Nitrido-Azido-Komplexe des Molybdän(VI):

Synthese und Kristallstruktur von $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$

Nitrido Azido Complexes of Molybdenum(VI):

Synthesis and Crystal Structure of $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ and $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$

Johannes Beck und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **42b**, 255–259 (1987); eingegangen am 3. Oktober 1986

Nitrido-diazo-(3,5-dimethyl-1-pyrazolylhydroborate)molybdenum(VI),
Nitrido-azido-chloro-(3,5-dimethyl-1-pyrazolylhydroborate)molybdenum(VI), Mixed Crystals,
Crystal Structure

The reaction of $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ with $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ and subsequent addition of $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ yields the nitrido azido complexes $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ and $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$. The two complexes crystallize from toluene as mixed crystals (space group $\text{P}2_1/n$, $a = 1630.6$, $b = 878.0$, $c = 1675.5$ pm, $\beta = 112.67^\circ$, $Z = 4$). Crystallographic equivalent positions are occupied in a 4:1 ratio by diazido and monoazido monochloro complexes. The central Mo atom exhibits a sixfold coordination in form of a distorted octahedron with the nitrido ligand and one of the three pyrazol rings in axial positions. The triply bonded nitrido nitrogen atom ($\text{Mo}\equiv\text{N}$ 164.2 pm) causes a strong *trans* effect, resulting in a long Mo–N6 bond (245 pm) to the *trans* positioned pyrazole nitrogen atom. The Mo–N distances in the equatorial plane are Mo–N2 215 and Mo–N4 216 pm, respectively. The nitrido complexes are remarkably stable against hydrolysis, probably due to steric shielding by the $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]^-$ ligand. $\nu(\text{Mo}\equiv\text{N})$ is observed at 1025 cm^{-1} .

Einleitung

Die präparativ erfolgreichste Methode zur Einführung des Nitridoliganden in Metallkomplexe ist die kontrollierte thermische Zersetzung koordinierter Azidgruppen, die durch Abspaltung von N_2 und Oxidation des Zentralatoms zur Nitridbildung führt [1, 2]. Als leicht zu handhabendes Reagenz zur Einführung von Azidgruppen hat sich besonders Trimethylazidosilan bewährt. In einer vorausgehenden Arbeit berichteten wir über den siebenfach koordinierten Nitrido-azido-Komplex $\text{MoN}(\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{terpy})$, der durch Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ mit $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ und anschließende Zugabe von Terpyridin dargestellt werden kann [3]. Als weiteren Chelatliganden setzten wir das Tris-3,5-dimethyl-1-pyrazolylhydroborat-Anion $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]^-$ ein [4]. Dieser dreizählige Ligand komplexiert aufgrund seines Molekülaufbaus stets in facialer Anordnung. Wir erhielten die Nitrido-Azido-Komplexe $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und

$\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ in Form von Mischkristallen, über deren Struktur und Eigenschaften wir im folgenden berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$

Gibt man zu der dunkelroten Mischung aus $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ und 10 Äquivalenten $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ eine zum Molybdän(IV)chlorid äquivalente Menge $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$, das aus NaBH_4 und 3,5-Dimethylpyrazol erhalten wird [4], so fällt im Verlauf einiger Stunden NaCl als weißer Niederschlag aus. Durch Elementaranalysen des Niederschlags und das Fehlen von Azidbanden im IR-Spektrum kann die Entstehung von NaN_3 ausgeschlossen werden. $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ substituiert demnach nur maximal drei der vier Chloratome des $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

Der Nitridokomplex wird aus der verbleibenden Lösung als dunkelrotes kristallines Pulver in guter Ausbeute erhalten, das aus Toluol umkristallisiert werden kann. Dabei bilden sich große Kristalle von rautenförmiger Gestalt. Die Elementaranalyse auch mehrfach gereinigter Proben zeigt jedoch stets Chlorgehalte zwischen 2,2 und 2,4%. Durch die Kristallstrukturanalyse konnte dieser geringe Chlorgehalt mit einer Mischkristallbildung aus dem Nitrido-diazido-Komplex $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und dem Nitrido-azido-chloro-Komplex $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ erklärt werden. Damit zeigt sich, daß bei der Substitution der Chloroliganden im $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ durch Azidoliganden der Austausch des dritten Chloratoms nicht quantitativ erfolgt.

$\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und der entsprechende Monochloro-monoazido-Komplex sind im Vergleich zu anderen Nitridokomplexen gegen Hydrolyse ungewöhnlich stabil. In festem Zustand kann die Verbindung mit Wasser in Berührung gebracht werden, ohne daß eine Reaktion eintritt. An der Luft sind die roten Kristalle unbegrenzt haltbar. Hydrolyse tritt nur im Verlauf mehrerer Stunden in Lösung ein, wenn größere H_2O -Mengen anwesend sind. In einem Aceton/ H_2O -4:1-Gemisch konnten innerhalb von zwei Tagen durch langsames Verdunsten braune Kristalle des Oxo-komplexes $\text{MoO}_2(\text{N}_3)[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ gewonnen werden. Die geringe Neigung zur Hydrolyse zeigt, daß in beiden Nitridokomplexen offensichtlich eine sterische Abschirmung durch den Pyrazolylhydroboratliganden erfolgt.

Im IR-Spektrum findet man die B–H-Schwingung des Pyrazolylhydroboratliganden bei 2550 cm^{-1} und damit um 100 Wellenzahlen gegenüber dem freien $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]^-$ -Anion verschoben. Diese auffällige Verschiebung nach höheren Frequenzen deutet auf eine Abnahme der negativen Überschußladung am Bor hin. Weiterhin beobachtet man bei 2040 , 2060 und 2080 cm^{-1} die charakteristischen Absorptionen der Azidgruppe, die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ zuzuordnen sind. Das Auftreten von drei Azidschwingungen zeigt, daß es sich um ein Zweikomponentensystem handelt, da für den Diazidokomplex maximal zwei

$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ zu erwarten sind. Die symmetrischen N_3 -Schwingungen erscheinen bei 1265 und 1310 cm^{-1} als mittelstarke Banden. Zwischen 450 und 300 cm^{-1} treten vier mittelstarke Absorptionen auf, die den Mo–N-Schwingungen zugeordnet werden. Da das Spektrum zwischen 1600 und 600 cm^{-1} durch die Aromatenschwingungen der Pyrazolringe sehr bandenreich ist, gelingt die Zuordnung von $\nu(\text{Mo}\equiv\text{N})$ erst nach Hydrolyse zum Oxokomplex. Eine starke Absorptionsbande bei 1025 cm^{-1} kann dadurch eindeutig der $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Schwingung zugeordnet werden.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Ein für röntgenographische Untersuchungen geeigneter Kristall wurde durch Zerschneiden einer rautenförmigen Kristallplatte zu einem $0,4 \times 0,4 \times 0,2 \text{ mm}$ großen Bruchstück erhalten. $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]/\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Die Gitterkonstanten (siehe Tab. I) wurden anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel auf dem Einkristalldiffraktometer [5] bestimmt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω/θ -scan und monochromatischer MoK_α -Strahlung im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 25° . Von den 8073 gemessenen Intensitäten verblieben nach einer empirischen Absorptionskorrektur [6] und der Mittelung 4307 unabhängige Meßwerte, von denen 3205 eine Intensität $I > 3\sigma(I)$ besaßen. Die Lageparameter des Molybdänatoms wurden einer Pattersonsynthese entnommen. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen erbrachten den kompletten Liganden, das Nitridostickstoffatom und die Azidgruppe $\text{N}11\text{--N}12\text{--N}13$. Der R -Wert lag in diesem Stadium der Verfeinerung bei 0,124. Die Verfeinerung der zweiten Azidgruppe $\text{N}21\text{--N}22\text{--N}23$ führte zwar auf einen R -Wert von

Tab. I. Kristalldaten der Mischkristalle von $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]/\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$.

Formel:	$\text{MoN}(\text{N}_3)_{1,81}\text{Cl}_{0,19}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$
Mittlere Molmasse:	489,93
Raumgruppe:	$\text{P}2_1/\text{n}$
Gitterkonstanten:	$a = 1630,6(1) \text{ pm}$ $b = 878,0(1) \text{ pm}$ $c = 1675,5(1) \text{ pm}$ $\beta = 112,67(8)^\circ$
Zellvolumen:	$2213,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten:	$Z = 4$
Dichte:	$\rho_x = 1,469 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

0,069, jedoch war die Struktur dieser Azidgruppe sehr unbefriedigend. Eine Differenzfouriersynthese zeigte eine hohe Restelektronendichte in unmittelbarer Nachbarschaft zu N21. Daher wurde ein Chloratom an gleicher Position wie N21 in die Verfeinerung einbezogen. Die mitverfeinerte Multiplizität konvergierte auf Werte von 0,19 für das Chloratom und 0,81 für die Stickstoffatome der Azidgruppe. Der *R*-Wert sank auf 0,068, bei Einführung anisotroper Temperaturparameter für alle Atome außer Cl und N21–N22–N23 auf 0,038. In einer darauffolgenden Differenzfouriersynthese wurden 17 der 22 Wasserstoffatome gefunden. Die noch fehlenden H-Atomlagen wurden berechnet und mit isotropen Temperaturparametern in die Verfeinerung einbezogen. Die zusätzliche Berücksichtigung des Extinktionskoeffizienten führte auf den endgültigen *R*-Wert von *R* = 0,030. In Tab. II sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome angegeben*.

Diskussion der Struktur

In der monoklinen Elementarzelle befinden sich vier diskrete Einkernkomplexe. Kristallographisch

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52138, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

äquivalente Lagen werden von zwei verschiedenen Molekülen eingenommen, dem Diazido-Komplex $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und dem Monoazido-monochloro-Komplex $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$. Die Besetzungshäufigkeit liegt bei 0,81:0,19, d.h. statistisch über den ganzen Kristall verteilt ist etwa jedes fünfte Molekül ein Monoazido-monochloro-Komplex. Die beiden Moleküle sind in Abb. 1 dargestellt. In beiden Komplexen ist das Molybdänatom verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Verzerrung wird vor allem durch den *trans*-Effekt des Nitridoliganden hervorgerufen. Der Mo–N-Abstand zum Nitridoliganden entspricht mit 164,2 pm (Tab. II) einer Dreifachbindung. Aufgrund des *trans*-Effekts ist das Molybdänatom aus der Oktaederbasis, die aus den Atomen N2/N4/N11 und N21 bzw. Cl gebildet wird, um 30 pm in Richtung auf den Nitridoliganden verschoben. In der ungünstigsten Position *trans* zum Nitridoliganden kann nur noch eine schwache Wechselwirkung mit dem dritten Stickstoffatom des Pyrazolylhydroboratliganden erfolgen. Dies drückt sich in einem beträchtlich erweiterten Bindungsabstand Mo–N6 mit 245 pm aus. Zu N2 und N4, die in der Oktaederbasis liegen, werden dagegen Abstände von 215 und 216 pm ausgebildet. Der mittlere Abstand des N_α -Atoms der Azidgruppen zum Mo-Atom liegt mit 200 pm im Bereich einer kovalenten Mo–N-Einfachbindung [7]. Die Azidgruppen selbst

Abb. 1. Die Struktur der Komplexe $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$. Der Übersichtlichkeit wegen wurden für die Atome des Pyrazolyl-

hydroboratliganden konstante verkleinerte Temperaturfaktoren von $1,0 \cdot 10^2 \text{ pm}^2$ gewählt sowie die an die C-Atome gebundenen H-Atome weggelassen.

Tab. II. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter der Atome in $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]/\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$. Die Temperaturparameter [$10^2 \cdot \text{pm}^2$] entsprechen dem Ansatz $4/3 [a^{*2}B_{11} + b^{*2}B_{22} + c^{*2}B_{33} + a^*c^*\cos\beta B_{13}]$. Standardabweichungen in Klammern. Die mit * bezeichneten Atome wurden nur isotrop verfeinert.

Atom	x	y	z	B_{eqv}
Mo	0,03500(2)	0,13915(3)	0,25269(2)	2,829
Cl	-0,1148(5)	0,0721(9)	0,2030(5)	7,2*
N	0,0091(2)	0,3107(3)	0,2117(2)	4,02
N1	0,0929(2)	0,1122(3)	0,4507(2)	3,76
N2	0,0359(2)	0,1882(3)	0,3789(2)	3,56
N3	0,2199(2)	0,1077(3)	0,4033(2)	3,15
N4	0,1752(2)	0,1799(3)	0,3258(2)	2,90
N5	0,1336(2)	-0,1317(3)	0,3947(2)	3,33
N6	0,0696(2)	-0,1180(3)	0,3133(2)	3,29
N11	0,0661(2)	0,0475(3)	0,1577(2)	3,44
N12	0,0627(2)	0,1075(4)	0,0926(2)	4,37
N13	0,0612(3)	0,1574(5)	0,0285(2)	7,0
N21	-0,0864(3)	0,0499(5)	0,2171(2)	4,58*
N22	-0,1538(3)	0,1073(5)	0,1743(3)	5,5*
N23	-0,2235(4)	0,1558(8)	0,1277(4)	10,1*
C1	-0,0154(2)	0,2818(5)	0,4045(2)	4,42
C2	0,0087(3)	0,2639(5)	0,4921(2)	5,43
C3	0,0754(2)	0,1587(5)	0,5199(2)	4,93
C4	0,2360(2)	0,2612(4)	0,3073(2)	3,33
C5	0,3183(2)	0,2408(5)	0,3726(2)	4,11
C6	0,3063(2)	0,1437(5)	0,4316(2)	3,95
C7	0,0503(2)	-0,2585(4)	0,2819(2)	3,47
C8	0,1027(2)	-0,3636(4)	0,3423(2)	4,03
C9	0,1547(2)	-0,2804(4)	0,4126(2)	3,73
C11	-0,0848(3)	0,3805(6)	0,3444(3)	6,1
C13	0,1234(3)	0,0954(6)	0,6080(2)	6,9
C24	0,2138(2)	0,3536(5)	0,2277(2)	4,85
C26	0,3746(3)	0,0767(6)	0,5118(3)	6,6
C37	-0,0192(3)	-0,2898(5)	0,1949(3)	4,9
C39	0,2238(3)	-0,3338(5)	0,4964(3)	5,9
B	0,1697(3)	0,0127(5)	0,4472(2)	3,55
H	0,213(2)	-0,016(4)	0,509(2)	3,1*
H2	-0,016(2)	0,315(4)	0,516(2)	5,3*
H5	0,370(2)	0,288(4)	0,377(2)	3,8*
H8	0,101(2)	-0,466(4)	0,334(2)	3,8*
H110	-0,101(3)	0,468(5)	0,377(2)	7*
H111	-0,070(3)	0,443(5)	0,301(3)	8*
H112	-0,123(2)	0,330(5)	0,319(2)	7*
H130	0,188(2)	0,105(5)	0,628(2)	6*
H131	0,109(3)	-0,008(5)	0,609(3)	8*
H132	0,101(3)	0,141(5)	0,644(2)	7*
H240	0,259(3)	0,434(5)	0,233(2)	7*
H241	0,162(2)	0,407(5)	0,206(2)	7*
H242	0,200(2)	0,294(5)	0,178(2)	6*
H260	0,430(3)	0,111(5)	0,517(2)	7*
H261	0,373(3)	-0,023(6)	0,505(3)	9*
H262	0,360(3)	0,112(5)	0,554(3)	8*
H370	-0,019(2)	-0,222(4)	0,152(2)	5*
H371	-0,005(3)	-0,372(5)	0,174(2)	7*
H372	-0,071(3)	-0,271(5)	0,192(2)	7*
H390	0,228(3)	-0,441(5)	0,497(3)	8*
H391	0,219(3)	-0,284(5)	0,544(2)	7*
H392	0,282(3)	-0,293(5)	0,501(3)	8*

Tab. III. Wichtige Abstände und Winkel in $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]/\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände [pm]			
Mo–Cl	233,0(11)	N1–N2	137,6(4)
Mo–N	164,2(3)	N1–C3	136,0(4)
Mo–N2	215,4(2)	N1–B	154,5(5)
Mo–N4	216,5(2)	N2–C1	135,5(4)
Mo–N6	245,0(2)	N3–B	154,0(4)
Mo–N11	201,7(2)	N5–B	152,6(4)
Mo–N21	199,4(5)	H–B	104(3)
N11–N12	119,3(4)	C1–C2	137,4(5)
N12–N13	115,2(4)	C1–C11	147,2(7)
N21–N22	116,8(7)	C2–C3	136,5(6)
N22–N23	118,2(7)	C3–C13	148,7(6)
Winkel [°]			
Cl–Mo–N	91,0(3)	Mo–N2–N1	120,6(2)
Cl–Mo–N2	90,6(3)	Mo–N11–N12	127,5(2)
Cl–Mo–N4	167,2(3)	Mo–N21–N22	127,1(4)
Cl–Mo–N6	87,5(3)	N11–N12–N13	175,9(4)
Cl–Mo–N11	99,5(3)	N1–N2–C1	107,9(3)
N–Mo–N2	97,5(1)	N2–N1–C3	107,9(3)
N–Mo–N4	97,5(1)	N2–C1–C2	108,2(4)
N–Mo–N6	178,5(1)	N2–C1–C11	123,1(4)
N–Mo–N11	98,0(1)	C2–C1–C11	128,7(4)
N–Mo–N21	99,8(2)	C1–C2–C3	107,7(4)
N2–Mo–N4	78,79(9)	N1–C3–C2	108,2(4)
N2–Mo–N6	82,16(9)	N1–C3–C13	122,2(4)
N2–Mo–N11	161,3(1)	C2–C3–C13	129,6(4)
N2–Mo–N21	90,1(2)	N2–N1–B	121,6(2)
N4–Mo–N6	83,91(9)	C3–N1–B	129,9(3)
N4–Mo–N11	88,9(1)	N1–B–N3	107,4(3)
N4–Mo–N21	160,6(2)	N1–B–N5	110,8(3)
N6–Mo–N11	82,65(9)	N3–B–N5	109,3(3)
N6–Mo–N21	78,8(2)		
N11–Mo–N21	97,5(2)		

sind nahezu linear (N–N–N 175°), die Abstände zwischen den Stickstoffatomen entsprechen mit N11–N12 119 pm und N12–N13 115 pm der Erwartung. Die Abstände in der zweiten Azidgruppe sind aufgrund der Mischkristallbildung nur ungenau erhalten worden. Der Mo–Cl-Abstand liegt mit 233 pm im Bereich einer Mo–Cl-Einfachbindung (Summe der Kovalenzradien 229 pm [7]).

Abstände und Winkel innerhalb des Pyrazolyldihydroboratliganden zeigen keine Abweichung von den Erfahrungswerten. Die Pyrazolringe sind, einschließlich der C-Atome der Methylgruppen, innerhalb der Fehlergrenzen eben. Die Interplanarwinkel zwischen den Pyrazolringen liegen zwischen 54 und 65°. Abweichungen in dieser Größenordnung von der idealen C_{3v} -Lokalsymmetrie des Liganden wurden auch in ande-

ren Pyrazolyhydroboratkomplexen wie $\text{Mo}(\text{NO})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_3\text{H}_7)[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ [8] oder $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{MoCl}_3[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ [9] gefunden.

Experimenteller Teil

$\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ [10] und $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ [4] wurden nach bereits beschriebenen Verfahren hergestellt. Trimethylazidosilan wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung getrocknet (CH_2Cl_2 mit CaH_2 , Tetrahydrofuran, Toluol und Hexan mit Na) und unter N_2 destilliert.

Darstellung von $\text{MoN}(\text{N}_3)_2[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$ und $\text{MoN}(\text{N}_3)\text{Cl}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$

Man löst 0,89 g (2,5 mmol) $\text{MoCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 und gibt einen Überschuß von 2 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ zu. Man rührt eine Stunde bis die Gasentwicklung aufhört. Zu der tief dunkelroten

Reaktionsmischung tropft man langsam 0,81 g $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pyz})_3]$, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran. Nach einer halben Stunde scheidet sich NaCl als heller flockiger Niederschlag ab. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur weiter, frittet ab und zieht vom Filtrat das Lösungsmittel ab. Es verbleibt ein intensiv rotes, kristallines Pulver. Durch Lösen in warmem Toluol und Übersichten mit Hexan werden neben wenig braunen Zersetzungsprodukten rote Kristalle erhalten. Ausbeute: nach Umkristallisieren 0,3 g (25%).

Analyse

Ber. für $\text{MoC}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_{13}\text{B}$:

C 36,68 H 4,51 N 37,07

Ber. für $\text{MoC}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{BCl}$:

C 37,17 H 4,58 N 28,90 Cl 7,32

Gef.: C 36,65 H 5,17 N 34,52 Cl 2,32

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] J. Strähle, Comments Inorg. Chem. **4**, 295 (1985).
- [2] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981).
- [3] J. Beck, E. Schweda und J. Strähle, Z. Naturforsch. **40b**, 1073 (1985).
- [4] S. Trofimenko, Chem. Rev. **1972**, 503.
- [5] Einkristalldiffraktometer CAD-4, Firma Enraf-Nonius, Delft.
- [6] Programmsystem SDP, B. A. Frenz und Firma Enraf-Nonius.

- [7] L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [8] J. A. McCleverty, A. E. Rae, I. Wolochowicz, N. A. Bailey und J. M. A. Smith, J. Chem. Soc., DALTON Trans. **1982**, 951.
- [9] M. Millar, S. Lincoln und S. Koch, J. Am. Chem. Soc. **104**, 288 (1982).
- [10] E. A. Allen, B. J. Brisdon und G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc. **1964**, 4531.