

Nitridokomplexe von Molybdän(V); Synthesen, IR- und EPR-Spektren. Die Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4 \cdot 2 \text{ THF}$

Nitrido Complexes of Molybdenum(V); Syntheses, IR, and EPR Spectra.

Crystal Structure of $[\text{Na}(\text{15-Crown-5})\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4 \cdot 2 \text{ THF}$

Reiner Figge, Claus Friebel, Ute Patt-Siebel, Ulrich Müller und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Herrn Prof. Reginald Gruehn zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 1377–1384 (1989); eingegangen am 30. Mai 1989

Nitrido Complexes of Molybdenum(V), Syntheses, IR Spectra, EPR Spectra, Crystal Structure

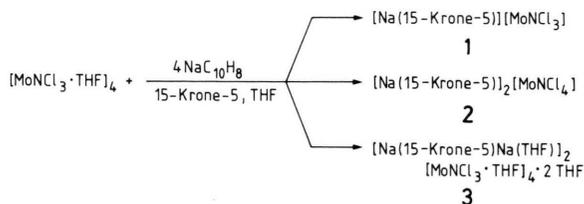
The molybdenum nitrido complexes $[\text{Na}(\text{15-crown-5})][\text{MoNCl}_3]$ (**1**), $[\text{Na}(\text{15-crown-5})]_2[\text{MoNCl}_4]$ (**2**), and $[\text{Na}(\text{15-crown-5})\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4 \cdot 2 \text{ THF}$ (**3**) have been prepared by reactions of MoNCl_3 with sodium naphthalide in tetrahydrofurane (THF) in the presence of 15-crown-5. According to the EPR spectra and in agreement with the IR spectra, **1** forms dimeric ions $[\text{MoNCl}_3]_2^{2-}$ via chloro bridges, whereas tetrameric units $[\text{MoNCl}_4]_4^{8-}$ and $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4^{4-}$ are present in **2** and **3**, respectively. **3** was characterized by an X-ray structure determination: space group $P2_1/c$, $Z = 2$, 1964 observed unique reflexions, $R = 0.12$. Lattice dimensions at -90°C : $a = 1173(1)$; $b = 2083(3)$; $c = 1750(2)$ pm; $\beta = 112.3(7)^\circ$. The structure consists of an ensemble of associated ions around the central $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4^{4-}$ unit. In the latter, the four Mo atoms form a square and are bridged via linear, asymmetric $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{Mo}$ groups. The $(\text{MoN})_4$ square is enclosed in a cube of eight Cl atoms, the Mo atoms occupying four of the cube edges. Two Na^+ ions are situated in the centres of two opposing cube faces, each of the other two Na^+ ions is coordinated with two Cl atoms outside of the cube; these Na^+ ions are also coordinated with one THF molecule and with one 15-crown-5 molecule, respectively. The crystal also contains non-coordinated THF molecules, which exhibit strong thermal motion and/or disorder.

1. Einleitung

Nitridokomplexe des Molybdän(V) sind im Gegensatz zu den zahlreichen Nitridokomplexen von Molybdän(VI) [1] relativ selten. Beispiele sind $\text{MoNCl}_2(\text{PR}_3)_2$ [2], $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{MoNCl}_4]$ mit isolierten $[\text{MoNCl}_4]^{2-}$ -Ionen [3], $[\text{MoN}(\text{S}_2\text{P}(\text{OME})_2)_2]_4$ mit symmetrischen Nitridobrücken [4], die polymeren Nitridhalogenide MoNBr_2 [5] und Mo_2NCl_7 [6] sowie $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{NCl}_9]_2$, in dem Mo(V) und Mo(VI) über asymmetrische, lineare Nitridobrücken verknüpft sind [7]. Nitridokomplexe des Molybdäns spielen als Modellsubstanzen eines Teilschnitts der natürlichen Stickstoffassimilation eine Rolle [8, 9], wobei wir dem Redox-Verhalten des Molybdäns besondere Aufmerksamkeit widmen. Wir berichten im folgenden über einige neue Nitridokomplexe des Molybdän(V), die wir vom MoNCl_3 ausgehend erhalten haben.

2. Synthesen und IR-Spektren

Versetzt man Lösungen von MoNCl_3 in Tetrahydrofuran, in denen man in Analogie zu dem kristallographisch charakterisierten $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{O}i\text{Bu}]_4$ [10] tetramere Einheiten annehmen kann, mit der äquimolaren Menge einer Lösung von Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran, so lassen sich in Anwesenheit von 15-Krone-5 gemäß dem Schema insgesamt drei Nitridokomplexe des Molybdän(V) erhalten:

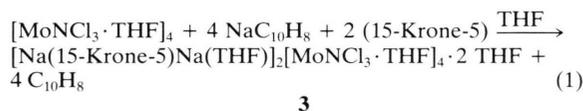


1 bildet ein braunes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, es kann wegen seiner geringen Löslichkeit durch Filtration erhalten werden. **3** kristallisiert beim Abkühlen in Form brauner, ebenfalls sehr feuchtigkeitsempfindlicher Kristallnadeln. Bei einem der Ansätze erhielten wir nach Filtration von **1** durch

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Zugabe von Hexan in geringer Menge **2**, das als feinteiliges, braunes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver erhalten wird. Durch Variation der Versuchsbedingungen lassen sich die Ausbeuten der Komplexe **1–3** etwas verändern; Einzelheiten hierzu siehe [11].

Nach Kenntnis der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ließ sich der in geringer Ausbeute entstandene Komplex **3** durch gezielte Synthese in guter Ausbeute erhalten:



Dagegen gelang es uns nicht, den Komplex **2** durch direkte Umsetzung von NaCl mit $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4$ mit Natriumnaphthalid-Lösung in Gegenwart von 15-Krone-5 zu erhalten, vermutlich wegen der geringen Lösungstendenz des Natriumchlorids.

In den IR-Spektren von **1**, **2** und **3** sind die Banden der Kronenethermoleküle und der Tetrahydrofuranmoleküle ohne Besonderheiten [11]. Von Bedeutung ist die Lage der MoN-Valenzschwingungen, da von ihr die Information über ihren Bindungszustand als terminaler Ligand $\text{Mo}\equiv\text{N}$ oder als Brückenligand $\text{Mo}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{Mo}}$ zu erwarten ist [1, 12].

Es zeigt sich, daß nur bei **1** der Nitridoligand terminale Funktion hat. Die MoN-Schwingungsfrequenz liegt als starke Absorption bei 1055 cm^{-1} , was den Werten für $\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ (1054 cm^{-1} [13]) und $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{MoNCl}_4]$ (1050 cm^{-1} [3]) entspricht, deren Anionen isolierte tetragonale Pyramiden bilden. Dagegen liegen die MoN-Valenzschwingungen der Komplexe **2** bei 990 cm^{-1} und **3** bei 985 cm^{-1} als ebenfalls starke Absorptionen. Die langwellige Verschiebung gegenüber dem Spektrum von **1** läßt sich mit der Brückenfunktion des Nitridoliganden erklären. In ganz ähnlicher Weise ändert sich auch die Schwingungsfrequenz νMoN beim Übergang des isolierten MoNCl_4^- -Ions mit AsPh_4^+ als Gegenion (1054 cm^{-1}) zum assoziierten MoNCl_4^- -Ion, wie es mit $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$ als Gegenion beobachtet wurde (995 cm^{-1}), bei dem die Anionen über $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{Mo}$ -Brücken zu Säulen gestapelt sind [14]. Die IR-spektroskopischen Befunde sind im Einklang mit den EPR-Spektren und mit dem für **3** vorliegenden kristallographischen Ergebnis (s. u.).

Im Bereich der MoCl-Valenzschwingungen treten folgende Banden auf:

- 1**: 335 (Sch), 324 (sst), 240 (m) cm^{-1} ,
2: 345 (Sch), 335 (sst), 308 (Sch) cm^{-1} ,
3: 320 (sst), 278 (m) cm^{-1} .

Ganz ähnliche Frequenzlagen werden für die terminalen Mo–Cl-Bindungen auch im $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{MoNCl}_4]$ beobachtet (315 (st), 300 (Sch) cm^{-1} [3]), während die MoCl-Valenzschwingungen im $[\text{MoNCl}_4]^-$ -Ion mit Molybdän(VI) deutlich kurzweiliger bei etwa 345 cm^{-1} liegen [13].

In den Spektren von **1** und von **3** tritt jeweils noch eine längerwellige MoCl-Valenzschwingung bei 240 bzw. bei 278 cm^{-1} auf, die wir auf den Brückencharakter der Gruppierung MoCl_2Mo bei **1**, bzw. auf den des Typs MoCl_2Na bei **3** zurückführen.

3. EPR-Spektren

3.1. $[\text{Na-15-Krone-5}][\text{MoNCl}_3]$ (**1**)

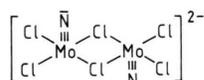
Das EPR-Pulver-Spektrum von **1** (Abb. 1) zeigt einen deutlich axialen g-Tensor mit den Komponenten

$$g_{\parallel} = 1,900 \text{ und } g_{\perp} = 1,982.$$

Beide Werte liegen sehr nahe bei denen von $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{MoNCl}_4]$ ($g_{\parallel} = 1,906$; $g_{\perp} = 1,984$), einem Chloronitridomolybdät(V) mit bekannter Struktur, in der voneinander isolierte quadratisch-pyramidale $[\text{MoNCl}_4]^{2\ominus}$ -Anionen vorliegen [3]. Eine Analyse der g-Parameter hatte gezeigt, daß sich in der 1982 von uns erstmals beobachteten auffallend kleinen Abweichung der g_{\perp} -Komponente von $g_e = 2,002$ die starke π -Bindungsaktivität des dreifach gebundenen Nitridoliganden widerspiegelt. Die betreffende Dreifachbindung wird ebenso gekennzeichnet durch eine MoN-Valenzschwingungsfrequenz von 1050 cm^{-1} , und sie ist strukturell belegt durch eine MoN-Bindungslänge von 163 pm . Im Einklang mit dem vergleichbaren g_{\perp} -Parameter wird die MoN-Valenzschwingung bei der Verbindung **1** bei ganz ähnlicher Frequenzlage (1055 cm^{-1}) beobachtet. Daraus ist zu folgern, daß die Brückenfunktion der dreifach gebundenen Nitridoliganden in dem tetrameren Ausgangskomplex bei der Bildung von **1** verlorengegangen ist, und daß auch die Oktaederposition in *trans*-Stellung zum Stickstoff nicht mehr besetzt sein dürfte. Aufgrund der Zusammensetzung muß daher eine Verknüpfung quadratischer $[\text{MoNCl}_2\text{Cl}^{b}_{22}]^{\ominus}$ -Pyramiden über jeweils zwei Chloroliganden postuliert werden. (Eine damit verbundene leichte Schwächung der Mo–Cl-Bindungen sollte zu einer Absen-

kung der Energie $\Delta_{11} = \Delta E(d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2})$ führen, was mit der geringfügig verkleinerten g_{11} -Komponente konsistent ist.)

Der EPR-spektroskopische Befund der Beobachtung molekularer g -Parameter gibt schließlich in Anbetracht der kleinen Mo...Mo-Distanzen in den verbückten Komplexen Auskunft über parallel ausgerichtete MoN-Bindungsachsen, entsprechend ferrodistortiver Ordnung. Da die Annahme gestreckter Mo-Cl-Mo-Brücken unrealistisch ist, bleibt nur mehr die Möglichkeit einer Kantenverknüpfung von jeweils zwei Pyramiden zu $[\text{MoNCl}_3]_2^{2\ominus}$ -Dimeren:



Die im $[\text{MoNCl}_3]_4$ vorgegebene antiferrodistortive Ordnung der über Ecken und Kanten verknüpften Oktaeder [15] muß dabei nicht unbedingt in eine ferrodistortive Ordnung übergehen. Die räumliche Trennung der aus den Oktaedern hervorgehenden dimeren Anionen durch die großen $[\text{Na-15-Krone-5}]^+$ -Ionen dürfte bewirken, daß g -Tensoren voneinander isolierter Baugruppen mit jeweils parallel laufenden MoN-Achsen beobachtet werden. Eine EPR-Untersuchung an Einkristallen wäre hier aufschlußreich.

3.2. $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{MoNCl}_4]$ (**2**)

Das EPR-Pulver-Spektrum von **2** (Abb. 1) deckt sich mit dem der Verbindung **3** (s.u.). Es läßt den Schluß auf das Vorliegen tetramerer $[\text{MoNCl}_4]_4^{8\ominus}$ -Anionen zu. Der axiale THF-Ligand der antiferrodistortiv geordneten Koordinationsoktaeder in **3** ist durch Cl^\ominus ersetzt worden. Im Einklang mit dem EPR-spektroskopischen Befund zeigt das IR-Spektrum auch hier mit 990 cm^{-1} eine MoN-Schwingungsfrequenz, die deutlich kleiner ist als der für eine Dreifachbindung typische Wert von 1050 cm^{-1} . Der Anstieg von 985 auf 990 cm^{-1} beim Übergang von **3** nach **2** entspricht der geringfügigen Schwächung der axialen Bindungen beim Austausch von THF gegen Cl^\ominus .

3.3. $[\text{Na(15-Krone-5)Na(THF)}]_2[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4 \cdot 2 \text{ THF}$ (**3**)

Das EPR-Pulver-Spektrum von **3** (Abb. 1), in der durch Röntgenstrukturanalyse voneinander isolierte tetramere $[\text{MoNCl}_3\text{THF}]_4^{4\ominus}$ -Anionen nachgewiesen sind, unterscheidet sich grundlegend von dem der Verbindung **1**. Die antiferrodistortive Verknüpfung

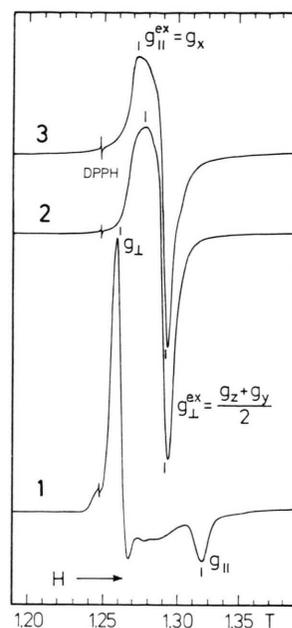


Abb. 1. EPR-Pulver-Spektren (35 GHz, 290 K) von $[\text{Na(15-Krone-5)}][\text{MoNCl}_3]$ (**1**), $[\text{Na(15-Krone-5)}]_2[\text{MoNCl}_4]$ (**2**) und $[\text{Na(15-Krone-5)Na(THF)}]_2[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4 \cdot 2 \text{ THF}$ (**3**).

der $\text{O}_{\text{THF}}-\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Achsen über gemeinsame N-Atome führt erwartungsgemäß zu einem austauschgekoppelten g -Tensor. So wird in der $(\text{MoN})_4$ -Achtringebene die Komponente

$$g_{\perp\text{ex}} = (g_z + g_y)/2 = 1,937$$

beobachtet und senkrecht dazu die Komponente

$$g_{11\text{ex}} = g_x = 1,965.$$

Für den Parameter $g_{11} \approx g_z$ des molekularen g -Tensors resultiert daraus mit $g_y \approx g_x = g_{\perp}$

$$g_{11} = 2g_{\perp\text{ex}} - g_{11\text{ex}} = 1,909.$$

Dieser Zahlenwert stimmt mit dem beim $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{MoNCl}_4]$ beobachteten g_{11} -Wert (1,906 [3]) nahezu überein. Somit dürften die Bindungsverhältnisse innerhalb der Ebenen senkrecht zur jeweiligen MoN-Achse vergleichbar sein. Auffallend ist demgegenüber der vergleichsweise kleine g_{\perp} -Wert von 1,965. Der Bahnmomentanteil $g_{\perp} - g_e$ hat sich gegenüber dem beim $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{MoNCl}_4]$ verdoppelt. Dies ist Ausdruck für eine Schwächung des $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Bindungsgrades, die keineswegs unverständlich erscheint: Denn im Unterschied zu voneinander isolierten quadratischen $[\text{MoNCl}_4]^{2\ominus}$ -Pyramiden ist das $\text{Mo}(+\text{V})$ in **3** oktaedrisch koordiniert, und der

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **3**.

Gitterkonstanten bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$	$a = 1173(1), b = 2083(3), c = 1750(2)\text{ pm}; \beta = 112,3(7)^{\circ}$
bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$a = 1201,9(5), b = 2124,4(6), c = 1776,5(5)\text{ pm}; \beta = 112,99(3)^{\circ}$
Zellvolumen	$4054 \cdot 10^{-30}\text{ cm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	$1,59\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Ausgelöschte Reflexe	$h0l$ mit $l=2n+1$; $0k0$ mit $k=2n+1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,07\text{ pm}$
Meßtemperatur	$-90 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	$18; 5^{\circ} \leq \theta \leq 17^{\circ}$
Meßbereich, Abtastungsmodus	ω -scan, $\theta < 18^{\circ}, \Delta\omega = 1,80^{\circ}$
Zahl der gemessenen Reflexe	2564
Zahl der unabhängigen Reflexe	2416
Zahl der unbeobachteten Reflexe	452 mit $F < 2\sigma(F)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9,75\text{ cm}^{-1}$)
Strukturaufklärung	Patterson-Synthese
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w(F_o - F_c)^2, w = 1/\sigma^2(F)$
Schwierigkeiten	siehe Text
Verwendete Rechenprogramme	CADLP [21], SHELX-76 [22], SHELXS-86 [22], ORTEP [23]
Atomformfaktoren, $\Delta f', \Delta f''$	[24, 25]
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	12,1% für 1964 beobachtete Reflexe
$wR = \frac{[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}}$	6,6%

Nitridoligand wird außerdem als Brückenligand beansprucht. Im Einklang mit diesem Ergebnis steht der IR-spektroskopische Befund einer MoN-Valenzschwingungsfrequenz von nur 985 cm^{-1} . Dieses Ergebnis findet allerdings keine Entsprechung im kristallographischen Befund (s. u.), da für die Achse $\text{Mo} \equiv \overset{\ominus}{\text{N}} - \overset{\oplus}{\text{Mo}}$ für den kurzen Mo \equiv N-Abstand der Wert von 167 pm gefunden wird, der mit einer Dreifachbindung im Einklang ist [1]. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Genauigkeit der Lageparameter des N-Atoms nicht sehr hoch ist. Im $[\text{MoN}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_4]$, in dem symmetrische Mo=N=Mo-Brücken vorliegen, werden Mo=N-Bindungslängen von 187 pm gemessen bei einer MoN-Schwingungsfrequenz von nur 925 cm^{-1} [4].

Es ist noch anzumerken, daß neben dem beschriebenen EPR-Spektrum von **3** im um 0,2 Tesla höheren Magnetfeldbereich ein zusätzliches Spektrum angedeutet ist, das bei Abkühlung der Probe an Intensität gewinnt und magnetische Kopplungen entsprechend $S > 1/2$ vermuten läßt.

4. Die Kristallstruktur von

$[\text{Na}(\text{15-Krone-5})\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4 \cdot 2\text{ THF}$ (**3**)

Nachdem mit den bei Raumtemperatur gemessenen Röntgenbeugungsdaten Schwierigkeiten beim Auffinden und Verfeinern der Atomlagen der Tetra-

hydrofuranmoleküle aufgetreten waren und ein R -Wert von nur 21,5% zu erreichen war, haben wir einen zweiten Datensatz bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Mit diesem waren die Schwierigkeiten geringer, jedoch nicht völlig überwunden. Die Atome der Tetrahydrofuranmoleküle hatten zum Teil weiterhin hohe Temperaturfaktoren und ließen sich nur ungenau lokalisieren. Nur durch die Behandlung als starre Fünfecke gelang es, die Lagen einigermaßen zu verfeinern. Vor allem der Ring 4, der an kein Metallatom koordiniert ist, scheint fehlgeordnet zu sein oder große thermische Schwingungen auszuführen; die zugehörigen Atomkoordinaten können nur als grobe Richtwerte für die tatsächliche Lage angesehen werden. Auch die Atome des Kronenethers haben zum Teil große Temperaturfaktoren und zeigen ein flexibles Verhalten an. Unter diesen Umständen verwundert es nicht, daß ein R -Wert von nur 12,1% erreicht werden konnte.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*. Die Parameter beziehen sich auf die Messung bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53881, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Mo(1)–Cl(1)	243(1)	Mo(2)–Cl(4)	239(1)
Mo(1)–Cl(2)	241(1)	Mo(2)–Cl(5)	241(1)
Mo(1)–Cl(3)	239(1)	Mo(2)–Cl(6)	240(1)
Mo(1)–O(11)	238(2)	Mo(2)–O(21)	246(2)
Mo(1)–N(1)	157(2)	Mo(2)–N(1)	217(2)
Mo(1)–N(2')	207(2)	Mo(2)–N(2)	168(3)
Na(1)–Cl(1)	286(2)	Na(2)–Cl(1)	285(2)
Na(1)–Cl(3)	285(2)	Na(2)–Cl(2')	284(2)
Na(1)–O(1)	251(3)	Na(2)–Cl(4')	283(2)
Na(1)–O(2)	250(3)	Na(2)–Cl(5')	283(2)
Na(1)–O(3)	255(3)	Na(2)–O(31)	240(2)
Na(1)–O(4)	248(3)		
Na(1)–O(5)	243(3)		
Kronenether			
C–O	120–149(5)	C–O–C	111–137(4)
im Mittel	137	im Mittel	119
C–C	123–156(6)	C–C–O	101–137(6)
im Mittel	140	im Mittel	116
Cl(1)–Mo(1)–Cl(2)	165,7(4)	Cl(4)–Mo(2)–Cl(5)	165,3(4)
Cl(1)–Mo(1)–Cl(3)	87,3(3)	Cl(4)–Mo(2)–Cl(6)	90,3(4)
Cl(2)–Mo(1)–Cl(3)	90,9(3)	Cl(5)–Mo(2)–Cl(6)	90,3(4)
Cl(1)–Mo(1)–O(11)	84,2(6)	Cl(4)–Mo(2)–O(21)	84,2(6)
Cl(2)–Mo(1)–O(11)	81,5(6)	Cl(5)–Mo(2)–O(21)	81,5(6)
Cl(3)–Mo(1)–O(11)	82,6(5)	Cl(6)–Mo(2)–O(21)	79,7(6)
Cl(1)–Mo(1)–N(1)	94,8(9)	Cl(4)–Mo(2)–N(2)	97,6(9)
Cl(2)–Mo(1)–N(1)	99,4(9)	Cl(5)–Mo(2)–N(2)	96,6(9)
Cl(3)–Mo(1)–N(1)	104,0(9)	Cl(6)–Mo(2)–N(2)	101,6(9)
Cl(1)–Mo(1)–N(2')	87,3(7)	Cl(4)–Mo(2)–N(1)	86,4(7)
Cl(2)–Mo(1)–N(2')	90,4(8)	Cl(5)–Mo(2)–N(1)	89,4(7)
Cl(3)–Mo(1)–N(2')	163(1)	Cl(6)–Mo(2)–N(1)	165,6(7)
N(1)–Mo(1)–N(2')	92,6(9)	N(2)–Mo(2)–N(1)	92,7(9)
N(1)–Mo(1)–O(11)	173(1)	N(2)–Mo(2)–O(21)	178(1)
N(2')–Mo(1)–O(11)	80,8(9)	N(1)–Mo(2)–O(21)	86,0(8)
Mo(1)–N(1)–Mo(2')	176(2)	Mo(2)–N(2)–Mo(1)	180(2)
O(<i>n</i>)–Na(1)–O(<i>n</i> +1)	63,9–69,1(9)	Cl(1')–Na(2)–Cl(2)	173,5(5)
O(<i>n</i>)–Na(1)–O(<i>n</i> +2)	103–134(1)	Cl(1')–Na(2)–Cl(5)	87,2(4)
Cl(1)–Na(1)–Cl(3)	71,4(4)	Cl(1')–Na(2)–Cl(4')	88,4(4)
Mo(1)–Cl(1)–Na(1)	99,8(4)	Cl(2)–Na(2)–Cl(4')	93,8(5)
Mo(1)–Cl(3)–Na(1)	101,4(4)	Cl(2)–Na(2)–Cl(5)	89,9(5)
Mo(1)–Cl(1)–Na(2')	89,6(4)	Cl(4')–Na(2)–Cl(5)	171,8(5)
Mo(1)–Cl(1)–Na(2)	87,1(4)	Cl(1')–Na(2)–O(31)	95,8(8)
Mo(1)–Cl(2)–Na(2)	87,1(4)	Cl(2)–Na(2)–O(31)	90,3(8)
Mo(2)–Cl(5)–Na(2)	89,4(4)	Cl(4')–Na(2)–O(31)	93,0(8)
Mo(2)–Cl(4)–Na(2')	89,0(4)	Cl(5)–Na(2)–O(31)	94,1(8)

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] in **3**.

Die Verbindung besteht aus dem in Abb. 2 wiedergegebenen zentrosymmetrischen Ionenensemble. Es kommt zustande durch direkte Kontakte von Chloratomen des komplexen Anions $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4^{4-}$ mit je zwei verschieden assoziierten Natriumionen. Die Natriumionen Na(1) sind einerseits durch die fünf O-Atome der Kronenethermoleküle, andererseits durch zwei Chloratome des tetrameren Anions koordiniert, so daß für diese Na^+ -Ionen die Koordinationszahl sieben resultiert. Die Natriumionen Na(2) sind quadratisch pyramidal koordiniert, und

zwar von vier Chloratomen des Anions, welche die Pyramidenbasis bilden, während die Apicalposition von dem O-Atom eines Tetrahydrofuran-Moleküls eingenommen wird. Das Prinzip des Aufbaus ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Die Na–Cl-Abstände variieren nur wenig in den Grenzen von 283 bis 286 pm, im Mittel betragen sie 284,5 pm, was recht gut dem Abstand im NaCl (285,2 pm [16]) entspricht. In dem Anion $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4^{4-}$ besetzen die Molybdänatome die Ecken eines angenäherten Quadrats. Sie sind wie

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U [\AA^2] für den isotropen bzw. äquivalenten isotropen (Mo, Cl, Na) Temperaturfaktor [26].

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Mo(1)	0,0333(3)	0,1261(1)	0,0119(2)	0,021(1)
Mo(2)	0,2076(3)	-0,0160(1)	0,1293(2)	0,025(1)
Cl(1)	0,1254(8)	0,1269(4)	-0,0916(5)	0,035(3)
Cl(2)	-0,0912(7)	0,1450(4)	0,0919(5)	0,038(4)
Cl(3)	0,1580(8)	0,2176(4)	0,0724(5)	0,039(4)
Cl(4)	0,3338(8)	-0,0087(4)	0,0497(5)	0,045(4)
Cl(5)	0,1105(7)	0,0001(4)	0,2270(4)	0,039(3)
Cl(6)	0,3519(8)	-0,0890(4)	0,2229(5)	0,049(4)
N(1)	0,112(2)	0,068(1)	0,061(1)	0,016(7)
N(2)	0,101(2)	-0,067(1)	0,067(1)	0,025(7)
O(11)	-0,101(2)	0,2058(8)	-0,074(1)	0,050(7)
C(11)	-0,147(2)	0,2099(8)	-0,161(1)	0,08(1)
C(12)	-0,209(2)	0,2689(8)	-0,184(1)	0,11(2)
C(13)	-0,201(2)	0,3013(8)	-0,112(1)	0,08(1)
C(14)	-0,134(2)	0,2623(8)	-0,043(1)	0,10(2)
O(21)	0,356(2)	0,0607(9)	0,221(1)	0,056(7)
C(21)	0,406(2)	0,0623(9)	0,308(1)	0,08(1)
C(22)	0,478(2)	0,1181(9)	0,334(1)	0,07(1)
C(23)	0,473(2)	0,1510(9)	0,262(1)	0,12(2)
C(24)	0,398(2)	0,1155(9)	0,193(1)	0,11(2)
Na(1)	0,285(1)	0,2356(6)	-0,0357(7)	0,042(5)
Na(2)	0,880(1)	0,0097(6)	0,0941(7)	0,056(6)
O(1)	0,493(2)	0,236(1)	0,080(1)	0,074(9)
O(2)	0,337(2)	0,345(1)	0,027(2)	0,069(8)
O(3)	0,136(2)	0,325(1)	-0,108(1)	0,057(7)
O(4)	0,267(2)	0,254(1)	-0,180(1)	0,051(7)
O(5)	0,432(2)	0,172(1)	-0,071(2)	0,078(9)
C(1)	0,521(3)	0,300(2)	0,103(2)	0,07(1)
C(2)	0,439(5)	0,341(2)	0,078(3)	0,11(2)
C(3)	0,250(5)	0,386(2)	0,006(3)	0,14(2)
C(4)	0,151(4)	0,384(2)	-0,058(3)	0,11(2)
C(5)	0,116(3)	0,331(2)	-0,188(2)	0,07(1)
C(6)	0,135(3)	0,266(1)	-0,224(2)	0,04(1)
C(7)	0,304(3)	0,195(2)	-0,209(2)	0,07(1)
C(8)	0,433(3)	0,188(2)	-0,151(2)	0,06(1)
C(9)	0,550(4)	0,164(2)	-0,006(3)	0,09(1)
C(10)	0,569(5)	0,209(2)	0,062(3)	0,13(2)
O(31)	0,766(2)	0,022(1)	0,182(1)	0,074(8)
C(31)	0,818(2)	0,049(1)	0,262(1)	0,10(2)
C(32)	0,762(2)	0,020(1)	0,312(1)	0,09(1)
C(33)	0,676(2)	-0,025(1)	0,263(1)	0,07(1)
C(34)	0,678(2)	-0,024(1)	0,183(1)	0,08(1)
C(41)	0,754(2)	0,120(2)	0,566(2)	0,09(1)
C(42)	0,797(2)	0,067(2)	0,535(2)	0,13(2)
C(43)	0,927(2)	0,067(2)	0,572(2)	0,10(2)
C(44)	0,964(2)	0,120(2)	0,626(2)	0,10(2)
C(45)	0,858(2)	0,153(2)	0,622(2)	0,10(2)

in den Nitridokomplexen des Molybdän(VI) $\{[\text{MoNCl}_3]_4\}_\infty$ [15], $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{OPCl}_3]_4$ [17] und $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{OBu}_2]_4$ [18] über alternierend lange, gestreckte Nitridobrücken des Typs $\text{Mo} \equiv \text{N} - \text{Mo}$ verknüpft. In den *trans*-Positionen zu den kurzen MoN-Bindungen, die im Mittel 163 pm betragen, befinden sich die O-Atome von Tetrahydrofuranmolekülen.

Ihre Mo–O-Bindungsabstände (im Mittel 242 pm) sind nur wenig länger als die Mo–O-Abstände im $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{OPCl}_3]_4$ (237 pm [17]) und im $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{OBu}_2]_4$ (240 pm [18]), aber deutlich länger als der Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung (204 pm [19]). Die langen Mo–O-Abstände der koordinierten Solvensmoleküle werden durch den *trans*-Einfluß der $\text{Mo} \equiv \text{N} - \pi$ -Bindung verursacht. Im Vergleich hierzu ist die Mo–O-Bindungslänge im $\text{MoCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ mit 218,7 pm [20] deutlich kürzer. Von Interesse ist ein Vergleich der Nitridobrücken von $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4^{4-}$ mit denen im $[\text{MoN}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_2]_4$, welches symmetrische gesteckte Brücken MoNMo mit MoN-Abständen von 187 pm aufweist [4]. In beiden Fällen sind aber die (genauer bestimmbar) $\text{Mo} \cdots \text{Mo}$ -Abstände mit 374 pm etwas kürzer als in den tetrameren Nitridokomplexen von Molybdän(VI), in denen die $\text{Mo} \cdots \text{Mo}$ -Abstände 381 pm betragen [15, 17, 18]. Möglicherweise hängt diese Abstandsverkürzung in den Molybdän(V)-Komplexen mit dem Jahn-Teller-Effekt des d^1 -Systems zusammen.

Die Mo–Cl-Bindungslängen im $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4^{4-}$ -Ion liegen im Bereich von 239 bis 243 pm, wobei die längste Bindung von dem Chloratom Cl(1) bzw. Cl(1') realisiert wird, welches als einziges der Chloratome von beiden Natriumionen beansprucht wird. Insgesamt sind die Mo–Cl-Abstände deutlich länger als in den ungeladenen Nitridokomplexen $\{[\text{MoNCl}_3]_4\}_\infty$ und $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{D}]_4$ ($\text{D} = \text{POCl}_3, \text{OBu}_2$), in denen die Mo–Cl-Bindungen im Mittel 229 pm betragen [15, 17, 18] und damit der Summe der Kovalenzradien von Mo und Cl entsprechen [19]. Die längeren Mo–Cl-Bindungen im $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4^{4-}$ -Ion sind eine Folge der bindungslockernden negativen Überschußladungen und der Brückenfunktion der Cl-Atome zwischen Mo-Atomen und Na^+ -Ionen.

Es sind vier kristallographisch unabhängige Tetrahydrofuranmoleküle vorhanden, von denen eines an das Na(2)-Ion und zwei an die Molybdänatome Mo(1) bzw. Mo(2) gebunden sind, während das vierte nicht koordiniert ist. Das letztere ist dasjenige, dessen Lage am wenigsten zuverlässig zu ermitteln war. Wir nehmen an, daß es diese THF-Moleküle sind, die beim Evakuieren des Präparats abgegeben werden.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Tetrahydrofuran wurde über Na/K-Legierung

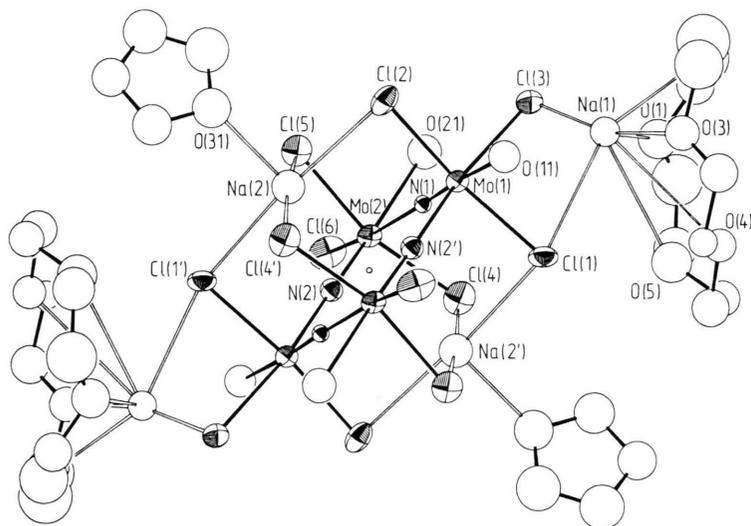


Abb. 2. Das Ionenensemble von **3** mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Von den Tetrahydrofuranringen 1 und 2 ist jeweils nur das O-Atom gezeigt.

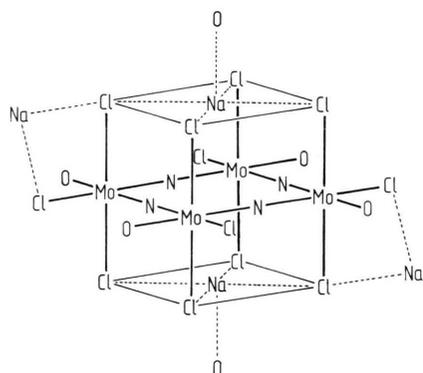


Abb. 3. Skizze des Würfels von Cl-Atomen mit dem darin enthaltenen $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]^+$ -Ion und koordinierten Na^+ -Ionen. Mit O sind die Sauerstoffatome von Tetrahydrofuranmolekülen bezeichnet.

destilliert. Molybdännitridchlorid erhielten wir wie beschrieben [27] aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und überschüssigem NCl_3 in CCl_4 und Thermolyse des zunächst gebildeten $\text{MoCl}_4(\text{NCl})$. 15-Krone-5(1,4,7,10,13-Pentaoxacyclodekan) war ein handelsübliches Produkt (Merck), das vor Gebrauch i. Vak. getrocknet wird.

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte Perkin-Elmer 577 und Bruker IFS-88 registriert, CsI- bzw. Lupolenscheiben, Nujolverreibungen. Die EPR-Spektren wurden mit einem E-15-Spektrometer der Firma Varian im 35-GHz-Bereich jeweils bei Raumtemperatur und bei 130 K unter Verwendung von DPPH als Standard aufgenommen.

$[\text{Na}(\text{15-Krone-5})][\text{MoNCl}_3]$ (**1**)

Man löst unter Kühlung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2,0 g MoNCl_3 (9,2 mmol) in 30 ml THF, versetzt die Lösung unter Rühren mit 1,83 ml 15-Krone-5 und tropft langsam 8,53 ml einer 1,08 molaren Natrium-naphthalid-Lösung in THF hinzu. Man rührt weitere 2 h bei dieser Temperatur, läßt auf R.T. anwärmen, filtert den braunen Niederschlag, wäscht mehrfach mit THF und trocknet i. Vak. Ausbeute 3,17 g (80%).



Gef. C 26,75 H 4,28 N 2,92 Cl 22,03 Mo 20,13,
Ber. C 26,14 H 4,39 N 3,05 Cl 23,14 Mo 20,88.

$[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]_2[\text{MoNCl}_4]$ (**2**)

Eine Lösung von 1,37 g MoNCl_3 (6,33 mmol) in 30 ml THF wird auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit 1,26 ml 15-Krone-5 (6,33 mmol) versetzt und unter Rühren tropfenweise mit 6,17 ml einer 1,03 molaren Natrium-naphthalid-Lösung versetzt. Man filtert nach 30 min unter Beibehaltung der Kühlung und versetzt das dunkelbraune Filtrat mit 20 ml *n*-Hexan. Man filtert den Niederschlag, wäscht mit Hexan und trocknet i. Vak. Ausbeute 1,27 g (27%).



Gef. C 32,74 H 5,39 N 1,60 Cl 20,24,
Ber. C 32,54 H 5,46 N 1,90 Cl 19,21.

$[\text{Na}(\text{15-Krone-5})\text{Na}(\text{THF})]_2[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{THF}]_4 \cdot 2\text{ THF}$ (**3**)

Man löst unter Kühlung 2,15 g MoNCl_3 (9,94 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran, versetzt mit 0,98 ml 15-Krone-5 (4,97 mmol) und tropft unter

Rühren bei R.T. 20,54 ml einer 0,49 molaren Natrium-naphthalid-Lösung hinzu. Man rührt den Ansatz 30 min, filtriert, wäscht mit THF und trocknet im Argonstrom. Ausbeute 2,82 g (62,7%). Einengen des Filtrats und Stehenlassen bei R.T. führt zu braunen Einkristallen.

$C_{52}O_{18}H_{104}Na_4Mo_4N_4Cl_{12}$ (1974,6)

Gef. C 32,10 H 5,53 N 3,01 Cl 21,41 Mo 19,35,
Ber. C 31,63 H 5,31 N 2,84 Cl 21,55 Mo 19,44.

Längeres Evakuieren von **3** führt zum Verlust der eingelagerten THF-Moleküle; es hinterbleibt ein

braunes Kristallpulver der Zusammensetzung $[Na(15\text{-Krone-5})Na(THF)]_2[MoNCl_3 \cdot THF]_4$.

$C_{44}H_{88}N_4Cl_{12}Mo_4O_{16}Na_4$ (1830,4)

Gef. C 29,15 H 4,90 N 3,30 Cl 22,15,
Ber. C 28,87 H 4,85 N 3,06 Cl 23,24.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [2] J. Chatt und J. R. Dilworth, *J. Indian Chem. Soc.* **54**, 13 (1977).
- [3] J. Schmitte, C. Friebel, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 148 (1982).
- [4] M. E. Noble, K. Folting, J. C. Huffman und R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **21**, 3772 (1982).
- [5] N. Krüger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1343 (1979).
- [6] T. Godemeyer und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **558**, 114 (1988).
- [7] J. Schmitte und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **41b**, 793 (1986); T. Godemeyer, F. Weller, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **554**, 92 (1987).
- [8] J. Chatt, J. R. Dilworth und R. L. Richards, *Chem. Rev.* **78**, 589 (1978).
- [9] E. I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.* **22**, 1 (1977).
- [10] U. Müller, R. Kujanek und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 127 (1982).
- [11] R. Figge, Dissertation, Universität Marburg (1989).
- [12] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1986).
- [13] K. Dehnicke und W. Kolitsch, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1485 (1977).
- [14] U. Patt-Siebel, A. Khabou, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **569**, 91 (1989).
- [15] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 238 (1970); **380**, 96 (1971).
- [16] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [17] J. Strähle, U. Weiher und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1347 (1978).
- [18] U. Müller, R. Kujanek und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 127 (1982).
- [19] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York (1960).
- [20] T. Ernst, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **566**, 7 (1988).
- [21] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Universität Marburg (1971).
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELX-76; SHELXS-86*, Programs for Crystal Structure Solution, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [23] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [24] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [25] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [26] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [27] K. Dehnicke, U. Weiher und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1484 (1977); A. Frankenau und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **44b**, 493 (1989).