

Abb. 1. Struktur des komplexen Kations in (1) (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

Mo N1 211.2(5)	N1 O2 141.2(7)	Mo N5 177.3(4)
Mo N4 210.3(5)	N4 O1 140.7(9)	Mo N2 221.7(4)
Mo O1 201.9(4)	N5 O3 121.0(6)	Mo N3 216.1(7)
Mo O2 204.3(6)		
N1 Mo O2 39.7(2)	Mo N5 O3 174.1(6)	Mo O2 N1 72.8(4)
N4 Mo O1 39.8(3)	Mo N1 O2 67.5(3)	N5 Mo N3 95.1(2)
O2 Mo O1 92.6(2)	Mo N4 O1 66.9(3)	N5 Mo N2 169.6(2)
N2 Mo N3 74.5(2)		

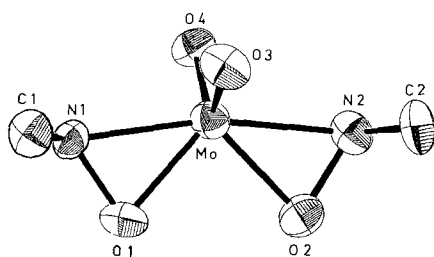
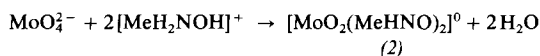


Abb. 2. Struktur des Neutralkomplexes (2) (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

Mo N1 213.0(10)	Mo O2 196.4(9)	N2 C2 148.6(18)
Mo N2 211.9(11)	Mo O3 170.0(8)	N1 C1 147.1(17)
Mo O1 196.1(9)	Mo O4 172.8(8)	O2 N2 143.1(13)
		O1 N1 142.8(13)
O3 Mo O4 113.7(3)	O2 Mo N2 40.8(4)	O1 Mo O2 85.6(4)
N1 Mo N2 166.6(5)	C1 N1 Mo 124.1(8)	O4 Mo N1 95.1(4)
O1 Mo N1 40.6(4)	C2 N2 Mo 123.3(8)	O3 Mo N2 91.7(4)

tronen-Oxidation eines koordinierten Hydroxylaminliganden zum Nitrosylliganden (formal: NO^\ominus) unter gleichzeitiger Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{IV} . Analoge Vorgänge haben wir früher für die Reaktion von Vanadium(v) mit H_2NOH diskutiert^[5].

Setzt man das schwächere Reduktionsmittel *N*-Methylhydroxylamin mit Mo^{VI} bei $\text{pH}=6$ um, so bildet sich ein farbloser Neutralkomplex (2), dessen Struktur ebenfalls röntgenographisch bestimmt wurde^[6] (Abb. 2).



In (2) ist ein Mo^{VI} -Zentrum von zwei terminalen *cis*-Oxo- sowie von zwei *N*-Methylhydroxylamido-*O,N*-Liganden umgeben (KZ=6). In diesem Fall hat also kein Redoxprozeß stattgefunden. (2) ist unseres Wissens das erste Beispiel einer Koordinationsverbindung zwischen einem Hydroxylaminderivat und Molybdän(vi).

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): Zur Lösung von 0.3 g (2 mmol) MoO_3 und 0.4 g NaOH in 20 ml Wasser werden 2.8 g (40 mmol) Hydroxylammoniumchlorid in 10 ml Wasser tropfenweise bei 60 °C gegeben. Wenn man zu dieser gelb-orangen, klaren Lösung 0.65 g (4 mmol) 2,2'-Bipyridyl gibt, tritt eine Farbvertiefung ein. Bei langsamem Abkühlen (0 °C) werden analysereine gelbe Kristalle erhalten (0.7 g).

Synthese von (2): Zur Lösung von 1.5 g (10 mmol) MoO_3 in 20 ml 2.5 M KOH bei 40 °C werden 1.75 g (20 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid gegeben. Beim Abkühlen (0 °C) bilden sich farblose Kristalle (2.1 g).

Eingegangen am 13. Februar 1979 [Z 246a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

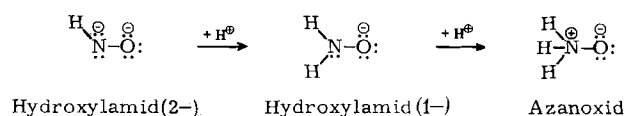
(1): 70631-30-0 / (2): 70631-31-1 / MoO_3 : 1313-27-5 / $[\text{H}_3\text{NOH}]\text{Cl}$: 5470-11-1 / $[\text{MeH}_2\text{NOH}]\text{Cl}$: 4229-44-1.

- [1] E. Lassner, J. Less Common Met. 15, 143 (1968); E. Lassner, R. Püschel, H. Schedle, ibid. 15, 151 (1968); E. Lassner, Talanta 19, 1121 (1972).
- [2] H. Yaguchi, T. Kajiura, Jpn. Analyst 14, 785 (1965).
- [3] S. Sarkar, A. Müller, Angew. Chem. 89, 189 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977); Z. Naturforsch. B 33, 1053 (1978).
- [4] (1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C_2^2-C_2$, $a=911.6(1)$, $b=1678.0(5)$, $c=1059.2(1)$ pm, $\beta=117.08(2)^\circ$, $Z=4$. Die Verfeinerung mit den Struktur-faktoren von 2744 beobachteten, unabhängigen Reflexen [$I>3.0\sigma(I)$] mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zum ungewichteten R-Wert 3.7%. Die Positionen der H-Atome wurden nicht ermittelt.
- [5] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, Angew. Chem. 90, 381 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 351 (1978); K. Wieghardt, U. Quilitzsch, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [6] (2) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C_2^2-P_2/a$, $a=637.3(1)$, $b=1174.7(4)$, $c=900.5(2)$ pm, $\beta=92.47(2)^\circ$, $Z=4$. Die Verfeinerung mit den Struktur-faktoren von 1251 unabhängigen Reflexen mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zum ungewichteten R-Wert 6.3%. Die Positionen der H-Atome wurden nicht ermittelt.

Synthese eines Hydroxylamido(2-)-*O,N*-(nitrosyl)-molybdän-Komplexes

Von Karl Wieghardt und Wolfgang Holzbach^[*]

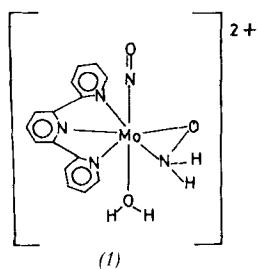
Übergangsmetallkomplexe mit einem einfach negativ geladenen, *O,N*-koordinierten Hydroxylamido-Liganden sind kürzlich von uns^[1] und anderen^[2] beschrieben worden. Auch ein Uran(vi)-Komplex mit einem neutralen, *O*-koordinierten Azanoxid-Liganden ist bekannt^[3]. Uns gelang jetzt erstmals die Stabilisierung eines zweifach negativ geladenen Hydroxylamido-Liganden in einem Nitrosylmolybdän-Komplex^[4].



Bei der Umsetzung von Mo^{VI} -Oxoanionen mit Hydroxylamin im Überschuß in Gegenwart von 2,2':6',2''-Terpyridyl (tpy) entsteht das gelbe Kation (1), das als Perchlorat isoliert wurde.

Der Reaktionsablauf kann als intramolekularer Redoxprozeß gedeutet werden^[5]. Für das Mo^{IV} -Zentrum in (1) schlagen wir eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Umgebung

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. W. Holzbach
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1



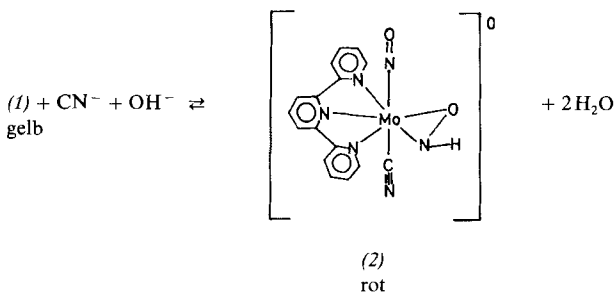
(1)
+ 2 Cl⁻ + 3 H₂O

mit einem koordinierten H₂O-Molekül vor^[1,5]. Die wichtigsten IR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. IR-Daten der neuen Komplexe (1) und (2) (KBr-Preßlinge, cm⁻¹).

(1): $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3450 (b); $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3220, 3030; $\nu(\text{N}=\text{O})$: 1695
$\nu(\text{O}-\text{D})$: 2570 (b); $\nu(\text{N}-\text{D})$: 2420, 2250; $\nu(\text{N}=\text{O})$: 1695
(2): $\nu(\text{N}-\text{H})$ oder $\nu(\text{C}-\text{H})$: 3080; $\nu(\text{N}=\text{O})$: 1630; $\nu(\text{C}=\text{N})$: 2138

(1) reagiert mit Cyanid in wäßriger Lösung bei 70 °C zum dunkelroten Neutralkomplex (2). Mit 0,5 M Perchlorsäure läßt sich (1) quantitativ aus (2) zurückgewinnen.



Die Zusammensetzung der diamagnetischen Verbindung (2) ist durch Elementaranalyse und IR-Spektrum (Tabelle 1) gesichert^[6].

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 0,30 g (2 mmol) MoO₃ in 10 ml 0,5 M NaOH werden 4,10 g (25 mmol) [H₃NOH]₂SO₄ in 10 ml H₂O bei 75 °C gegeben. In der klaren, gelben Lösung werden 0,48 g (2 mmol) 2,2':6',2''-Terpyridyl aufgelöst, dann mit conc. HClO₄ auf pH = 1 eingestellt und 5 ml einer 1 M NaClO₄-Lösung zugegeben. Die bei langsamem Abkühlen analysenrein gewachsenen Kristalle von [(1)·(ClO₄)₂·2H₂O] werden abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 1,2 g (93%).

1,0 g (1,6 mmol) [(1)·(ClO₄)₂·2H₂O] werden unter Rühren bei 70 °C in 45 ml H₂O gelöst. Bei Zugabe von 2,7 g (55 mmol) NaCN in 5 ml H₂O entsteht sofort ein feiner, hellgelber Niederschlag, der sich innerhalb 3 min in tiefrote Kristalle umwandelt, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet werden; Ausbeute 0,6 g (89%).

Eingegangen am 5. April 1979 [Z 246 b]

[1] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, Angew. Chem. 90, 381 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 351 (1978); U. Quilitzsch, K. Wieghardt, Z. Naturforsch. B 34, 640 (1979).

[2] H. W. W. Adrian, A. van Tets, Acta Crystallogr. B 34, 88, 2632 (1978).

[3] H. W. W. Adrian, A. van Tets, Acta Crystallogr. B 35, 153 (1979).

[4] Molybdän(vi)-Komplexe mit N-Phenylhydroxylamido(2-)-O,N-Liganden sind bekannt: L. S. Liebeskind, K. B. Sharpless, R. D. Wilson, J. A. Ibers, J.

Am. Chem. Soc. 100, 7061 (1978); D. A. Muccigrosso, S. E. Jacobson, P. A. Appar, F. Mares, ibid. 100, 7063 (1978).

[5] Vgl. K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber, B. Prikner, Angew. Chem. 91, 582 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, No. 7 (1979).

[6] Der Strukturvorschlag (2) konnte inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt werden: J. Weiss, B. Nuber, noch unveröffentlicht.

Spektroskopische Identifizierung polymethylsubstituierter 2,4-Cyclohexadienone^[**]

Von Gerhard Quinkert, Gerd Dürner, Erna Kleiner, Erhard Haupt und Dieter Leibfritz^[*]

Hat man zwischen 2,4- und 2,5-Cyclohexadienonen zu unterscheiden, sind Elektronenabsorptionsspektren ein unentbehrliches Kriterium^[1]. Innerhalb der Verbindungsklasse linear-konjugierter Cyclohexadienone anhand von UV-Spektren zu differenzieren, soll nach landläufiger Meinung^[2] nicht möglich sein. In Wirklichkeit besteht zwischen der Lage der UV-Maxima des relativ starkintensiven π^*,π -Bereichs (in nm, alkoholische Lösung) und der Anzahl und Position zusätzlicher Methylgruppen bei 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadienonen ein bemerkenswerter Zusammenhang: Legt man als Basiswert das Absorptionsmaximum von (1a) (298 nm) zugrunde, so erhält man für jeden weiteren Methylsubstituenten in den Positionen 2, 3, 4 oder 5 [mit den Daten der Verbindungen (1b) bis (1e)] die Inkremente 6, 1, 7 oder 9 nm (vgl. Tabelle 1)^[3].

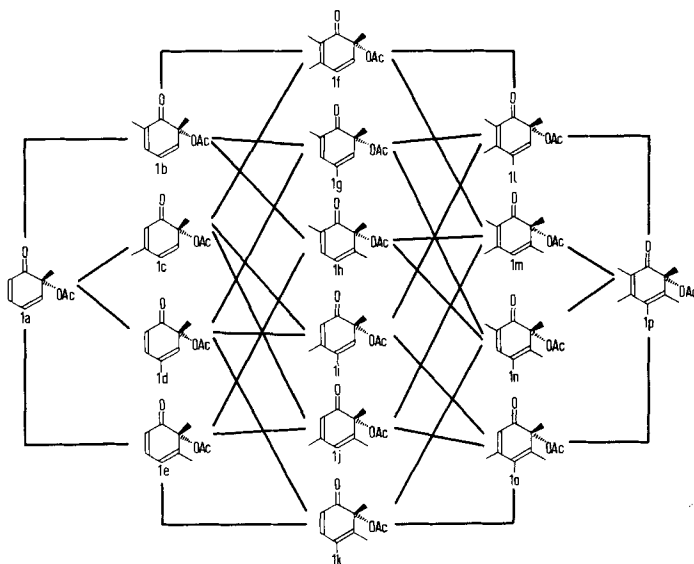


Abb. 1. Stammbaum sämtlicher 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadienone (1) mit 0 bis 4 Methylsubstituenten in den Positionen 2 bis 5 (die sechzehn Verbindungen sind anders als im Text – (1a) bis (1p) – hier nicht kursiv bezeichnet).

Für die Mitglieder der Familie methylierter o-Chinolacetate mit 0 bis 4 Methylgruppen in den Positionen 2 bis 5 (siehe Abb. 1), deren Konstitution a priori gesichert ist^[4] (Tabelle 2: Angaben in Normaldruck) oder deren Konstitution bestimmt werden soll^[5] (Tabelle 2: Angaben in Fettdruck), stimmen die gemessenen und berechneten UV-Maxima gut überein.

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. G. Dürner, Dr. E. Kleiner
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. D. Leibfritz, Dipl.-Chem. E. Haupt
Studienbereich 3 der Universität
D-2800 Bremen 33

[**] 19. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. – 18. Zuschrift: W.-D. Stohrer, G. Wiech, G. Quinkert, Angew. Chem. 86, 200 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 200 (1974).