

# Synthesen und Strukturen von cyclischen und acyclischen Vanadium(V)- und Molbydän(VI)-haltigen Verbindungen

Petra Olms, Herbert W. Roesky\*, Klaus Keller, Mathias Noltemeyer, Rakesh Bohra, Hans-Georg Schmidt und Dietmar Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tamannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 6. Juni 1991

**Key Words:** Metallacyclic systems / Vanadium / Molybdenum

## Syntheses and Structures of Cyclic and Acyclic Compounds Containing Vanadium(V) and Molybdenum(VI)

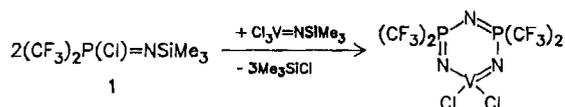
The reaction of  $(C_2F_5)_2P(Cl)=NSiMe_3$  (**2**) with  $Cl_3V=NSiMe_3$  in  $CH_2Cl_2$  yields the eight-membered ring  $[(C_2F_5)_2PN_2VCl_2]_2$  (**3**).  $(CF_3)_2P(Cl)=NSiMe_3$  (**1**) reacts with  $VOCl_3$  to form the eight-membered ring  $[(CF_3)_2PN]_3NVCl_2$  (**4**). A six-membered ring  $[Ph_2PN]_2NVCl_2$  (**5**) can be isolated from the reaction of

$Ph_2P(Cl)=NSiMe_3$  with  $VOCl_3$ . **1** reacts quantitatively with  $MoO_2Cl_2$  and  $MoOCl_4$  to form  $[MoOCl_3-O-P(CF_3)_2=NSiMe_3]_4$  (**6**) and  $(CF_3)_2P(Cl)=N-MoOCl_3$  (**7**), respectively. The molecular structures of **3**, **5**, and **6** have been determined by X-ray diffraction.

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit der Synthese von sechs- und achtgliedrigen ungesättigten anorganischen Ringsystemen, in denen einzelne Heteroatome durch Übergangsmetalle substituiert sind. 1986 beschrieben wir den ersten sechsgliedrigen Wolfram-haltigen Phosphazenenring<sup>1)</sup>. Danach haben wir über entsprechende Vanadium-, Niob-, Molybdän- und Rhenium-haltige Verbindungen berichtet<sup>2)</sup>. Der Einbau von drei Tantal-Atomen in ein sechsgliedriges Ringsystem führte zum Tritantalatriazin  $[Cp^*Ta(Cl)N]_3$  ( $Cp^* = C_5Me_5$ )<sup>3)</sup>. Achtgliedrige, ungesättigte Cyclometalaphosphazene sind wesentlich seltener, bisher sind nur Ringsysteme mit den Gerüstelementen  $V_2P_2N_4$ <sup>4)</sup> bekannt. In allen diesen Heterocyclen liegen die Übergangsmetalle in ihren höchsten formalen Oxidationsstufen vor.

### Achtgliedrige Ringe

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese des ersten bei Raumtemperatur flüchtigen, sechsgliedrigen Vanadium-haltigen Cyclophosphazens<sup>5)</sup>. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion von  $(CF_3)_2P(Cl)=NSiMe_3$  (**1**)<sup>6)</sup> mit  $Cl_3V=NSiMe_3$ <sup>7)</sup> und ist ein äußerst feuchtigkeitsempfindlicher und thermolabiler Feststoff.

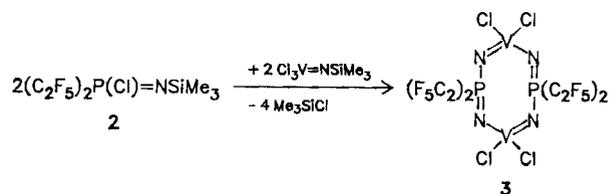


Die überraschenden physikalischen Eigenschaften sind auf die Trifluormethyl-Substituenten an den Phosphor-Atomen zurückzuführen. Die Ergebnisse der von uns durchgeführten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse stimmen sehr gut mit den ab-initio-SCF-Rechnungen von Ahlrichs et al.<sup>8)</sup> überein. Sie fanden im Vergleich zu unseren Ergebnissen eine Differenz von 2 pm in den Bindungslängen und 2° in den Bindungswinkeln.

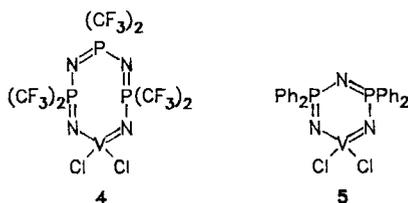
Uns interessierte nun, wie sich die physikalischen Eigenschaften der Produkte ändern, wenn sich am Phosphor-Atom  $C_2F_5$ -Substituenten befinden. Dazu setzten wir  $(C_2F_5)_2P(Cl)=NSiMe_3$  (**2**)<sup>6)</sup> mit  $Cl_3V=NSiMe_3$  in *n*-Hexan um. Doch statt wie erwartet bei tiefen Temperaturen reagieren die Ausgangsverbindungen erst nach dreitägigem Erhitzen auf 130°C in einem Autoklaven unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu  $[(C_2F_5)_2PN_2VCl_2]_2$  (**3**).

**3** ist eine tiefrote, bei Raumtemperatur nicht flüchtige, aber äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz. Bei massenspektrometrischen Untersuchungen konnte der Molekülpeak mit 20proz. relativer Intensität beobachtet werden. Die NMR-Spektren zeigen Signale mit den bereits bei  $[ClV(OSiMe_3)_2N_2PPh_2]_2$ <sup>4)</sup> beobachteten extrem großen Halbwertsbreiten. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum beobachtet man wie erwartet zwei Signalgruppen. Das Signal bei tieferem Feld wird den β-Fluoratomen der  $CF_3$ -Gruppen zugeordnet, das im Hochfeldbereich den α-Fluoratomen. Die beiden α-Fluoratome sind innerhalb einer  $CF_2$ -Gruppe äquivalent, und es resultiert ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten <sup>2</sup> $J_{F,P}$  von 99 Hz. <sup>3</sup> $J_{F,P}$  ist sehr viel kleiner und kann aufgrund der erheblichen Linienverbreiterung bei **3** im Vergleich zu **2** (<sup>3</sup> $J_{F,P} = 10$  Hz) nicht mehr aufgelöst werden; ähnliches gilt für <sup>3</sup> $J_{F,F}$ . Das <sup>31</sup>P- bzw. <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum zeigt jeweils ein breites Signal mit extrem großen Halbwertsbreiten. Auch hier konnten keine <sup>2</sup> $J_{V,P}$ - bzw. <sup>2</sup> $J_{P,V}$ -Kopplungen aufgelöst werden.

Aus der Umsetzung von  $VOCl_3$  mit  $(CF_3)_2P(Cl)=NSiMe_3$  (**1**) in Dichlormethan im Molverhältnis 1:2 isolierten wir in



geringen Ausbeuten ein bereits bei  $23^\circ\text{C}/2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  flüchtiges, äußerst hydrolyseempfindliches, gelbes, kristallines Produkt. Einkristalle bilden sich aus *n*-Hexan bei  $13^\circ\text{C}$ . Aufgrund von Fehlordnungen im Kristall kann keine eindeutige Strukturbestimmung durchgeführt werden. Die erhaltenen Daten zeigen aber eindeutig, daß ein achtgliedriger Ring **4** vorliegt. Auch die Ergebnisse der Analyse sowie die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen stützen den Strukturvorschlag **4**.



Verbindung **4** ist das erste flüchtige, achtgliedrige Cyclometallphosphazen. Das FI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak ( $m/z = 684$ ). Das intensitätsstärkste Ion ( $m/z = 501$ ) wird dem bereits oben erwähnten, ebenfalls flüchtigen, sechsgliedrigen Cyclometallphosphazen  $[(\text{CF}_3)_2\text{PN}]_2\text{N-VCl}_2$ <sup>9</sup> zugeordnet. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man ein sehr breites Signal ( $\delta = 22.6$ ), das den beiden Phosphor-Atomen in unmittelbarer Nähe des Vanadium-Atoms zuzuordnen ist, sowie ein Septett ( $\delta = 3.5$ ,  $J_{\text{P,F}} = 130 \text{ Hz}$ ) für das dritte Phosphor-Atom. Das <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum zeigt ein Signal ( $\delta = 48.5$ ) mit ebenfalls sehr großer Halbwertsbreite. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum findet man die erwarteten Dubletts ( $\delta = -67.2$ ,  $J_{\text{F,P}} = 126 \text{ Hz}$ ,  $\delta = -68.5$ ,  $J_{\text{F,P}} = 130 \text{ Hz}$ ).

Nach den NMR-Spektren lagert sich **4** selbst bei  $2^\circ\text{C}$  allmählich in das kinetisch stabile, sechsgliedrige Ringsystem  $[(\text{CF}_3)_2\text{PN}]_2\text{NVCl}_2$  um. Weitere Untersuchungen sollen den Reaktionsmechanismus klären, der zur Bildung von **4** führt.

### Sechsgliedrige Ringe

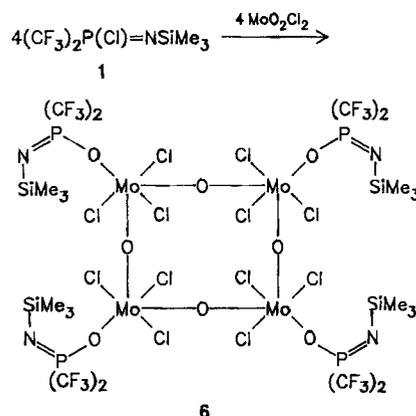
Nach der Darstellung von **4** erwarteten wir, daß die Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$  mit  $\text{VOCl}_3$  im Molverhältnis 2:1 ebenfalls zu einem achtgliedrigen Ring (entsprechend **4**) führen würde. Doch bildete sich der schon früher<sup>2)</sup> auf einem anderen Syntheseweg dargestellte sechsgliedrige Ring **5**.

Offensichtlich neigen Ausgangsverbindungen, die Phenylgruppen als Substituenten am Phosphor-Atom gebunden enthalten, zur Bildung sechsgliedriger Ringe.

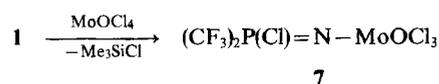
### Reaktionen von $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ (**1**) mit Molybdänoxychloriden

Verbindung **1** reagiert mit  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ <sup>9</sup> in Dichlormethan im Molverhältnis 1:1 zu einer tiefroten Lösung, aus der dunkelrote Kristalle von **6** nahezu quantitativ isoliert werden können, die äußerst feuchtigkeitsempfindlich sind. Im EI-Massenspektrum findet man keinen Molekülpeak, lediglich Fragment-Ionen für  $\text{MoOCl}_3$  und  $\text{MoOCl}_2$  ( $m/z = 216$  bzw.  $182$ ). Die Reinheit des isolierten Produkts wurde durch die Analyse und die NMR-Spektren bestätigt. Das <sup>19</sup>F-

NMR-Spektrum zeigt das erwartete Dublett ( $\delta = -70.8$ ,  $J_{\text{F,P}} = 130 \text{ Hz}$ ) und das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Septett ( $\delta = -10.2$ ,  $J_{\text{P,F}} = 130 \text{ Hz}$ ). Die Molekülstruktur von **6** konnte erst durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestimmt werden. Bedingt durch die Oxophilie des Phosphor-Atoms entsteht **6** durch eine Anlagerung und Wanderung des Chloratoms vom Phosphor-Atom zum Molybdän. Überraschend dabei ist, daß nicht die verbrückenden, sondern die endständigen Sauerstoff-Atome am Molybdän angegriffen werden. Diese sind in der Regel an chemischen Reaktionen nicht beteiligt.



Im Gegensatz zur Reaktion mit  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  liefert die Umsetzung von **1** mit  $\text{MoOCl}_4$ <sup>9</sup> kein cyclisches Produkt, sondern führt in einer einfachen Substitution unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung zu **7**.



**7** wird in Form eines hellroten, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen mikrokristallinen Pulvers isoliert. Sein EI-Massenspektrum zeigt wie bei **6** lediglich die Fragment-Ionen von  $\text{MoOCl}_3$  ( $m/z = 216$ ),  $\text{MoOCl}_2$  ( $m/z = 182$ ) sowie als intensitätsstärksten Peak ( $m/z = 69$ ) das  $\text{CF}_3$ -Fragment. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett ( $\delta = -69.0$ ,  $J_{\text{F,P}} = 134 \text{ Hz}$ ) sowie im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum das erwartete Septett ( $\delta = 15.1$ ,  $J_{\text{P,F}} = 134 \text{ Hz}$ ).

### Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalldaten der Verbindungen **3**, **5** und **6** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode gelöst. Die Atomparameter finden sich in den Tab. 4–6.

*Kristallstruktur von 3:* Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3** im Kristall. Die Datensammlung wurde bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dennoch zersetzte sich der Kristall, so daß am Ende nicht mehr genügend Intensität für eine azimuthale Absorptionsmessung vorhanden war. Innerhalb der Fehlergrenzen liegt ein planarer, achtgliedriger Ring vor. Das Molekül weist ein kristallographisches Inversionszentrum auf. Das Vanadium-Atom zeigt tetraedri-

Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen und Verfeinerungen von **3**, **5** und **6**

|  | <b>3</b>   | <b>5</b>    | <b>6</b>           |
|--|--|-------------|--------------------|
| Molmasse   | 837.7  | 534.2       | 1961.9             |
| Kristallsystem   | Orthorhomb.  | Monoklin    | Monoklin           |
| Raumgruppe   | Pccn   | C2/c        | P2 <sub>1</sub> /c |
| Gitterkonstanten ( pm , ° )  |  |             |                    |
| a =  | 1656.9(2)  | 2466.5(5)   | 1361.4(2)          |
| b =  | 1756.0(2)  | 2446.3(5)   | 2057.8(3)          |
| c =  | 870.0(9)   | 1694.9(3)   | 1356.9(2)          |
| β =  |  | 102.00(3)   | 111.39(1)          |
| Zellvolumen ( nm <sup>3</sup> )  | 2.531(3)   | 10.003(3)   | 3.5395(9)          |
| Formeleinheiten Z  | 4  | 16          | 2                  |
| Dichte d <sub>calc</sub> ( Mg m <sup>-3</sup> )  | 2.20   | 1.42        | 1.84               |
| Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> (mm <sup>-1</sup> )  | 1.42   | 0.74        | 1.39               |
| STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), MoKα  |  |             |                    |
| Temperatur (K)   | 193  | 293         | 293                |
| Profiloptimierte 2θ,ω Abtastungen  |  |             |                    |
| Kristallgröße ( mm <sup>3</sup> )  | 0.4*0.4*0.6  | 0.4*0.4*0.5 | 0.4*0.5*0.6        |
| Absorptionskorrektur durch azimuthale Abtastungen  |  |             |                    |
| Minimale und maximale Transmission   | ---  | 0.23 - 0.29 | 0.23 - 0.31        |
| Reflexe bis 2 θ <sub>max</sub> (°)   | 55   | 45          | 45                 |
| Gemessen   | 2958   | 4647        | 4620               |
| Symmetrieunabhängig  | 2896   | 4647        | 4620               |
| Mit  F <sub>o</sub>   > p σ ( F <sub>o</sub>  ) ; p  | 3  | 3           | 3                  |
| beobachtete Reflexe m  | 2457   | 2552        | 3819               |
| Verfeinerte Parameter n  | 191  | 578         | 363                |
| Goodness of fit  |  |             |                    |
| [ Σ w (  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>   ) <sup>2</sup> / ( m - n ) ]   | 2.58   | 1.47        | 1.96               |
| R = Σ  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>   / Σ  F <sub>o</sub>  | 0.054  | 0.076       | 0.060              |
| wR = R <sub>g</sub> = [ Σ w (  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>   ) <sup>2</sup> / Σ w  F <sub>o</sub>   <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup> | 0.074  | 0.074       | 0.077              |
| Wichtungsschema  |  |             |                    |
| w <sup>-1</sup> = [ σ <sup>2</sup> (  F <sub>o</sub>   ) + g  F <sub>o</sub>   <sup>2</sup> ] ; g  | 0.0004   | 0.0008      | 0.0008             |
| Restelektronendichte ( 10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> )  |  |             |                    |
| Maximum  | 1.3  | 0.5         | 1.0                |
| Minimum  | -1.0   | -0.5        | -0.6               |
| Programme  | SHELXS-86 , Göttingen 1986 ; SHELX-76 , Cambridge 1976 |             |                    |

sche Koordination wie in dem achtgliedrigen [CIV(OSiMe<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Ring<sup>4</sup>). Die V–N-Bindungsabstände von **3** sind mit durchschnittlich 171.0(4) pm mit denen in anderen Ringsystemen vergleichbar<sup>5,10</sup>), während sie im Vergleich mit dem bekannten planaren, achtgliedrigen [CIV(OSiMe<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Ring um etwa 4 pm kürzer sind und damit denen in offenkettigen V–N-Systemen entsprechen<sup>4,11</sup>). Die P–N-Bindungsabstände sind (158.5 pm, im Mittel) um etwa 2 pm kürzer als die in ähnlichen Cyclophosphazenen-Systemen<sup>1,2,12</sup>). Dies ist wahrscheinlich auf die stark elektronenziehenden C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten an den Phosphor-Atomen zurückzuführen.

Die Winkel an den Stickstoffatomen V(1)–N(1)–P(1a) 142.8(2)° und V(1)–N(2)–P(1) 166.3(3)° sind sehr unter-

schiedlich und weichen im Mittel um 4° von denen in [CIV(OSiMe<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ab. Im Vergleich zu diesem ebenfalls planaren achtgliedrigen Ring sind die Winkel an den Phosphor-Atomen [121.8(2)°] um 5° aufgeweitet, die Winkel an den Vanadium-Atomen dagegen stimmen fast überein [108.9(2)°].

*Kristallstruktur von 5:* Abb. 2 zeigt die Struktur eines Moleküls von **5** im Kristall. Es gibt zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Der zentrale sechsgliedrige Ring ist annähernd planar. Das Vanadium-Atom zeigt in **5** wie auch in **3** und [CIV(OSiMe<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> tetraedrische Koordination.

Die V–N-Bindungslängen sind (168.8 pm, im Mittel) vergleichbar mit denen in offenkettigen V–N-Systemen sowie

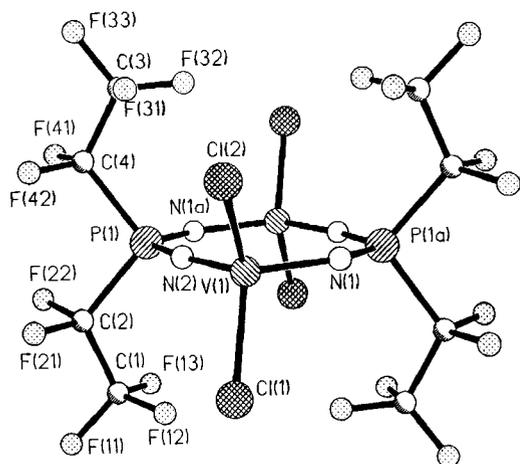


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall

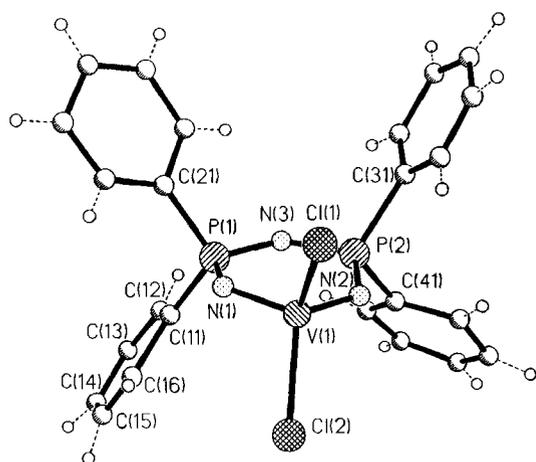


Abb. 2. Molekülstruktur von 5 im Kristall

Tab. 2. P–N-Bindungslängen in verschiedenen Verbindungen

| Verbindung   | P–N [pm] <sup>a)</sup> |
|--|------------------------|
| [Ph <sub>2</sub> PN] <sub>2</sub> NWCl <sub>3</sub> <sup>1,2)</sup>                                | 162.2                  |
| [Ph <sub>2</sub> PN] <sub>2</sub> NMoCl <sub>3</sub> <sup>1,2)</sup>                               | 161.6                  |
| [(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN] <sub>2</sub> NVCl <sub>2</sub> <sup>5)</sup>                  | 160.4                  |
| [Ph <sub>2</sub> PN] <sub>2</sub> NVCl <sub>2</sub> (5)  | 162.3                  |
| [ClV(OSiMe <sub>3</sub> )N <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>4)</sup>              | 162.0                  |
| [(C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3) | 158.5                  |

<sup>a)</sup> Gemittelte Werte.

Tab. 3. V–N-Bindungslängen in verschiedenen Verbindungen

| Verbindung   | V–N [pm]            |
|--|---------------------|
| [ClV(OSiMe <sub>3</sub> )N <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>4)</sup>              | 167.0 <sup>a)</sup> |
| [(C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3) | 171.0 <sup>a)</sup> |
| [(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN] <sub>2</sub> NVCl <sub>2</sub> <sup>5)</sup>                  | 172.0 <sup>a)</sup> |
| [Ph <sub>2</sub> PN] <sub>2</sub> NVCl <sub>2</sub> (5)  | 168.8 <sup>a)</sup> |
| Me <sub>3</sub> SiN=VCl <sub>3</sub> <sup>7)</sup>   | 159.0               |
| [S <sub>2</sub> N <sub>3</sub> NVCl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> <sup>10)</sup>                     | 177.8 <sup>a)</sup> |

<sup>a)</sup> Gemittelter Wert.

in [ClV(OSiMe<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>4,11)</sup>. Tab. 2 und 3 geben einen vergleichbaren Überblick über bekannte P–N- bzw. V–N-Bindungsabstände. Die P–N-Bindungsabstände liegen (162.3 pm, im Mittel) im Bereich der Bindungslängen ähnlicher Cyclophosphazensysteme<sup>1,2,12)</sup>. Die Bindungswinkel im annähernd ebenen Ringsystem sind mit denen im ebenfalls fast planaren [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>NVCl<sub>2</sub> vergleichbar<sup>9)</sup>.

**Kristallstruktur von 6:** Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von 6 im Kristall. Bei der Verfeinerung kann nicht ausgeschlossen werden, daß Fluoratome fehlgeordnet sind. Das tetramere Molekül besteht aus einem zentralen achtgliedrigen Molybdän-Sauerstoff-Ringgerüst, das annähernd planar ist. Die vier sterisch anspruchsvollen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)=NSiMe<sub>3</sub>-Einheiten sind alternierend oberhalb und unterhalb dieser Ebene angeordnet. Die Molybdän-Atome haben im Ring oktaedrische Koordination. Dabei sind zwei Chlor-Atome *trans* zueinander angeordnet, ein weiteres Chlor-Atom sowie drei Sauerstoff-Atome besetzen die verbleibenden Koordinationsstellen. Die Molybdän-Sauerstoff-Bindungslängen sind innerhalb des Rings von unterschiedlicher Länge. Die Bindungen Mo(1)–O(1) und O(3)–Mo(2) [165.8(8) und 164.1(5) pm] sind deutlich kürzer als der für Dioxomolybdänkomplexe angegebene statistische Durchschnittswert (170.4 pm<sup>13)</sup>) für Doppelbindungen. Die Bindungen O(1)–Mo(2a), Mo(2)–O(1a) und Mo(1)–O(3) (218.5 pm, im Mittel) im Ring sind dagegen länger als der für kovalente Mo–O-Bindungen mit einer Bindungsordnung von 1 angegebene statistische Durchschnittswert (210 pm<sup>14)</sup>).

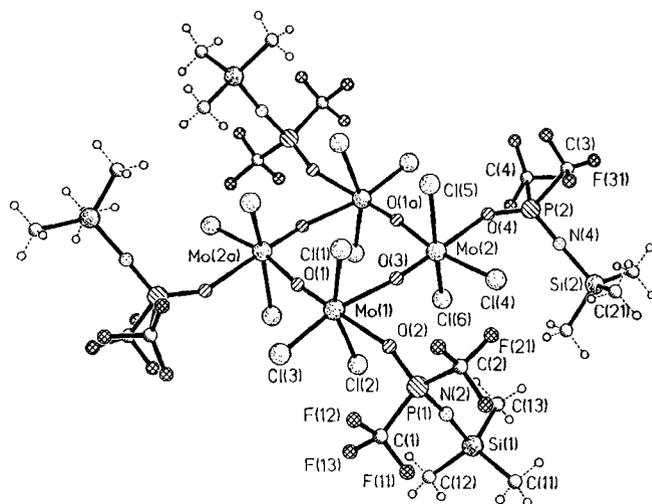


Abb. 3. Molekülstruktur von 6 im Kristall

Die Molybdän-Chlor-Bindungsabstände liegen (230.0 pm, im Mittel) nur wenig außerhalb des Bereichs (235–240 pm), in dem diese erwartet werden<sup>15)</sup>.

Auffallend kurz sind die Bindungen O(2)–P(1) und O(4)–P(2) (144.7 pm, im Mittel), was wahrscheinlich auf den starken elektronenziehenden Effekt der beiden CF<sub>3</sub>-Substituenten am Phosphor-Atom zurückzuführen ist. Den sehr großen Bindungslängen von Mo(1)–O(2) und Mo(2)–O(4)

(235.8 pm, im Mittel) kann nur dipolare Wechselwirkung zugeordnet werden.

Die O—Mo—O-Winkel innerhalb des Rings von **6** sind gleich [99.5(3)°, 99.3(3)°]. Von der Ausgangsverbindung MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist bisher keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bekannt. Die Elektronenbeugung in der Gasphase hat einen Bindungswinkel von O—Mo—O 104(2)° für die gasförmig monomer vorliegende Verbindung ergeben<sup>16</sup>.

Die Verbindungsachsen Mo—O—Mo sind leicht gewinkelt [Mo(1)—O(3)—Mo(2) 170.3(4)°, Mo(1)—O(1)—Mo(2a) 170.4(4)].

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

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub> und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Bio-RAD FTS7. — MS: Finnigan MAT 8230. — NMR: Bruker WP80SY und AM250. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

4,4,8,8-Tetrachlor-2,2,6,6-tetrakis(pentafluorethyl)-1,3,5,7,2λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>-tetrazadiphosphadivanadocin (**3**): Zu einer Lösung von 1.5 g (6 mmol) Me<sub>3</sub>SiN = VCl<sub>3</sub> in 20 ml Hexan gibt man bei Raumtemp. 2.4 g (6 mmol) **2**<sup>6</sup> und erhitzt die Reaktionsmischung in einem Autoklaven 3 d auf 130°C. Anschließend engt man i. Vak. bis zur Trockene ein und kristallisiert den dunkelroten Feststoff aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> um. Man erhält tiefrote, sehr hydrolyseempfindliche Kristallnadeln. Ausb. 4.8 g (96%), Zers.-P. 173°C. — IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1366 cm<sup>-1</sup> st, 1295 st br, 1235 sst br, 1106 sst br, 958 st br, 442 st, 393 st. — MS (EI): *m/z* = 836 [M], 717 [M - C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>], 69 [CF<sub>3</sub>]. — <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -79.0 (s, CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>), -116.4 (d, CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 99 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -44.8 (breites Signal,  $\Delta$ 1/2 = 1200 Hz). — <sup>51</sup>V-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -160.7 (breites Signal,  $\Delta$ 1/2 = 360 Hz).

C<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>20</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>V<sub>2</sub> (837.8) Ber. C 11.5 Cl 16.9 N 6.7  
Gef. C 9.1 Cl 16.7 N 6.7

8,8-Dichlor-2,2,4,4,6,6-hexakis(trifluormethyl)-1,3,5,7,2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>-tetrazatriphosphavanadocin (**4**): 1.5 g (8 mmol) VOCl<sub>3</sub> werden in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Bei -193°C gibt man 4.7 g (16 mmol) **1** zu, läßt auf Raumtemp. erwärmen und weitere 12 h rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel sowie alle anderen flüchtigen Anteile bei 2 × 10<sup>3</sup> Pa. Durch Sublimation bei -10°C/1 Pa erhält man extrem hydrolyseempfindliche, flüchtige und thermolabile Kristalle von **4**. Ausb. 0.80 g (15%), Zers.-P. 23°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1406 cm<sup>-1</sup> st br, 1268 st, 1248 st, 1190 sst br, 1126 st, 1102 sst, 1052 st, 968 st, 573 st, 514 st, 443 sst. — MS (FI): *m/z* = 684 [M], 501 [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>NVCl<sub>2</sub>, 69 [CF<sub>3</sub>]. — <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -67.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 126 Hz), -68.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 130 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.6 (breites Signal,  $\Delta$ 1/2 = 600 Hz), 3.5 (sept, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 130 Hz). — <sup>51</sup>V-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 48.5 (breites Signal,  $\Delta$ 1/2 = 180 Hz).

C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>18</sub>N<sub>4</sub>P<sub>3</sub>V (684.9) Ber. C 10.5 Cl 10.4 F 49.9 N 8.2  
Gef. C 10.5 Cl 11.2 F 49.9 N 8.0

6,6-Dichlor-2,2,4,4-tetraphenyl-1,3,5,2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>-triazaphosphavanadin (**5**): Zu einer Lösung von 2.8 g (18 mmol) Ph<sub>2</sub>P(Cl) = NSiMe<sub>3</sub> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -193°C 1.6 g (9 mmol) VOCl<sub>3</sub> kondensiert. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich eine blutrote, klare Lösung bildet. Man engt die Lösung auf 20 ml ein und filtriert den Niederschlag mit Hilfe von Celite ab. Nach mehrtägi-

gem Stehenlassen des Filtrats bei Raumtemp. scheiden sich orangefarbene Kristalle ab. Ausb. 0.90 g (19%), Zers.-P. 175°C. — IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1155 cm<sup>-1</sup> st, 1125 sst, 970 st, 955 sst, 730 st, 690 sst, 545 sst, 505 sst. — MS (EI): *m/z* (%) = 533 (100) [M]. — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (MeCN, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 43.7 (s). — <sup>51</sup>V{<sup>1</sup>H}-NMR (Me<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 46.8 (s).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>V (534.2) Ber. C 54.0 H 3.8 Cl 13.3 N 7.9  
Gef. C 53.7 H 3.7 Cl 13.4 N 7.8

Tetrakis[bis(trifluormethyl)(trimethylsilylimino)phosphoranyl-oxo]dodecachlorotetra- $\mu$ -oxo-tetramolybdän(VI) (**6**): Zu einer Suspension von 1.8 g (9 mmol) MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -193°C 2.7 g (9 mmol) **1** zugegeben. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. kommen und noch 12 h bei Raumtemp. rühren. Es bildet sich eine blutrote, klare Lösung. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. erhält man einen dunkelroten, kristallinen Feststoff. Ausb. 4.2 g (96%), Zers.-P. 96°C. — IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1300 cm<sup>-1</sup> sst, 1246 st, 1177 sst br, 1092 st, 1047 sst, 859 st br, 390 st. — MS (EI): *m/z* (%) = 216 (98) [MoOCl<sub>3</sub>], 182 (66) [MoOCl<sub>2</sub>], 73 (26) [Me<sub>3</sub>Si], 35 (100) [Cl]. — <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -70.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 130 Hz). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -10.2 (sep., <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 130 Hz).

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>12</sub>F<sub>24</sub>Mo<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (1961.4)

Ber. C 12.2 H 1.8 Cl 21.7 F 23.3 N 2.9  
Gef. C 12.2 H 1.8 Cl 21.5 F 23.2 N 3.0

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^{-1} \cdot \text{pm}^2$ ) von **3**

|        | x       | y       | z        | U(eq) <sup>*</sup> |
|--------|---------|---------|----------|--------------------|
| V(1)   | 4734(1) | 5565(1) | 2415(1)  | 20(1)              |
| Cl(1)  | 5686(1) | 5739(1) | 4054(1)  | 38(1)              |
| Cl(2)  | 3566(1) | 5838(1) | 3319(1)  | 44(1)              |
| N(1)   | 4928(2) | 6145(2) | 858(4)   | 29(1)              |
| N(2)   | 4749(2) | 4645(2) | 1830(4)  | 31(1)              |
| P(1)   | 4820(1) | 3870(1) | 897(1)   | 19(1)              |
| C(1)   | 6417(3) | 3450(3) | 1907(6)  | 48(2)              |
| F(11)  | 6854(2) | 3029(2) | 2799(5)  | 72(1)              |
| F(12)  | 6503(2) | 4157(2) | 2254(8)  | 116(3)             |
| F(13)  | 6688(2) | 3346(4) | 515(5)   | 115(3)             |
| C(2)   | 5530(3) | 3223(2) | 1973(5)  | 30(1)              |
| F(21)  | 5307(2) | 3211(2) | 3455(3)  | 58(1)              |
| F(22)  | 5451(2) | 2512(2) | 1412(4)  | 67(1)              |
| C(3)   | 3106(3) | 3759(4) | 386(8)   | 60(2)              |
| F(31)  | 2908(3) | 4312(4) | 1596(10) | 67(3)              |
| F(31') | 3263(4) | 3408(6) | -1200(8) | 71(4)              |
| F(32)  | 3192(3) | 4300(4) | -402(10) | 143(3)             |
| F(33)  | 2445(2) | 3384(2) | 494(5)   | 70(1)              |
| C(4)   | 3827(3) | 3357(3) | 1081(6)  | 40(1)              |
| F(41)  | 3886(3) | 2707(2) | 384(12)  | 180(4)             |
| F(42)  | 3665(3) | 3249(4) | 2514(5)  | 143(3)             |

\* U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

{[Chlorbis(trifluormethyl)phosphoranyliden]amido}trichloroxomolybdän(VI) (**7**): Zu einer Lösung von 1.3 g (5 mmol) MoOCl<sub>4</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -193°C 1.6 g (5 mmol) **1** gegeben. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei fällt aus der dunkelroten Lösung ein hellroter Feststoff aus, der abfiltriert wird. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml n-Hexan wird das extrem feuchtigkeitsempfindliche Produkt i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.1 g (96%), Zers.-P. 83°C. — IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1288 cm<sup>-1</sup> st, 1215 st, 1163 sst br, 1037 sst br, 636 st, 392 st. — MS (EI): *m/z* (%) = 216 (14) [MoOCl<sub>3</sub>], 182 (4) [MoOCl<sub>2</sub>], 69 (100) [CF<sub>3</sub>]. — <sup>19</sup>F-NMR

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -69.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 134 Hz). - <sup>31</sup>P-NMR  
(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 15.1 (sep., <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 134 Hz).

C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>6</sub>MoNOP (436.8) Ber. C 5.5 Cl 32.5 N 3.2  
Gef. C 5.5 Cl 32.2 N 3.4

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (× 10<sup>-1</sup> · pm<sup>2</sup>) von 5

|        | x        | y        | z         | U(eq)* |
|--------|----------|----------|-----------|--------|
| V(1)   | 2126(1)  | 352(1)   | 5065(2)   | 46(1)  |
| Cl(1)  | 2811(2)  | 445(2)   | 4380(3)   | 71(2)  |
| Cl(2)  | 2154(2)  | -422(2)  | 5764(3)   | 64(2)  |
| N(1)   | 2126(4)  | 879(4)   | 5695(7)   | 42(3)  |
| P(1)   | 1635(2)  | 1340(2)  | 5747(3)   | 51(2)  |
| N(2)   | 1512(4)  | 418(4)   | 4405(7)   | 45(3)  |
| P(2)   | 1029(2)  | 918(2)   | 4281(3)   | 39(2)  |
| N(3)   | 1130(4)  | 1332(5)  | 5005(8)   | 46(3)  |
| C(11)  | 1428(8)  | 1215(7)  | 6645(10)  | 59(4)  |
| C(12)  | 1008(7)  | 1489(7)  | 6854(10)  | 60(4)  |
| C(13)  | 802(8)   | 1450(9)  | 7523(14)  | 109(4) |
| C(14)  | 1116(8)  | 1092(8)  | 8125(11)  | 75(4)  |
| C(15)  | 1487(10) | 800(9)   | 7961(15)  | 110(5) |
| C(16)  | 1717(8)  | 856(8)   | 7302(12)  | 88(4)  |
| C(21)  | 1960(4)  | 1982(5)  | 5840(8)   | 18(3)  |
| C(22)  | 2449(8)  | 2094(7)  | 6352(12)  | 81(4)  |
| C(23)  | 2673(6)  | 2603(7)  | 6445(11)  | 65(4)  |
| C(24)  | 2436(7)  | 3031(7)  | 5919(10)  | 59(4)  |
| C(25)  | 1973(7)  | 2948(7)  | 5404(11)  | 69(4)  |
| C(26)  | 1724(6)  | 2423(5)  | 5333(10)  | 54(4)  |
| C(31)  | 1076(5)  | 1230(5)  | 3293(9)   | 29(4)  |
| C(32)  | 790(6)   | 1686(6)  | 3107(9)   | 47(4)  |
| C(33)  | 746(7)   | 1969(8)  | 2382(16)  | 111(4) |
| C(34)  | 1051(9)  | 1773(7)  | 1927(12)  | 87(4)  |
| C(35)  | 1458(8)  | 1316(8)  | 2157(11)  | 91(4)  |
| C(36)  | 1452(7)  | 1035(8)  | 2824(12)  | 78(4)  |
| C(41)  | 327(6)   | 616(6)   | 4186(11)  | 56(4)  |
| C(42)  | 211(5)   | 203(6)   | 3591(9)   | 43(4)  |
| C(43)  | -318(8)  | -56(8)   | 3506(12)  | 85(4)  |
| C(44)  | -647(8)  | 136(7)   | 3922(11)  | 83(4)  |
| C(45)  | -552(6)  | 560(7)   | 4450(13)  | 87(4)  |
| C(46)  | -20(6)   | 798(7)   | 4602(10)  | 63(4)  |
| V(1')  | 4636(1)  | 2122(1)  | 9935(2)   | 44(1)  |
| Cl(1') | 5295(2)  | 2061(2)  | 9242(4)   | 85(2)  |
| Cl(2') | 4646(2)  | 2900(2)  | 10602(3)  | 80(2)  |
| N(1')  | 4017(4)  | 2028(4)  | 9327(7)   | 44(3)  |
| P(1')  | 3557(2)  | 1536(2)  | 9237(3)   | 47(2)  |
| N(2')  | 4659(4)  | 1576(4)  | 10575(7)  | 48(3)  |
| P(2')  | 4186(2)  | 1122(2)  | 10709(2)  | 34(1)  |
| N(3')  | 3669(5)  | 1118(5)  | 9968(8)   | 52(4)  |
| C(11') | 2920(5)  | 1846(5)  | 9153(8)   | 27(4)  |
| C(12') | 2694(8)  | 2225(7)  | 8587(13)  | 96(4)  |
| C(13') | 2181(7)  | 2438(7)  | 8492(11)  | 75(4)  |
| C(14') | 1834(6)  | 2267(7)  | 9026(12)  | 70(4)  |
| C(15') | 2022(7)  | 1891(7)  | 9597(10)  | 68(4)  |
| C(16') | 2553(6)  | 1670(6)  | 9648(11)  | 66(4)  |
| C(21') | 3529(7)  | 1198(7)  | 8336(9)   | 56(4)  |
| C(22') | 3800(5)  | 1410(6)  | 7765(10)  | 47(4)  |
| C(23') | 3777(6)  | 1143(7)  | 6976(10)  | 57(4)  |
| C(24') | 3529(7)  | 700(9)   | 6845(14)  | 93(4)  |
| C(25') | 3239(6)  | 493(7)   | 7399(10)  | 63(4)  |
| C(26') | 3201(7)  | 712(7)   | 8139(12)  | 72(4)  |
| C(31') | 4520(8)  | 441(6)   | 10825(11) | 66(4)  |
| C(32') | 4962(5)  | 391(6)   | 11439(8)  | 39(4)  |
| C(33') | 5243(8)  | -99(9)   | 11558(11) | 81(4)  |
| C(34') | 5007(7)  | -535(7)  | 11116(11) | 72(4)  |
| C(35') | 4539(6)  | -481(6)  | 10496(12) | 66(4)  |
| C(36') | 4297(6)  | 8(7)     | 10350(10) | 61(4)  |
| C(41') | 3989(5)  | 1284(6)  | 11678(9)  | 28(4)  |
| C(42') | 4229(6)  | 1708(7)  | 12116(9)  | 42(4)  |
| C(43') | 3471(9)  | 1081(9)  | 12642(14) | 111(4) |
| C(44') | 3692(13) | 1492(12) | 13046(18) | 169(5) |
| C(43') | 4133(7)  | 1812(8)  | 12928(11) | 75(4)  |
| C(46') | 3573(9)  | 977(8)   | 11882(15) | 114(5) |

\* U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

Röntgenstrukturanalysen von 3, 5 und 6: Einkristalle der Verbindungen erhält man durch Umkristallisieren aus Dichlormethan. Tab. 1 enthält die Kristalldaten, Tab. 4-6 geben die Atomkoordinaten wieder<sup>17)</sup>.

Tab. 6. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (× 10<sup>-1</sup> · pm<sup>2</sup>) von 6

|       | x        | y        | z         | U(eq)*  |
|-------|----------|----------|-----------|---------|
| Mo(1) | 2918(1)  | 4720(1)  | 4214(1)   | 49(1)   |
| Cl(1) | 2609(2)  | 5649(1)  | 4995(2)   | 76(1)   |
| Cl(2) | 3399(2)  | 3649(1)  | 4119(2)   | 73(1)   |
| Cl(3) | 1400(2)  | 4718(2)  | 2753(2)   | 79(1)   |
| O(1)  | 3663(6)  | 5055(3)  | 3621(5)   | 76(3)   |
| O(2)  | 1885(5)  | 4240(3)  | 5087(5)   | 72(3)   |
| P(1)  | 1275(2)  | 3728(1)  | 5318(2)   | 62(1)   |
| C(1)  | 41(6)    | 3562(4)  | 4166(7)   | 97(6)   |
| F(11) | -552(7)  | 3143(5)  | 4404(7)   | 172(5)  |
| F(12) | -535(6)  | 4081(5)  | 3847(8)   | 163(5)  |
| F(13) | 270(7)   | 3370(5)  | 3361(6)   | 149(5)  |
| C(2)  | 809(7)   | 3998(5)  | 6381(7)   | 97(7)   |
| F(21) | 1610(7)  | 4077(7)  | 7262(7)   | 200(7)  |
| F(22) | 174(9)   | 3576(5)  | 6546(9)   | 187(7)  |
| F(23) | 250(10)  | 4527(5)  | 6118(10)  | 192(8)  |
| N(2)  | 1725(7)  | 3070(4)  | 5634(7)   | 78(4)   |
| Si(1) | 2233(3)  | 2313(2)  | 5859(3)   | 96(2)   |
| C(11) | 1359(12) | 1905(9)  | 6410(13)  | 176(11) |
| C(12) | 2159(15) | 2006(8)  | 4600(14)  | 188(14) |
| C(13) | 3576(10) | 2402(6)  | 6781(12)  | 122(8)  |
| O(3)  | 4115(5)  | 4591(3)  | 5815(5)   | 71(3)   |
| Mo(2) | 5137(1)  | 4564(1)  | 6930(1)   | 48(1)   |
| Cl(4) | 4276(2)  | 4099(2)  | 7923(2)   | 81(1)   |
| Cl(5) | 5114(2)  | 5622(1)  | 7448(2)   | 75(1)   |
| Cl(6) | 5834(2)  | 3604(1)  | 6574(2)   | 75(1)   |
| O(4)  | 6681(5)  | 4528(3)  | 8461(5)   | 77(3)   |
| P(2)  | 7276(3)  | 4258(2)  | 9491(2)   | 91(1)   |
| C(3)  | 7221(20) | 4724(9)  | 10645(12) | 424(38) |
| F(31) | 8075(27) | 4523(10) | 11394(12) | 818(43) |
| F(32) | 6221(21) | 4772(9)  | 10484(15) | 352(22) |
| F(33) | 7154(25) | 5349(8)  | 10493(12) | 353(20) |
| C(4)  | 8701(7)  | 4432(8)  | 9810(11)  | 453(26) |
| F(41) | 9090(9)  | 4152(19) | 10732(19) | 578(26) |
| F(42) | 8755(12) | 5062(8)  | 9895(12)  | 302(11) |
| F(43) | 8892(12) | 4019(11) | 9176(15)  | 329(16) |
| N(4)  | 7078(7)  | 3613(4)  | 9795(7)   | 76(4)   |
| Si(2) | 6731(3)  | 2891(2)  | 10179(3)  | 98(2)   |
| C(21) | 5576(15) | 3025(11) | 10451(19) | 258(21) |
| C(22) | 6277(18) | 2414(9)  | 9075(14)  | 253(16) |
| C(23) | 7858(12) | 2591(8)  | 11273(12) | 152(9)  |

\* U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

CAS-Registry-Nummern

1: 90601-22-2 / 2: 90601-23-3 / 3: 135457-29-3 / 4: 135457-30-6 / 5: 110589-08-7 / 6: 135481-16-2 / 7: 135457-31-7 / Me<sub>3</sub>SiN = VC<sub>l</sub><sub>3</sub>; 99589-88-5 / Ph<sub>2</sub>P(Cl) = NSiMe<sub>3</sub>; 90413-89-1

<sup>1)</sup> H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **98** (1986) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1986) 477.

<sup>2)</sup> H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H.-G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 847; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 4032.

<sup>3)</sup> H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1330.

- <sup>4</sup>) M. Witt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100** (1988) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 850.
- <sup>5</sup>) H. W. Roesky, P. Olms, M. Witt, K. Keller, D. Stalke, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 366.
- <sup>6</sup>) H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117** (1983) 1583.
- <sup>7</sup>) E. Schweda, K. D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **528** (1985) 117.
- <sup>8</sup>) M. Ehrig, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta*, im Druck.
- <sup>9</sup>) V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **7** (1988) 579.
- <sup>10</sup>) H. W. Roesky, J. Anhaus, H.-G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1207.
- <sup>11</sup>) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **93** (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 413.
- <sup>12</sup>) H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York 1972.
- <sup>13</sup>) J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3899.
- <sup>14</sup>) C. D. Garner, S. Bristow in *Molybdenum Enzymes* (T. G. Spiro, Ed.), S. 343, Wiley and Sons, New York 1985.
- <sup>15</sup>) F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwek, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **35** (1979) 2331.
- <sup>16</sup>) J. M. Zharskii, E. Z. Zazorin, V. P. Spiridonov, G. J. Novikov, V. N. Kupreev, *Koord. Khim.* **1** (1975) 574 [*Chem. Abstr.* **83** (1975) Q 69482].
- <sup>17</sup>) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55428, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[227/91]