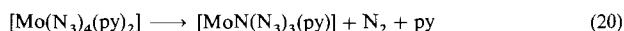
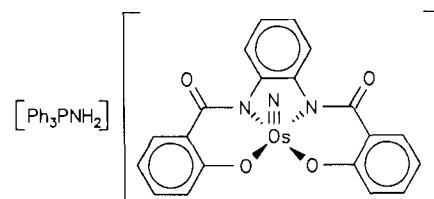
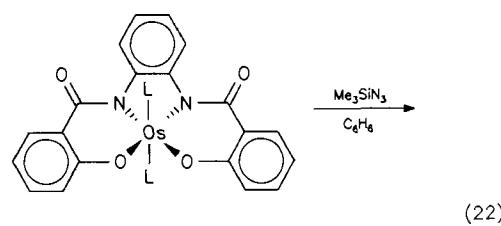


Abb. 10. Struktur des Nitrido-Komplexes  $[\text{MoN}(\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{terpy})]$ . Mit Ausnahme des beschrifteten Cl-Atoms sind alle weißen Kugeln C-Atome.

In entsprechender Weise ließ sich auch der Nitridonib(v)-Komplex  $\left[\{\text{NbNCl}_2 \cdot \text{SMe}_2\}_n\right]$  durch Einwirken von Trimethylsilylazid auf den Niob(III)-Komplex  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_6(\text{SMe}_2)_3]$  herstellen<sup>[45]</sup>. Auch Osmium(IV)-Komplexe lassen sich mit Trimethylsilylazid leicht zu Nitridoosmaten(vi) oxidieren, wie Gleichung (22) ( $L = \text{PPh}_3$ ) zeigt<sup>[46]</sup>. Die Herkunft des

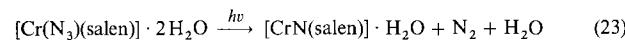


[Ph<sub>3</sub>PNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ions kann man durch Hydrolyse des zugleich durch Staudinger-Reaktion gebildeten SiMe<sub>3</sub>NPPh<sub>3</sub> erklären.

Ausgehend von  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  und Trimethylsilylazid erhält man nach Zugabe von  $(\text{NEt}_2)_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]$  orangebraune

Kristalle des tetrameren Komplexes  $\{[\text{Mo}^{\text{V}}\text{N}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_2]_4\}$ , der das einzige Beispiel einer quadratischen  $\text{Mo}_4\text{N}_4$ -Einheit mit vier symmetrischen  $\text{Mo}=\text{N}=\text{Mo}$ -Brücken ist<sup>[47]</sup>. Die innerhalb der Standardabweichungen gleich langen Mo-N-Bindungen entsprechen mit 186.5 pm recht gut Doppelbindungen. In Einklang hiermit wird der beobachtete Ferromagnetismus mit einem Superaustausch-Mechanismus erklärt<sup>[47]</sup>.

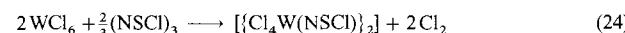
1981 wurde erstmals über die photolytische Zersetzung eines Chromazids berichtet<sup>[48]</sup>. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 320 nm entstand aus dem Azido-*N,N'*-Ethylenbis(salicylaldiminato)chrom(III)-Komplex glatt ein Nitridochrom(v)-Komplex<sup>[48]</sup> [Gl. (23)].



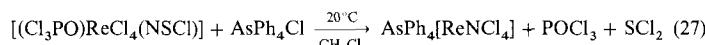
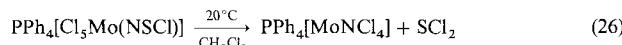
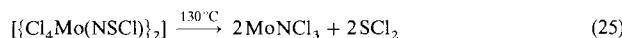
Später erhielten Groves et al. durch Photolyse des Azido-tetra-*p*-tolylporphyrinatchrom(III)-Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  den entsprechenden Nitrido-Komplex des fünfwertigen Chroms, in dem nach der Kristallstrukturanalyse das Chromatom fünfachsig koordiniert ist, und sich der Nitridoligand in der Apikalposition befindet<sup>[37]</sup>. Auf analoge Weise wurden auch Azidometall(III)-porphyrine von Chrom, Mangan und Eisen in die entsprechenden Nitrido-Komplexe  $[\text{MN}(\text{tp})]$  überführt<sup>[49]</sup> und aus  $[\text{Cr}(\text{N}_3)(\text{bpb})]$  [ $\text{bpb} = 1,2\text{-Bis}[2\text{-pyridincarboxamido}(2-)]\text{benzol}$ ] der Nitrido-Komplex  $[\text{CrN}(\text{bpb})]$  erhalten<sup>[50]</sup>.

## 2.7. Reaktionen mit Trithiazylchlorid

Einige Nitrido-Komplexe lassen sich vorteilhaft aus Metallchloriden und dem leicht zugänglichen Trithiazylchlorid ( $\text{NSCl}_3$ ) gewinnen. Hierbei entstehen primär Chlorthionitreno-Komplexe, in denen der im freien Zustand nicht existente  $[\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{S}}-\text{Cl}]^{2-}$ -Ligand mit linearer Anordnung der Elemente M-N-S gemäß  $\text{M}=\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{S}}-\text{Cl}$  am Metallatom gebunden ist<sup>[51]</sup>. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion mit Wolframhexachlorid<sup>[52]</sup> [Gl. (24)].

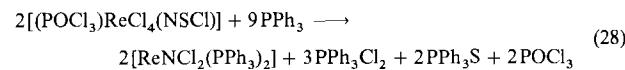


Aus einigen Chlorthionitreno-Komplexen entstehen die entsprechenden Nitrido-Komplexe zum Teil unter schonenden, thermisch induzierten Bedingungen [Gl. (25)–(27)]<sup>[53, 54]</sup>.

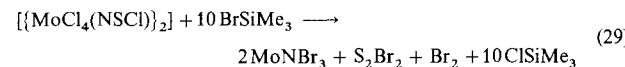


Reduziert man den in Gleichung (27) als Edukt eingesetzten Chlorthionitreno-Komplex mit Triphenylphosphoran, so erhält man in guter Ausbeute einen Nitridorhenium(v)-Komplex<sup>[55]</sup> [Gl. (28)]. Dieser Komplex wurde bereits vorher von Chatt et al. aus  $\text{Na}[\text{ReO}_4]$  und Hydrazindihydrochlorid in Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  erhalten<sup>[56]</sup>; nach der Strukturanalyse<sup>[57]</sup> ist das Rheniumatom fünfachsig koordiniert mit einer

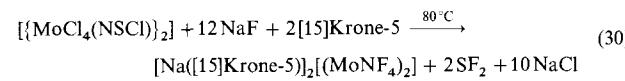
Koordinationsgeometrie zwischen trigonaler Bipyramide und tetragonaler Pyramide. Dagegen enthält der entsprechende Nitrido-Komplex mit dem weniger raumerfüllenden Dimethylphenylphosphoran  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  sechsfach koordiniertes Rhenium, wobei einer der Chloroliganden *trans* zur Nitridogruppe steht<sup>[58]</sup>.



Bei Versuchen zur Umhalogenierung der Chlorthionitreno-Komplexe von Molybdän und Wolfram mit Trimethylbromsilan ließ sich nur  $[\text{WCl}_4(\text{NSCl})]$  in den Bromokomplex  $[\text{WBr}_4(\text{NSBr})]$  überführen, während die Molybdänverbindung glatt und vollständig unter Bildung von  $\text{MoNBr}_3$  abreagierte<sup>[59]</sup> [Gl. (29)]. Gegenüber der Synthese von  $\text{MoNBr}_3$  aus  $\text{MoBr}_4$  und Iodazid<sup>[11]</sup> eröffnet Reaktion (29) einen einfachen präparativen Zugang.



Auch die Umhalogenierung von  $\{[\text{Cl}_4\text{Mo}(\text{NSCl})]\}_2$  mit Natriumfluorid in Acetonitril in Gegenwart von [15]Krone-5 als Phasentransferreagens bei  $80^\circ\text{C}$  führte zu einem Nitrido-Komplex<sup>[60]</sup> [Gl. (30)].



Die Verbindung kristallisiert als Ionentripel (Abb. 11), in der die durch die Kronenethermoleküle fünfachsig koordinier-

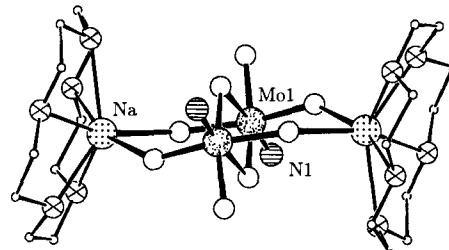


Abb. 11. Struktur des Ionentripels  $[\text{Na}([15]\text{Krone-5})_2][\text{MoNF}_4]_2$ . Die weißen Kugeln sind F-Atome, die kleinen weißen C-Atome, die gekreuzten O-Atome.

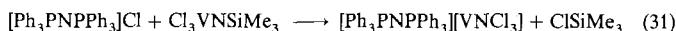
ten Natrium-Ionen kurze  $\text{Na} \cdots \text{F}$ -Kontakte zu den axial angeordneten F-Atomen des  $[(\text{MoNF}_4)_2]^{2-}$ -Ions bilden. Die  $\text{Na} \cdots \text{F}$ -Abstände sind mit 234 pm nur etwas länger als in der Natriumfluorid-Struktur (230.7 pm). Die Molybdänatome des Anions sind über asymmetrische Fluorobrücken mit Mo-F-Abständen von 198 und 245 pm zentrosymmetrisch verknüpft, wobei die lange Mo-F-Bindung eine Folge des starken *trans*-Einflusses des terminalen Nitridoliganden ist. Ungewöhnlich ist der kleine Mo-F-Mo-Brückenbindungs-winkel von  $109^\circ$ , da für Fluoride von 4d- und 5d-Metallen bisher nur Brückenbindungs-winkel zwischen  $132^\circ$  und  $180^\circ$  beobachtet wurden<sup>[61]</sup>.

## 2.8. Direktsynthesen aus den Elementen

Durch Hochtemperatursynthesen aus den Elementen gelangten Kniep et al. zu den ternären Nitrido-Komplexen  $\text{Li}_6[\text{MN}_4]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[62]</sup> und  $\text{Ba}_3[\text{MN}_4]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[63]</sup>, die als blaßgelbe bis rötlich-braune, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle erhalten wurden. Nach den Kristallstrukturanalysen liegen nur wenig verzerrte  $[\text{MN}_4]^{6-}$ -Tetraeder vor, in denen die Bindungslängen ( $\text{M} = \text{Cr}: 176\text{--}178 \text{ pm}, \text{M} = \text{Mo}: 185\text{--}189 \text{ pm}, \text{M} = \text{W}: 189\text{--}193 \text{ pm}$ ) auf merkliche  $\pi$ -Bindungsanteile hindeuten.

## 2.9. Spezielle Syntheseverfahren

Das mit dem  $\text{VOCl}_3$ -Molekül isoelektronische  $[\text{VNCl}_3]^-$ -Ion erhält man durch Einwirken von  $[\text{Cl}_3\text{V}\equiv\text{N}-\text{SiMe}_3]$  auf  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{Cl}$  in Dichlormethan<sup>[64]</sup> [Gl. (31)]. Die  $\text{V}\equiv\text{N}$ -Bindung hat mit  $6.9 \text{ N cm}^{-1}$  eine ebenso große Valenzkraftkonstante wie die  $\text{V}\equiv\text{O}$ -Bindung im  $\text{VOCl}_3$ -Molekül<sup>[64]</sup>.



Auch die Reaktion von Basen wie 2,2'-Bipyridyl (bpy), Pyridin (py) oder Chinuclidin (quin) mit  $[\text{Cl}_3\text{VNSiMe}_3]$  führt zur Abspaltung von Chlortrimethylsilan und den Komplexen  $[\text{VNCl}_2(\text{bpy})_2]$ <sup>[64]</sup>,  $[\text{VNCl}_2(\text{py})_2]$ <sup>[65]</sup> bzw.  $[\text{VNCl}_2(\text{quin})_2]$ <sup>[65]</sup>.

Dagegen zeigen die Trimethylsilylimido-Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{NSiMe}_3)_2\text{L}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{L} = \text{Phosphoran}$ ) und  $[\text{WCl}_2(\text{NSiMe}_3)_2\text{L}]$  keine Neigung, in die entsprechenden Nitrido-Komplexe überzugehen<sup>[66]</sup>. Zum Pyridin-Komplex  $[\text{VNCl}_2(\text{py})_2]$  (Abb. 12) gelangt man auch durch Erhitzen des Cyclo-

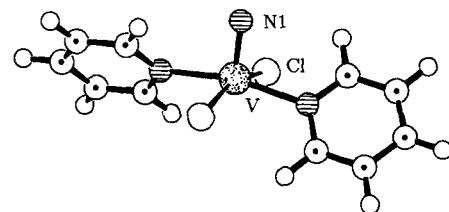
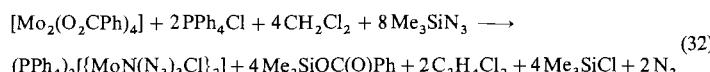


Abb. 12. Struktur des Komplexes  $[\text{VNCl}_2(\text{Pyridin})_2]$ . Die weißen Kreise sind Cl-Atome, die kleineren weißen H-Atome und die Kreise mit zentriertem Punkt C-Atome.

thiazeno-Komplexe  $\{\text{VCl}(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{py})_2\}_2$  in Toluol<sup>[67]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß die  $[\text{VNCl}_2(\text{py})_2]$ -Komplexe über  $\text{V}\equiv\text{N}\cdots\text{V}\equiv\text{N}$ -Brücken mit alternierend langen V-N-Abständen von 160 und 256 pm zu Säulen gestapelt sind<sup>[65, 67]</sup>.

Mit sperrigeren Aminbasen wie Chinuclidin entstehen monomere, leicht lösliche Komplexe mit Fünffach-Koordination am Vanadiumatom. Der  $\text{V}\equiv\text{N}$ -Abstand in  $[\text{VNCl}_2(\text{quin})_2]$  entspricht mit 157 pm einer Dreifachbindung<sup>[65]</sup>.

In einer unvermuteten Redoxreaktion unter Beteiligung des Lösungsmittels Dichlormethan führte die Umsetzung von Molybdän(II)-benzoat mit Trimethylsilylazid in Gegenwart von  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  zu dem Azidochloronitrido-Komplex  $\{[\text{MoN}(\text{N}_3)_3\text{Cl}]_2\}^{2-}$ <sup>[68]</sup> [Gl. (32)].



Im Gegensatz zu der monomeren Struktur des Tetraazido-nitrido-Komplexes  $[\text{MoN}(\text{N}_3)_4]^-$ <sup>[69, 70]</sup> ist das Chloroderivat über die  $\alpha$ -N-Atome zweier Azidogruppen zu einem zentrosymmetrischen Dimer mit Mo-N-Abständen von 208 und 260 pm verknüpft<sup>[68]</sup> (Abb. 13). Der lange Mo-N-Abstand

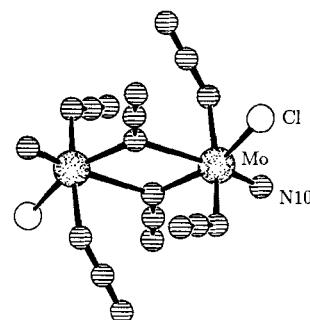
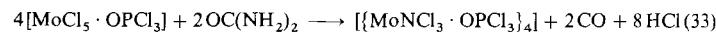


Abb. 13. Struktur des Anions  $\{[\text{MoN}(\text{N}_3)_3\text{Cl}]_2\}^{2-}$ .

befindet sich in *trans*-Position zum terminalen Nitridoligan- den, dessen Mo≡N-Abstand von 164 pm einer Dreifachbin- dung entspricht.

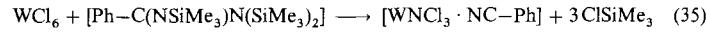
Eine überraschende Redoxreaktion liegt auch der Synthe- se des früher auf andere Weise<sup>[1]</sup> hergestellten Nitrido-Kom- plexes  $\{[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4\}$  zugrunde, die durch Erhitzen des Phosphoryltrichloridsolvats  $[\text{MoCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3]$  mit Harn- stoff in siedendem Tetrachlorkohlenstoff gelang<sup>[71]</sup> [Gl. (33)].



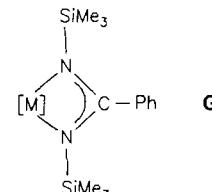
Überraschend verläuft auch in Umkehr der elektrophilen Addition von  $\text{PhSO}_2\text{Cl}$  an die Nitridofunktion (vgl. Ab- schnitt 3.2), die Ablösung von  $\text{PhSO}_2\text{Cl}$  von dem Nitreno-molybdän-Komplex  $[\text{Cl}_4\text{Mo}=\text{NSO}_2\text{Ph}]$  durch Einwirken von  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{Cl}$  in Dichlormethan<sup>[72]</sup> [Gl. (34)].



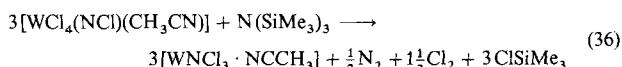
Ein außergewöhnlicher Zugang zu einem Nitridowolfram-Komplex ergab sich bei dem Versuch, einen Amidinato-Komplex aus Wolframhexachlorid und *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidin<sup>[73]</sup> herzustellen [Gl. (35)].



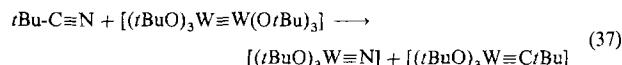
Während zahlreiche Metallhalogenide mit dem silylierten Benzamidin zu Amidinato-Komplexen des Typs **G** reagieren<sup>[74]</sup>, bleibt Reaktion (35) nicht auf dieser Stufe stehen, sondern führt unter weiterer Abspaltung von  $\text{ClSiMe}_3$  und Bildung von Benzonitril zum Nitridowolfram-Komplex, der



als Tetramer kristallisiert<sup>[73]</sup>. Als Tetramer kristallisiert auch das Acetonitrilsolvat  $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{NCCH}_3]$ , das durch Reaktion von Tris(trimethylsilyl)amin mit dem *N*-Chlornitreno-wolfram-Komplex erhalten wurde<sup>[75]</sup> [Gl. (36)].



Mit einer originellen Metathesereaktion von *tert*-Butylcarbonitril an  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{OtBu})_3]$  gelangten Schrock et al. unter Spaltung der  $\text{W}\equiv\text{W}$ -Bindung gleichzeitig zu Nitrido- und Carbin-Komplexen von Wolfram(vi)<sup>[76]</sup> [Gl. (37)].



Nach der Kristallstrukturanalyse liegen im Nitrido-Komplex  $\text{W}\equiv\text{N}-\text{W}$ -Ketten mit stark alternierenden W-N-Bindungslängen vor<sup>[77]</sup> (Abb. 14). Die entsprechende Molybdän-

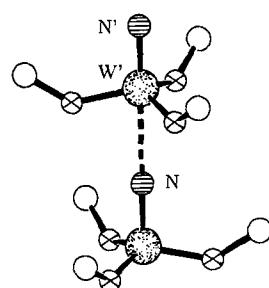


Abb. 14. Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{N}]$ . Die weißen Kugeln sind C-Atome, die gekreuzten O-Atome. Zur besseren Übersicht wurden die Methylgruppen des *t*Bu-Rests nicht mit eingezeichnet.

verbindung hat eine vergleichbare Struktur mit Mo-N-Abständen von 166 und 286 pm<sup>[78]</sup>.

Die seltene trigonal-bipyramidale Koordination wurde bisher nur noch in der Struktur des dreikernigen Nitrenonitrido-Komplexes  $\text{CPh}_3^+[\text{Ph}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{WCl}_4(\mu-\text{F})\text{WNCl}_2(\mu-\text{F})-\text{Cl}_4\text{W}\equiv\text{N}-\text{CPh}_3^-]$ <sup>[79]</sup> (Abb. 15), sowie in der Struktur des bereits in Abschnitt 2.6 beschriebenen dreikernigen Molybdän-Komplexes  $[(\mu\text{-MoN}(\text{N}_3)_2)\{\text{NMo}(\text{N}_3)(\text{depe})_2\}_2]$ <sup>[42]</sup> beobachtet.

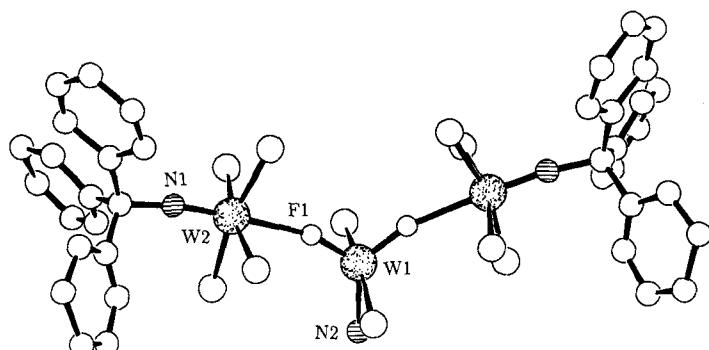


Abb. 15. Struktur des Anions  $[\text{WNF}_2\text{Cl}_2(\text{Cl}_4\text{WNCPH}_3)_2]^-$ . Die kleineren weißen Kugeln, die zwei W-Atome verbrücken, sind F-Atome; die größeren weißen Kugeln an den N-Atomen sind Cl-Atome. Die weißen Kugeln, die an die N-Atome koordiniert sind, sind C-Atome der Triphenylmethylgruppen.

Zu überraschenden Ergebnissen führten Umsetzungen von *tert*-Butylisocyanat mit den Dioxo-Komplexen  $[\text{RuO}_2\text{Cl}_3]^-$  und  $[\text{MO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) in Form ihrer Tetraphenylphosphoniumsalze in siedendem Acetonitril. Hierbei entstehen die luftstabilen Nitrido-Komplexe  $\text{PPh}_4^+[\text{MN}(t\text{BuNC(O)-N-tBu})\text{Cl}_2]$ , die einen *N,N'*Ureatoliganden enthalten<sup>[80]</sup> (Abb. 16).

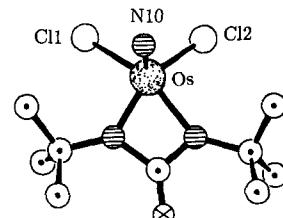
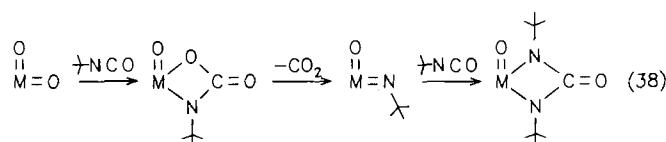
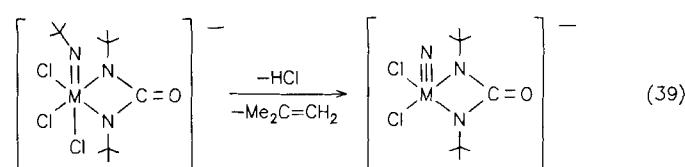


Abb. 16. Struktur des Anions  $[\text{OsN}(t\text{BuNC(O)-N-tBu})\text{Cl}_2]^-$ . Die Kugeln mit zentriertem Punkt sind C-Atome, die gekreuzten O-Atome.

Die Bildung des Ureatoliganden führt wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Imido-Komplexes [Gl. (38)]. Der



Ureato-Komplex kann anschließend mit einem weiteren Molekül *tert*-Butylisocyanat erneut einen Imido-Komplex bilden, aus dem durch Eliminierung von 2-Methylpropan und HCl schließlich der Nitridoligand entsteht<sup>[80]</sup> [Gl. (39)].



### 3. Chemische Reaktionen der Nitrido-Komplexe

Viele der hier abgehandelten chemischen Reaktionen führen unter Erhalt der Nitridofunktion zu neuen Nitridoderivaten, so daß sie auch dem Abschnitt neue Synthesewege zuzuordnen sind. Bei anderen Reaktionen dient die Nitridofunktion selbst als reaktive Gruppe; dies ermöglicht insbesondere die Synthese neuer Metallaheterocyclen.

#### 3.1. Addition von Lewis-Basen

Nichtkomplexe Halogenidnitride wie  $\text{MoNCl}_3$ ,  $\text{WNCl}_3$ ,  $\text{ReNCl}_3$ ,  $\text{MoNBr}_3$  und  $\text{WNBr}_3$  sind trotz ihrer polymeren Strukturen Lewis-acide. Mit verschiedenen Lewis-Basen reagieren sie unter Bildung definierter Donor-Acceptor-Komplexe. Kristallographisch charakterisiert ist nur  $\text{MoNCl}_3$ , das im Gitter  $[\text{MoNCl}_3]_4$ -Einheiten bildet, die über Chlorobrücke  $\text{MoCl}_2\text{Mo}$  zu einem Schichtgitter assoziiert sind<sup>[81]</sup>.

Bei Reaktionen mit Lewis-Basen kommt es bevorzugt zur Bildung tetramerer Molekülstrukturen  $[\text{MNX}_3 \cdot \text{D}]_4$  ( $\text{D}$  = Donormolekül). Da alle Halogenidnitride  $\text{MX}_3$  mit Lewis-Basen tetramere Einheiten bilden können, haben diese Verbindungen vermutlich denselben Aufbau wie  $\text{MoNCl}_3$ .

Bei der Umsetzung von  $\text{WNCl}_3$  mit Stickstoffwasserstoffsäure als Lewis-Base koordiniert nur jedes zweite Wolframatom mit dem  $\alpha$ -N-Atom von  $\text{HN}_3$ . Die Folge hiervon ist, daß nur ein Teil der Chlorobrücke in  $\text{WNCl}_3$  gelöst wird und eine Bandstruktur resultiert<sup>[82]</sup> (Abb. 17).

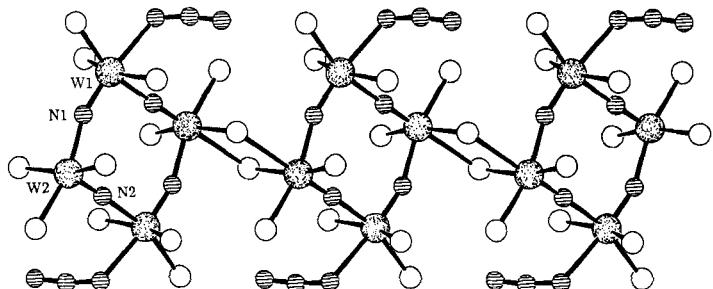


Abb. 17. Darstellung der Verknüpfung der tetrameren Komplexe  $[\{\text{WNCl}_3 \cdot 0.5\text{HN}_3\}_4]$ .

Zu einem Abbau der polymeren Struktur von  $\text{MoNCl}_3$  bis zu einer dimeren Einheit kommt es bei der Koordination von Trichloracrylnitril, wobei terminale Nitridoliganden entstehen<sup>[83]</sup> (Abb. 18).

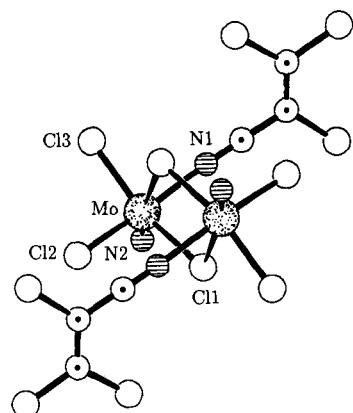


Abb. 18. Struktur des dimeren Komplexes  $[\{\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NCC}_2\text{Cl}_3\}_2]$ . Die weißen Kugeln sind Cl-Atome, die Kugeln mit zentriertem Punkt C-Atome.

Die Mo-Cl-Abstände der  $\text{MoCl}_2\text{Mo}$ -Brücken sind mit 240.7 und 276.0 pm unterschiedlich groß, wobei der *trans*-Einfluß des Nitridoliganden den langen Mo-Cl-Abstand bedingt.

Zur Chelatisierung geeignete bifunktionelle Donorsolventien wie Dimethoxyethan führen bei der Umsetzung mit  $\text{MoNCl}_3$  zu monomeren, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Komplexen (Abb. 19). Die Mo-O-Bindung

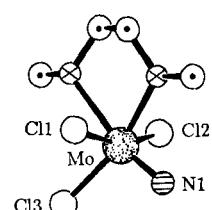
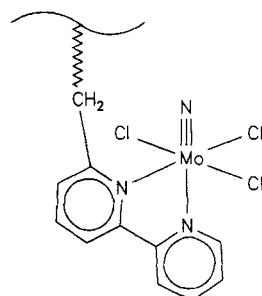


Abb. 19. Struktur von  $[\text{MoNCl}_3(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe})]$ . Die Kugeln mit zentriertem Punkt sind C-Atome, die mit Kreuz O-Atome.

zum O-Atom, das in *trans*-Position zum Nitridoliganden angeordnet ist, ist aufgrund des *trans*-Einflusses lang (247 pm), während die Mo-O-Bindungslänge des *cis*-ständigen O-Atoms 215 pm beträgt<sup>[84]</sup>. An Polymere gebundene  $\text{MoNCl}_3$ -Einheiten lassen sich erzeugen, wenn das Polymer beispielsweise Bipyridylreste als funktionelle Gruppen trägt<sup>[85]</sup> (Schema 6).



Schema 6. An Polymere gebundene  $\text{MoNCl}_3$ -Einheiten.

Setzt man die Halogenidnitride mit anionischen Basen um, so erhält man schließlich die bekannten monomeren Komplex-Ionen  $[\text{MX}_4]^-$ <sup>[1]</sup> mit  $C_{4v}$ -Symmetrie und mit der  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Gruppe in Axialposition. Daß die  $[\text{MX}_4]^-$ -Ionen nicht assoziieren, ist eine Folge der sich abstoßenden negativen Ladungen, aber auch eine Folge der häufig eingesetzten Gegenionen  $\text{PPh}_4^+$  oder  $\text{AsPh}_4^+$ , die aufgrund ihrer hohen Raumfüllung einer Assoziation entgegenwirken. Verwendet man statt dessen jedoch das  $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+$ -Ion, so lassen sich auch  $[\text{MoNCl}_4]^-$ -Ionen zu Säulen stapeln<sup>[86]</sup> (Abb. 20).

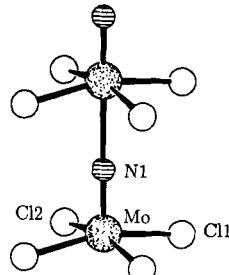


Abb. 20. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $[\text{MoNCl}_4]^-$ .

Allerdings entspricht die lange Mo-N-Bindung von 243 pm nur einer recht schwachen Wechselwirkung.

Von Interesse ist das Acceptorverhalten des zweikernigen Nitridoporphyrinatoeisen-Komplexes  $[\text{Fe}_2\text{N}(\text{tpy})_2]$  ( $\text{H}_2\text{tpy} = 5,10,15,20\text{-Tetraphenylporphin}$ ), der nach dem EPR-Spektrum einen  $A_1$ -Grundzustand mit zwei äquivalenten Eisenzentren der formalen Oxidationsstufe  $\text{Fe}^{+3,5}$  hat<sup>[87]</sup>. Addition von einem Mol Pyridin führt zur Nichtäquivalenz der beiden Eisenatome; dies wird als  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Zentrum mit koordiniertem Pyridin und Koordinationszahl sechs sowie einem  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum mit Koordinationszahl fünf gedeutet. Erst bei hohen Pyridin-Konzentrationen kommt es wieder zur Äquivalenz der beiden Eisenzentren<sup>[87]</sup>. Bei tiefen Temperaturen läßt sich an  $[\text{Fe}_2\text{N}(\text{tpy})_2]$  sogar ein  $\text{O}_2$ -Molekül addieren<sup>[88]</sup>, wobei nach den  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren die beiden Eisenzentren wieder nichtäquivalent werden. Durch eine EPR-spektrometrische Titration ließ sich die 1:1-Adduktbildung nachweisen, die sich allerdings nur als eine schwache Wech-

selwirkung zwischen dem Komplex und dem O<sub>2</sub>-Molekül beschreiben läßt<sup>[88]</sup>.

Die elektronischen Eigenschaften des Eisen-Komplexes [Fe<sub>2</sub>N(tpp)<sub>2</sub>] und von denen des Typs [Fe<sub>2</sub>N(pc)<sub>2</sub>] (H<sub>2</sub>pc = Phthalocyanin)<sup>[89]</sup> (siehe auch Abschnitt 6) sind ähnlich. Diese Komplexe lassen sich leicht mit Brom, Trifluorperessigsäure oder Salpetersäure zu den luftstabilen Radikalkationen [Fe<sub>2</sub>N(pc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit Fe<sup>IV</sup>-Zentren oxidieren<sup>[89]</sup>. Sie werden ebenso wie die entsprechenden Porphyrinatoderivate<sup>[90]</sup> als Modellsubstanzen für die Wirkungsweise des Hydroperoxidase-Enzyms<sup>[91]</sup> eingesetzt.

### 3.2. Addition von Lewis-Säuren

Die Addition von Lewis-Säuren an Nitrido-Komplexe fand bisher relativ wenig Beachtung. In allen bekannten Beispielen findet die Addition am Nitridoliganden statt. Länger bekannt sind Additionsreaktionen von Bortrihalogeniden an Rhenium(v)-Komplexe, die zu Komplexen vom Typ [X<sub>2</sub>Re≡N-BY<sub>3</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] (X = Cl, Br; Y = F, Cl, Br) führen<sup>[92]</sup>. Später wurde das entsprechende Methylphosphandervat [Cl<sub>2</sub>Re≡N-BCl<sub>3</sub>(PMMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] kristallographisch charakterisiert<sup>[93]</sup>. Danach ist die Baugruppe Re≡N-BCl<sub>3</sub> – wie in den analogen Nitreno-Komplexen M≡N-R<sup>[1,2]</sup> – linear mit sp-hybridisiertem N-Atom (Abb. 21).

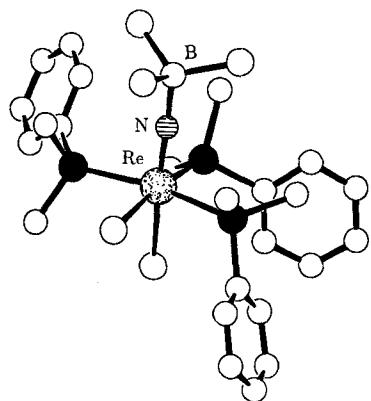


Abb. 21. Struktur des Borylnitren-Komplexes [Re(NBCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(PMMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]. Die weißen Kugeln, die am B- und Re-Atom koordiniert sind, sind Cl-Atome; die weißen Kugeln, die an die schwarzen P-Atome koordiniert sind, C-Atome.

Die Addition des BCl<sub>3</sub>-Moleküls verursacht eine Dehnung der Re-N-Bindung von 166 pm im Nitrido-Komplex [ReNCl<sub>2</sub>(PMMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] mit terminaler Re≡N-Gruppe<sup>[58]</sup> auf 173 pm<sup>[93]</sup>. Parallel hierzu verringert sich der *trans*-Einfluß des NBCl<sub>3</sub>-Liganden – im Vergleich zum Nitridoliganden – sehr stark. Dies ist an der Differenz der Re-Cl-Bindungslängen zwischen *cis*- und *trans*-ständigen Re-Cl-Bindungen zu erkennen, die im Borylkomplex nur 4 pm beträgt, während im Nitrido-Komplex ein Unterschied von 20 pm beobachtet wurde<sup>[58]</sup>.

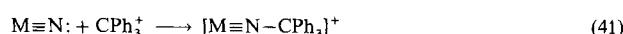
Eine weitaus geringere Neigung zur Addition von Bortrihalogeniden beobachtet man bei den Nitridorhenium(vi)-Komplexen. Während sich BCl<sub>3</sub> weder an [ReNCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> noch an [ReNBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> addieren läßt, erhält man mit Bortribromid ein stabiles Addukt. Es entsteht bei der Umhalogenierung des Chlorokomplexes mit Bortribromid im Überschuß<sup>[94]</sup>

[Gl. (40)]. Oberhalb 200 °C verliert der Bromo-Komplex BBr<sub>3</sub>, wodurch AsPh<sub>4</sub>[ReNBr<sub>4</sub>] entsteht<sup>[94]</sup>.



Trotz der Schwächung der Re-N-Bindung durch die Addition der Bortrihalogenide beobachtet man in den IR-Spektren allgemein eine Verschiebung von  $\nu(\text{ReN})$  zu kürzeren Wellenlängen. So ändert diese Bande ihre Lage von 1099 cm<sup>-1</sup> im Spektrum von AsPh<sub>4</sub>[ReNBr<sub>4</sub>] nach Addition von BBr<sub>3</sub> zu 1170 cm<sup>-1</sup><sup>[94]</sup>. Der Effekt beruht auf Schwingungskopplung mit der B-N-Valenzschwingung, die ihrerseits in Richtung längerer Wellen beeinflußt wird.

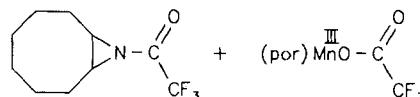
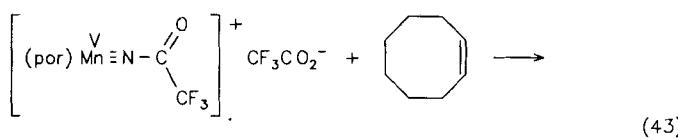
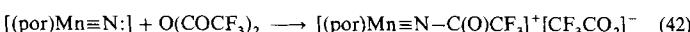
Der elektrophile Angriff des Triphenylcarbonium-Ions auf die Nitridofunktion von Molybdän-, Wolfram- und Rhenium-Komplexen führt zur Synthese von Imido-Komplexen [Gl. (41)].



Erste Beispiele hierfür fanden Chatt et al., ausgehend von den Dithiocarbaminato-Komplexen [MoN(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und [ReN(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMMe<sub>2</sub>Ph)]<sup>[95]</sup>. Die Strukturanalyse des Molybdän-Komplexes [Mo(NCPh<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] wies eine pentagonal-bipyramidale Koordination am Molybdän-Atom mit der Mo≡N-CPh<sub>3</sub>-Gruppe in Axialposition nach<sup>[95]</sup>.

In ähnlicher Weise reagieren auch andere elektrophile Reagentien wie PhCOCl, PhSO<sub>2</sub>Cl, ArSCl, ArCl und R<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> an der Nitridofunktion<sup>[95]</sup> (Ar = Aryl, R = Me, Et).

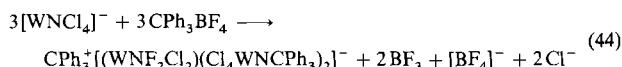
Von Bedeutung ist die Aktivierung von Stickstoff und dessen Transfer auf Olefine bei der Reaktion von Nitridoporphyrinato(por)-Komplexen von Mangan durch Umsetzung mit Trifluoracetanhydrid. Hierbei kommt es zur elektrophilen Addition am Nitrid-Stickstoff unter Bildung eines „Nitrenoid“-Mangan-Porphyrinats<sup>[96]</sup> [Gl. (42)]. Dieses kann dann in einem zweiten Schritt mit Olefinen zu Aziridinen abreagieren<sup>[96]</sup> [Gl. (43)].



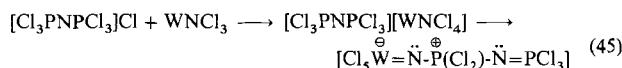
Reaktion (43) kann als Stickstoff-analoge Epoxidierung von Olefinen gelten. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, daß die vorgelagerte Reaktion (42) sehr stark von der Basizität der Porphyrinatogruppe und von den sterischen Gegebenheiten an der Mn≡N-Funktion abhängt<sup>[97]</sup>.

Komplexer verläuft die Umsetzung von CPh<sub>3</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> mit dem Chloronitrido-Wolframat AsPh<sub>4</sub>[WNCl<sub>4</sub>], bei der ein

partieller Cl/F-Austausch beobachtet wird, der zum dreikernigen, über die beiden F-Atome assoziierten Nitrenonitrido-Komplex<sup>[79]</sup>  $\text{CPh}_3^+[\text{Ph}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{WCl}_4(\mu-\text{F})\text{WNCl}_2(\mu-\text{F})-\text{Cl}_4\text{W}\equiv\text{N}-\text{CPh}_3]^-$  führt [siehe Abb. 15, Gl. (44)].



Überraschend war das Ergebnis der Reaktion von  $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]\text{Cl}$  mit  $\text{WNCl}_3$ , bei der primär der erwartete Chloronitrido-Komplex entsteht, der sich jedoch langsam in einen Phosphoraniminato-Komplex umlagert<sup>[98]</sup> [Gl. (45)].



Auch diese Reaktion lässt sich als elektrophiler Angriff eines der P-Atome des Kations an den Nitridoliganden verstehen. Die Atome der W-N-P-N-P-Kette des Phosphoraniminats sind nahezu coplanar, und die ähnlich langen P-N-Bindungen deuten auf eine durchgehende Konjugation dieser Kette hin<sup>[98]</sup> (Abb. 22). Der im freien Zustand nicht bekannte

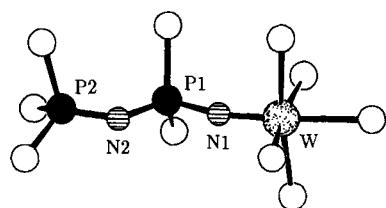
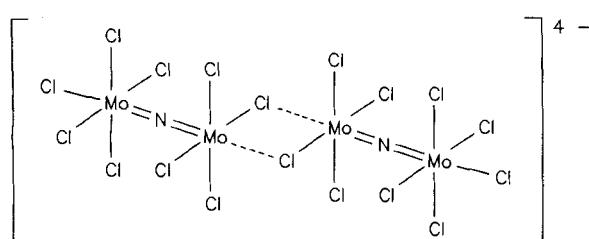


Abb. 22. Struktur des Phosphoraniminato-Komplexes  $[\text{Cl}_5\text{WNP}(\text{Cl}_2)\text{NPCI}_3]$ . Weiße Kugeln sind Cl-Atome.

Phosphoraniminatligand  $[\text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_5]^-$  ist isoelektronisch zu dem molekularen Phosphazenen  $\text{P}_2\text{ONCl}_5$ , das auch ein ebenes Atomgerüst und vergleichbare Bindungsparameter hat<sup>[99]</sup>.

Die Addition von Molybdänpentachlorid an die Chloronitrido-Molybdate  $[\text{MoNCl}_4]^-$  und  $[\text{MoNCl}_4]^{2-}$  führt zum Aufbau von  $\mu$ -Nitrido-Komplexen. Während der mit  $[\text{MoNCl}_4]^-$  gebildete Komplex  $[\text{Mo}_2\text{NCl}_9]^-$  mit Mo<sup>V</sup>- und Mo<sup>VI</sup>-Zentren eine stark asymmetrische Mo<sup>VI</sup> $\equiv$ N-Mo<sup>V</sup>-Brücke enthält (siehe Abb. 1), weisen die spektroskopischen Befunde des aus  $[\text{MoNCl}_4]^{2-}$  zugänglichen  $[\text{Mo}_2\text{NCl}_9]^{2-}$ -Ions auf weitgehend symmetrische Brücken Mo<sup>V</sup> $=$ N-Mo<sup>V</sup><sup>[100]</sup> (Schema 7). Analoge, zu Dimeren assoziierte Strukturen haben auch das bereits beschriebene  $[\text{W}_2\text{NCl}_9]^-$

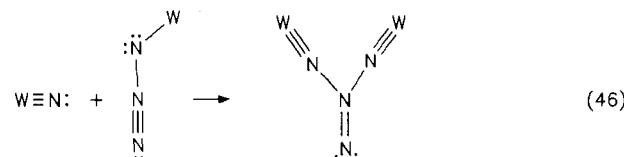


Schema 7. Die zu Dimeren assoziierte Struktur von  $[\text{Mo}_2\text{NCl}_9]^{2-}$ .

(Abschnitt 2.2) und das mit dem  $[\text{Mo}_2\text{NCl}_9]^{2-}$ -Ion isoelektronische  $[\text{Nb}_2\text{OCl}_9]^-$ <sup>[101]</sup>.

Eine Nitridobrücke  $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Au}$  zwischen zwei verschiedenen Metallatomen entsteht bei der Anlagerung des aus  $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$  zugänglichen AuCl-Moleküls an die Nitridofunktion von  $[\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}(\text{PMMe}_2\text{Ph})_3]$ <sup>[102]</sup>. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, ist der resultierende  $\mu$ -Nitrido-Komplex  $[\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{AuCl}(\text{PMMe}_2\text{Ph})_3]$  analog zu  $[\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{BCl}_3-(\text{PMMe}_2\text{Ph})_3]$ <sup>[93]</sup> mit der Metallanitrenfunktion in *trans*-Stellung zu einem Cl-Liganden und meridionaler Anordnung der Phosphanliganden aufgebaut<sup>[102]</sup>. Während die Bildung dieses Komplexes als Addition von AuCl an die Nitridofunktion zu verstehen ist, handelt es sich bei dem von Doherty et al.<sup>[103]</sup> durch Umsetzung von  $[(\text{SiMe}_3\text{O})_3\text{V}\equiv\text{N}-\text{SiMe}_3]$  mit  $[\text{FPtMe}(\text{PEt}_3)_2]$  hergestellten Komplex  $[(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{V}\equiv\text{N}-\text{Pt}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_2]$  trotz analog erscheinender Atomsequenz der Brücke V $\equiv$ N–Pt (im Vergleich zu Re $\equiv$ N–Au) um einen Metallanitreno-Komplex.

Als Addition einer Lewis-Säure kann man auch die bemerkenswerte Bindungsbeziehung des  $\beta$ -N-Atoms des kovalent gebundenen Azidoliganden von  $[\text{W}(\text{N}_3)\text{Cl}_5]$  an die Nitridofunktion von  $\text{WNCl}_3$  auffassen<sup>[104]</sup> [Gl. (46); hier sind so-



wohl die Formalladungen als auch die Chloratome weggelassen]. In Gegenwart von Tetraphenylarsoniumchlorid führt diese Umsetzung zu dem  $\mu$ -Isotetrazenido(4–)-Komplex von Wolfram(vi) [Gl. (47)].



Der  $[\text{N}_4]^{4-}$ -Ligand verknüpft die beiden Wolframatome über kurze W-N-Bindungen von durchschnittlich 164 pm und zwei relativ lange N-N-Bindungen von 149 pm miteinander<sup>[104]</sup> (Abb. 23). Die langen N-N-Bindungen signa-

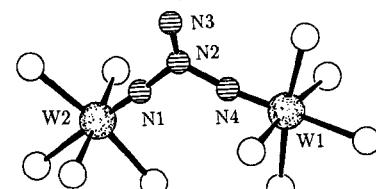


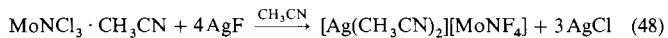
Abb. 23. Struktur des  $\mu$ -Isotetrazenido(4–)-Komplexes  $[\text{Cl}_5\text{W}(\mu-\text{N}_4)\text{WCl}_5]^{2-}$ . Weiße Kugeln sind Cl-Atome.

lisieren die leichte thermische Abspaltbarkeit von Distickstoff. Der  $[\text{N}_4]^{4-}$ -Brückenligand lässt sich von dem deprotonierten, unbekannten Isotetrazen ableiten, welches isoelektronisch mit Harnstoff und mit dem gut charakterisierten Tetrazen,  $\text{H}_2\text{NN}=\text{NNH}_2$  ist<sup>[105]</sup>.

### 3.3. Substitutionsreaktionen

Startmaterialien für Ligandenaustauschreaktionen, die unter Erhalt der Nitridofunktion verlaufen sollen, sind meist Chloronitrido-Komplexe, bei denen sich die Cl-Liganden durch geeignete Reaktionspartner teilweise oder vollständig substituieren lassen. Aus der Fülle der präparativen Möglichkeiten seien charakteristische Beispiele genannt.

Für die Herstellung von Fluoronitrido-Komplexen eignet sich wasserfreies Silberfluorid in Acetonitril. Hierbei entstehen außerordentlich feuchtigkeitsempfindliche Fluoronitridosilber-Komplexe in Form ihrer leicht löslichen Acetonitrilsolvate<sup>[106]</sup> [Gl. (48)].



Auch Alkalimetallfluoride wie NaF oder KF eignen sich zur Fluoridierung, wenn man die Umsetzungen in Acetonitril in Gegenwart geeigneter Kronenether ausführt. Hierbei entstehen Fluoronitrido-Metallate, die mit ihren Kationen wegen der anisotropen Koordination durch die Kronenethermoleküle Ionenpaare oder Ionentripel bilden. Ein Beispiel ist Reaktion (49), die bei Raumtemperatur sehr schnell abläuft<sup>[107]</sup>. Hierbei wird das positivierte Cl-Atom am Nitrenoliganden nicht ausgetauscht (Abb. 24). Ein kristallographisch charakterisiertes Ionentripel zeigt Abbildung 11.

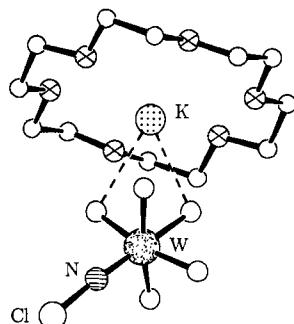
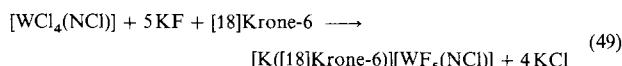
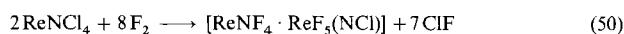


Abb. 24. Struktur des Ionenpaares  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{F}_5\text{W}(\text{NCl})]$ . Gekreuzte Kugeln sind O-Atome, kleinere weiße Kugeln im Kronenether C-Atome. Die weißen Kugeln, die direkt ans W-Atom gebunden sind, sind F-Atome.

Gelegentlich wurde auch elementares Fluor mit Chloridnitriden zur Reaktion gebracht, wobei trotz relativ drastischen Reaktionsbedingungen die Nitridofunktion intakt bleibt. So ergibt die Umsetzung von  $\text{ReNCl}_4$  mit Fluor neben wenig gelben Kristallen von  $\text{ReNF}_4$ , die auch aus  $\text{ReF}_5$  und Trimethylsilylazid zugänglich sind<sup>[108]</sup>, hauptsächlich rotes  $[\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})]$ <sup>[109]</sup> [Gl. (50)].



Die beiden Re-Komponenten sind über eine asymmetrische Fluorobrücke mit Re-F-Abständen von 188 bzw. 228 pm miteinander verknüpft<sup>[109]</sup> (Abb. 25). Die lange Re1-F-Bin-

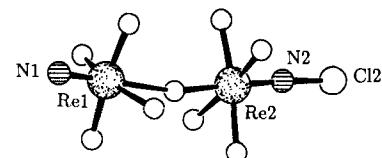


Abb. 25. Struktur des Molekülkomplexes  $[\text{ReNF}_4 \cdot \text{Re}(\text{NCl})\text{F}_5]$ . Mit Ausnahme des beschrifteten Cl2-Atoms sind weiße Kugeln F-Atome.

dung zum Brückenfluoratom befindet sich in *trans*-Position zum Nitridoliganden  $\equiv\text{N}1$ , der damit einen viel stärkeren *trans*-Einfluß ausübt als der Nitrenoligand  $\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{Cl}$ . Die kurze Bindung Re2-F (Brücke) bleibt dabei im Vergleich zum freien Molekül  $[\text{ReF}_5(\text{NCl})]$ <sup>[108]</sup> nahzu unverändert.

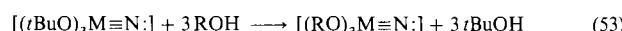
Cl- gegen Br-Liganden austauschen kann man im allgemeinen leicht mit Trimethylsilylbromid, besonders wenn die Chlорoliganden durch negative Überschüßladungen komplexchemisch gelockert sind, z.B. [Gl. (51), M = Mo, W]<sup>[110]</sup>.



Auch Ethylbromid eignet sich gelegentlich zum Ligandenaustausch. Jedoch sind hierfür lange Reaktionszeiten bis zu acht Tagen erforderlich<sup>[111]</sup> [Gl. (52)].

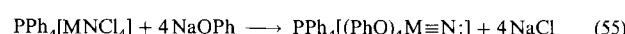


Nitridoderivate von Molybdän und Wolfram mit Alkoxidoliganden lassen sich herstellen, wenn man die aus der Metathesereaktion (37) zugänglichen *tert*-Butyloxyderivate mit Alkoholen umsetzt, die sterisch weniger anspruchsvolle Reste R tragen<sup>[76, 77]</sup> [Gl. (53)].

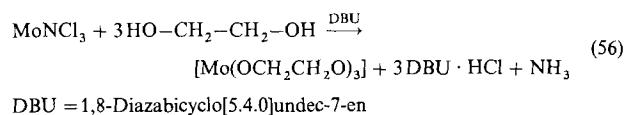


Das durch Umsetzung von  $[\text{NBu}_4][\text{OsNCl}_4]$  mit  $\text{NaOSiMe}_3$  leicht zugängliche  $[\text{NBu}_4][\text{OsN}(\text{OSiMe}_3)_4]$ <sup>[112]</sup> erwies sich als vorzügliche Ausgangsverbindung zur Synthese organisch substituierter Nitridoosmium(vi)-Komplexe. Als Alkylierungsreagentien waren Alkylmagnesium- und -aluminiumverbindungen mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  und  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  geeignet<sup>[112]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse von  $[\text{NBu}_4][\text{OsN}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$  zeigt das Anion in leicht verzerrter  $C_4$ -Symmetrie mit dem Nitridoliganden in Apicalposition ( $\text{Os}\equiv\text{N} = 163$  pm) und den Methylen-C-Atomen in der Basisfläche ( $\text{Os}-\text{C} = 212$  bis 214 pm)<sup>[113]</sup>.

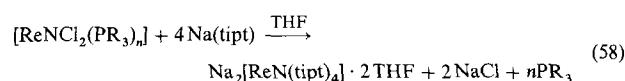
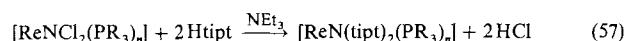
Versuche, anionische Nitrido-Komplexe  $[(t\text{BuO})_3\text{M}\equiv\text{N}:]^-$  ausgehend von den Chloronitrido-Metallaten ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) herzustellen, waren aufgrund des sterischen Anspruchs des organischen Restes erfolglos. Statt dessen verließen diese Reaktionen gemäß Gleichung (54)<sup>[114]</sup>. Die entsprechenden anionischen Phenolato-Komplexe ließen sich dagegen problemlos synthetisieren<sup>[114]</sup> [Gl. (55)].



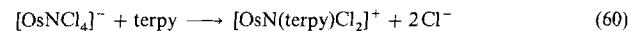
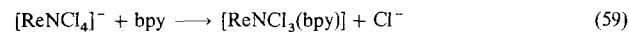
Versuche, die Chloridnitride mit Alkoholen zu Alkoxido-nitrido-Komplexen umzusetzen, führten auch in Gegenwart von Basen unter Verlust der Nitridogruppe zu homoleptischen Alkoxido-Komplexen. Verwendet man Diole als Reaktanten, so lassen sich bequem die Trischelate von Molybdän(vi) erhalten<sup>[114]</sup> [Gl. (56)].



Unproblematisch sind demgegenüber die Reaktionen von Thiophenolaten mit Nitridorhenium(v)-Komplexen. So reagieren die Komplexe des Typs  $[\text{ReNCl}_2(\text{PR}_3)_n]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ ,  $n = 2$  oder  $\text{PM}_2\text{Ph}$ ,  $n = 3$ ) mit 1,3,5-Triisopropylthiophenol (Hipt) in Gegenwart von Triethylamin glatt nach Gleichung (57)<sup>[115]</sup>, und mit Natriumthiophenolat entsprechend Gleichung (58) zu den Thiophenolato-Komplexen<sup>[115]</sup>.



In manchen Fällen lassen sich die Substitutionsreaktionen auch unter Ausnutzung des Chelateffektes neutraler mehrzähniger Donormoleküle erreichen. So reagiert  $\text{AsPh}_4^-$   $[\text{ReNCl}_4]$  in Dichlormethan mit 2,2'-Bipyridyl durch Austausch eines Chlorids zum ungeladenen Molekülkomplex  $[\text{ReNCl}_3(\text{bpy})]$ <sup>[116]</sup> [Gl. (59)], während  $[\text{OsNCl}_4]^-$  mit dem dreizähnigen Chelat Terpyridyl in siedendem Aceton sogar den kationischen Nitrido-Komplex  $[\text{OsN}(\text{terpy})\text{Cl}_2]^+$  bildet<sup>[117]</sup> [Gl. (60)].



Anders als im Terpyridyl-Komplex  $[\text{MoNCl}(\text{N}_3)_2(\text{terpy})]$ <sup>[44]</sup>, in dem der Nitridoligand die *cis*-Position zum Terpyridylchelatliganden besetzt (siehe Abb. 10), befindet sich in dem Terpyridylosmium-Komplex der Nitridoligand in *trans*-Position zum N-Atom des mittleren Terpyridylrings<sup>[117]</sup> (Abb. 26). Dies führt zu einer enormen Dehnung dieser Os-N-Bindung um 85 pm gegenüber den beiden anderen Os-N-Abständen zum Terpyridylliganden<sup>[117]</sup>. Wie in

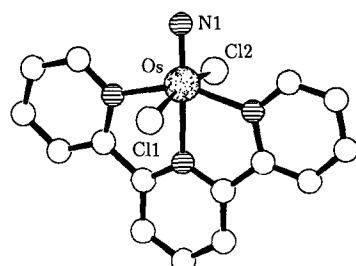


Abb. 26. Struktur des Kations  $[\text{OsNCl}_2(\text{terpy})]^+$ . Mit Ausnahme der beschrifteten Cl-Atome sind weiße Kugeln C-Atome.

anderen d<sup>2</sup>-konfigurierten Komplexen mit  $\pi$ -gebundenen Liganden<sup>[118]</sup> ist auch der Nitridoosmium-Komplex diamagnetisch, entsprechend einer deutlichen energetischen Separierung der d-Orbitale gemäß  $d_{xy} < d_{xz}, d_{yz}$ <sup>[117]</sup>.

In einer langsamen Reaktion lassen sich auch die Chloroliganden des  $\mu$ -Nitridoruthenium-Komplexes  $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$  durch Ethylenediamin verdrängen, so daß der kationische Komplex  $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{en})_5]\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht<sup>[119]</sup> (Abb. 27).

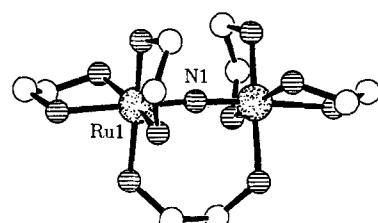
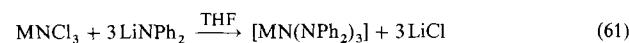


Abb. 27. Struktur des kationischen  $\mu$ -Nitrido-Komplexes  $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{en})_5]^{5+}$ . Weiße Kugeln sind C-Atome.

Die Überbrückung der beiden Rutheniumatome durch eines der Ethylenediaminchelate führt nur zu einem geringen Einknicken des Ru-N-Ru-Bindungswinkels auf  $174.6^\circ$ .

Zu den ersten monomeren molekularen Nitrido-Komplexen mit Koordinationszahl vier führt die Substitution der Chloratome der polymeren Chloridnitride  $\text{MoNCl}_3$  und  $\text{WNCl}_3$  gegen die sterisch anspruchsvollen Diphenylamidoliganden<sup>[120]</sup> [Gl. (61)]. Als Folge des sterischen Anspruchs



der  $\text{NPh}_2$ -Gruppen resultiert eine strukturelle Besonderheit: Während in allen anderen Nitrido-Komplexen die große  $\pi$ -Elektronendichte der  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Bindung zu : $\text{N}\equiv\text{M}-\text{X}$ -Bindungswinkel führt, die jeweils größer sind als die der regulären geometrischen Anordnung, sind die  $\text{N}\equiv\text{Mo}-\text{N}$ -Bindungswinkel in der Struktur von  $[\text{MoN}(\text{NPh}_2)_3]$  mit  $100.5^\circ$  kleiner als der ideale Tetraederwinkel, während die Bindungswinkel N-Mo-N mit  $114.9^\circ$  bis  $119.6^\circ$  entsprechend größer sind<sup>[120]</sup> (Abb. 28). Dennoch bleibt hiervon die  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Bindungslänge mit 163.4 pm unbeeinflußt.

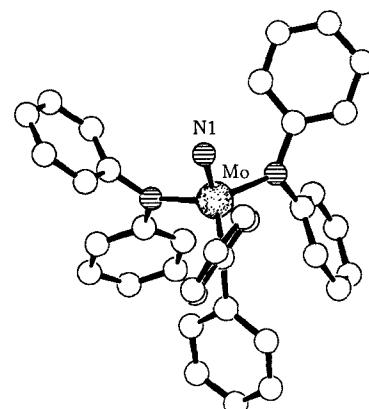


Abb. 28. Struktur des Diphenylamidonitrido-Komplexes  $[\text{MoN}(\text{NPh}_2)_3]$ . Die weißen Kugeln sind C-Atome. Ein N-Atom ist durch einen Phenylring verdeckt.

Bei den Nitrido-Komplexen, deren Nitridofunktion unempfindlich gegenüber protonenaktiven Agentien wie Wasser, Alkohole etc. ist, ergeben sich weitaus zahlreichere Möglichkeiten zur Derivatbildung durch Substitution der Halogenoliganden. Dies trifft vor allem für die Nitrido-Komplexe von Technetium und Osmium zu.

So läßt sich z.B. aus  $\text{AsPh}_4[\text{OsNCl}_4]$  mit Natriumcyanid in THF/Methanol der Komplex  $[\text{OsN}(\text{CN})_4(\text{OH})]^{2-}$  erhalten, in dem der  $\text{OH}^-$ -Ligand in *trans*-Stellung zum Nitridoliganden angeordnet ist<sup>[121]</sup>. Wegen des starken *trans*-Effektes der Os-N-Gruppe läßt sich der Hydroxoligand leicht mit Natriumcyanid im Überschuß gegen  $\text{CN}^-$  austauschen und in den Penta-cyanonitrido-Komplex  $[\text{OsN}(\text{CN})_5]^{2-}$  überführen<sup>[121]</sup>.

Die Struktur des Cyano-Komplexes entspricht völlig der des langen bekannten  $[\text{OsNCl}_5]^{2-}$ -Ions<sup>[122]</sup>; den *trans*-Einfluß des Nitridoliganden erkennt man an der langen Os-C-Bindung zum *trans*-ständigen  $\text{CN}^-$ -Liganden, die mit 235 pm um 27 pm länger ist als die Os-C-Abstände der äquatorial angeordneten Cyanoliganden<sup>[121]</sup>. Der Komplex zeigt in Lösung bei Raumtemperatur eine intensive Phosphoreszenz bei 550 nm bei Anregung mit Licht des Wellenlängenbereichs von 300–400 nm<sup>[121]</sup>.

Die gegenüber protonenaktiven Reagentien auffällig inerte Nitridofunktion in Technetium-Komplexen läßt eine variationenreiche Palette von Substitutionsreaktionen zu. Ausgangsverbindungen sind hierbei häufig die leicht zugänglichen Nitrido-Komplexe  $\text{AsPh}_4[\text{TcNCl}_4]$  mit  $C_{4v}$ -symmetrischem  $[\text{TcNCl}_4]^-$ -Anion<sup>[123]</sup> oder  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit trigonal-bipyramidaler Umgebung am Technetiumatom und *trans*-Anordnung der Phosphanliganden. Die Struktur dieses Molekülkompexes konnte erst kürzlich gelöst werden<sup>[124]</sup> (Abb. 29).

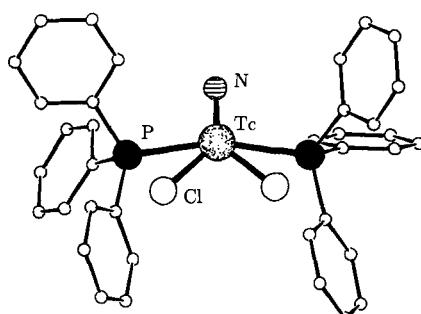
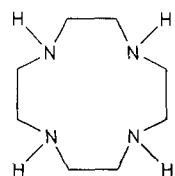


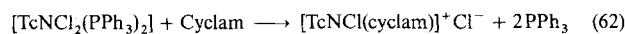
Abb. 29. Struktur des Nitrido-Komplexes  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . C-Atome sind verkleinert.

So reagiert beispielsweise Cyclam (Schema 8) mit  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  glatt nach Gleichung (62) unter Verdrängung der

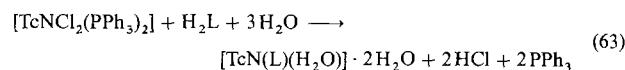


Schema 8. Cyclamligand.

beiden Phosphanliganden und eines Chloroliganden zu einem kationischen Komplex<sup>[125]</sup>.

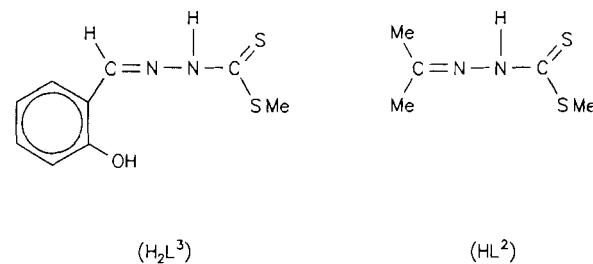


Mit dem Cyclamderivat 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-5,7-dion ( $\text{H}_2\text{L}$ ) findet in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  bereits bei  $40^\circ\text{C}$  Substitution unter HCl-Abspaltung statt<sup>[125]</sup> [Gl. (63)].



In  $[\text{TcN}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist das Technetiumatom verzerrt oktaedrisch von den vier äquatorial angeordneten N-Atomen des Cyclamliganden (Abstände  $\text{Tc}-\text{NH}$  213 pm,  $\text{Tc}-\text{N}$  205 pm) sowie axial von dem Nitridoliganden ( $\text{Tc}\equiv\text{N}$  161 pm) und dem O-Atom des Wassermoleküls umgeben. Wegen des starken *trans*-Einflusses des Nitridoliganden ist der Aqualigand nur sehr locker gebunden<sup>[125]</sup>.

Ganz ähnlich reagieren auch andere protonenaktive Chelatbildner wie Dithiocarbamide oder Azomethinderivate mit  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  unter HCl-Abspaltung. So führen die Umsetzungen mit den Carbamidderivaten  $\text{H}_2\text{L}^3$  und  $\text{HL}^2$  in sie-



dendem Benzol zu den Molekülkomplexen  $[\text{TcNL}^3(\text{PPh}_3)]$  [Gl. (64)] bzw.  $[\text{TcN}(\text{L}^2)_2]$  [Gl. (65)]<sup>[126]</sup>. In diesen beiden Komplexen ist das Technetiumatom verzerrt tetragonal-pyramidal mit dem Nitridoliganden in der Apicalposition umgeben<sup>[126]</sup> (Abb. 30).

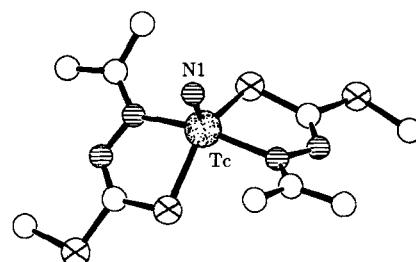
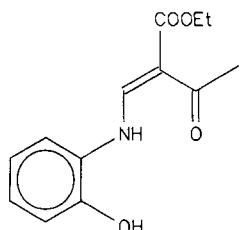


Abb. 30. Struktur des Dithiocarbamido-Komplexes  $[\text{TcN}(\text{Me}_2\text{CN}(\text{C}(=\text{S})\text{NHC}(=\text{S})\text{Me})_2]$ . Die weißen Kugeln sind C-Atome, die gekreuzten S-Atome.

Analoge Resultate ließen sich mit dem dreizähnigen Chelatbildner  $\text{H}_2\text{ecbap}$  (Schema 9) in Methanol erzielen<sup>[127]</sup> [Gl. (66)]. Der dreizähnige Ligand koordiniert mit den Ligatoratomen ONO als starre planare Gruppe<sup>[127]</sup> (Abb. 31).





Schema 9. Strukturformel des dreizähnigen Liganden  $H_2\text{ecbp}$  (*N*-(2-Ethoxy-carbonyl-3-oxobut-1-enyl)-2-aminophenol; nicht IUPAC-konformer Name).

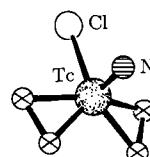


Abb. 33. Struktur des Nitridoperoxo-Komplexes  $[\text{TcNCl}(\text{O}_2)_2]^-$ . Die gekreuzten Kugeln sind O-Atome.

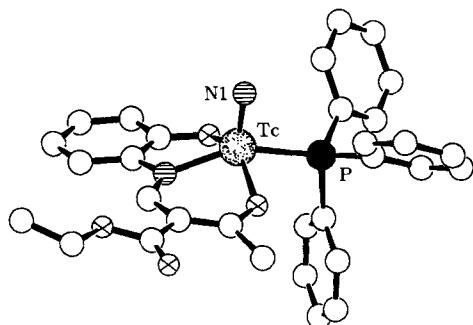


Abb. 31. Struktur des Nitrido-Komplexes  $[\text{TcN}(\text{ecbp})(\text{PPh}_3)]$ . Die weißen Kugeln sind C-Atome, die gekreuzten O-Atome.

Die Chloronitrido-Komplexe von Technetium,  $[\text{TcNCl}_4]^-$  und  $[\text{TcNCl}_5]^{2-}$ , sind wegen der Hydrolyseunempfindlichkeit des Nitridoliganden zu Substitutionsreaktionen sogar in wäßrigem Milieu geeignet. Dies ließ sich bei der bemerkenswerten Synthese [Gl. (67)] des über Oxo- und Oxalatobücken verknüpften Nitrido-oxotechnetium-Komplexes anwenden<sup>[128]</sup> (Abb. 32).

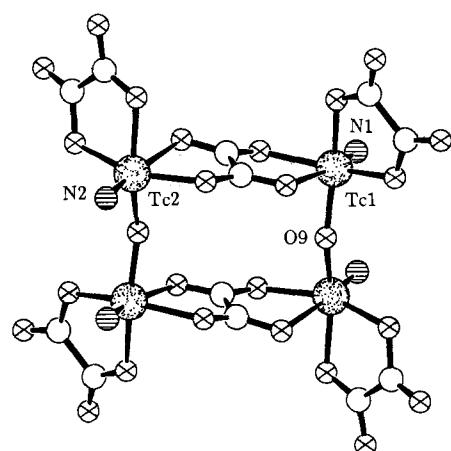
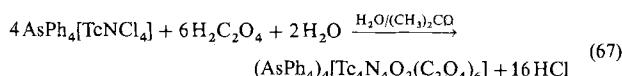


Abb. 32. Struktur des vierkernigen Nitrido-Komplexes  $[\text{Tc}_4\text{N}_4\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{4-}$ . Die weißen Kugeln sind C-Atome, die gekreuzten O-Atome.

Mit Wasserstoffperoxid gelang sogar die Synthese des ersten Nitridoperoxo-Komplexes<sup>[129]</sup> [Gl. (68)]. Hierbei findet neben der Substitution eine Oxidation von  $\text{Tc}^{6+}$  nach  $\text{Tc}^{7+}$  statt. Die Struktur des Anions (Abb. 33) lässt sich am besten

als verzerrte pentagonale Pyramide beschreiben<sup>[129]</sup>, näherungsweise aber auch als pseudotetraedrische Anordnung.

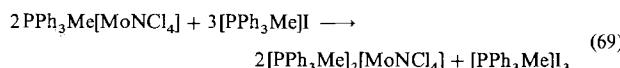


Häufiger ist dagegen mit Substitutionsreaktionen am  $[\text{TcNCl}_4]^-$ -Ion eine Reduktion zu Technetium(v) verbunden. Beispiele sind die Umsetzung mit 8-Chinolinthiol, die zum Molekülkomplex  $[\text{TcN}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2]$  mit fünfach koordiniertem Technetiumatom führt<sup>[130]</sup> oder die Reaktion mit 1,1-Dicyanoethen-2,2-diselenolat  $[(\text{NC})_2\text{C}=\text{CSe}_2]^{2-}$ , bei der der Technetium(v)-Komplex  $[\text{TcN}(\text{Se}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)_2]$  mit tetragonal-pyramidaler Koordination gebildet wird. Die über ihre Selenatome gebundenen Chelatliganden sind äquatorial angeordnet, während der Nitridoligand eine apicale Position einnimmt<sup>[131]</sup>.

### 3.4. Redoxreaktionen

Untersuchungen von Redoxreaktionen an Nitrido-Komplexen, vor allem an Molybdän-Komplexen, verdienen Interesse im Hinblick auf Modellvorstellungen zur natürlichen  $\text{N}_2$ -Assimilation. Von der  $\text{N}_2$ -Fixierung am Metallzentrum bis zum Nitrido-Komplex  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ : ist das Molybdänatom an den Redoxvorgängen beteiligt<sup>[132, 133]</sup>. Daneben haben in letzter Zeit Elektronentransfer-Reaktionen von Nitridoosmium-Komplexen an Bedeutung gewonnen.

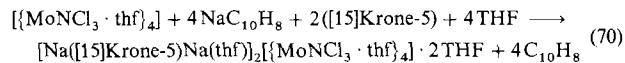
Der Nitridomolybdän(vi)-Komplex  $[\text{MoNCl}_4]^-$  lässt sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leicht – bereits mit Iodid als Reduktionsmittel – in den entsprechenden Molybdän(v)-Komplex überführen<sup>[134]</sup> [Gl. (69)]. Nach der Kristallstrukturanalyse behält das



$[\text{MoNCl}_4]^{2-}$ -Ion die  $C_{4v}$ -symmetrische Struktur des  $[\text{MoNCl}_4]^-$ -Ions bei. Die Mo-N-Bindungslänge bleibt nahezu unverändert (163.4 pm), während die Mo-Cl-Abstände aufgrund der höheren negativen Ladung des Ions um 5.5 pm länger als im einfach geladenen Ion sind. Diese Bindungssituation spiegelt sich auch in den Ergebnissen des EPR-Spektrums wider: Der  $g_\perp$ -Parameter ist mit dem Betrag von 1.984(1) auffällend niedriger als in entsprechenden Oxomolybdän(v)-Verbindungen, was als starke  $\text{Mo}\equiv\text{N}-\pi$ -Bindung interpretiert werden kann<sup>[134]</sup>.

Andererseits lässt sich der sterisch stark belastete Thioaren-Komplex  $[\text{ReN}(\text{tipt})_4]^{2-}$  (tipt = 2,4,6-Triisopropylbenzolthiolat) sehr leicht mit Luftsauerstoff zu dem entsprechenden Rhenium(vi)-Komplex  $[\text{ReN}(\text{tipt})_4]^-$  oxidieren<sup>[135]</sup>.

Auch die Reduktion von  $\text{MoNCl}_3$  in THF verläuft unter Beibehaltung der tetrameren Struktureinheit der Solvate von  $\text{MoNCl}_3$ , wie sie beispielsweise an dem Dibutylethersolvat  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{OBu}_2]_4$  kristallographisch nachgewiesen wurde<sup>[136]</sup>. Bei der Umsetzung von  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{thf}]_4$  mit der äquivalenten Menge Naphthalinnatrium in Gegenwart von [15]Krone-5 ließ sich der tetramere Molybdän(v)-Komplex  $[\{\text{MoNCl}_3 \cdot \text{thf}\}_4]^{4-}$  isolieren<sup>[137]</sup> [Gl. (70)].



Die Verbindung ist ein Ionenensemble, das durch direkte Kontakte von Chloratomen des komplexen Anions  $[\{\text{MoNCl}_3 \cdot \text{thf}\}_4]^{4-}$  mit je zwei verschiedenen assoziierten Natrium-Ionen gebildet wird<sup>[137]</sup> (Abb. 34). Die Natrium-Ionen

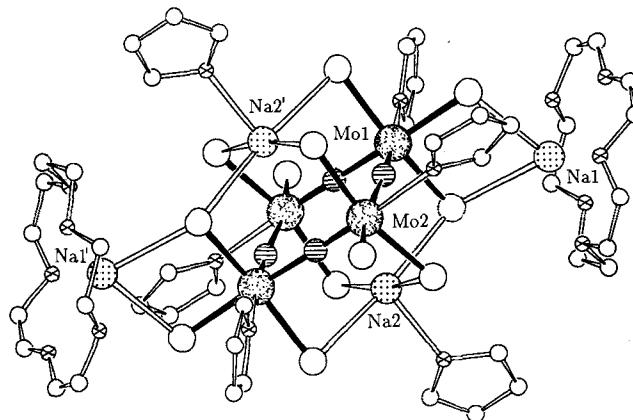


Abb. 34. Struktur des Ionenensembles  $[\{\text{Na}([\text{15}]\text{Krone-5})\text{Na}(\text{thf})\}_2][\{\text{MoNCl}_3 \cdot \text{thf}\}_4]$ . Die großen weißen Kugeln sind Cl-Atome, die kleinen weißen C-Atome, die gekreuzten O-Atome.

Na1 sind einerseits jeweils durch fünf O-Atome der Kronenethermoleküle, andererseits durch zwei Chloratome des tetrameren Anions koordiniert, so daß für diese Natrium-Ionen die Koordinationszahl sieben resultiert. Die Natrium-Ionen Na2 sind quadratisch pyramidal koordiniert, und zwar von vier Chloratomen, die die Pyramidenbasis bilden und dem O-Atom eines Tetrahydrofuranmoleküls, das die Apicalposition einnimmt.

Die Mo-N-Abstände des  $[\{\text{MoNCl}_3 \cdot \text{thf}\}_4]^{4-}$ -Ions können wie in den vergleichbaren Molekülkomplexen unverändert als Dreifach- und Einfachbindungen gedeutet werden. Dem EPR-Spektrum läßt sich allerdings im Vergleich zum Spektrum von  $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{MoNCl}_4]$  mit monomerem Anion eine Verdoppelung des Bahnmomentanteils entnehmen. Dies ist eine Folge der Schwächung der  $\text{Mo} \equiv \text{N}$ -Bindung, die durch die Brückenfunktion des Nitridoliganden bedingt ist<sup>[137]</sup>.

Der ungewöhnliche, vierkernige Wolfram-Komplex  $[\text{W}_4\text{N}_4(\text{NPh}_2)_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$ <sup>[120]</sup> entstand unter reduzierenden Bedingungen bei der Reaktion von  $\text{WNCl}_3$  mit  $\text{LiNPh}_2$  [vergleiche Gl. (61)] in Gegenwart von Butyllithium in THF. Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[120]</sup> (Abb. 35) sind die beiden Wolframatome W1 und W1' über eine W-W-Einfachbindung (253.5 pm) miteinander verknüpft (entsprechend  $d^1$ -Konfiguration). Die beiden Wolframatome W2 und W2' haben die Oxidationszahl +VI; sie sind über zwei ungewöhnliche Nitri-

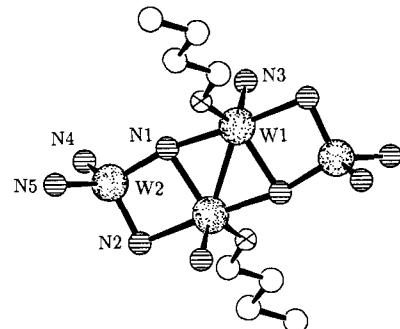
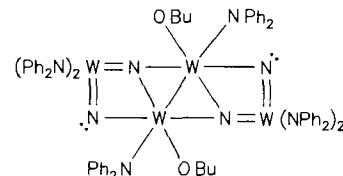


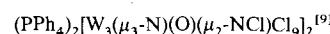
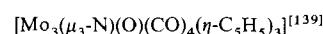
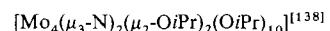
Abb. 35. Anordnung der Gerüstatome des Komplexes  $[\text{W}_4\text{N}_4(\text{NPh}_2)_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$  ohne Phenylgruppen der Amidoliganden. Weiße Kugeln sind C-Atome, gekreuzte O-Atome.

dobrücken (N1 und N2) mit der W-W-Hantel verknüpft. Der Nitridoligand N2 weist den bisher kleinsten beobachteten W-N-W-Bindungswinkel von nur  $91.3^\circ$  auf. Der Nitridoligand N1 hat eine T-förmige Brückenfunktion, die bereits gelegentlich gefunden wurde. Die Bindungsverhältnisse lassen sich recht gut durch die Schreibweise in Schema 10 wie-



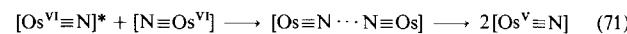
Schema 10. Bindungsverhältnisse in  $[\text{W}_4\text{N}_4(\text{NPh}_2)_6(\text{OBu})_2]$ , schematisch dargestellt.

dergeben. Andere Komplexe mit dem T-förmigen Brückenliganden zeigt Schema 11. In allen diesen Fällen verknüpft der  $\mu_3$ -Nitridoligand Metallatome, die ihrerseits Metall-Metall-Bindungen bilden. Eine Ausnahme ist der pentamere Komplex  $[(t\text{BuCH}_2)_2\text{TaN}]_5$ <sup>[28]</sup> (vgl. Abschnitt 2.3).



Schema 11. Komplexe mit Nitridoliganden, die T-förmige Brücken bilden.

Als starkes Oxidationsmittel erwies sich der bereits erwähnte Komplex  $[\text{AsPh}_4]_2[\text{OsN}(\text{CN})_4(\text{OH})]$ <sup>[121]</sup> (vgl. Abschnitt 3.3) bei Flash-Photolyse-Experimenten mit Laseranregung von 355 nm. Der Selbstlöschungsprozeß des angeregten Zustandes kann gemäß Gleichung (71) gedeutet werden<sup>[121]</sup>.

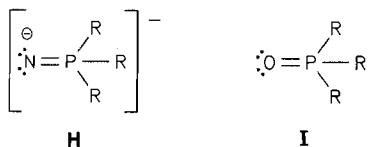


Sehr leicht läßt sich auch der kationische Nitridoosmium-(vi)-Komplex  $[\text{OsN}(\text{terpy})\text{Cl}_2]^+$  elektrochemisch zum Amminosmium(ii)-Komplex reduzieren<sup>[117]</sup> [Gl. (72)], der durch Luftsauerstoff leicht zum kationischen Komplex  $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)(\text{terpy})\text{Cl}_2]^+$  oxidiert wird<sup>[117]</sup>.

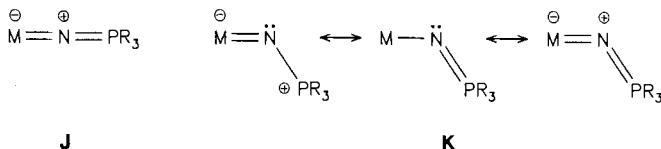


### 3.5. Nitride als Edukte für die Synthese von Phosphoraniminato-Komplexen

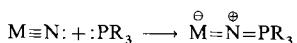
Phosphoraniminato-Komplexe sind Verbindungen mit dem Liganden  $[\text{NPR}_3]^-$  **H**, der mit Verbindungen des Typs  $\text{OPR}_3$  **I** isoelektronisch ist und als nicht koordiniertes Ion



bisher nicht beobachtet werden konnte. Die mit verschiedenen Übergangsmetallen bekannten Phosphoraniminato-Komplexe, die in einer Übersicht un längst zusammengefaßt wurden<sup>[140]</sup>, enthalten die Baugruppe  $\text{MNPR}_3$  meist in linearer Anordnung **J**, jedoch sind auch M-N-P-Bindungswinkel bis  $130^\circ$  bekannt (**K**).



Zu ihrer Synthese eignen sich vielfach Umsetzungen von Nitrido-Komplexen mit Phosphanen, deren Reaktionsverlauf als nucleophiler Angriff des Phosphoratoms am Nitridoliganden gedeutet wird<sup>[141]</sup> (Schema 12). Hierbei wird das Phosphoratom oxidiert (Änderung der Oxidationsstufe um zwei), das Metallatom entsprechend reduziert.



Schema 12. Nucleophiler Angriff des P-Atoms am Nitridoliganden.

Neuere Beispiele für die so zugänglichen Phosphoraniminato-Komplexe sind die Umsetzungen von  $\text{ReNCl}_4$  mit Triphenylphosphan zu  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NPPH}_3)]$ <sup>[116]</sup>, die Bildung von  $\text{PPh}_4^+[\text{MoCl}_5(\text{NPCl}_3)]$  aus  $\text{PPh}_4^+[\text{MoNCl}_4]$  und  $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$ <sup>[142]</sup> sowie die bereits bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ablaufende Reaktion von  $\text{MoNCl}_3$  mit Trimethylphosphan<sup>[143]</sup> [Gl. (73)]. Der Mo-N-P-Bindungswinkel dieses ersten kationischen Phosphoraniminato-Komplexes entspricht mit  $167.6^\circ$ <sup>[143]</sup> dem am häufigsten beobachteten Strukturtyp **J**<sup>[140]</sup>.



Beim längeren Stehen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unterliegt dieser  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Komplex einer bemerkenswerten Umwandlung, wobei neben dem Bis(trimethylphosphan)iminium-Ion ein  $\mu$ -Nitridomo-lybdän(IV)-Komplex entsteht<sup>[143]</sup> [Gl. (74)]. In der Struktur des Anions (Abb. 36) liegt eine nahezu symmetrische und

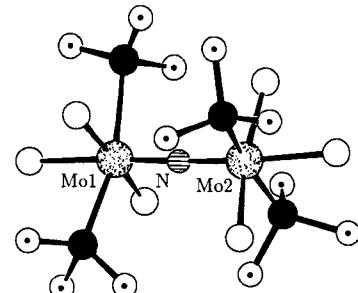
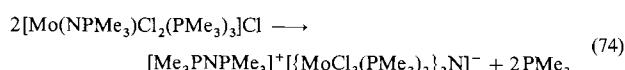
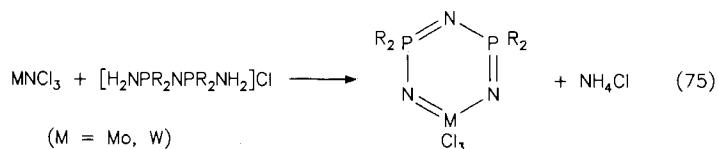


Abb. 36. Struktur des  $\mu$ -Nitrido-Komplexes  $[(\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_2)_2\text{N}]^-$ . Die weißen Kugeln sind Cl-Atome, die schwarzen P-Atome, die mit zentriertem Punkt C-Atome.

annähernd lineare Mo-N-Mo-Achse (Bindungswinkel  $175.3^\circ$ ) vor<sup>[143]</sup>.



Durch Reaktion von Bis(amino-diorganophosphan)iminiumchlorid mit den Chloridnitriden  $\text{MoNCl}_3$  oder  $\text{WNCl}_3$  ließen sich in guten Ausbeuten erstmals cyclische Metalla-phosphazene herstellen<sup>[144, 145]</sup> [Gl. (75)]. Nach Kristall-



strukturuntersuchungen der Acetonitrilsolvate liegen nahezu planare  $\text{MN}_3\text{P}_2$ -Ringe mit etwa gleich langen P-N-Bindungen vor<sup>[145, 146]</sup>. Unklar ist, ob der Stickstoff des gebildeten Ammoniumchlorids vom Metallchloridnitrid oder von einer Aminofunktion des Iminium-Ions stammt. Für die Herkunft aus der  $\text{MNCl}_3$ -Komponente spricht die Synthese des Cyclo-wolframaphosphazens  $\text{Cl}_3\text{WNPPH}_2\text{NPPH}_2\text{N}$  ausgehend von Wolframhexachlorid und  $[\text{H}_2\text{NPPH}_2\text{NPPH}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ , die unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  verläuft<sup>[146]</sup>. Die Bildung von Bis(phosphoran)iminium-Ionen aus Phosphoraniminato-Komplexen wurde bisher nur ausgehend von einem Molybdän-Komplex mit *cis*-ständigen Phosphoraniminatliganden beobachtet<sup>[147]</sup> [Gl. (76)].

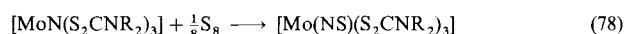


Ein weiteres Beispiel eines kationischen Phosphoraniminato-Komplexes konnte aus dem Terpyridyl-Komplex *trans*- $[\text{Os}^{\text{VII}}(\text{terpy})\text{Cl}_2\text{N}]\text{Cl}$  mit Triphenylphosphan hergestellt [Gl. (77)] und als  $\text{PF}_6^-$ -Salz kristallographisch charakterisiert werden<sup>[148]</sup>. In diesem Fall liegt der Os-N-P-Bindungswinkel mit  $132.5^\circ$  an der unteren Grenze der bisher bekannten Werte. Nur in dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NPMPh}_2)(\text{dttd})]$  [ $\text{dttd} = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan}(2-)$ ] ist er mit  $129.7^\circ$  noch etwas kleiner<sup>[149]</sup>. Auffällig ist auch die

lange Os-N-Bindung von 209 pm<sup>[148]</sup>, die einer Einfachbindung entspricht.

### 3.6. Nitride als Edukte zum Aufbau von M-N-S-Sequenzen

Einige Nitrido-Komplexe lassen sich durch Umsetzen mit elementarem Schwefel oder mit  $S_2Cl_2$  in Thionitrosyl-Komplexe überführen [Gl. (78) und 79]. Geeignete Edukte sind Dithiocarbamato-Komplexe von Molybdän [ $MoN(S_2CNR_2)_3$ ] mit siebenfach koordiniertem Molybdänatom sowie Nitrido-Komplexe von Rhenium und Osmium<sup>[150]</sup>.



Nach Strukturuntersuchungen bildet der Thionitrosylligand gemäß  $M=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{S}$  mit dem Metallzentrum eine lineare Anordnung (eine Übersicht findet sich in der Literaturliste<sup>[151]</sup>).

Zu einem interessanten Reaktionsprodukt führt die Umsetzung von  $ReNCl_4$  mit Tetrachwefeltetranitrid. Hierbei bildet sich zunächst ein über Chlorobücken verknüpftes polymeres Produkt  $[ReCl_2(NS)(NSCl)]_{\infty}$ , das sich mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Dichlormethan zu dem Dianion  $[ReCl_4(NS)(NSCl)]^{2-}$  auflösen lässt<sup>[152]</sup>. Nach der Strukturanalyse (Abb. 37) enthält das Anion sowohl einen Thionitrosyl- als auch einen Chlorthionitrenliganden<sup>[152]</sup> (vgl. auch Abschnitt 2.7).

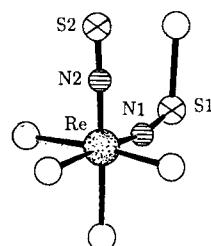
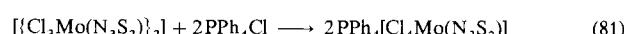


Abb. 37. Struktur des anionischen Chlorthionitrentionenkomplexes  $[Cl_4Re(NSCl)(NS)]^{2-}$ . Die weißen Kugeln sind Cl-Atome.

Bemerkenswert verläuft auch die Umsetzung von Molybdänchloridnitrid mit Trithiazylchlorid, das in Lösung mit seinem Monomer im Gleichgewicht steht. Hierbei entsteht ein Cyclothiazenomolybdänderivat [Gl. (80)], dessen Chlorobücken mit Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Bildung eines monomeren anionischen Derivats gelöst werden<sup>[153]</sup> [Gl. (81)].



Nach den Kristallstrukturanalysen des  $AsPh_4^+$ -Salzes<sup>[154]</sup> und des  $PPh_4^+$ -Salzes<sup>[155]</sup>, die nicht isotyp sind, ist das Molybdänatom Bestandteil eines planaren sechsgliedrigen  $MoN_3S_2$ -Ringes (Abb. 38), dessen S-N-Abstände nahezu gleichlang

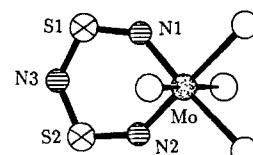
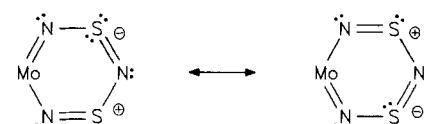


Abb. 38. Struktur des Anions  $[MoCl_4(N_3S_2)]^-$ . Die weißen Kugeln sind Cl-Atome.

sind und mit einem delokalisierten System von  $\pi$ -Bindungen beschrieben werden können (Schema 13). Eine Zusammenfassung zu Ringverbindungen dieses Typs findet man bei<sup>[156]</sup>.



Schema 13. Mesomere Grenzstrukturen des planaren sechsgliedrigen  $MoN_3S_2$ -Ringes.

### 4. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Über NMR-Spektren von Nitrido-Komplexen wurde in den vergangenen Jahren nur wenig berichtet.  $^{95}Mo$ -NMR-Spektren liefern stark variierende chemische Verschiebungen, die Abhängigkeiten von der Koordinationszahl, von der Elektronegativität der Liganden und von der Ladung der Komplexe erkennen lassen<sup>[157]</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1. Chemische Verschiebung  $\delta$  und Linienbreite  $b$  von Nitrido-Komplexen [157] in  $^{95}Mo$ -NMR-Spektren [a].

Verbindung	$\delta$	$b$ [Hz]
$[MoN(S_2CNMe_2)_3]$	-121	40
$[MoN(S_2CNEt_2)_3]$	-103	40
$[MoN(O-tBu)_3]$	55	40
$MoNCl_3$ [b]	952	80
$PPh_4[MoNCl_4]$	1106	<20
$(PPh_4)_2[MoNCl_3]$	395	50

[a] Messungen in  $CH_2Cl_2$ , externer Standard 2 M  $Na_2[MoO_4]$  in  $D_2O$ , pH 11.

[b] Lösung in Acetonitril. In diesem Lösungsmittel liegt der Komplex  $\{[MoNCl_3 \cdot CH_3CN]\}_4$  vor.

Die größte Entschirmung wird im  $[MoNCl_4]^-$ -Ion mit fünfach koordiniertem Molybdänatom beobachtet, die geringste Entschirmung in  $[MoN(S_2CNMe_2)_3]$  mit Koordinationszahl sieben.

$^{15}N$ -NMR-Untersuchungen wurden von einigen Nitrido-Komplexen von Molybdän, Wolfram und Rhenium durchgeführt<sup>[7, 158, 159]</sup> (Tabelle 2). Auch diese Messungen zeigen eine starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Koordinationszahl am Metallzentrum und von der Art der Liganden. Die stärkste Abschirmung erfährt der Nitridoligand in Komplex  $[Mo(^{15}N)(S_2CNEt_2)_3]$  mit siebenfach koordiniertem Molybdänatom, in dem auch der  $^{95}Mo$ -Kern in großem Maß abgeschirmt ist. Am stärksten entschirmt sind die N-Kerne der Nitridoliganden der Wolframverbindungen. Wolfram erweist sich damit gegenüber dem Nitridoliganden als ein besonders starker  $\pi$ -Elektronenacceptor,

Tabelle 2.  $^{15}\text{N}$ -Kernresonanzdaten von Nitrido-Komplexen.

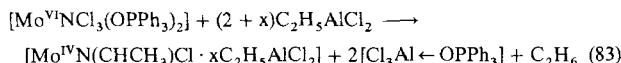
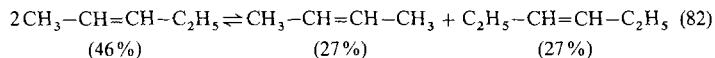
Komplex	Lösungsmittel	$\delta$ [a]	Lit.
[ReCl <sub>2</sub> ( <sup>15</sup> N)P(nPrPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85.8	[158]
[ReCl <sub>2</sub> ( <sup>15</sup> N)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	68.2	[158]
[ReCl( <sup>15</sup> N)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl [b]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	67.1	[158]
[Mo( <sup>15</sup> N)(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40.0	[158]
trans-[MoCl( <sup>15</sup> N)(dppe) <sub>2</sub> ]	THF	166.8	[159]
trans-[MoBr( <sup>15</sup> N)(dppe) <sub>2</sub> ]	THF	190.6	[159]
[W <sub>2</sub> ( <sup>15</sup> N)Cl <sub>6</sub> · CH <sub>3</sub> CN]	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	211.2	[7]
{[W( <sup>15</sup> N)Cl <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> CN] <sub>4</sub> }	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	222.7	[7]
PPh <sub>4</sub> [W( <sup>15</sup> N)Cl <sub>4</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	258.8	[7]
PPh <sub>4</sub> [W <sub>2</sub> ( <sup>15</sup> N)Cl <sub>10</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	251.0	[7]

[a] Chemische Verschiebungen relativ zu Nitromethan. [b] dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>.

was sich auch in den IR-Spektren durch recht kurzwellige W-N-Valenzschwingungsfrequenzen und entsprechend große Valenzkraftkonstanten widerspiegelt. So wird beispielsweise in den Ionen  $[\text{MNCI}_4]^-$  für M = Mo eine M-N-Valenzkraftkonstante von  $8.00 \text{ N cm}^{-1}$  berechnet, für M = W eine von  $8.15 \text{ N cm}^{-1}$ [7].

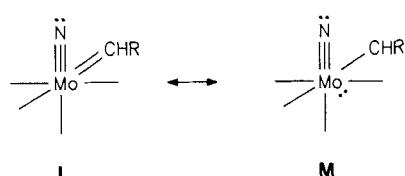
## 5. Katalytische Aktivität von Nitrido-Komplexen

Nitridomolybdän(IV)-Komplexe wie  $[\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$  oder  $[\text{NBu}_4][\text{MoNCl}_4]$  sind zusammen mit Ethylaluminiumchlorid als Cokatalysator sehr effiziente Katalysatoren für die Olefinmetathese<sup>[160]</sup>. So wird z.B. Pent-2-en rasch in But-2-en und Hex-3-en umgewandelt [Gl. (82)], wobei die hohe Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion auffallend ist. Es wird angenommen, daß der Ablauf der Olefinmetathese über die primäre Bildung eines Carben-Komplexes verläuft. Als Katalysatorbildungsreaktion ist eine Organylierung des  $\text{MoNCl}_3$ -Präkatalysators mit nachfolgender  $\alpha$ -H-Eliminierung unter Reduktion zu einem aktiven Carbennitridomolybdän(IV)-Komplexfragment denkbar<sup>[160]</sup> [Gl. (83)].



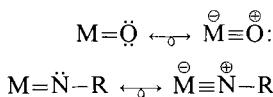
Diese Ansicht wird gestützt durch die Isolierung des Carbenoxowolfram-Komplexes  $\left[\text{WO}(\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2\right]_2$ , der die Olefinmetathese ebenfalls katalysiert, wenn auch mit geringerer Effizienz<sup>[161]</sup>.

Aufgrund theoretischer Überlegungen gelangen R. Taube und K. Seyfert zu der mechanistischen Auffassung, wonach die große  $\pi$ -Donorwirkung des Nitridoliganden die Form M des Carben-Komplexes mit  $d_{vv}^2$ -Konfiguration gegenüber L



begünstigt, die für die anschließende Reaktion mit dem Olefin essentiell ist<sup>[162]</sup>. Diese kann dann über die Zwischenstufe eines Metallacycloalkans zum metathesierten Olefin führen<sup>[162]</sup>.

Die bisher nur wenig für katalytische Vorhaben genutzten Nitrido-Komplexe sind zweifellos eine Herausforderung für die zukünftige Forschung. Während die Entwicklung von Homogenkatalysatoren auf der Basis von Oxo-Komplexen, für die  $[CH_3ReO_3]$  als Schlüsselverbindung genannt sei<sup>[163]</sup>, bereits zu exzellenten Ergebnissen bei der Metathese funktionalisierter Olefine<sup>[164]</sup>, bei der Olefin-Epoxidierung mit  $H_2O_2$ <sup>[165]</sup> oder gar bei der Olefinsynthese aus Aldehyden, cyclischen Ketonen etc.<sup>[166]</sup> geführt hat, harrt das katalytische Potential von Nitrido-Komplexen noch seiner Bestimmung. Optimismus lässt sich aus dem Vergleich der isolablen Oxo- und Imidofunktion ableiten (Schema 14).



Schema 14. Vergleich der isolobalen Oxo- und Imidoliganden.

Carbenimido-Komplexe wie  $[\text{Mo}(\text{NtBu})(\text{CHtBu})-\text{(OR)}_2]^{[167]}$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ) haben sich ebenso wie Oxo-Komplexe<sup>[161]</sup> als effektive Katalysatoren bei der Olefinmetathese erwiesen. Kürzlich wurde erstmalig über die katalytische Aktivität bei der Metathese von terminalen und funktionalisierten Olefinen eines Carbinrhodium-Komplexes  $[\text{Re}(\text{CtBu})-\text{(CHtBu})(\text{OR})_2]^{[168]}$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{Me})(\text{CF}_3)_2$ ) berichtet. Da die Carbinfunktion mit dem Nitridoliganden isolobal ist (Schema 15), sind entsprechend modifizierte Eigenschaften auch für Nitrido-Komplexe zu erwarten. Die oben genannten Beispiele sind hierfür ein guter Hinweis.



Schema 15. Vergleich der isolobalen Carbin- und Nitridoliganden

## **6. Bindungsverhältnisse in mehrkernigen Nitrido-Komplexen**

Wie gezeigt wurde, können durch die Brückenfunktion des Nitridoliganden zweikernige, oligomer ketten- oder ringförmige sowie polymere Komplexe entstehen. Die Nitrido-brücke kann dabei symmetrisch oder asymmetrisch, linear oder gewinkelt sein (siehe Schema 1).

R. Hoffmann et al. haben sich mit den Bindungsverhältnissen in mehrkernigen Komplexen mit Nitridobrücken befaßt<sup>[22, 169, 170]</sup> und die geometrischen und elektronischen Eigenschaften mit Extended-Hückel-MO-Rechnungen untersucht. Sie verglichen außerdem Nitridobrücken mit Fluoro-, Oxo- und Carbidobrücken.

Bei zweikernigen porphyrinanalogen Modellkomplexen  $[(N_4)Fe-X-Fe(N_4)]$  mit  $X = O, N, C$  ergeben die Rechnungen<sup>[169]</sup>, daß sich bei  $X = O$  zwei und bei  $X = N$  ein d-Elektron der Fe-Ionen in antibindenden Fe-X-Fe-Orbita-

len befinden. Durch ein Abwinkeln der Brücke werden die Orbitale dieser Elektronen energetisch abgesenkt, zugleich wird aber ein besetztes, nichtbindendes Niveau schwach angehoben. Dies führt dazu, daß eine gewinkelte Oxobrücke zu einer energetisch günstigeren Situation führt, während bei der Nitridobrücke die Absenkung des nur einfach besetzten antibindenden Orbitals den entgegengesetzten Effekt beim nichtbindenden MO nicht ausgleichen kann, so daß die häufig beobachtete lineare Anordnung bevorzugt ist. Die aus der Rechnung resultierende, gewinkelte Fe-O-Fe-Brücke wird allerdings nur dann tatsächlich beobachtet, wenn die stereochemischen Verhältnisse dies zulassen. So ist beispielsweise die Oxobrücke beim Phthalocyaninato-Komplex [(pc)Fe-O-Fe(pc)] linear.

Beim Carbido-Komplex  $[(N_4)Fe=C=Fe(N_4)]$  sind die antibindenden Fe-C-Fe-MOs unbesetzt, so daß eine lineare Brücke resultiert, wie sie in  $[(tpp)Fe=C=Fe(tpp)]^{[171]}$  und  $[(pc)Fe=C=Fe(pc)]^{[172]}$  vorliegt. Mit abnehmender Zahl antibindender Elektronen nimmt naturgemäß die Fe-X-Bindungsstärke zu. Die stärkste Fe-X-Bindung resultiert daher bei der Carbidobrücke.

Während bei Zweikernnitrido-Komplexen die symmetrische Brücke  $M=N=M$  mit gleich langen M-N-Abständen bevorzugt ist, treten bei polymeren und den meisten oligomeren Nitrido-Komplexen in der Regel asymmetrische Nitridobücken  $M\overset{\oplus}{\equiv}N\overset{\ominus}{-}M$  auf. Hinzu kommt eine Pyramidalisierung der Äquatorebene  $L_nM$  ( $n = 3, 4$ ), die vom zentralen Metallatom und den *cis*-ständigen Liganden gebildet wird.

R. Hoffmann et al.<sup>[170]</sup> zeigen, daß dies bei Komplexen mit einer  $d^0$ - oder  $d^1$ -Elektronenkonfiguration des Zentralatoms die Folge eines Jahn-Teller-Effekts zweiter Ordnung ist, bei dem aufgrund einer HOMO-LUMO-Wechselwirkung das HOMO bezüglich seiner Energie erniedrigt und das LUMO angehoben wird. Die HOMO-LUMO-Wechselwirkung ist dabei umso stärker, je geringer die Energiedifferenz zwischen den beiden MOs ist. Diese nimmt mit steigender Elektronegativität des Brückenliganden X zu, so daß in der Reihe  $X = C, N, O, F$  auch die Asymmetrie der Brücke abnimmt. Dies wird durch Strukturanalysen bestätigt. Fluorobücken sind meist symmetrisch, Nitridobücken hingegen asymmetrisch. Mehrkernkomplexe mit Carbidobücken sind bisher nicht synthetisiert worden. Hier sollten stark asymmetrische Brücken auftreten.

Da die höchsten besetzten MOs zwei entartete M-X- $\pi$ -Bindungsorbitale sind, bewirkt der Energiegewinn durch den Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung in erster Linie eine Verstärkung der  $\pi$ -Bindung, während die M-X- $\sigma$ -Bindung nur wenig beeinflußt wird. Sie stabilisiert eher die symmetrische Brückenbindung.

Bei bisher unbekannten polymeren Nitrido-Komplexen mit zwei oder mehr freien d-Elektronen am Übergangsmetall sollten aufgrund der Rechnungen symmetrische Nitridobücken auftreten, da hier die antibindenden M-N- $\pi^*$ -Niveaus aufgefüllt werden, und dadurch der Jahn-Teller-Effekt nicht wirksam werden kann.

In gleicher Weise wie bei den polymeren Nitrido-Komplexen  $[MNL_3]_n$  und  $[MNL_4]_n$  führt auch bei den tetrameren Komplexen ein Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung zur Stabilisierung der Struktur niedrigerer Symmetrie mit alternierenden M-N-Abständen. Die Rechnung ergibt im Fall der Modellverbindung  $\{MoNCl_3(OH_2)\}_4$  einen Energiegewinn von etwa  $193 \text{ kJ mol}^{-1}$  beim Übergang vom Komplex mit

symmetrischen Nitridobücken zum Komplex mit alternierenden Mo-N-Abständen, bei dem die schwächer gebundenen Aqualiganden dann in *trans*-Stellung zur  $Mo\equiv N$ -Bindung angeordnet sind.

Beim Übergang von einer Nitridobrücke zur Oxo- oder Fluorobrücke nimmt das Ausmaß der Verzerrung mit zunehmender Elektronegativität des Brückenliganden ab, da die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO zunimmt und somit der Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung schwächer wird. In der Tat weist  $[NbF_5]_4$  symmetrische Fluorobücken auf. Ebenso liegen bei den cyclischen tetrameren Phosphazenen  $[PNX_2]_4$  die entsprechenden Orbitale energetisch so weit auseinander, daß kein Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung eintritt und so die ausgeglichenen P-N-Bindungsabstände erklärbar sind<sup>[22]</sup>.

Interessant ist ein Vergleich zwischen mehrkernigen Nitrido-Komplexen und linearen und cyclischen  $(CH)_n$ -Polyenen<sup>[22]</sup>. Es ergibt sich, daß die bekannten Nitrido-Komplexe den Polyen-Analoga Polyacetylen, Allyl- und Pentadienyl-Kation sowie Cyclooctatetraen verwandt sind. Diese Strukturverwandtschaft wird durch die Ähnlichkeit der  $\pi$ -Systeme erklärt, die insbesondere bei Nitrido-Komplexen gegeben ist, da die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall und verbrückendem N-Atom klein ist.

So zeigt sich, daß zweikernige Nitrido-Komplexe mit symmetrischer Nitridobrücke dem Allylsystem entsprechen. Dreikernige Komplexe wie  $[W_3N_2Cl_{14}]^{2-}$ <sup>[118]</sup> mit der Baugruppe  $W\equiv N-W-N\equiv W$  sind mit dem Pentadienyl-Kation vergleichbar,  $\{MoNCl_3\}_4^{[81]}$  entspricht Cyclooctatetraen und die polymeren Nitrido-Komplexe  $[ReNCl_4]_n^{[173]}$ ,  $[MoNCl_4^-]_n^{[86]}$  und  $[(RO)_3WN]_n^{[177]}$  haben alternierende M-N-Abstände, wie dies beim Polyacetylen der Fall ist.

Die interessanteste Schlußfolgerung, die R. Hoffmann et al.<sup>[22]</sup> aus dem Vergleich von mehrkernigen Nitrido-Komplexen mit organischen Polycenen ableiteten, war die Vorhersage, daß ein cyclischer trimerer Nitrido-Komplex  $\{[L_nMN]\}_3$  stabil sein sollte und in Analogie zum Benzol vermutlich gleichlange M-N-Abstände aufweisen würde.

Wenig später synthetisierten dann Roesky et al.<sup>[20]</sup> den Nitrido-Komplex  $\{[Cp^*Ta^+(\text{Cl})_3]\}_3$ , der als Triazatrifantalabenzol aufgefaßt werden kann und mit 184 und 191 pm nahezu ausgeglichene Ta-N-Abstände zeigt.

Einkernige Komplexe  $MNL_4$  haben fast immer eine tetragonal-pyramidale Struktur. Ausnahmen sind die Komplexe  $[WNCl_2F_2]^-$ <sup>[79]</sup> und  $[TcNCl_2(PPh_3)_2]^{[124]}$  mit trigonal-bipyramidaler Anordnung und dem Nitridoliganden in äquatorialer Position. R. Hoffmann et al.<sup>[170]</sup> untersuchten in diesem Zusammenhang die Frage eines Strukturwechsels im Sinne einer Berry-Pseudorotation. Die Rechnungen ergeben, daß die tetragonal-pyramidale Struktur mit dem Stickstoffatom in apicaler Position nur etwa  $12-13 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist als die trigonal-bipyramidale Alternative. Dies erklärt, warum beispielsweise sterische Effekte, wie sie die Phosphanliganden in  $[TcNCl_2(PPh_3)_2]^{[124]}$  bewirken, die trigonal-bipyramidale Anordnung stabilisieren können.

Für eine trigonale Bipyramide mit dem N-Atom in axialer Position ergibt sich ebenfalls ein lokales Minimum, das aber bei höherer Energie liegt als im Fall der äquatorialen Anordnung.

Eine Pseudorotation sollte nach den Rechnungen besonders leicht bei einer  $d^0-d^2$ -Elektronenkonfiguration des Metalls möglich sein; bei  $d^3-d^7$  ist sie symmetrieverboten.

## 7. Ausblick

Der Stickstoff erweist sich als äußerst vielseitiges Element, das aufgrund seiner unterschiedlichen Bindungs- und Koordinationsmöglichkeiten auch in der Zukunft eine variationsreiche Chemie verspricht. So hat sich die Chemie der Nitrido-Komplexe in den vergangenen Jahren stark erweitert. Dies ist in erster Linie den vielen neuen Syntheseverfahren zu verdanken, die neue Zugänge für Stickstoffverbindungen eröffneten. Es ist zu erwarten, daß sich diese Entwicklung in den kommenden Jahren fortsetzen wird, da die bekannten Syntheseverfahren noch nicht ausgeschöpft sind und sicher neue hinzukommen werden. Möglicherweise werden auch neue Nitrido-Komplexe der bisher nur wenig untersuchten Hauptgruppenmetalle hergestellt. Auch im Bereich der Katalyse kann erwartet werden, daß Nitrido-Komplexe als effektive Katalysatoren Anwendung finden werden. Schließlich wird auch die Suche nach präkeramischen Werkstoffen der Chemie der Nitride von Haupt- und Nebengruppenelementen neuen Auftrieb geben.

*Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, die unsere Arbeiten großzügig unterstützt haben. Unser Dank gilt auch unseren Mitarbeitern für ihre begeisterte und ideenreiche Mitarbeit. Frau E. Niquet danken wir für die Anfertigung der SCHAKAL-Darstellungen.*

Eingegangen am 30. Dezember 1991 [A 869]

- [1] K. Dehnische, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426.
- [2] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [3] D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4799–4810.
- [4] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, *345*, 140–141.
- [5] W. Rüdorff, K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*, 323–340.
- [6] K. Brodersen, H.-J. Becher, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1487–1495.
- [7] T. Godemeyer, K. Dehnische, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *565*, 41–46.
- [8] T. Godemeyer, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *558*, 114–118.
- [9] D. Fenske, T. Godemeyer, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 12–20.
- [10] T. Godemeyer, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 77–82.
- [11] T. Godemeyer, F. Weller, K. Dehnische, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 92–100.
- [12] F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *484*, 124–130.
- [13] Y. Jeannin, J.-P. Launnay, J. Livage, A. Nel, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 374–378.
- [14] T. Godemeyer, A. Berg, H.-D. Groß, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 999–1004.
- [15] D. Fenske, A. Frankena, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 14–20.
- [16] E. Schweda, K. D. Scherfise, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *528*, 117–124.
- [17] F. A. Cotton, R. C. Najar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1866–1869.
- [18] T. Godemeyer, K. Dehnische, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1005–1009.
- [19] I. Sens, U. Müller, R. Wollert, K. Dehnische, unveröffentlicht.
- [20] H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1377–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1330–1331.
- [21] M. M. B. Holl, M. Kersting, B. D. Pendley, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518–1526.
- [22] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5381–5387.
- [23] L. Maya, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1459–1462.
- [24] M. Hörner, K.-P. Frank, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 423–428.
- [25] H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 788–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 754–755.
- [26] P. A. Lay, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3561–3564.
- [27] S.-H. Kim, B. A. Moyer, S. Azau, G. M. Brown, A. L. Ollins, D. P. Allison, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4648–4650.
- [28] M. M. B. Holl, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7989–7994.
- [29] W. Liebelt, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 7–9.
- [30] A. Frankena, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 493–494.
- [31] A. Görge, K. Dehnische, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 677–681.
- [32] A. Görge, U. Patt-Siebel, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1633–1638.
- [33] J. D. Buhr, J. R. Winkler, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2416–2425.
- [34] J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, A. Raap, K. Gersonne, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 879–884.
- [35] J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1155–1162.
- [36] J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, Y. J. A. Lee, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 888–891.
- [37] J. T. Groves, T. Takahashi, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 884–887.
- [38] H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 483–489.
- [39] J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 295–321.
- [40] J. R. Dilworth, P. L. Dahlstrom, J. R. Hyde, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *71*, 21–28.
- [41] P. C. Bevan, J. Chitt, J. R. Dilworth, R. A. Henderson, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 821–824.
- [42] D. L. Hughes, M. Y. Mohammed, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2013–2019.
- [43] E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 662–665.
- [44] J. Beck, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1073–1076.
- [45] L. G. Hubert-Pfalzgraf, G. Aharonian, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, L21–L22.
- [46] C. J. Barner, T. J. Collins, B. E. Mapes, B. D. Santarsiero, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4322–4323.
- [47] M. E. Noble, K. Folting, J. C. Huffman, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3772–3776.
- [48] S. I. Arshankow, A. L. Poznjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 201–206.
- [49] J. W. Buchler, C. Dreher, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 222–230.
- [50] C.-M. Che, J.-X. Ma, W.-T. Wong, T.-F. Lai, C.-K. Poon, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2547–2548.
- [51] K. Dehnische, U. Müller, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 213–228.
- [52] U. Kynast, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *508*, 26–32.
- [53] U. Kynast, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 29–34.
- [54] U. Müller, W. Kafitz, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 69–78.
- [55] H. G. Hauck, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 180–188.
- [56] J. Chitt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2288–2293.
- [57] R. J. Doedens, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 204–210.
- [58] E. Forcellini, U. Casellato, R. Graziani, L. Magon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 3081–3083.
- [59] K. Hösler, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 108–112.
- [60] K. Völkl, K. Dehnische, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 26–32.
- [61] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**.
- [62] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 111–120.
- [63] A. Gudat, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 566–572.
- [64] K. D. Scherfise, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *538*, 119–122.
- [65] S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8071–8075.
- [66] J. D. Lichtenhan, S. C. Critchlow, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 439–442.
- [67] W. Willing, R. Christophersen, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 16–22.
- [68] K. Jansen, J. Schmitte, K. Dehnische, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *522*, 201–209.
- [69] K. Dehnische, J. Schmitte, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1070–1074.
- [70] J. Beck, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 50–60.
- [71] T. Ernst, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 7–17.
- [72] H. W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, P. G. Jones, M. Noltemeyer, T. Schroeder, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 736–739.
- [73] C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 55–61.
- [74] K. Dehnische, *Chem.-Ztg.* **1990**, *114*, 295–304.
- [75] A. Görge, U. Patt-Siebel, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 903–910.
- [76] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturges, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291–4293.
- [77] M. H. Chisholm, D. M. Hoffmann, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2903–2906.
- [78] D. M.-T. Chan, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, N. S. Merchant, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4170–4174.
- [79] D. Fenske, R. Kujanek, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 51–58.

- [80] W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2791–2794.
- [81] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 238–254; *ibid.* **1971**, *380*, 96.
- [82] I. Walker, J. Strähle, P. Ruschke, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *487*, 26–32.
- [83] A. Khabou, K. Dehnische, K. Findeisen, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1616–1620.
- [84] E. Rentschler, K. Dehnische, unveröffentlicht.
- [85] N. Ueyama, H. Zaima, H. Okada, A. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *89*, 19–23.
- [86] U. Patt-Siebel, A. Khabou, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 91–96.
- [87] L. A. Bottomley, B. B. Garrett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1260–1263.
- [88] D. F. Bocian, E. W. Findsen, J. A. Hofmann, Jr., G. A. Schick, D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 800–807.
- [89] B. J. Kennedy, K. S. Murray, H. Homborg, W. Kalz, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 19–21.
- [90] D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 121–122; *ibid.* **1983**, *22*, 367–368.
- [91] W. D. Hewson, L. P. Hager in *The Porphyrines, Vol. VIII* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic, New York, **1979**, S. 295.
- [92] J. Chatt, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 705–707.
- [93] R. Dantona, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 733–735.
- [94] W. Kafitz, F. Weller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 175–181.
- [95] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, P. Dahlstrom, J. Hyde, J. Zubieto, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 109–124.
- [96] J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073–2074.
- [97] L. A. Bottomley, F. L. Neely, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6748–6752.
- [98] U. Müller, U. Patt-Siebel, A. Khabou, K. Dehnische, E. Fluck, *Chem.-Ztg.* **1987**, *111*, 371–372.
- [99] H. R. Alcock, N. M. Tolleson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5166–5177.
- [100] J. Schmitte, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 793–795.
- [101] E. Hey, F. Weller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 45–54.
- [102] G. Beuter, U. Englert, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 145–148.
- [103] N. M. Doherty, S. C. Chritchlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7906–7908.
- [104] W. Massa, R. Kujanek, G. Baum, K. Dehnische, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 149.
- [105] N. Viberg, H.-W. Häring, S. K. Vasisht, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 356–357; M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 7–19.
- [106] H. Stenger, Dissertation, Universität Marburg, **1991**.
- [107] H. Stenger, K. Dehnische, W. Hiller, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [108] J. Fawcett, R. D. Peacock, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 567–571.
- [109] W. Kafitz, K. Dehnische, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1114–1117.
- [110] K. Dehnische, unveröffentlicht.
- [111] D. Collison, C. D. Garner, F. E. Mabbs, T. J. King, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1820–1824.
- [112] P. A. Belmonte, Z.-Y. Own, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7493–7496.
- [113] P. A. Shapley, Z.-Y. Own, J. C. Huffman, *Organometallics* **1986**, *5*, 1269–1271.
- [114] S. Butch, S. Wocadol, B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, im Druck.
- [115] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2305–2309.
- [116] K. Dehnische, H. Prinz, W. Kafitz, R. Kujanek, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 20–27.
- [117] D. W. Pipes, M. Bakir, S. E. Vitals, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5507–5512.
- [118] H. H. Thorp, J. Van Houten, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 889–892.
- [119] W. P. Griffith, N. T. McManus, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 434–435.
- [120] Z. Gebeyehu, F. Weller, B. Neumüller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 99–110.
- [121] C.-M. Che, M. H.-W. Lam, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1529–1531.
- [122] D. Bright, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 709–716.
- [123] J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2395–2400.
- [124] M. J. Abrams, S. K. Larsen, S. N. Shaikh, J. Zubieto, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 7–15.
- [125] A. Marchi, R. Rossi, L. Magon, A. Duatti, U. Casellato, R. Graziani, M. Vidal, F. Riche, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1935–1940.
- [126] A. Marchi, A. Duatti, R. Rossi, L. Magon, R. Pasqualini, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1743–1749.
- [127] U. Abram, S. Abram, R. Münze, E.-G. Jäger, J. Stach, R. Kirmse, G. Admiraal, P. T. Beurskens, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 233–238.
- [128] J. Baldas, S. F. Colmanet, M. F. Mackay, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1725–1731.
- [129] J. Baldas, S. F. Colmanet, M. F. Mackay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1890–1891.
- [130] J. Baldas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 150–153.
- [131] U. Abram, S. Abram, J. Stach, W. Dietzsch, W. Hiller, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1183–1187.
- [132] E. I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.* **1977**, *22*, 1–223.
- [133] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625.
- [134] J. Schmitte, C. Friebel, F. Weller, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 148–156.
- [135] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2305–2309.
- [136] U. Müller, R. Kujanek, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 127–134.
- [137] R. Figge, C. Friebel, U. Patt-Siebel, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1377–1384.
- [138] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. Leonelli, N. S. Merchant, C. A. Smith, L. C. E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3722–3724.
- [139] N. D. Feasey, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, *75*, 76.
- [140] K. Dehnische, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707–726.
- [141] D. Pawson, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 417–423.
- [142] I. Schmidt, U. Kynast, J. Hanich, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1248–1251.
- [143] V. C. Gibson, D. N. Williams, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1863–1864.
- [144] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H. G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 847–849.
- [145] M. Witt, H. W. Roesky, *Polyhedron* **1988**, *8*, 1736–1741.
- [146] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 447–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 477–478.
- [147] K. Hösler, K. Dehnische, unveröffentlicht; zitiert bei Lit. [140].
- [148] M. Bakir, P. S. White, A. Dovletoglou, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2836–2838.
- [149] D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, C. F. Campana, M. Haase, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 243–251.
- [150] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1–5.
- [151] H. W. Roesky, K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 337–356.
- [152] J. Anhaus, Z. A. Siddiqi, H. W. Roesky, J. W. Bats, Y. Elerman, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 740–744.
- [153] U. Kynast, E. Conradi, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1680–1685.
- [154] J. Anhaus, P. G. Jones, M. Noltemeyer, W. Pinkert, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *97*, L7–L9.
- [155] H. Wedle, E. Conradi, U. Müller, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 429–435.
- [156] H. W. Roesky in *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [157] M. Minelli, C. G. Young, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1111–1113.
- [158] J. R. Dilworth, S. Donovan-Mtunzi, C. T. Kan, R. L. Richards, J. Mason, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, L161–L162.
- [159] S. Donovan-Mtunzi, R. L. Richards, J. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1329–1332.
- [160] K. Seyerth, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, C19–C23.
- [161] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Misset, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515–4516.
- [162] R. Taube, K. Seyerth, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 365–369.
- [163] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297–1314.
- [164] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1704–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1636–1638.
- [165] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641.
- [166] W. A. Herrmann, M. Wang, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1641–1643.
- [167] G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1062–1063.
- [168] R. Toreki, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2448–2449.
- [169] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3328–3341.
- [170] R. A. Wheeler, M.-H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2222–2236.
- [171] V. L. Goedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 607–608.
- [172] G. Rossi, V. L. Goedken, C. Ercolani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 46–47.
- [173] W. Liese, K. Dehnische, I. Walker, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 693–696.