

## Reaktionen von Hydroxylamin mit Molybdän(VI): Synthese von (Hydroxylamido-*O,N*)nitrosylmolybdän-Komplexen. Die Struktur des [(Hydroxylamido-*O,N*)nitrosylbis(1,10-phenanthrolin)molybdän]-Kations

Karl Wieghardt\*\*\*, Wolfgang Holzbach\*, Bernhard Nuber\*\*\*  
und Johannes Weiss\*\*\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover\*),  
Callinstraße 9, D-3000 Hannover, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg\*\*),  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 9. Mai 1979

Molybdän(VI)-Oxoanionen reagieren im sauren oder alkalischen wäßrigen Medium mit Hydroxylamin ohne Bildung von  $N_2$ ,  $N_2O$  oder  $NH_3$  zu gelben Lösungen, aus denen durch Zugabe von zweizähligen oder dreizähligen Liganden gelbe Nitrosylkomplexe **1–4**, **6** des Typs  $\{Mo-N=O\}^4$  isoliert wurden. Alle dargestellten Verbindungen enthalten zusätzlich ein oder zwei *O,N*-koordinierte Hydroxylamido-Liganden ( $H_2NO^-$ ). Die Koordinationszahl des Molybdäns ist immer sieben (pentagonal-bipyramidal). Die Struktur von  $(phen)[(phen)_2Mo(NO)(H_2NO)]I_2 \cdot H_2O$  ( $7 \cdot I_2 \cdot H_2O \cdot phen$ ) wurde röntgenographisch bestimmt.

### Reactions of Molybdenum(VI) with Hydroxylamine: Synthesis of Some (Hydroxylamido-*O,N*)-nitrosylmolybdenum Complexes: The Structure of the [(Hydroxylamido-*O,N*)nitrosylbis(1,10-phenanthroline)molybdenum] Cation

Molybdenum(VI) oxoanions react with hydroxylamine in alkaline or acidic media without formation of  $N_2$ ,  $N_2O$ , or  $NH_3$  to yield yellow solutions. Upon addition of bidentate or tridentate ligands yellow nitrosylmolybdenum complexes of the type  $\{Mo-N=O\}^4$  have been isolated, **1–4**, **6**. These complexes contain one or two *O,N*-coordinated hydroxylamido ligands ( $H_2NO^-$ ). The molybdenum centers have the coordination number seven (pentagonal bipyramidal). The structure of  $(phen)[(phen)_2Mo(NO)(H_2NO)]I_2 \cdot H_2O$  ( $7 \cdot I_2 \cdot H_2O \cdot phen$ ) has been determined by single crystal X-ray diffraction.

Es ist seit langem bekannt, daß Molybdän(VI) in schwach sauren oder alkalischen bzw. ammoniakalischen wäßrigen Media mit Hydroxylamin zu gelben bis orangen Lösungen reagiert, und zwar *ohne* Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte wie  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$  (bzw.  $NH_3$ ). In Gegenwart von Chelatliganden wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure sollen sich ternäre Komplexe des Molybdäns in der Oxidationsstufe + VI mit Hydroxylamin bilden<sup>1–6</sup>), d. h. eine Reduktion des  $Mo^{VI}$  wird ausgeschlossen. Andererseits wird in einer Reihe von Untersuchungen berichtet, daß bei der Umsetzung von  $Mo^{VI}$  mit Hydroxylamin Nitrosylkomplexe des Molybdäns entstehen<sup>7–10</sup>). Wir haben

kürzlich berichtet, daß in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin ein [Bipyridinbis(hydroxylamido)nitrosylmolybdän]-Kation entsteht, das zwei *O,N*-koordinierte Hydroxylamido-Liganden,  $\text{H}_2\text{NO}^-$ , neben einer linearen  $\text{Mo}-\text{N}=\text{O}$ -Gruppe enthält<sup>11)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird über eine Reihe von Nitrosylkomplexen des Typs  $\{\text{Mo}-\text{N}=\text{O}\}^{4,12)}$  mit einem oder zwei Hydroxylamido-Liganden und einer Reihe von zwei- bzw. dreizähligen Liganden berichtet. In allen Fällen ist eine Reduktion des Molybdäns(VI) durch Hydroxylamin und Bildung von Nitrosylmolybdän-Komplexen beobachtet worden. Dieser Reaktionsablauf ist früher nicht erkannt worden<sup>1-6)</sup>.

### Synthese der Komplexe

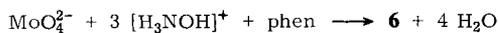
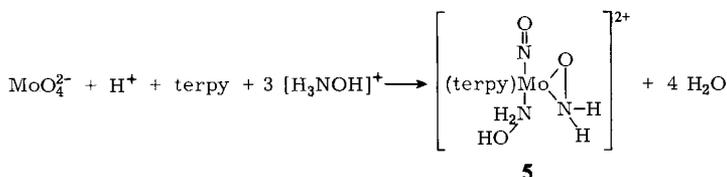
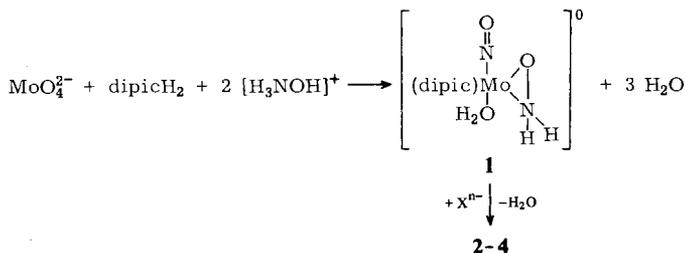
Bei der Umsetzung von Molybdän(VI)-Oxoanionen mit Hydroxylamin in Gegenwart von 2,6-Pyridindicarbonsäure (Dipicolinsäure,  $\text{dipicH}_2$ ) entsteht ein gelber Neutralkomplex **1** ohne Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte wie z. B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  oder auch  $\text{NH}_3$ . Die Reaktion verläuft glatt in schwach saurem oder alkalischem Medium (pH 3–9).

Die Konstitution von **1** geht aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum hervor (Tab. 3), das die Anwesenheit von dreizählig koordiniertem 2,6-Pyridindicarboxylat und eines Nitrosylliganden zeigt. Zwei  $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Valenzschwingungen ( $\approx 3250$ ,  $\approx 3020 \text{ cm}^{-1}$ ) deuten auf einen *O,N*-koordinierten Hydroxylamido-Liganden<sup>13)</sup>. Für **1** wird eine pentagonal-bipyramidale Koordination des Molybdäns vorgeschlagen mit dem dreizähligen Dipicolinato- und dem zweizähligen Hydroxylamido-Liganden in den äquatorialen Positionen; der Nitrosylligand und ein koordiniertes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül besetzen die beiden axialen Positionen. Dieser Strukturvorschlag ist völlig analog dem Komplex, der bei der Reaktion von Vanadium(V) mit Hydroxylamin und Dipicolinsäure entsteht:  $\text{NH}_4[\text{dipicV}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>14)</sup>. Die Anwesenheit eines labilen koordinierten Wassermoleküls läßt sich durch die Reaktion von **1** mit einzähligen Liganden wie Cyanid, Azid und Thiocyanat zeigen: Es entstehen die anionischen Komplexe **2–4**, die als gelbe Cäsiumsalze isoliert wurden.

Anstelle des zweifach negativ geladenen Dipicolinat-Liganden in **1** kann der Neutralligand 2,2',6',2''-Terpyridin (terpy) verwendet werden; es entsteht ein Kation<sup>11)</sup>  $[(\text{terpy})\text{Mo}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , das mit überschüssigem Hydroxylamin unter Substitution des koordinierten Wassermoleküls zum Kation **5** reagiert, das als Perchlorat isoliert wurde. **5** enthält neben einem Hydroxylamido-*O,N*- einen *N*-koordinierten, neutralen Hydroxylamin-Liganden. Auch hier besitzt das Molybdänzentrum die Koordinationszahl sieben.

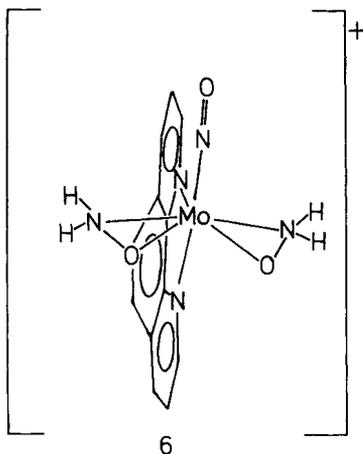
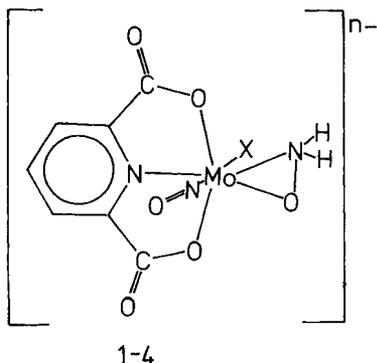
In Gegenwart eines großen Überschusses Hydroxylamin über Molybdän(VI) und dem zweizähligen Liganden 1,10-Phenanthrolin ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ : phen = 1:2) können nach Zugabe von Kaliumchlorid oder Natriumiodid oder Natriumperchlorat gelbe Salze isoliert werden, denen aufgrund ihrer Elementaranalysen die Zusammensetzung  $\text{Mo}:(\text{phen}):(\text{NO}):(\text{H}_2\text{NO}):(\text{X}^-) = 1:2:1:2:1$  zukommt. Es läßt sich zeigen, daß in allen dargestellten Salzen die Anionen  $\text{X}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) und jeweils ein 1,10-Phenanthrolin-Molekül pro Molybdänzentrum koordinativ nicht gebunden sind. Es ist das komplexe Kation **6** entstanden, das zwei Hydroxylamido-*O,N*-, einen 1,10-Phenanthrolin-Liganden und eine Nitrosylgruppe enthält. Die Struktur des Kations **6** ist analog der in  $[(\text{bpy})\text{Mo}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})_2]\text{Cl}$  bestimmten<sup>11)</sup>: Zwei Hydroxylamido-

Liganden sowie ein N-Atom des 1,10-Phenanthrolins besetzen äquatoriale Positionen, die NO-Gruppe und das zweite N-Atom des aromatischen Liganden die axialen Lagen einer pentagonalen Bipyramide.

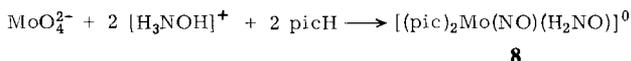
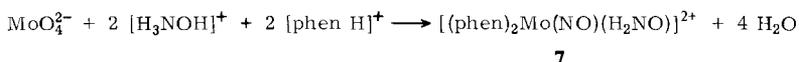


	X <sup>n-</sup>
1	H <sub>2</sub> O
2	CN <sup>-</sup>
3	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>
4	SCN <sup>-</sup>

dipicH<sub>2</sub> = 2,6-Pyridindicarbonsäure  
 terpy = 2,2',6'-Terpyridin  
 phen = 1,10-Phenanthrolin



Beträgt dagegen das Verhältnis zwischen den Reaktanden Mo : 1,10-Phenanthrolin : Hydroxylamin etwa 1 : 3 : 10, so können nach Zugabe von Natriumiodid gelbbraune Kristalle eines Salzes mit einer anderen Zusammensetzung gewonnen werden: Mo:(phen):(NO):(H<sub>2</sub>NO):I = 1 : 3 : 1 : 1 : 2. Ein 1,10-Phenanthrolin-Molekül pro Molybdänzentrum ist nicht koordinativ gebunden (ebensowenig ein Iodid-Ion). Die Röntgenstrukturanalyse von 7 · I<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O · phen (s. u.) zeigt, daß auch hier das Molybdän die Koordinationszahl sieben hat.



picH = 2-Pyridincarbonsäure

Die Reaktion von Molybdän(VI) mit Hydroxylamin in Gegenwart von 2-Pyridincarbonsäure (Picolinsäure, picH, ein einfach negativ geladener, zweizähniger Ligand) führt schließlich zu dem Neutralkomplex 8.

### Röntgenstrukturanalyse von 7 · I<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O · phen

(phen)[Mo(phen)<sub>2</sub>(NO)(H<sub>2</sub>NO)] · I<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O kristallisiert monoklin (Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>5</sup> – P2<sub>1</sub>/n) mit den Zellparametern *a* = 1499.6 (14) pm, *b* = 1192.9 (7) pm, *c* = 1930.4 (18) pm, β = 95.70 (3)°, *Z* = 4. Es wurde ein Einkristall diffraktometrisch vermessen (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Θ/2Θ Scan-Technik, 2Θ < 56°). Die Struktur wurde mit 2693 symmetrieunabhängigen Intensitätsdaten (*I* > 3σ(*I*)) gelöst, die in der üblichen Weise korrigiert waren (auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet). Die Strukturbestimmung gelang durch Patterson- und Fourier-Synthesen. Wegen der schlechten Qualität des verwendeten Kristalls wurden die Positionen der H-Atome nicht bestimmt. LSQ-Verfeinerungsrechnungen ergaben bei Verwendung isotroper Temperaturfaktoren für alle Atome (relativ hohe Werte, Tab. 1) einen *R*-Wert von 0.104. Rechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren verbesserten diesen Wert nur geringfügig (0.094). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte als höchste Maxima nur Ringe von Abbrucheffekten um die Iod-Ionen. Die Atomparameter sowie die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die Struktur des komplexen Kations 7.

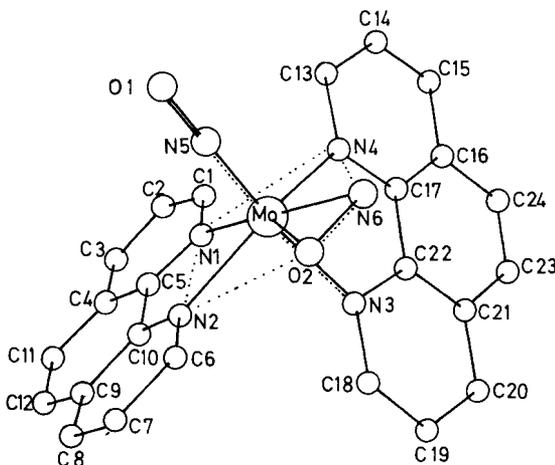
Die Kristallstruktur von (phen)[Mo(phen)<sub>2</sub>(NO)(H<sub>2</sub>NO)]I<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O besteht aus isolierten Kationen 7 und Iodid-Ionen sowie einem nicht komplex gebundenen Molekül 1,10-Phenanthrolin und einem Molekül Kristallwasser. In dem monomeren Kation ist das Molybdänzentrum verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert (Koordinationszahl 7): Die axialen Positionen werden durch den Nitrosylliganden und ein N-Atom eines koordinativ gebundenen 1,10-Phenanthrolinliganden besetzt, während das zweite N-Atom eine äquatoriale Lage besetzt. Je ein zweizähniger 1,10-Phenanthrolin- und ein Hydroxylamido-*O,N*-Ligand besetzen die restlichen vier äquatorialen Positionen. Die C–C- und C–N-Abstände des koordinierten und des nicht komplexierten 1,10-Phenanthrolins bewegen sich im üblichen Bereich. Die Mo–N=O-Gruppe ist annähernd linear; die Mo–N5-Bindung ist kurz, sie deutet auf einen erheblichen Doppel-

Tab. 1. Strukturdaten von  $7 \cdot I_2 \cdot H_2O \cdot phen$ 

Kation	x	y	z	$B [Å^2]$	x	y	z	$B [Å^2]$
Mo	0.4929(2)	0.2010(2)	0.1887(1)	3.48(6)	nicht komplex gebundenes 1,10-Phenanthrolin			
N1	0.3948(12)	0.3175(20)	0.1376(9)	2.3(4)	C25	0.3147(27)	0.2203(33)	0.8000(17)
N2	0.0312(14)	0.2704(19)	0.5831(11)	3.5(6)	C26	0.3839(26)	0.1505(29)	0.8312(22)
N3	0.0668(13)	0.1508(20)	0.7285(10)	3.1(5)	C27	0.3813(23)	0.1084(32)	0.8993(20)
N4	0.3131(13)	0.2450(19)	0.2814(10)	3.4(6)	C28	0.3027(20)	0.1424(25)	0.9342(13)
N5	0.4295(16)	0.0868(22)	0.1680(10)	3.3(6)	C29	0.2387(22)	0.2136(24)	0.9008(14)
N6	0.0798(14)	0.3835(19)	0.7595(10)	3.3(6)	C30	0.0465(22)	0.3711(31)	0.9393(18)
O1	0.3856(16)	0.0045(21)	0.1515(11)	6.2(7)	C31	0.0347(21)	0.3388(35)	0.0076(22)
O2	0.1100(13)	0.3806(17)	0.6969(10)	4.6(6)	C32	0.0900(23)	0.2654(29)	0.0403(16)
C1	0.3196(21)	0.3571(26)	0.1599(14)	3.5(7)	C33	0.1620(21)	0.2196(28)	0.0502(17)
C2	0.2550(19)	0.4289(26)	0.1253(14)	4.1(8)	C34	0.3020(26)	0.1025(33)	0.0087(19)
C3	0.2708(19)	0.4570(25)	0.0583(14)	4.2(9)	C35	0.2302(28)	0.7358(28)	0.0356(17)
C4	0.3474(19)	0.4191(22)	0.0298(14)	3.7(9)	C36	0.1701(22)	0.2546(25)	0.9355(15)
C5	0.4027(16)	0.3451(22)	0.0724(13)	3.1(8)	N7	0.2448(17)	0.2518(21)	0.8349(12)
C6	0.1030(18)	0.3184(28)	0.5572(13)	4.3(8)	N8	0.1113(17)	0.3310(24)	0.9020(12)
C7	0.1243(19)	0.2982(30)	0.4892(14)	4.9(9)	Kristallwasser			
C8	0.0719(19)	0.2312(29)	0.4483(15)	4.7(9)	O	0.0123(15)	0.4194(18)	0.1920(11)
C9	-0.0022(18)	0.1734(25)	0.4725(13)	3.5(8)	Anionen			
C10	0.4794(16)	0.3031(24)	0.0434(13)	3.6(7)	I1	0.3200(13)	0.1823(21)	0.5913(11)
C11	0.3655(22)	0.4474(28)	0.9598(14)	4.4(9)	I2	0.1193(17)	0.1631(25)	0.2510(12)
C12	0.4387(20)	0.4032(28)	0.9342(14)	4.4(8)				
C13	0.3621(19)	0.1859(36)	0.3030(19)	7.0(14)				
C14	0.3267(17)	0.2318(29)	0.3685(16)	4.3(9)				
C15	0.3632(19)	0.3199(34)	0.4021(14)	4.7(9)				
C16	0.4325(18)	0.3770(28)	0.3775(12)	3.3(8)				
C17	0.4656(16)	0.3385(24)	0.3163(13)	3.1(6)				
C18	0.1368(20)	0.0976(28)	0.7058(13)	4.1(8)				
C19	0.1835(20)	0.0087(28)	0.7367(17)	4.7(9)				
C20	0.3442(20)	0.4698(25)	0.7003(18)	5.0(10)				
C21	0.0810(19)	0.0154(23)	0.8261(14)	3.2(7)				
C22	0.0388(17)	0.1059(24)	0.7911(13)	2.8(7)				
C23	0.4531(22)	0.4776(28)	0.6148(15)	3.9(9)				
C24	0.0235(22)	-0.0275(28)	0.0895(15)	4.6(10)				

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) im zentralen  $MoN_6O$ -Teil des Kations 7

A	B	C	A-B	A-C	B-A-C	A	B	C	A-B	B-A-C
Mo	N5	N1	169(3)	219(2)	94(1)	Mo	N3	N5	218(2)	172(1)
		N2	220(2)	96(1)			N1	N2	86.5(0.8)	92(1)
		O2	200(2)	95.5(10)			N4	N6	76(1)	84(1)
		N6	206(2)	94(1)			O2	O2	87(1)	87(1)
	N1	N2	216(2)	97(1)		N5	O1	Mo	121(3)	178(2)
		N4		73(1)		O2	N6	Mo	133(3)	73(1)
	N2	O2		81(1)		N6	O2	Mo		68(1)
	O2	N6		38(1)						
	N6	N4		82(1)						

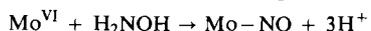
Abb. 1. Die Struktur von  $7 \cdot I_2 \cdot H_2O \cdot phen$  (ohne H-Atome). Die punktierten Linien deuten die pentagonal-bipyramidale Koordination des Molybdäns an

bindungsanteil hin. Der N–O-Abstand des koordinierten Hydroxylamido-*O,N*-Liganden ist mit 133 (3) pm merkwürdigerweise deutlich kürzer als in allen bisher röntgenographisch untersuchten Hydroxylamido-Komplexen des Molybdäns<sup>11</sup>, Vanadins<sup>14</sup> und Urans<sup>15,16</sup> ( $\approx 141$  (2) pm, was einer N–O-Einfachbindung entspricht; zum Vergleich: N=O  $\approx 120$  pm).

## Diskussion

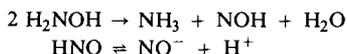
In den hier dargestellten Komplexen hat das eingesetzte Hydroxylamin zwei Funktionen: Einmal dient es als Erzeuger einer koordinierten Nitrosylgruppe und zum anderen als Ligand.

Von der Möglichkeit, Nitrosylliganden aus Hydroxylamin darzustellen, ist bisher erstaunlich wenig Gebrauch gemacht worden<sup>17</sup>. Aus der Stöchiometrie der hier beschriebenen Reaktionen des Hydroxylamins mit Molybdän(VI) sowie dem Fehlen gasförmiger Reaktionsprodukte wie N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO oder NH<sub>3</sub> geht hervor, daß eine Nitrosylgruppe pro Molekül Hydroxylamin und Mo<sup>VI</sup>-Zentrum gebildet wird.



Hierin ist auch die Ursache zu suchen, daß derartige Komplexe in der Literatur als Hydroxylaminmolybdän(VI) angesprochen wurden, da sie nur in Lösung mittels der Jobschen Methode (oder Ähnlichem) charakterisiert worden waren<sup>1–6</sup> und die Bildung von Nitrosylkomplexen nicht erkannt worden war. Über einen echten Komplex von Mo<sup>VI</sup> mit *N*-Methylhydroxylamin, einem schwächeren Reduktionsmittel, ist kürzlich berichtet worden<sup>11</sup>; er ist farblos, wie man es von einem d<sup>0</sup>-Komplex erwartet.

Der eigentliche Mechanismus der Nitrosylbildung aus H<sub>2</sub>NOH und Mo<sup>VI</sup> dürfte über eine intramolekulare Zwei-Elektronen-Oxidation eines koordinierten Hydroxylamin-Liganden ablaufen. Formal wäre dann ein Mo<sup>IV</sup>-Komplex mit einem NO<sup>-</sup>-Liganden entstanden (oder Mo<sup>II</sup> mit NO<sup>+</sup> als Ligand): {Mo–N=O}<sup>4 12</sup>. Ein völlig analoger Reaktionsablauf konnte für die Umsetzung von Hydroxylamin und Vanadin(V) in neutralem oder alkalischem Medium nachgewiesen werden<sup>14,18</sup>. Dieser Mechanismus unterscheidet sich von dem von *Nast* et al.<sup>19,20</sup> für die Bildung des [Ni(CN)<sub>3</sub>(NO)]<sup>2-</sup>-Anions aus Hydroxylamin und Tetracyanonickolat(II) vorgeschlagenen. Der NO<sup>-</sup>-Ligand sollte hier (in Abwesenheit von Sauerstoff) durch Disproportionierung des Hydroxylamins in alkalischer Lösung entstehen:



Die experimentell bestimmte Stöchiometrie Ni<sup>II</sup>: H<sub>2</sub>NOH = 1 : 2 wird zwar so richtig gedeutet; kinetische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß der Mechanismus so nicht sein kann<sup>21,22</sup>.

Die Komplexe des Typs {Mo–N=O}<sup>4</sup> sind sehr stabil<sup>7</sup>): So wird der Nitrosylligand weder durch nucleophile Reagentien (die Komplexe 1–8 sind in alkalischem Medium stabil und reagieren nicht mit Hydroxylamin) noch durch Elektrophile angegriffen (sie reagieren nicht mit H<sup>+</sup>). Das wird auch durch die mittlere Lage der  $\nu(\text{N}=\text{O})$ -Valenzschwingung bei  $\approx 1670 \text{ cm}^{-1}$  deutlich: Denn lineare M–N=O-Gruppen mit einer  $\nu(\text{N}=\text{O})$ -Valenzschwingung oberhalb  $1880 \text{ cm}^{-1}$  reagieren mit nucleophilen Reagentien (z. B. H<sub>2</sub>NOH oder N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>23</sup>; gewinkelte M–N=O-Gruppen

( $\nu(\text{N}=\text{O}) < 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) reagieren mit Protonen<sup>24</sup>). Alle hier beschriebenen Komplexe sind stabil gegen Sauerstoff, obwohl formal  $\text{Mo}^{\text{II}}$ -Zentren vorliegen<sup>25</sup>).

Tab. 3. IR-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ; KBr-Preßlinge) der Komplexe **1–8** (ausgewählte Banden)<sup>a)</sup>

Verbindung	$\nu(\text{N}=\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	sonstige Banden
<b>1</b>	1663 sst	3265, 3020 ms	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1697, 1713 sst $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1347 st, $\nu(\text{N}-\text{O})$ 960 ms
<b>2</b>	1660 sst	3250, 3060 ms	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2138 s $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1630 sst, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1355 st
<b>3</b>	1665 sst	3260, 3180, 3080 s	$\nu(\text{N}=\text{N})$ 2080 st, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1630 sst $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1350 st
<b>4</b>	1680 sst	3210, 3010 ms	$\nu(\text{CN})$ 2100, 2075 sst $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1630 sst, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1355 st $\nu(\text{C}-\text{H})$ 3040 s
<b>5</b>	1650 sst	3240, 3080 s	
<b>6</b> · Cl · phen	1625 sst	b)	
<b>7</b> · $(\text{ClO}_4)_2$	1690 sst	3200, 3070 ms	
<b>8</b>	1690 sst	3200, 3060 ms	

a) Relat. Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, ms = mittelstark, s = schwach.

b) Wegen starker  $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Banden nicht eindeutig identifizierbar.

Die Komplexe **1–8** enthalten alle ein oder zwei *O,N*-koordinierte Hydroxylamido-Liganden ( $\text{H}_2\text{N}-\bar{\text{O}}|\text{O}$ ). Diese Art der Koordination ist erst kürzlich für einige Übergangsmetallkomplexe in höheren Oxidationsstufen ( $\text{U}^{\text{VI}15,16}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}11}$ ,  $\text{V}^{\text{V}18}$ ) durch Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen gesichert worden. IR-spektroskopisch läßt sich die Anwesenheit dieses Liganden relativ sicher durch zwei markante  $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Valenzschwingungen bei 3200 und 3060  $\text{cm}^{-1}$  (erstere ist immer etwas schwächer als letztere)<sup>26</sup> erkennen. Der *N-O*-Bindungsabstand entspricht dem einer normalen *N-O*-Einfachbindung ( $\approx 140 \text{ pm}$ ). Auch in Nitrosylkomplexen des Typs  $\{\text{V}-\text{NO}\}^4$  ist dieser Ligand koordinativ gebunden<sup>14,18</sup>. Der relativ kleine Bindungs-

winkel  $\text{M} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{N} \end{array}$  von  $\approx 40^\circ$  erlaubt eine relativ problemlose Koordination des Liganden

auf äquatoriale Positionen einer pentagonalen Bipyramide.

Alle hier beschriebenen „klassischen“ Komplexe des Typs  $\{\text{Mo}-\text{N}=\text{O}\}^4$  haben die Koordinationszahl sieben<sup>27</sup>) (pentagonal-bipyramidale Koordination des Molybdäns) und sind diamagnetisch. Dadurch erreicht das Molybdän Edelgaskonfiguration. Es sind aber auch Komplexe dieses Typs mit den Koordinationszahlen fünf und sechs beschrieben worden<sup>25</sup>).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

*Aqua(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(2,6-pyridindicarboxylato)molybdän-1.5-Hydrat* ( $1 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ ): 7.2 g (50 mmol) Molybdäntrioxid wurden mit 5.6 g (100 mmol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser bei 60°C gelöst. Dazu wurden 8.5 g (51 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäure und 5.7 g (102 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser gegeben. Die klare Lösung (60°C) wurde anteilweise mit 30 g (400 mmol) Hydroxylammoniumchlorid versetzt, woraufhin eine Gelbfärbung eintrat. Der pH-Wert der Lösung wurde mit 5 N HCl auf etwa 1–2 eingestellt. Beim Abkühlen fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 16 g (87%).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{MoN}_3\text{O}_7 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$  (368.1) Ber. C 22.84 H 2.74 Mo 26.06  $N_{\text{Devarda}}$  7.61  $N_{\text{ges.}}$  11.42  
Gef. C 22.8 H 2.7 Mo 26.5  $N_{\text{Devarda}}$  7.3  $N_{\text{ges.}}$  11.7

*Cäsium[cyano(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(2,6-pyridindicarboxylato)molybdät]* ( $\text{Cs} \cdot 2$ ): Die Lösung von 1.85 g  $1 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$  (5 mmol) und 2.5 g (50 mmol) Natriumcyanid in 50 ml Wasser wurde auf 50°C erwärmt, bis eine klare gelbe Lösung entstanden war. Nach anteilweiser Zugabe von 5 g festem Cäsiumchlorid fiel bereits in der Wärme ein gelbes Salz aus, das abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Ausb. 1.7 g (68%).

$\text{Cs}[\text{C}_8\text{H}_5\text{MoN}_4\text{O}_6]$  (482.0) Ber. C 19.94 H 1.05 Cs 27.57 Mo 19.91 N 11.62  
Gef. C 20.0 H 1.3 Cs 26.8 Mo 19.6 N 11.6

*Cäsium[azido(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(2,6-pyridindicarboxylato)molybdät]-Hydrat* ( $\text{Cs} \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Die Darstellung erfolgte wie vorstehend mit 3.2 g (50 mmol) Natriumazid. Ausb. 2.4 g (93%).

$\text{Cs}[\text{C}_7\text{H}_5\text{MoN}_6\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (516.0) Ber. C 16.29 H 1.38 Cs 25.76 Mo 18.59 N 16.29  
Gef. C 16.4 H 1.3 Cs 26.0 Mo 18.1 N 16.5

*Cäsium[(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(2,6-pyridindicarboxylato)thiocyanatomolybdät]-Hydrat* ( $\text{Cs} \cdot 4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Die Darstellung erfolgte analog der von  $\text{Cs} \cdot 2$ ; es wurden 4.0 g (50 mmol) Natriumthiocyanat verwendet. Gelbe Kristalle wurden nach 24 h bei 0°C erhalten. Ausb. 1.6 g (60%).

$\text{Cs}[\text{C}_8\text{H}_5\text{MoN}_4\text{O}_6\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (532.1) Ber. C 18.06 H 1.33 Cs 24.98 Mo 18.03 N 10.53  
Gef. C 18.4 H 1.3 Cs 24.9 Mo 18.4 N 10.7

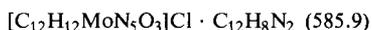
*(Hydroxylamido-O,N)(hydroxylamin-N)nitrosyl(2,2',6',2''-terpyridin)molybdän-diperchlorat-Hydrat*  $5 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ : Zu 1.3 g (2 mmol) *Aqua(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(2,2',6',2''-terpyridin)molybdän-diperchlorat*<sup>11)</sup> in 30 ml Wasser (60°C) wurden 0.7 g (10 mmol) Hydroxylammoniumchlorid gegeben. Der pH-Wert der Lösung wurde durch tropfenweise Zugabe von 2 N NaOH auf 7 erhöht. Nach 3 Tagen bei 0°C wurden die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0.40 g (40%).

$[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MoN}_6\text{O}_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (641.2) Ber. C 28.10 H 2.83 Mo 14.96 N 13.11  
Gef. C 29.0 H 3.0 Mo 15.8 N 13.1

*(2,2'-Bipyridin)bis(hydroxylamido-O,N)nitrosylmolybdän-perchlorat*: Zu einer Lösung von 0.30 g (2 mmol) Molybdäntrioxid und 0.40 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser wurden 3.2 g (20 mmol) Hydroxylammoniumsulfat und zu der hellgelben Lösung bei 70°C 0.65 g (4 mmol) 2,2'-Bipyridin gegeben, woraufhin eine Farbvertiefung beobachtet wurde. Nach Zugabe von 2 g Natriumperchlorat fielen bei langsamem Abkühlen (5°C) analysenreine, gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 0.8 g (90%).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{MoN}_5\text{O}_3](\text{ClO}_4)$  (445.6) Ber. C 26.95 H 2.71  $\text{ClO}_4$  22.32 Mo 21.53 N 15.72  
Gef. C 27.2 H 2.9  $\text{ClO}_4$  22.1 Mo 21.2 N 15.6

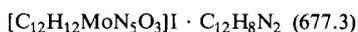
*Bis(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(1,10-phenanthrolin)molybdänchlorid-1,10-Phenanthrolin* ( $6 \cdot \text{Cl} \cdot \text{phen}$ ): Die Lösung von 0.70 g (5 mmol) Molybdäntrioxid in 20 ml 0.5 N NaOH wurde nach Zugabe von 8.2 g (50 mmol) Hydroxylammoniumsulfat in 50 ml Wasser auf 75 °C erhitzt. Es entstand nach Zugabe von 2.0 g (11 mmol) 1,10-Phenanthrolin eine hellgelbe Lösung, aus der hellgelbe Kristalle nach Zugabe von 5 ml einer 1 M Kaliumchloridlösung ausfielen (2 °C). Sie wurden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 2.1 g (72%).



Ber. C 49.20 H 3.44 Cl 6.05 Mo 16.38  $N_{\text{Devarda}}$  7.17  $N_{\text{ges.}}$  16.74

Gef. C 48.5 H 3.5 Cl 5.8 Mo 16.3  $N_{\text{Devarda}}$  7.7  $N_{\text{ges.}}$  17.0

*Bis(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(1,10-phenanthrolin)molybdän-iodid-1,10-Phenanthrolin* ( $6 \cdot \text{I} \cdot \text{phen}$ ): Darstellung analog der des Chlorids; es wurde mit 5 ml einer 1 M Natriumiodidlösung gefällt. Ausb. 3.1 g (92%).



Ber. C 42.56 H 2.98 I 18.74 Mo 14.16  $N_{\text{Devarda}}$  6.20  $N_{\text{ges.}}$  14.48

Gef. C 42.5 H 3.0 I 18.6 Mo 13.7  $N_{\text{Devarda}}$  5.5  $N_{\text{ges.}}$  14.5

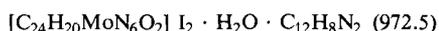
*Bis(hydroxylamido-O,N)nitrosyl(1,10-phenanthrolin)molybdän-perchlorat-1,10-Phenanthrolin* ( $6 \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{phen}$ ): Darstellung analog der des Chlorids; es wurde mit 5 ml einer 1 M Natriumperchloratlösung gefällt. Ausb. 3.2 g (98%).



Ber. C 44.36 H 3.10  $\text{ClO}_4$  15.30 Mo 14.76  $N_{\text{Devarda}}$  6.47  $N_{\text{ges.}}$  15.09

Gef. C 44.3 H 3.2  $\text{ClO}_4$  15.1 Mo 14.5  $N_{\text{Devarda}}$  5.7  $N_{\text{ges.}}$  14.8

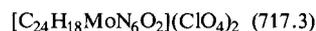
*(Hydroxylamido-O,N)nitrosylbis(1,10-phenanthrolin)molybdän-diiodid-Hydrat-1,10-Phenanthrolin* ( $7 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{phen}$ ): Die Lösung von 1.4 g (10 mmol) Molybdäntrioxid in 40 ml 0.5 N NaOH wurde mit Wasser auf 150 ml verdünnt (80 °C). 16.4 g (0.1 mol) Hydroxylammoniumsulfat in 50 ml Wasser (70 °C) wurden zu dieser Lösung gegeben, die sich nach 3–4 min hellgelb färbte. Nach Zugabe von 6.0 g (33 mmol) 1,10-Phenanthrolin erfolgte eine Farbvertiefung. Zu dieser heißen Lösung wurden unter starkem Rühren 10 ml einer 1 M Natriumiodidlösung gegeben. Anschließend wurde sehr langsam abgekühlt (1 °C pro Stunde). Nach etwa 60 h wurden die ausgefallenen, analysenreinen, orangebraunen Kristalle abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 4.0 g (41%).



Ber. C 44.56 H 2.90 I 26.10 Mo 9.89  $N_{\text{Devarda}}$  2.89  $N_{\text{ges.}}$  11.55

Gef. C 44.8 H 3.1 I 25.5 Mo 10.1  $N_{\text{Devarda}}$  2.8  $N_{\text{ges.}}$  11.9

*(Hydroxylamido-O,N)nitrosylbis(1,10-phenanthrolin)molybdän-diperchlorat*: Die Suspension von 1.0 g  $7 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{phen}$  (1 mmol) in 20 ml 1 N Perchlorsäure wurde 17 h bei 25 °C gerührt. Der hellgelbe Rückstand wurde abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0.60 g (84%).



Ber. C 40.19 H 2.53  $\text{ClO}_4$  27.73 Mo 13.38  $N_{\text{Devarda}}$  3.91  $N_{\text{ges.}}$  11.72

Gef. C 40.5 H 2.6  $\text{ClO}_4$  30.1 Mo 12.8  $N_{\text{Devarda}}$  3.8  $N_{\text{ges.}}$  11.2

*(Hydroxylamido-O,N)nitrosylbis(2-pyridincarboxylato)molybdän* (**8**): 0.30 g (2 mmol) Molybdäntrioxid wurden in 25 ml 0.25 N NaOH bei 65 °C gelöst. Nach Zugabe von 2.8 g (40 mmol) Hydroxylammoniumchlorid entstand eine klare gelbe Lösung, zu der 0.50 g (4 mmol) 2-Pyridincarbonsäure gegeben wurden. Es fiel sofort ein schwerlöslicher hellgelber Niederschlag

aus, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Ausb. 0.70 g (87%).

[C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>] (402.2) Ber. C 35.84 H 2.51 Mo 23.86 N 13.93  
Gef. C 35.9 H 2.7 Mo 24.3 N 14.0

## Literatur

- 1) E. Lassner, J. Less-Common Met. **15**, 143 (1968).
- 2) E. Lassner, R. Püschel und H. Schedle, J. Less-Common Met. **15**, 151 (1968).
- 3) E. Lassner und H. Schedle, Talanta **15**, 623 (1968).
- 4) E. Lassner, R. Püschel, K. Katzengruber und H. Schedle, Mikrochim. Acta **1969**, 134.
- 5) E. Lassner, Talanta **19**, 1121 (1972).
- 6) S. B. Savvin, V. A. Mineeva und L. A. Okhanova, Zh. Anal. Khim. **27**, 2198 (1972) [Chem. Abstr. **78**, 48772r (1973)].
- 7) S. Sarkar und A. Müller, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1053 (1978).
- 8) A. Müller, U. Seyer und W. Eltzner, Inorg. Chim. Acta **32**, L 65 (1979).
- 9) A. Müller, W. Eltzner und N. Mohan, Angew. Chem. **91**, 158 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 168 (1979).
- 10) K. von der Heide und K. A. Hofmann, Z. Anorg. Chem. **12**, 277 (1896).
- 11) K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber und B. Prickner, Angew. Chem. **91**, 582 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 548 (1979).
- 12) J. H. Enemark und R. D. Feltham, Coord. Chem. Rev. **13**, 339 (1974).
- 13) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 96, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- 14) K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber und J. Weiss, Angew. Chem. **90**, 381 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 351 (1978).
- 15) H. W. W. Adrian und A. van Tets, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 88 (1978).
- 16) H. W. W. Adrian und A. van Tets, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 153 (1979).
- 17) K. G. Caulton, Coord. Chem. Rev. **14**, 317 (1975).
- 18) K. Wieghardt und U. Quilitzsch, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 19) W. Hieber, R. Nast und E. Proeschel, Z. Anorg. Chem. **256**, 159 (1948).
- 20) R. Nast und J. Föppl, Z. Anorg. Allg. Chem. **263**, 310 (1950).
- 21) J. Vepřek-Šiška und S. Luňák, Collect. Czech. Chem. Commun. **37**, 3846 (1972).
- 22) J. Vepřek-Šiška und S. Luňák, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 41 (1974).
- 23) F. Bottomley, Acc. Chem. Res. **11**, 158 (1978).
- 24) R. D. Wilson und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **18**, 336 (1979).
- 25) S. Sarkar und A. Müller, Angew. Chem. **89**, 189 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 183 (1977).
- 26) W. Scheuermann und A. van Tets, J. Raman Spectrosc. **6**, 100 (1977).
- 27) M. G. B. Drew, Prog. Inorg. Chem. **23**, 67 (1977).

[155/79]