

Synthesen mit (Hydroxylamido(1-)-*O,N*)molybdän(VI)-Komplexen und Alkylcyaniden. Die Strukturen von Bis(*N*-hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-*O,N'*)(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*)oxomolybdän(VI)-perchlorat und von μ -Oxo-bis[(*N*-hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-*O,N'*→*Mo*¹; *O*→*Mo*²)-*cis*-dioxo]dimolybdän(VI)

Karl Wiegardt*^a, Wolfgang Holzbach^a, Edgar Hofer^b und Johannes Weiss*^c

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität^a,
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum,

Institut für Organische Chemie der Universität Hannover^b,
Schneiderberg, D-3000 Hannover 1, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^c,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

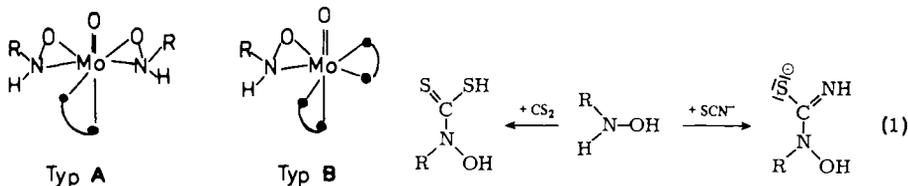
Eingegangen am 23. Dezember 1980

Bis(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*)-*cis*-dioxomolybdän(VI) reagiert mit Alkylcyaniden in Gegenwart von *N*-Methylhydroxylammonium-chlorid unter Bildung von Molybdän(VI)-Komplexen mit *N*-Hydroxy-*N*-methylalkanamidinato(1-)-*O,N'*-Liganden (**1**, **2**, **3**). Ist genügend Wasser vorhanden, so werden unter Entwicklung von Ammoniak Bis(*N*-methylalkanhydroxamato(1-)-*O,O'*)-*cis*-dioxomolybdän(VI)-Verbindungen gebildet (**4**, **5**). Die Strukturen von **1**·ClO₄ und **3** wurden röntgenographisch bestimmt.

Syntheses with (Hydroxylamido(1-)-*O,N*)molybdenum(VI) Complexes and Alkyl Cyanides. The Structures of Bis(*N*-hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-*O,N'*)(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*)oxomolybdenum(VI) Perchlorate and of μ -Oxo-bis[(*N*-hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-*O,N'*→*Mo*¹; *O*→*Mo*²)-*cis*-dioxo]dimolybdenum(VI)

In the presence of *N*-methylhydroxylammonium chloride, bis(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*)-*cis*-dioxomolybdenum(VI) reacts with alkyl cyanides to yield complexes of molybdenum(VI) containing an *N*-hydroxy-*N*-methylalkanamidinato(1-)-*O,N'* ligand (**1**, **2**, **3**). With excess water bis(*N*-methylalkanhydroxamato(1-)-*O,O'*)-*cis*-dioxomolybdenum(VI) complexes are formed (**4**, **5**) with concomitant evolution of ammonia. The X-ray structures of **1**·ClO₄ and of **3** have been determined.

Kürzlich haben wir über die Synthese von Bis(*N*-alkylhydroxylamido(1-)-*O,N*)-*cis*-dioxomolybdän(VI)-Komplexen berichtet¹⁾ sowie über die Reaktion dieser Komplexe mit Thiocyanat-Ionen²⁾ oder Dischwefelkohlenstoff³⁾ in Gegenwart von überschüssigem, nicht koordiniertem *N*-Alkylhydroxylammonium-chlorid. Es konnten Oxo-Komplexe des Molybdäns(VI) isoliert werden, die *N*-Alkyl-*N*-hydroxythioharnstoff als Monoanion oder Dianion bzw. *N*-Alkyl-*N*-hydroxydithiocarbamat(1-)-Anionen als Liganden enthielten, und zwar Komplexe mit der Koordinationszahl sieben des Strukturtyps **A** oder **B**¹⁻³⁾.



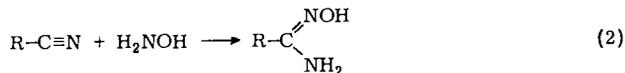
(C) zweizähliger Ligand

Es war dabei die Vermutung ausgesprochen worden, daß diese Liganden durch nucleophilen Angriff eines nicht komplexgebundenen N-Atoms eines Hydroxylamins am C-Atom von SCN^- bzw. CS_2 nach (1) gebildet werden, wobei ungeklärt ist, ob diese Reaktion am Molybdän(VI)-Zentrum abläuft oder nicht.

In Erweiterung dieses Konzepts berichten wir über Synthesen mit Bis(*N*-alkylhydroxylamido(1-)-*O,N*-*cis*-dioxomolybdän(VI)-Komplexen und Alkylcyaniden.

Synthese der Komplexe

Alkylcyanide reagieren mit Hydroxylamin nach (2) unter Bildung von Amidoximen⁴⁾, die mit Übergangsmetallionen Komplexe bilden, deren Strukturchemie noch weitgehend unerforscht ist^{5,6)}.



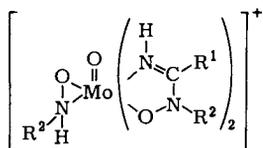
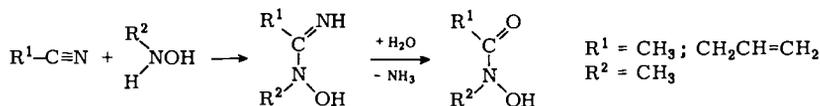
Analog zu Gl. (1) sollte die Reaktion von *N*-alkylsubstituierten Hydroxylaminen mit Alkylcyaniden zu *N*-Alkyl-*N'*-hydroxyamidinen führen, die als Monoanionen (in der *O*-deprotonierten Form) Komplexe mit Übergangsmetallionen bilden können, wobei fünfgliedrige Ringe gebildet werden (*O,N*-Koordination).

Bei der Umsetzung von Bis(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*-*cis*-dioxomolybdän(VI) in Acetonitril in Gegenwart von überschüssigem *N*-Methylhydroxylammonium-chlorid lassen sich je nach den Reaktionsbedingungen drei verschiedene Produkte isolieren: Führt man die Reaktion in der Siedehitze durch, so entsteht **1**·Cl als Hauptprodukt; in der Kälte (20 °C) bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen **6**·Cl; in Gegenwart von Ethanol läßt sich der gelbe Neutralkomplex **3** isolieren.

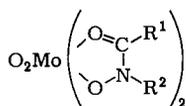
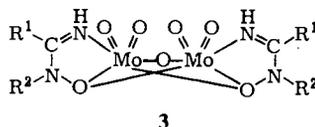
Durch Auflösen von **1**·Cl in kaltem Wasser und Zugabe von Natriumperchlorat oder Natriumiodid können das Perchlorat, **1**·ClO₄, bzw. das Iodid, **1**·I, dargestellt werden. Lösungen von **6**·Cl in Wasser oder Ethanol sind dagegen unbeständig. Wird die Reaktion in Allylcyanid anstelle von Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt, so wird das Kation **2** gebildet, das als Perchlorat **2**·ClO₄, oder Iodid, **2**·I, kristallin erhalten wurde.

Die Umsetzung von Bis(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*-*cis*-dioxomolybdän(VI) in Acetonitril und überschüssigem *N*-*tert*-Butylhydroxylammonium-chlorid bei 60 °C führt zur Bildung des Kations **7**, das als Perchlorat, **7**·ClO₄, aus kalter, wäßriger Lösung erhalten wird. Interessanterweise ergab die Reaktion ein Produkt, das keine *N*-Methylhydroxylamido(1-)-*O,N*-Liganden mehr enthält wie die Ausgangsverbindung, sondern zwei *N*-*tert*-Butylhydroxylamido(1-)-*O,N*-Liganden. Der fünfgliedrige

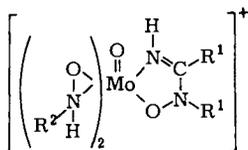
Schema 1.



	R ¹	R ²
1	CH ₃	CH ₃
2	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃



	R ¹	R ²
4	CH ₃	CH ₃
5	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃



	R ¹	R ²
6	CH ₃	CH ₃
7	CH ₃	C(CH ₃) ₃

Ring enthält aber *keine* *N-tert*-Butylgruppe; es ist ausschließlich der *N*-Hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-*O,N'*-Ligand koordinativ gebunden, wie das ¹H-NMR-Spektrum beweist (s. u.). Dieser Ligand ist also aus *N*-Methylhydroxylamin und Acetonitril entstanden – ob durch Reaktion mit noch koordinativ gebundenem oder schon nicht mehr komplex gebundenem *N*-Methylhydroxylamin, das durch Substitution durch *N-tert*-Butylhydroxylamin freigesetzt wurde, kann so nicht entschieden werden.

Die Reaktion von Bis(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*)-*cis*-dioxomolybdän(VI) und *N*-Methylhydroxylammonium-chlorid bei 70°C im Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Wasser führt zur Bildung von Ammoniak und einem gelben Neutralkomplex 4, der zwei *N*-Methylacetohydroxamato(1-)-*O,O'*-Liganden enthält⁷⁾. Im Lösungsmittelgemisch Allylcyanid/Wasser entsteht der analoge Komplex 5.

Konstitution der Komplexe

a) Röntgenstrukturanalyse von 1·ClO₄

Die Kristalldaten von 1·ClO₄ sind in Tab. 1 zusammengestellt, die Atomparameter in Tab. 2⁸⁾.

Tab. 1. Kristalldaten von $[\text{MoC}_7\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_4]\text{ClO}_4$ ($1 \cdot \text{ClO}_4$) und $[\text{Mo}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_7]$ (3) sowie Intensitätsmessungen

	$1 \cdot \text{ClO}_4$	3		$1 \cdot \text{ClO}_4$	3
<i>a</i> [pm]	846.8 (2)	770.3 (4)	Diffraktometer	Syntex R3	AED (Siemens)
<i>b</i> [pm]	1 748.9 (5)	1 277.7 (11)	Strahlung	Mo- K_{α}	Mo- K_{α}
<i>c</i> [pm]	1 112.5 (5)	1 356.7 (7)	2 θ -Bereich	4–60°	4–60°
β [°]	106.31 (3)	92.75 (4)	Unabhängige Reflexe	1489	1336
Farbe	orange	gelb	Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]	9.9	18.7
Kristallsystem	monoklin	monoklin	<i>R</i> -Wert	0.0592	0.074
Raumgruppe	$C_{2h}^5 - P2_1/c$	$C_{2h}^5 - P2_1/n$			
<i>Z</i>	4	4			

Tab. 2. Strukturdaten von **1a** bzw. **1b**

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Mo	.6230(2)	.03678(8)	.2767(1)	C 30	1.2827(17)	.5544(9)	.4349(15)
N 10/O 10 ^{a)}	.7296(13)	.5945(6)	.2417(11)	C1	.6426(5)	.8164(2)	.0437(3)
O 20	.8458(11)	.4373(5)	.2770(8)	O 1	.7514(16)	.7546(7)	.0960(13)
O 30	.9853(11)	.5629(5)	.4004(9)	O 2	.5155(17)	.7878(7)	-.0555(11)
O 40	1.0603(11)	.5994(5)	.1794(9)	O 3	.5864(15)	.8482(8)	.1379(10)
O 10/N 10 ^{a)}	.7738(10)	.5367(6)	.0464(7)	O 4	1.2760(19)	.3733(7)	.5065(12)
N 11/C 10 ^{a)}	.6286(13)	.5777(6)	.0318(10)	H 11	.540(2)	.540(1)	-.137(1)
N 20	1.0338(13)	.4473(6)	.1393(10)	H 11'	.568(2)	.629(1)	-.140(1)
N 21	.8959(13)	.3694(7)	.2343(11)	H 11''	.420(2)	.597(1)	-.096(1)
N 30	1.1181(14)	.5145(6)	.3968(10)	H 12	.394(2)	.664(1)	.054(2)
C 10/N 11 ^{a)}	.6104(15)	.6035(7)	.1330(13)	H 12'	.468(2)	.685(1)	.195(1)
C 11	.5322(18)	.5880(9)	-.0961(13)	H 12''	.384(2)	.606(1)	.158(2)
C 12	.4498(18)	.6447(9)	.1351(15)	H 21	1.067(2)	.318(1)	.024(1)
C 20	.9867(15)	.3773(9)	.1572(12)	H 21'	.965(2)	.269(1)	.094(1)
C 21	1.0491(22)	.3075(9)	.1034(15)	H 21''	1.149(2)	.289(1)	.160(1)
C 22	.8491(20)	.3002(9)	.2888(16)	H 22	.915(2)	.256(1)	.286(2)
				H 22'	.748(2)	.297(1)	.222(2)
				H 22''	.825(2)	.302(1)	.368(2)
				H 30	1.351(2)	.518(1)	.408(1)
				H 30'	1.314(2)	.557(1)	.525(1)
				H 30''	1.296(2)	.604(1)	.402(1)

^{a)} Statistisch besetzte Lagen: Das jeweils zuerst genannte Atom besetzt zu 75 % diese Lage (**1a**); letzteres zu 25 % (**1b**).

Die gemessenen Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert; eine empirische Absorptionskorrektur wurde ebenfalls durchgeführt⁹⁾. Die Strukturbestimmung gelang durch Patterson- und Fourier-Synthesen. Die Lagen der Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden dadurch ermittelt, daß im Abstand von 96 pm vom jeweiligen – sp³-hybridisierten – C-Atom H-Positionen berechnet wurden, die dann als starre CH₃-Gruppen verfeinert wurden. Die Temperaturfaktoren aller Atome, mit Ausnahme der H-Atome, wurden anisotrop verfeinert.

Drei verschiedene Modelle wurden verfeinert: 1) Es wurde angenommen, daß nur das Kation **1a** (Abb. 1) in der Elementarzelle vorhanden ist. Die Verfeinerung konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.0596.

2) Wenn nur Kationen vom Typ **1b** in der Elementarzelle vorhanden sind, konvergiert die Verfeinerung bei *R* = 0.062.

3) Im Einklang mit den ¹H-NMR-Daten (s. u.) von $1 \cdot \text{ClO}_4$ wurde schließlich ein Modell berechnet, das eine statistische Verteilung von **1a** (75 %) und **1b** (25 %) in der Elementarzelle vorsieht.

Nur die Positionen folgender Atome sind statistisch besetzt in **1a**: O 10, N 10, N 11, C 10 (zu 75 %) bzw. in **1b** die Atomlagen: N 10, O 10, C 10, N 11 (zu 25 %). Jetzt wurde der beste *R*-Wert von 0.0592 erhalten. Nur die Verfeinerung des Modells 3 ergibt vernünftige, anisotrope Temperaturfaktoren für die statistisch besetzten Atomlagen. Die Bindungsabstände von Ringatomen zu den C-Atomen der CH₃-Gruppen lassen sich nur verstehen bei einem 75 %-Anteil von **1b**. Modell 1 konvergierte zwar bei einem sehr ähnlichen *R*-Wert, allerdings mit unsinnigen C–N- bzw. C–C-Bindungsängen der jeweiligen Ringatome zu den C-Atomen der CH₃-Gruppen und ungewöhnlichen anisotropen Temperaturfaktoren für die statistisch besetzten Atomlagen.

Einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnte die H-Position am N 20 (bzw. N 10) nicht entnommen werden.

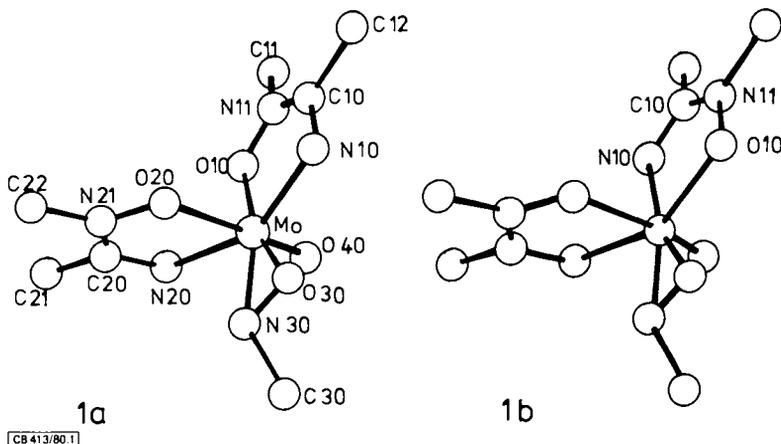


Abb. 1. Die Strukturen der Kationen **1a** und **1b** (die nicht bezeichneten Atome in **1b** sind identisch mit denen in **1a**)

Aufgrund der ¹H-NMR-Daten von **1**·ClO₄ sowie der Röntgenstrukturanalyse kann also eindeutig gezeigt werden, daß ein Isomerengemisch von **1a** (75 %) und **1b** (25 %) kristallisiert. Die äußere Gestalt der beiden Kationen, **1a** und **1b**, ist fast gleich. Vom N 10 bzw. N 20 gehen keine starken Wasserstoffbrückenbindungen aus, so daß keine energetischen Packungsunterschiede für beide Kationen bestehen, die eine Kristallisation der einen oder anderen Form der Isomeren in reiner Form erzwingen könnten.

Die Molybdän(VI)-Zentren in **1a** und **1b** sind pentagonal-bipyramidal umgeben von einem „side on“-koordinierten *N*-Methylhydroxylamido(1–)-Liganden, einem terminalen Sauerstoffatom, sowie zwei *O,N'*-koordinierten *N*-Hydroxy-*N*-methylacetamidato(1–)-Liganden. Es handelt sich also um Kationen des Strukturtyps **B**.

Der fünfgliedrige Ring, bestehend aus den Atomen Mo, O 20, N 21, C 20, N 20, ist in beiden Isomeren **1a** und **1b** gleich konfiguriert mit dem O 20-Atom in einer axialen Position der pentagonalen Bipyramide (*trans*-ständig zur terminalen Mo=O-Struktureinheit) und dem N 20-Atom in einer äquatorialen Position. Diese Anordnung ist die stabilste, weil der schwächere π -Donator (das O 20-Atom) in *trans*-Stellung zur Mo=O-Gruppe steht¹⁰). Für den zweiten fünfgliedrigen Ring, bei dem ein O- und ein N-Atom in äquatorialen Lagen der pentagonalen Bipyramide an das Mo-Atom gebunden sind, besteht keine eindeutige elektronische Präferenz für eine Konfiguration wie in

1a oder **1b**. In Lösung werden daher beide Isomere gebildet, die wegen der Ähnlichkeit der äußeren Form auch beide auskristallisieren unter statistischer Besetzung der Elementarzelle. Die Fünfringe sind innerhalb der Fehlergrenzen eben. Es gibt keine experimentellen Hinweise für eine Delokalisierung von Elektronen über den ganzen Ring. Die Mo-O- bzw. Mo-N-Bindungslängen (Tab. 3) entsprechen denen typischer Einfachbindungen²⁾. Die Grenzstrukturen I und II genügen zur Deutung der Bindungsverhältnisse: Die C-N-Bindungsabstände C 10-N 10; C 10-N 11 bzw. C 20-N 20; C 20-N 21 sind jeweils etwa gleich lang und liegen zwischen den Werten für eine Einfach- bzw. Doppelbindung. Der Mo-O 40-Abstand ist mit 168 pm recht kurz; er entspricht einer Bindungsordnung $> 2.5^{11)}$. Nimmt man an, daß die Bindungsordnung 3 ist, so erreicht das Molybdän(VI)-Zentrum eine Edelgaskonfiguration.

 Tab. 3. Bindungsabstände [pm] von **1a** bzw. **1b**^{a)}

Mo - O 20	205.9(9)	Mo - O 10	206.4(7)
Mo - O 30	195.0(9)	Mo - N 10	208.5(12)
Mo - O 40	167.7(10)	O 10 - N 11	139.3(15)
Mo - N 20	210.4(11)	N 11 - C 10	126.1(29)
Mo - N 30	213.6(10)	N 11 - C 11	143.9(16)
N 30 - O 30	141.7(15)	C 10 - C 12	154.5(21)
N 30 - C 30	150.9(18)	C 10 - N 10	134.9(15)
O 20 - N 21	138.9(15)		
N 21 - C 20	130.9(20)	Anion	
N 21 - C 22	145.9(21)	Cl - O 1	143.3(12)
C 20 - C 21	151.9(23)	Cl - O 2	140.1(12)
C 20 - N 20	132.0(18)	Cl - O 3	138.3(14)
		Cl - O 4	141.1(16)

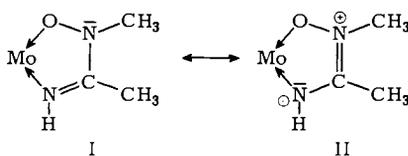
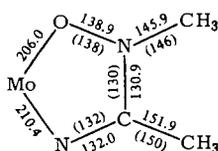
a) Transformationen von O 10→N 10; N 11→C 10; N 10→O 10; C 10→N 11 führen zum Isomeren **1b** (mit den oben angegebenen Bindungslängen).

 Tab. 4. Bindungswinkel [°] von **1a**^{a)}

O 20 - Mo - N 10	89.2(4)	Mo - N 10 - C 10	114(1)
O 30 - Mo - N 10	74.4(4)	N 10 - C 10 - N 11	121(1)
O 30 - Mo - O 20	83.9(4)	N 10 - C 10 - C 12	119(1)
O 40 - Mo - N 10	108.9(4)	N 11 - C 10 - C 12	121(1)
O 40 - Mo - O 20	162.0(4)	C 10 - N 11 - C 11	131(1)
O 40 - Mo - O 30	99.8(4)	C 10 - N 11 - O 10	114(1)
O 10 - Mo - N 10	74.8(4)	C 11 - N 11 - O 10	115(1)
O 10 - Mo - O 20	94.0(4)	N 11 - O 10 - Mo	116(1)
O 10 - Mo - O 30	149.1(4)	Mo - O 20 - N 21	117(1)
O 10 - Mo - O 40	91.6(4)	O 20 - N 21 - C 22	115(1)
N 20 - Mo - N 10	148.0(4)	O 20 - N 21 - C 20	115(1)
N 20 - Mo - O 20	74.0(4)	C 20 - N 21 - C 22	130(1)
N 20 - Mo - O 30	128.8(4)	N 21 - C 20 - C 21	120(1)
N 20 - Mo - O 40	90.2(5)	N 21 - C 20 - N 20	117(1)
N 20 - Mo - O 10	79.3(4)	C 21 - C 20 - N 20	122(1)
N 30 - Mo - N 10	114.2(5)	C 20 - N 20 - Mo	117(1)
N 30 - Mo - O 20	79.4(4)	Mo - N 30 - C 30	123(1)
N 30 - Mo - O 30	40.3(4)	Mo - N 30 - O 30	63(1)
N 30 - Mo - O 40	92.0(4)	Mo - O 30 - N 30	77(1)
N 30 - Mo - O 10	168.5(4)		
N 30 - Mo - N 20	89.7(4)		

a) Bindungswinkel für **1b** werden erhalten, wenn O 10→N 10; N 11→C 10; N 10→O 10; C 10→N 11 transformiert werden (**1a**→**1b**).

Schema 2: Bindungsabstände innerhalb des fünfgliedrigen Ringes (eingeklammerte Werte von **3**, nicht eingeklammerte Werte von **1**·ClO₄; Abstände zwischen nicht statistisch besetzten Atomlagen)



b) Röntgenstrukturanalyse von **3**

Von **3** waren nur relativ kleine Einkristalle zu erhalten. Dadurch konnten die Intensitäten nur relativ weniger Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ vermessen werden, die in der üblichen Weise korrigiert wurden (auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet). Das Verhältnis der gemessenen Strukturdaten zur Anzahl der Parameter ist mit 6.5:1 recht klein.

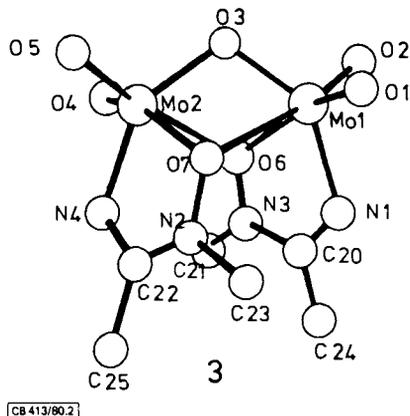


Abb. 2. Die Struktur des Neutralkomplexes 3

Die Kristalldaten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Atomparameter⁸⁾ sind in Tab. 5 erfaßt, Bindungslängen und -winkel in Tab. 6.

Tab. 5. Strukturdaten von 3

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Mo 1	.1040(2)	.1554(2)	.2477(1)	N 4	.123(2)	.184(1)	.757(1)
Mo 2	.2930(2)	.2453(2)	.8614(1)	H 21	.040(3)	.369(2)	.588(2)
C 20	.370(3)	.372(2)	.570(1)	H 21'	.026(3)	.487(2)	.620(2)
C 21	.085(3)	.422(2)	.634(2)	H 21''	.066(3)	.400(2)	.700(2)
C 22	.186(2)	.136(1)	.677(1)	H 23	.376(4)	.053(2)	.553(2)
C 23	.459(3)	.080(2)	.602(2)	H 23'	.529(4)	.024(2)	.629(2)
C 24	.312(3)	.379(2)	.464(2)	H 23''	.533(4)	.130(2)	.571(2)
C 25	.660(3)	.091(2)	.596(2)	H 24	.212(3)	.333(2)	.460(2)
O 1	.771(2)	.267(2)	.730(1)	H 24'	.415(3)	.340(2)	.453(2)
O 2	.698(2)	.462(1)	.766(1)	H 24''	.298(3)	.433(2)	.416(2)
O 3	.515(2)	.314(1)	.876(1)	H 25	-.056(3)	.104(2)	.602(2)
O 4	.139(2)	.330(1)	.901(1)	H 25'	.083(3)	.017(2)	.585(2)
O 5	.304(2)	.149(1)	.950(1)	H 25''	.107(3)	.129(2)	.541(2)
O 6	.339(2)	.382(1)	.736(1)				
O 7	.443(2)	.175(1)	.751(1)				
N 1	.530(2)	.350(1)	.598(1)				
N 2	.350(2)	.132(1)	.674(1)				
N 3	.264(2)	.389(1)	.642(1)				

Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Synthesen⁹⁾ gelöst. Wiederum wurden die Positionen der H-Atome der Methylgruppen dadurch ermittelt, daß im Abstand von 96 pm vom jeweiligen sp³-hybridisierten C-Atom ihre Lagen berechnet wurden, die anschließend als starre CH₃-Gruppen verfeinert wurden mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome ($U = 0.08$) und anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome. Einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnte die Lage der beiden H-Atome am N1 bzw. N4 nicht entnommen werden. Die Verfeinerung konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.074.

Die Kristallstruktur von 3 besteht aus vier zweikernigen Neutralkomplexen des Molybdäns(VI) in der monoklinen Elementarzelle. Zwei Molybdän(VI)-Zentren sind jeweils über eine gewinkelte, symmetrische μ -Oxo-Brücke miteinander verbunden sowie – unsymmetrisch – durch je ein Sauerstoffatom der beiden *N*-Hydroxy-*N*-methyl-

acetamidinato(1-)-Liganden (Abb. 2). Die Molybdän(VI)-Ionen sind jeweils – stark verzerrt – oktaedrisch von zwei terminalen, *cis*-ständigen O-Atomen sowie von einem μ -Oxo-Brückenatom umgeben und einem zweizähligen, O,N'-koordinierten N-Hydroxy-N-methylacetamidinato(1-)-Liganden.

Tab. 6. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von 3 (Standardabweichung für alle Winkel 0,8°)

Mo 1 - O 1	165 (2)	O 6 - Mo 1 - O 1	153	O 5 - Mo 2 - O 6	169
Mo 1 - O 6	209 (1)	N 1 - Mo 1 - O 1	93	O 7 - Mo 2 - O 6	73
Mo 1 - N 1	209 (2)	N 1 - Mo 1 - O 6	73	O 7 - Mo 2 - O 6	120
Mo 1 - O 7	250 (1)	O 7 - Mo 1 - O 1	83	O 4 - Mo 2 - O 6	84
Mo 1 - O 3	194 (1)	O 7 - Mo 1 - O 6	73	O 4 - Mo 2 - O 5	104
Mo 1 - O 2	168 (2)	O 7 - Mo 1 - N 1	86	O 4 - Mo 2 - O 7	154
Mo 2 - O 6	247 (1)	O 3 - Mo 1 - O 1	109	O 3 - Mo 2 - O 6	66
Mo 2 - O 5	172 (2)	O 3 - Mo 1 - O 6	74	O 3 - Mo 2 - O 5	104
Mo 2 - O 7	213 (1)	O 3 - Mo 1 - N 1	142	O 3 - Mo 2 - O 7	76
Mo 2 - O 4	171 (2)	O 3 - Mo 1 - O 7	67	O 3 - Mo 2 - O 4	108
Mo 2 - O 3	192 (2)	O 2 - Mo 1 - O 1	103	N 4 - Mo 2 - O 6	85
Mo 2 - N 4	204 (2)	O 2 - Mo 1 - O 6	103	N 4 - Mo 2 - O 5	103
C 20 - C 24	148 (3)	O 2 - Mo 1 - N 1	102	N 4 - Mo 2 - O 7	73
C 20 - N 1	130 (3)	O 2 - Mo 1 - O 7	169	N 4 - Mo 2 - O 4	92
C 20 - N 3	132 (3)	O 2 - Mo 1 - O 3	103	N 4 - Mo 2 - O 3	142
C 21 - N 3	144 (3)	Mo 1 - N 1 - C 20	120	Mo 2 - N 4 - C 22	119
C 22 - C 25	151 (3)	N 1 - C 20 - C 24	122	N 4 - C 22 - N 2	116
C 22 - N 2	127 (3)	C 24 - C 20 - N 3	122	N 2 - C 22 - C 25	122
C 22 - N 4	135 (2)	N 3 - C 20 - N 1	116	C 25 - C 22 - N 4	122
C 23 - N 2	148 (3)	C 20 - N 3 - C 21	128	O 7 - N 2 - C 23	114
O 6 - N 3	139 (2)	C 21 - N 3 - O 6	117	C 23 - N 2 - C 22	130
O 7 - N 2	136 (2)	O 6 - N 3 - C 20	115	C 22 - N 2 - O 7	116
		Mo 1 - O 6 - Mo 2	88	Mo 1 - O 7 - N 2	126
		Mo 2 - O 6 - N 3	128	N 2 - O 7 - Mo 2	116
		N 3 - O 6 - Mo 1	117	Mo 2 - O 7 - Mo 1	86
		Mo 1 - O 3 - Mo 2	111		

Die Koordinationszahl sechs am Mo(VI)-Zentrum wird dadurch erreicht, daß je ein O-Atom des organischen Liganden an beide Molybdän-Ionen koordiniert ist. Diese O-Atome haben dann die Koordinationszahl drei. Näherungsweise kann man die Struktur als zwei flächenverknüpfte Oktaeder verstehen. Eine ganz ähnliche Struktur ist für zwei andere zweikernige Komplexe des Molybdäns(VI) gefunden worden^{12,13)}. Die drei verbrückenden O-Atome haben mittlere Bindungslängen von 193 pm (μ -Oxo-Brücke) und 211 bzw. 248 pm für die unsymmetrische Brücke des Liganden. Die terminalen, *cis*-ständigen O-Atome haben einen mittleren Bindungsabstand zum Molybdän von 169 pm, was auf eine Mo – O-Bindungsordnung ≈ 2.5 schließen läßt¹¹⁾. Interessanterweise befinden sich in den *trans*-Positionen zu diesen Mo=O-Gruppen die verbrückenden O-Atome des organischen Liganden (jeweils ein relativ kurzer Mo – O-Abstand von 211 pm und ein längerer von 248 pm). Diese O-Atome sind schwächere π -Donatoren als die N-Atome des Liganden, und sie bevorzugen daher die *trans*-Stellung zu den terminalen Oxo-Liganden¹⁰⁾. Dadurch sind die zu dieser Struktur denkbaren Isomeren aus elektronischen Gründen energetisch ungünstiger. Es wird folgerichtig keine statistische Besetzung der Elementarzelle mit verschiedenen Isomeren wie bei $1 \cdot \text{ClO}_4$ beobachtet.

Es ist schließlich bemerkenswert, daß die Bindungslängen innerhalb der fünfgliedrigen Ringe durch die zusätzliche Koordination des O-Atoms zu einem zweiten Molybdän(VI)-Atom nicht gegenüber denen in $1 \cdot \text{ClO}_4$ verändert werden. Auch hier beschreiben die Grenzformeln I und II die Bindungssituation angemessen.

c) Die ¹H-NMR-Spektren

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen von $1 \cdot \text{ClO}_4$ und 3 ist die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren der Komplexe 1–6 eindeutig. (7 zersetzt sich in Lösung

und konnte daher nicht vermessen werden.) Es zeigt sich, daß mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie Informationen über das Isomerenverhältnis **1a** und **1b** besonders einfach zu erhalten sind.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gelöster Kristalle von $1 \cdot \text{ClO}_4$ (Tab. 7) zeigt im Bereich der *N*-Methylprotonen zwei intensive Singulets bei $\delta = 3.48$ und 3.19 und ein etwas verbreitertes Dublett bei $\delta = 3.06$ ($J = 3.8$ Hz). Daneben sind jedoch noch zwei schwächere Singulets bei $\delta = 3.51$ und 3.22 sowie ein Dublett bei $\delta = 2.87$ ($J = 3.8$ Hz) zu erkennen. Die intensiven Singulets können den Protonen der *N*-Methylgruppen der beiden unterschiedlich koordinierten Amidinliganden (Abb. 1), das intensive Dublett der *N*-Methylgruppe des Hydroxylamido(1-)-*O,N*-Liganden von **1a** zugeordnet werden. Die zusätzlichen intensitätsschwächeren Signale lassen auf die Existenz eines isomeren Kations schließen, dem der Röntgenstrukturanalyse zufolge Struktur **1b** zukommt. Aus den Intensitätsverhältnissen folgt, daß jeweils zwei *N*-Hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-Liganden und ein *N*-Methylhydroxylamido(1-)-Ligand pro Zentralatom vorhanden sind und daß die Isomerenanteile 71% **1a**· ClO_4 und 29% **1b**· ClO_4 betragen, was recht gut mit den Ergebnissen der Strukturanalyse korreliert (75% : 25%). Über einen Zeitraum von 48h erfolgte bei 25°C weder eine Zersetzung der Lösung von $1 \cdot \text{ClO}_4$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ noch erfolgte eine Änderung des Isomerenverhältnisses – die Kationen **1a** und **1b** sind also in Lösung stabil.

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **1** und **2** (δ_{TMS} [ppm]; J [Hz]; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$)

	C-CH ₃	NH-CH ₃	N-CH ₃	-NH	=NH
1a · ClO_4	2.24 s, 3H	3.06 d, 3H	3.19 s, 3H	9.10 q, 1H	9.56 s, 1H
	2.31 s, 3H	$J = 3.8$	3.48 s, 3H	$J = 3.8$	9.64 s, 1H
1a ·I	2.26 s, 3H	3.08 d, 3H	3.19 s, 3H	9.09 q, 1H	9.56 s, 1H
	2.31 s, 3H	$J = 3.8$	3.48 s, 3H	$J = 3.8$	9.63 s, 1H
1b · ClO_4	2.21 s, 3H	2.87 d, 3H	3.22 s, 3H	9.88 q, 1H	a)
	2.31 s, 3H	$J = 3.8$	3.51 s, 3H	$J = 3.8$	
1b ·I	2.22 s, 3H	2.88 d, 3H	3.23 s, 3H	9.87 q, 1H	a)
	2.31 s, 3H	$J = 3.8$	3.51 s, 3H	$J = 3.8$	
2a · ClO_4	b)	3.10 d, 3H	3.19 s, 3H	9.31 q, 1H	9.63 s, 1H
		$J = 3.8$	3.50 s, 3H	$J = 3.8$	9.74 s, 1H
2a ·I	b)	3.09 d, 3H	3.19 s, 3H	9.30 q, 1H	9.62 s, 1H
		$J = 3.8$	3.50 s, 3H	$J = 3.8$	9.73 s, 1H
2b · ClO_4	b)	2.90 d, 3H	3.23 s, 3H	10.0 q, 1H	a)
		$J = 3.8$	c)	$J = 3.8$	
2b ·I	b)	2.88 d, 3H	3.23 s, 3H	9.99 q, 1H	a)
		$J = 3.8$	c)	$J = 3.8$	

a) Nicht zugeordnet. – b) Allylgruppensignale nicht zugeordnet. – c) Verdeckt von Signalen der Allylgruppe.

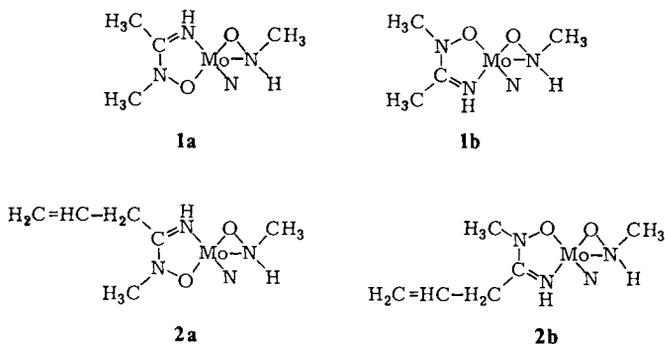
Diese Interpretation wird auch durch die Auswertung der C-Methylgruppensignale gestützt. Auch hier führt die unterschiedliche Anordnung der *N*-Hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-Liganden in **1a** zu zwei intensiven Singulets bei $\delta = 2.31$ und 2.24 ; für **1b** ist ein Singulett bei $\delta = 2.21$ deutlich zu erkennen, während ein weiteres Signal vom intensiven Singulett bei $\delta = 2.31$ verdeckt wird, was zu einer Steigerung der Intensität dieses Signals führt.

Eine teilweise Signalüberlagerung wird auch im Bereich der NH-Protonen beobachtet. Eindeutig zu identifizieren sind die Resonanzabsorptionen der NH-Protonen der Amidin-Liganden bei $\delta = 9.64$ und 9.56 für **1a** und die der NH-Protonen des Hydroxylamido-Liganden beider Isomere. Sie sind durch Kopplung mit der *N*-Methylgruppe zu Quadrupletts mit der Kopplungskonstante $J = 3.8$ Hz aufgespalten und liegen bei $\delta = 9.10$ für **1a** und 9.88 für **1b**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $1 \cdot \text{I}$, gelöst in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, ist nahezu deckungsgleich mit dem von $1 \cdot \text{ClO}_4$. Daraus folgt, daß die Anionen ClO_4^- bzw. I^- keinen Einfluß auf das Isomerenverhältnis $1\text{a} : 1\text{b}$ ausüben, das auch hier 71% : 29% für $1\text{a} : 1\text{b}$ bestimmt wurde. Weiterhin folgt daraus, daß das Isomerenverhältnis wahrscheinlich nicht durch den Kristallisationsvorgang des Perchlorat- bzw. Iodidsalzes bestimmt wird, die in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen, sondern daß bereits in Lösung dieses Isomerenverhältnis vorgegeben ist und 1a und 1b im Gleichgewicht miteinander stehen.

Diese Interpretation findet starke Unterstützung durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $2 \cdot \text{ClO}_4$ und $2 \cdot \text{I}$, gelöst in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Zwar sind für 2 die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzabsorptionssignale der Allylgruppen mit einfachen Methoden nicht mehr auswertbar, jedoch erlauben die *N*-Methylgruppensignale und die Signale der NH-Protonen eindeutige Aussagen (Tab. 7). Es fällt sofort auf, daß in Lösungen von $2 \cdot \text{ClO}_4$ oder auch $2 \cdot \text{I}$ wiederum zwei Isomere (2a , 2b) analog denen von 1a und 1b nachweisbar sind. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei $1 \cdot \text{ClO}_4$ findet bei $2 \cdot \text{ClO}_4$ und $2 \cdot \text{I}$ eine Isomerisierung *in Lösung* statt: 5 Minuten nach dem Auflösen von $2 \cdot \text{ClO}_4$ oder $2 \cdot \text{I}$ liegt das Isomere 2b zu 12% vor; nach einer Stunde sind es bereits 22% und nach 2 Stunden ist der dann konstante Wert von 29% 2b und 71% 2a erreicht. Daraus geht hervor, daß im festen Zustand das reine Isomere $2\text{a} \cdot \text{ClO}_4$ bzw. $2\text{a} \cdot \text{I}$ vorliegt, in Lösung sich aber ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Formen 2a und 2b einstellt.

Schema 3. Darstellung der äquatorialen Ebenen der pentagonalen Bipyramiden der isomeren Kationen 1a , 1b und 2a , 2b



Somit stellt sich die Frage, warum in $1 \cdot \text{ClO}_4$ oder $1 \cdot \text{I}$ *beide* Isomere, 1a und 1b , im festen Zustand vorliegen, während in $2 \cdot \text{ClO}_4$ oder $2 \cdot \text{I}$ nur *eine* isomere Form, 2a , vorliegt. Schema 3 zeigt die Koordinationsverhältnisse der Kationen 1a , 1b , 2a , 2b in der äquatorialen Ebene der pentagonalen Bipyramide. Daraus (sowie Abb. 1) ist deutlich zu sehen, daß sich die äußeren Geometrien der Kationen 1a und 1b kaum voneinander unterscheiden, weil die Substituenten an N- und C-Atomen der fünfgliedrigen Ringe CH_3 -Gruppen sind. Daher diskriminiert die Natur beim Aufbau eines Kristalles nicht zwischen den Kationen 1a und 1b . Dies ändert sich jedoch drastisch, wenn an den C-Atomen der fünfgliedrigen Ringe Allylgruppen und an den entsprechenden N-Atomen CH_3 -Gruppen gebunden sind. Jetzt bilden 2a und 2b geometrische Isomere, die deutlich unterschiedliche Gitterenergien haben, wenn sie mit ClO_4^- - oder I^- -Anionen feste Salze bilden. Das Ionenpaar mit der günstigsten Gitterenergie wird kristallisieren,

nämlich **2a**·ClO₄ bzw. **2a**·I. In Lösung stehen die Isomeren **2a** und **2b** im Gleichgewicht miteinander, das sich nach Auflösen eines Salzes zeitabhängig einstellt.

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

Experimenteller Teil

Bis(N-hydroxy-N-methylacetamidinato(1-)-O,N')(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)oxomolybdän(VI)-chlorid (**1**·Cl): 0.55 g (2.5 mmol) *Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-cis-dioxomolybdän(VI)*¹⁾ wurden in 50 ml Acetonitril unter Rühren suspendiert. Nach Zugabe von 0.5 g (6.0 mmol) *N*-Methylhydroxylammonium-chlorid wurde kurz bis zum Sieden erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde noch heiß filtriert. Beim langsamen Abkühlen bildeten sich orange, analysenreine Kristalle, die abgesaugt, mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 0.6 g (65 %).

[C₇H₁₈MoN₅O₄]Cl (367.6) Ber. C 22.87 H 4.94 Mo 26.1 N 19.05 Cl 9.64
Gef. C 22.8 H 4.9 Mo 26.0 N 19.0 Cl 9.5

1·ClO₄ bzw. **1**·I: 0.6 g **1**·Cl wurden schnell in 20 ml Wasser gelöst (45 °C) und mit 4.0 g Natriumperchlorat oder 4.0 g Natriumiodid versetzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden Kristalle von **1**·ClO₄ bzw. **1**·I erhalten, die abgesaugt, mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Wäßrige Lösungen von **1** sind nicht stabil, daher wurde so schnell wie möglich gefällt.

[C₇H₁₈MoN₅O₄](ClO₄) (431.7) Ber. C 19.48 H 4.20 Mo 22.23 N 16.23 ClO₄ 23.04
Gef. C 19.6 H 4.2 Mo 22.3 N 16.1 ClO₄ 23.3

[C₇H₁₈MoN₅O₄]I (459.1) Ber. C 18.31 H 3.95 Mo 20.90 N 15.26 I 27.64
Gef. C 18.5 H 4.0 Mo 21.1 N 15.4 I 27.4

Bis(N-hydroxy-N-methyl-3-butenamidinato(1-)-O,N')(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)oxomolybdän(VI)-perchlorat (**2**·ClO₄): Zu einer Suspension von 0.55 g (2.5 mmol) *Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-cis-dioxomolybdän(VI)* in 50 ml Allylcyaniid wurden unter Rühren bei 70 °C 0.5 g (6.0 mmol) *N*-Methylhydroxylammonium-chlorid gegeben. Nach etwa 20 min war die Lösung tieforange gefärbt. Sie wurde mit 200 ml kaltem (0 °C) Ether ausgeschüttelt; die etherische Phase wurde verworfen. Das orangefarbene Öl wurde in 40 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4.0 g Natriumperchlorat gegeben, woraufhin sich orange Kristalle bildeten, die abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 0.35 g (61 %).

[C₁₁H₂₂MoN₅O₄](ClO₄) (483.7) Ber. C 27.31 H 4.58 Mo 19.83 N 14.48
Gef. C 27.4 H 4.7 Mo 19.7 N 14.5

Gab man zu obiger wäßriger Lösung 4.0 g Natriumiodid statt Natriumperchlorat, so wurde **2**·I erhalten. Ausb. 0.5 g (74 %).

[C₁₁H₂₂MoN₅O₄]I (511.2) Ber. C 25.85 H 4.34 Mo 18.77 N 13.70 I 24.83
Gef. C 26.0 H 4.5 Mo 18.6 N 14.0 I 24.7

μ-Oxo-bis[(N-hydroxy-N-methylacetamidinato(1-)-O,N' → Mo¹; O → Mo²)-cis-dioxo]dimolybdän(VI) (**3**): Eine Suspension von 0.55 g (2.5 mmol) *Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-cis-dioxomolybdän(VI)* in 30 ml Acetonitril wurde unter Rühren auf 70 °C erhitzt und mit 30 ml einer heißen, ethanolischen Lösung von 1.0 g (12.0 mmol) *N*-Methylhydroxylammonium-chlorid versetzt. Die orange Lösung wurde **2d** bei 0 °C stengelassen. Es bildeten sich gelbe Kristalle, die abgesaugt, mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 0.21 g

(38%). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.18$ (s, 3H, C-CH₃); 3.40 (s, 3H, N-CH₃); 9.11 (s, 1H, NH).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_7$ (446.1) Ber. C 16.16 H 3.16 Mo 43.01 N 12.56
Gef. C 16.1 H 3.1 Mo 43.2 N 12.5

Wurde 1·I in ethanolischer Lösung 30 min auf 70°C erhitzt, so bildeten sich beim Abkühlen nach 2d ebenfalls gelbe Kristalle von 3 in 36% Ausb.

Bis(N-methylacetohydroxamato(1-)-O,O')-cis-dioxomolybdän(VI) (4): In eine Suspension von 1.1 g (5.0 mmol) *Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-cis-dioxomolybdän(VI)* in 50 ml Ethanol/Wasser (1:1) wurden 15 ml Acetonitril und 1.0 g (12.0 mmol) *N-Methylhydroxylammonium-chlorid* gegeben. Diese Suspension wurde etwa 10 min auf 70°C erhitzt. Dabei entwickelte sich Ammoniak. Nach 2–3d Stehenlassen bei 20°C hatten sich große, gelbe Kristalle von 4 gebildet, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und über P₂O₅ getrocknet wurden. Ausb. 0.90 g (60%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.23$ (s, 3H, C-CH₃); 3.52 (s, 3H, N-CH₃).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{MoN}_2\text{O}_6$ (304.1) Ber. C 23.70 H 3.98 Mo 31.55 N 9.21
Gef. C 23.9 H 3.8 Mo 31.3 N 9.2

4 wurde ebenfalls erhalten, wenn das Filtrat, das bei der Darstellung von 3 entstand, 20 min auf 70°C erhitzt wurde und anschließend langsam auf 20°C abgekühlt wurde. Nach 3d hatten sich auch hier gelbe Kristalle gebildet. Ausb. 40% (bezogen auf eingesetzten Molybdän(VI)-Komplex).

Bis(N-methyl-3-butenhydroxamato(1-)-O,O')-cis-dioxomolybdän(VI) (5): Zu einer Suspension von 1.1 g (5.0 mmol) *Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-cis-dioxomolybdän(VI)* in 75 ml Allylcyanid wurden 1.4 g (17.0 mmol) *N-Methylhydroxylammonium-chlorid* gegeben. Es wurde 24h bei 30°C gerührt, wobei sich zwei orangefarbene flüssige Phasen bildeten. Zu dieser Lösung wurden 150 ml Ether gegeben und kräftig durchgerührt, danach wurden 50 ml Wasser zugesetzt. Diese Lösung wurde kurz durchgeschüttelt, die etherische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Die wäßrige Phase wurde 10 min auf 70°C erhitzt (Entwicklung von NH₃), wobei sich die Farbe von orange nach gelb aufhellte. Innerhalb von 3d bildeten sich bei 20°C gelbe Kristalle, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 0.75 g (58%).

5 entstand ebenfalls aus wäßriger Lösung (30 ml) von 2·I (0.1 g) bei 80°C. Die Lösung verfärbte sich unter Entwicklung von Ammoniak von orange nach gelb. Innerhalb von 3d (20°C) bildeten sich gelbe Kristalle von 5, Ausb. 0.02 g (4%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$): $\delta = 3.23$ (td, $J = 6$ und 1.7 Hz, 2H, CH₂); 3.43 (s, 3H, N-CH₃); 5.0–6.1 (m, 3H, CH=CH₂).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_6$ (260.2) Ber. C 33.72 H 4.53 Mo 26.94 N 7.87
Gef. C 33.9 H 4.6 Mo 26.9 N 8.0

(N-Hydroxy-N-methylacetamidinato(1-)-O,N')bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)oxomolybdän(VI)-chlorid (6·Cl): Zu einer Suspension von 0.55 g (2.5 mmol) *Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-cis-dioxomolybdän(VI)* in 25 ml Acetonitril wurde bei 20°C eine Lösung von 0.25 g (3.0 mmol) *N-Methylhydroxylammonium-chlorid* in 25 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung färbte sich langsam orange, und nach 24h hatten sich orangefarbene Kristalle gebildet, die abgesaugt, mit wenig Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 0.65 g (80%). Lösungen von 6·Cl in Wasser oder Ethanol sind nicht stabil.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{ClMoN}_4\text{O}_4$ (326.6) Ber. C 18.35 H 4.63 Mo 29.38 N 17.16 Cl 10.86
Gef. C 18.4 H 4.9 Mo 28.8 N 17.1 Cl 11.2

Bis(N-tert-butylhydroxylamido(1-)-O,N)(N-hydroxy-N-methylacetamidinato(1-)-O,N)oxomolybdän(VI)-perchlorat (7·ClO₄): Zu einer Suspension von 0.55 g (2.5 mmol) *Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)-cis-dioxomolybdän(VI)* in 50 ml Acetonitril wurden bei 60°C 0.65 g (5.0 mmol) *N-tert-Butylhydroxylammonium-chlorid* gegeben. Nach einigen Minuten hatte sich

eine orangefarbene Lösung gebildet. Nach Abkühlung auf 20°C wurde die Lösung anteilweise unter Rühren zu 300 ml Ether gegeben. Ein oranger Niederschlag wurde abgesaugt und in 30 ml Wasser gelöst, dem sofort 5.0 g Natriumperchlorat zugegeben wurden. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0.81 g (67%). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.34 (s, 18H, t-Bu); 2.34 (s, 3H, CH₃); 3.31 (s, 3H, N-CH₃); 8.80 (s, 2H, NH); 10.10 (s, 1H, =NH).

[C₁₁H₂₇MoN₄O₄](ClO₄) (474.8) Ber. C 27.83 H 5.73 Mo 20.21 N 11.80
Gef. C 28.0 H 5.9 Mo 20.7 N 11.6

- 1) K. Wiegardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber und B. Prikner, *Angew. Chem.* **91**, 582 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 548 (1979).
- 2) K. Wiegardt, E. Hofer, W. Holzbach, J. Weiss und B. Nuber, *Inorg. Chem.* **19**, 2927 (1980).
- 3) W. Holzbach, K. Wiegardt und J. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36**, 289 (1981).
- 4) F. Eloy und R. Lenaers, *Chem. Rev.* **62**, 155 (1962).
- 5) A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 1 (1974).
- 6) Kürzlich ist die Synthese eines Platin-Komplexes mit einem *O,N*-koordinierten *N*-Hydroxobenzamidinato(2-)-Liganden beschrieben worden: P. L. Bellow, S. Cenini, F. Demartin, M. Manassero, M. Pizzotti und F. Porta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2060.
- 7) B. Chatterjee, *Coord. Chem. Rev.* **26**, 281 (1978).
- 8) Listen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden, sowie der anisotropen Temperaturfaktoren können auf Anforderung von K. Wiegardt erhalten werden.
- 9) Die Rechnungen wurden mit dem SHELX Programm (G. M. Sheldrick, Göttingen 1976) sowie mit „The X-Ray 70 System“ von J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, Computer Science Center, University of Maryland: College Park, Md., 1970, durchgeführt.
- 10) R. J. Butcher, B. R. Penfold und E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 668.
- 11) F. A. Schröder, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 2294 (1975).
- 12) L. O. Atovmyan, V. V. Tkachy und T. G. Shishova, *Dokl. Akad. Nauk SSR* **205**, 609 (1972).
- 13) C. C. Pierpont und R. M. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6451 (1975).

[413/80]