

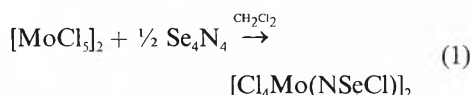
# Synthese des Chlorselenonitren-Molybdänkomplexes $[\text{Cl}_4\text{Mo}=\text{N}=\text{SeCl}]_2^{**}$

Jörg Adel und Kurt Dehnicke\*

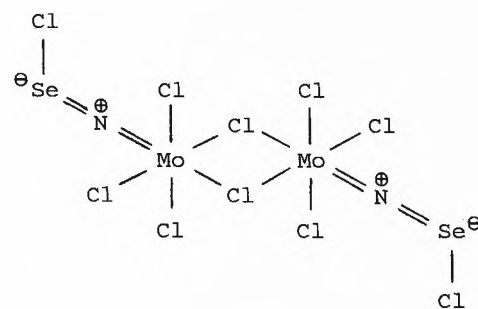
**Abstract:**  $[\text{MoCl}_4(\text{NSeCl})]_2$  has been prepared by the reaction of  $\text{Se}_4\text{N}_4$  with molybdenum pentachloride in boiling dichloromethane, forming a black, diamagnetic, moisture-sensitive crystal powder, which is characterized by its IR spectrum. The reaction of  $[\text{MoCl}_4(\text{NSeCl})]_2$  with tetraphenylphosphonium chloride leads to the well-known nitrido complex  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{MoCl}_4\text{N}]$ .

Tetraselenetetranitrid,  $\text{Se}_4\text{N}_4$ , hat wegen seiner Explosivität und seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln bis hin zu flüssigen Kronenethern bisher – im Gegensatz zu den vielseitigen Umsetzungen des homologen  $\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>[1]</sup> – keine vergleichbaren präparativen Anwendungen gefunden<sup>[2]</sup>. Einzige Ausnahme davon ist die Umsetzung

mit Wolframhexachlorid, die vor kurzem zu dem Chlorselenonitren-Komplex  $[\text{WCl}_4(\text{NSeCl})]_2$  geführt hat<sup>[3]</sup>. Wir fanden nun, dass bei der Einwirkung einer Lösung von Molybdänpentachlorid in Dichlormethan auf  $\text{Se}_4\text{N}_4$  der analoge Chlorselenonitren-Komplex des Molybdäns gebildet wird. Die neue Verbindung entsteht mit vollständigem Stoffumsatz, wenn man unter Verwendung einer Extraktionsfritte langsam Molybdänpentachlorid im Umlaufverfahren mittels siedendem Dichlormethan auf trockenes, im Reaktionskolben vorgelegtes  $\text{Se}_4\text{N}_4$ <sup>[4]</sup> (Schutzscheibe!) einwirken lässt:



Das Reaktionsprodukt ist ein schwarzes, diamagnetisches, feuchtigkeitsempfindliches, jedoch nicht explosives Kristallpulver. Die Reaktion (1) entspricht einer Oxidation  $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ , gemäss der Formulierung des Chlorselenonitrenliganden als  $(\text{NSeCl})^{2\ominus}$ . Das IR-Spektrum (Tabelle 1) der zweikernigen Molybdänverbindung ist dem der analogen Wolframverbindung  $[\text{Cl}_4\text{W}(\text{NSeCl})]_2$ <sup>[3]</sup> sehr ähnlich; es entspricht auch der Charakteristik der IR-Spektren der Chlorthionitren-Komplexe  $[\text{Cl}_4\text{M}(\text{NSCl})]_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[5,6]</sup>, von denen der Wolframkomplex auch kristallographisch charakterisiert wurde<sup>[6]</sup>, so dass wir auch für das Chlorselenonitren-derivat des Molybdäns eine über Chlorbrücken assoziierte Struktur vorschlagen:



Hierfür spricht das Auftreten von Molybdän-Chlor-Valenzschwingungen des terminalen wie des  $\text{MoCl}_2\text{Mo}$ -Brückentyps, für die umfangreiche Vergleichswerte vorliegen<sup>[7]</sup>. Charakteristisch für die  $\text{MoNSeCl}$ -Gruppe ist eine starke Absorp-

\* Korrespondenz: Prof. Dr. K. Dehnicke  
Fachbereich Chemie der Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Strasse, Postfach 1929  
D-3550 Marburg 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. IR-Spektrum des zweikernigen Komplexes  $[\text{Cl}_4\text{Mo}(\text{NSeCl})]_2$  (Nujolverreibung, CsI-Scheiben).

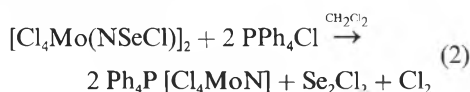
| $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ | Int. <sup>a)</sup> | Zuordnung                           |
|--------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 975                            | st                 | $\nu_{\text{as}} \text{MoNSe}$      |
| 420                            | Sh                 | $\nu \text{SeCl}$                   |
| 400                            | vst                | $\nu \text{MoCl}_{\text{terminal}}$ |
| 375                            | vst                |                                     |
| 320                            | st                 |                                     |
| 280                            | Sh                 | $\nu \text{MoCl}_2\text{Mo}$        |
| 250                            | w                  |                                     |
| 230                            | w                  |                                     |

<sup>a)</sup> vst = sehr stark, st = stark, w = schwach, Sh = Schulter.

tion bei  $975 \text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu_{\text{as}} \text{MoNSe}$  zugeordnet wird. Die entsprechende Bande der Wolframverbindung erscheint bei  $1060 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[3]</sup>, die beiden Werte für die Chlorthionitrenkomplexe  $[\text{Cl}_4\text{M}(\text{NSCl})]_2$  betragen  $999 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ) <sup>[5]</sup> und  $1058 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{W}$ ) <sup>[6]</sup>.

Die Umsetzung von  $[\text{Cl}_4\text{Mo}(\text{NSeCl})]_2$  mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan führt nicht wie im Fall der

Wolframverbindung <sup>[3]</sup> zur Bildung eines Pentachloro(chlorselenonitren)molybdats, sondern zum wohlbekannten Pentachloro(nitrido)molybdat(vi) <sup>[8]</sup>:



Die Reaktion (2) zeigt, dass das Selenatom der  $\text{MoNSeCl}$ -Gruppe trotz der negativen Formalladung noch hinreichend elektrophil ist, da wie auch im Fall der analogen Reaktion von  $[\text{Cl}_4\text{Mo}(\text{NSCl})]_2$  <sup>[5]</sup> primär ein Angriff des Chloridions am Chalkogenatom stattfinden sollte.

Eingegangen am 24. November 1988 [FC 152]

[1] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., *Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2*, Springer, Berlin (1985).

- [2] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., *Selenium, Suppl. B1*, Springer, Berlin (1981).
- [3] J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Chimia* 42 (1988) 70.
- [4]  $\text{Se}_4\text{N}_4$  haben wir nach W. Strecker, H. E. Schwarzkopf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1934) 193, aus Selenigsäure-diethylester und Ammoniakgas in Toluol erhalten. Das mit  $\text{Se}_8$  und  $\text{SeO}_2$  verunreinigte Produkt wird vorsichtig 1 h in 10prozentiger KCN-Lösung suspendiert, mehrfach mit Ethanol sowie mit Dichlormethan gewaschen und schliesslich 1.5 h im Vakuum getrocknet. Aus 4 mL (32.2 mmol)  $\text{OSe}(\text{OEt})_2$  erhält man so 0.6 g reines  $\text{Se}_4\text{N}_4$  (Ausbeute 30%). Vorsicht:  $\text{Se}_4\text{N}_4$  darf nicht berührt werden; auch unter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  darf es nicht mit einem Magnetrührersatz in Kontakt kommen.
- [5] U. Kynast, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 29.
- [6] U. Kynast, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508 (1984) 26.
- [7] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsfrequenzen II*, Thieme, Stuttgart (1986).
- [8] B. Knopp, K.-P. Lörcher, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 1361; U. Müller, E. Schweda, J. Strähle, *ibid.* B38 (1983) 1299.