

**Darstellung, IR-Spektrum und  
Kristalldaten von**  
 **$[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$**

Preparation, IR Spectrum and  
Crystallographic Data of  
 $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$

Werner Liese und Kurt Dehnicke\*  
 Fachbereich Chemie der Universität,  
 Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn  
 und

Ingeborg Walker und Joachim Strähle  
 Institut für Anorganische Chemie der  
 Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,  
 D-7400 Tübingen

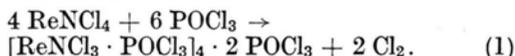
Z. Naturforsch. **35b**, 776–777 (1980);  
 eingegangen am 23. Januar 1980

Preparation, IR Spectrum,  
 Crystallographic Data,  
 Rheniumnitridchlorid  $\text{POCl}_3$ -Solvate

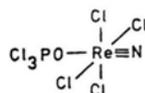
The title compound is prepared by treating  $\text{ReNCl}_4$  with excess  $\text{POCl}_3$ . The complex is isotypic with the corresponding tungsten complex  $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ . The structure consists of  $\text{Re}_4\text{N}_4$  eight-membered rings with alternating  $\text{Re} \equiv \text{N} - \text{Re}$  bonds. The IR spectrum was recorded and assigned.

Wir berichteten unlängst über das mit Phosphoroxidchlorid solvatisierte Wolframnitridchlorid  $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ , in dem nach der Kristallstrukturbestimmung ein ebener  $\text{W}_4\text{N}_4$ -Achtring vorliegt mit gestreckten, alternierend langen  $\text{W} \equiv \text{N} - \text{W}$ -Bindungen [1]. Bei der Charakterisierung des von uns kürzlich beschriebenen neuen Nitridchlorids des Rheniums,  $\text{ReNCl}_4$  [2] fanden wir, daß sich mit  $\text{POCl}_3$  ein zu der Wolframverbindung entsprechender Komplex bildet.

Er entsteht in exothermer Reaktion beim Auflösen von  $\text{ReNCl}_4$  in Phosphoroxidchlorid unter Chlorabspaltung:

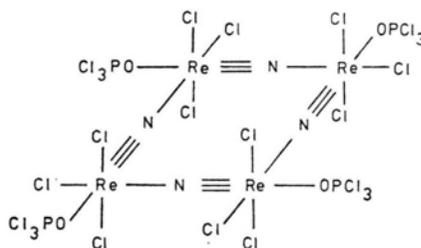


Aus der gesättigten tiefdunkelroten Lösung lassen sich beim langsamen Abkühlen auf  $5^\circ\text{C}$  in der Durchsicht dunkelrote, in der Aufsicht schwarze, sehr feuchtigkeitsempfindliche, kompakte Kristalle erhalten. Wird der Ablauf von Reaktion (1) so gestaltet, daß man auf kristallines  $\text{ReNCl}_4$  gasförmiges  $\text{POCl}_3$  einwirken läßt, so kommt es zur Bildung eines allerdings sehr unbeständigen Primärkomplexes der Zusammensetzung  $\text{ReNCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  [3]. In ihm dürfte das koordinierende O-Atom des  $\text{POCl}_3$  in *trans*-Position zur  $\text{Re} \equiv \text{N}$ -Bindung angeordnet sein:



Der Angriff des  $\text{POCl}_3$ -Moleküls erfolgt somit unter Bindungsbruch der langen  $\text{Re} \equiv \text{N} - \text{Re}$ -Bindung des eine Kolumnarstruktur bildenden  $\text{ReNCl}_4$  [2]. Der hohe Bindungsgrad der  $\text{ReN}$ -Bindung dieses Komplexes äußert sich in der kurzwelligen Lage der  $\text{ReN}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum, wo sie bei  $1068 \text{ cm}^{-1}$  als sehr starke Absorption beobachtet wird [3]. Demgegenüber weist der entsprechende Oxokomplex des Rheniums(VI),  $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  mit  $\nu_{\text{ReO}}$  bei  $1020 \text{ cm}^{-1}$  [4] einen spürbar geringeren  $\text{ReO}$ -Bindungsgrad auf.

Die tetramere Molekülstruktur des nach Gleichung (1) erhaltenen Komplexes



folgt aus der kristallographisch ermittelten Isotypie mit dem entsprechenden Wolframkomplex [1].

$[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten:  $a = 1268(1)$ ,  $b = 1185(1)$ ,  $c = 1909(2)$  pm;  $\alpha = 103,26(7)$ ,  $\beta = 110,01(8)$ ,  $\gamma = 95,71(6)^\circ$ . Die Isotypie zum analogen Wolframkomplex ergab sich zweifelsfrei aus einer Intensitätsmessung und anschließender Kontrollrechnung mit den bekannten Atomkoordinaten. Und zwar wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 mit monochromatischer  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im Beugungswinkelbereich von  $\theta = 3$  bis  $21^\circ$  3861 symmetrieunabhängige Reflexintensitäten gemessen. Die Strukturverfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren wurde bei einem Gütefaktor von  $R = 0,148$  abgebrochen. In diesem Stadium der Verfeinerung konnte sicher nachgewiesen werden, daß neben den ans Metall gebundenen, noch vier weitere, nicht koordinierte  $\text{POCl}_3$ -Moleküle in die Elementarzelle eingelagert sind. Diese sind jedoch wie im analogen Wolframkomplex über mehrere, alternative Positionen fehlgeordnet.

Der kristallographische Befund ist im Einklang mit dem Ergebnis des IR-Spektrums (Abb. 1, Tab. I). In diesem lassen sich die eingelagerten  $\text{POCl}_3$ -Moleküle (Typ 2) deutlich von den solvatisierenden  $\text{POCl}_3$ -Molekülen (Typ 1) unterscheiden. Wegen der nur schwachen Wechselwirkung der Moleküle des Typ 2 im Gitter sind die Banden auffällig scharf

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke,  
 0340-5087/80/0600-0776/\$ 01.00/0

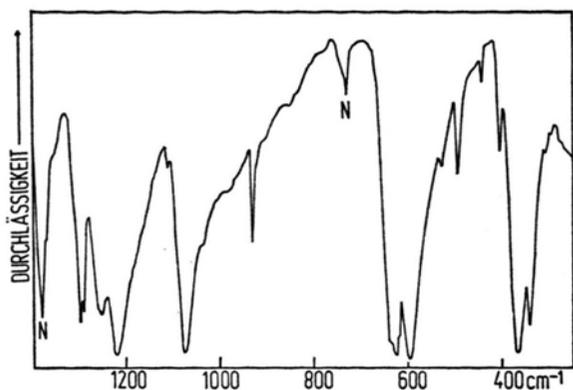


Abb. 1. IR-Spektrum des  $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$  in Nujol-Suspension. N = Banden des Nujols.

Tab. I. IR-Spektrum des  $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ .

cm <sup>-1</sup>	Int.*	Zuordnung**
1296	m	$\nu\text{PO}$
1290	m	$\nu\text{PO}$
1252	m	$\nu\text{PO}$
1215	sst	$\nu\text{PO}$
1071	st	$\nu\text{Re}\equiv\text{N}$
635	Sch	
625	sst	$\nu_{\text{as}}\text{PCl}_3$ (Typ 1)
595	sst	$\nu_{\text{as}}\text{PCl}_3$ (Typ 2)
530	s	$\delta\text{ReN}$
495	s	$\nu_{\text{s}}\text{PCl}_3$ (Typ 2)
405	m	$\delta\text{POCl}$ (Typ 1)
368	sst	$\nu_{\text{as}}\text{ReCl}_3$
341	st	$\nu_{\text{s}}\text{ReCl}_3$

\* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

\*\* Typ 1 = solvatisiertes  $\text{POCl}_3$ , Typ 2 = eingelagertes  $\text{POCl}_3$ .

und gegenüber flüssigem  $\text{POCl}_3$  [5] nur wenig verschoben. Dagegen äußert sich die Solvation der  $\text{POCl}_3$ -Moleküle des Typs 1 in einer langwelligen Verschiebung von  $\nu\text{PO}$  um etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$  und einer entsprechend kurzwelligen Beeinflussung von  $\nu_{\text{as}}\text{PCl}_3$  um etwa  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Das Ausmaß dieser Verschiebungen entspricht Beobachtungen, wie sie auch an anderen  $\text{POCl}_3$ -Solvaten gemacht wurden [6]. In

Metallkomplexen, in denen einer der Liganden durch  $\pi$ -Bindungen zum Übergangsmetall ausgezeichnet ist ( $\text{M}=\text{O}$ ,  $\text{M}\equiv\text{N}$ ), findet man das  $\text{POCl}_3$ -Solvatmolekül stets in *trans*-Position zu diesem Liganden. In den von uns beobachteten Beispielen mit tetrameren Gerüststrukturen, z. B.

$[\text{WnCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$  [1],  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$  [7] oder  $[\text{NbOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$  [8] scheint dieses  $\text{POCl}_3$ -Solvat für die Bildung der Ringgerüste und ihrer Stabilisierung von Bedeutung zu sein.

Das zweifache Auftreten von  $\nu\text{PO}$  des solvatisierten  $\text{POCl}_3$  bei  $1252/1215 \text{ cm}^{-1}$  dürfte als Ursache Fermi-Resonanz mit der ersten Oberschwingung von  $\nu_{\text{as}}\text{PCl}_3$  ( $625 \text{ cm}^{-1}$ ) haben, da eine Schwingungskopplung der vier  $\text{POCl}_3$ -Moleküle wegen ihrer rechtwinkligen Stellung zueinander wenig wahrscheinlich ist.

Im Rheniumkomplex  $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$  läßt sich die  $\text{ReN}$ -Valenzschwingung bei  $1071 \text{ cm}^{-1}$  wie bei den analogen Mo- und W-Komplexen als  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung verstehen. Sie wird auch im  $[\text{ReNCl}_4]^-$ -Ion mit  $1085 \text{ cm}^{-1}$  ebenfalls in diesem Bereich angetroffen [9]. Weitere Zuordnungen s. Tab. I.

#### Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Phosphoroxidchlorid wurde über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert,  $\text{ReNCl}_4$ , wie beschrieben, aus  $\text{ReCl}_5$  und Stickstofftrichlorid erhalten [2] und im frischsublimierten Zustand verwendet. Das IR-Spektrum erhielten wir in Nujol-Suspension zwischen CsBr-Scheiben, Perkin-Elmer, Typ 577.

#### Darstellung von $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$

Man löst  $0,33 \text{ g}$   $\text{ReNCl}_4$  in  $5 \text{ ml}$   $\text{POCl}_3$  und läßt mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nach zweitägigem Kühlen auf  $5^\circ\text{C}$  entstehen in 57-proz. Ausbeute tiefdunkelrote Kristalle, die man, ohne sie zu waschen, kurze Zeit im Vakuum trocknet. Durch Einengen des Filtrats läßt sich weiteres Kristallmaterial erhalten.

#### $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ :

Gef.	Re 37,20	N 2,83	P 8,05	Cl 50,24,
Ber.	Re 34,70	N 2,61	P 8,66	Cl 49,65.

- [1] W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt u. K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **34b**, 942 (1979).  
 [2] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker u. J. Strähle, Z. Naturforsch. **34b**, 693 (1979).  
 [3] W. Liese, Dissertation Universität Marburg/Lahn 1978.  
 [4] A. Guest u. C. J. L. Lock, Can. J. Chem. **49**, 603 (1971).  
 [5] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der organischen Chemie, S. 70,

Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

- [6] E. W. Wartenberg u. J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **329**, 269 (1969).  
 [7] J. Strähle, U. Weiher u. K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **33b**, 1347 (1978).  
 [8] G. Munninghoff, E. Hellner, M. ElEsawi u. K. Dehnicke, Z. Kristallogr. **147**, 231 (1978).  
 [9] W. Liese, K. Dehnicke, R. D. Rogers, R. Shakir u. J. L. Atwood, J. Chem. Soc. Dalton, im Druck.