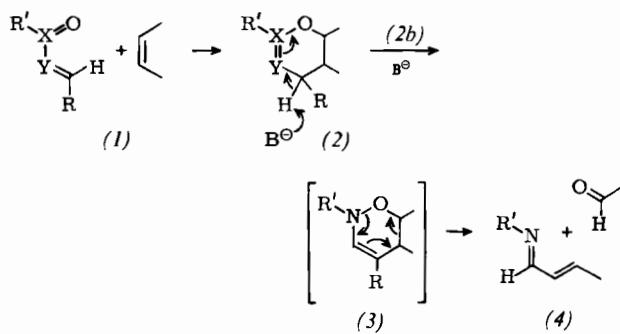


## „Isolierte“ olefinische Doppelbindungen als 2π-Komponente in [8+2]-Cycloadditionen

Von Martin Riediker und Walter Graf<sup>[\*]</sup>

In der klassischen Diels-Alder-Reaktion (D.-A.-Reaktion mit *normalem* Elektronenbedarf) reagieren nicht aktivierte, isolierte Doppelbindungen praktisch nicht mit Dienen. Hingegen weisen geladene Heterodiene wie (1) gegenüber isolierten olefinischen Doppelbindungen schon bei tiefer Temperatur eine ausgezeichnete Reaktivität auf<sup>[1-3]</sup> (D.-A.-Reaktionen mit *inversem* Elektronenbedarf) [vgl. (1)→(2)].



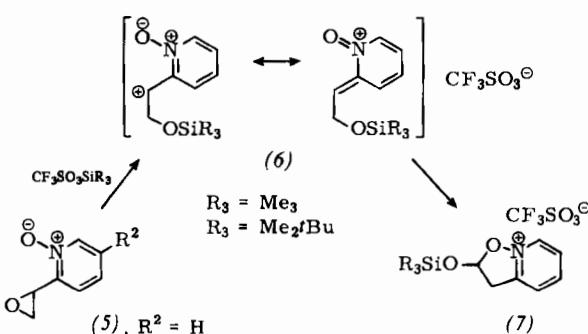
(a),  $\text{X}=\text{C}$ ,  $\text{Y}=\overset{\oplus}{\text{NH}}$ ,  $\text{R}=\text{H}$

(b),  $\text{X}=\text{N}^\oplus$ ,  $\text{Y}=\text{CH}$ ,  $\text{R}=\text{H}$  oder Alkyl

(c),  $\text{X}=\text{N}^\oplus$ ,  $\text{Y}=\text{CH}$ ,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{OSiR}_3$

1,2-Oxaziniumsalze (2b)<sup>[2a]</sup> ermöglichen u. a. die durch Protonabstraktion (2)→(3) ausgelöste Cycloreversion (3)→(4)<sup>[2b]</sup>. Im folgenden zeigen wir, daß die [8+2]-Cycloadditions-Cycloreversions-Sequenz [vgl. (12)→(13)→(15)] mit heterocyclischen N-Oxiden eine brauchbare und entwicklungsfähige synthetische Reaktion ist.

Bei der Umsetzung von 2-Oxiranylpypyridin-N-oxid (5) mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiR}_3$  ( $\text{R}_3=\text{Me}_3$  oder  $\text{Me}_2\text{Bu}$ ) ließ sich nur (7), das Produkt einer 1,2-H-Verschiebung in (6), isolieren (vgl. [3], siehe Tabelle 1).



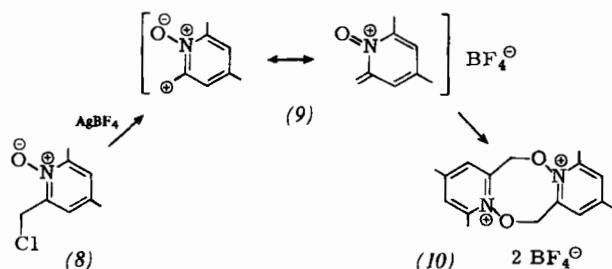
Das (Chlormethyl)pyridin-N-oxid-Derivat (8), das eine solche H-Verschiebung nicht eingehen kann, ergibt mit  $\text{AgBF}_4$  durch Dimerisierung des reaktiven Zwischenproduktes (9) ein Salz des Dikations (10) (siehe Tabelle 1).

Die hypothetischen Zwischenprodukte (6) und (9) reagieren nicht mit Cyclohexen. Durch zusätzliche mesomere Stabilisierung der positiven Ladung dieser Tetraene kann jedoch die Lebensdauer des reaktiven Zwischenproduktes derart verlängert werden, daß eine Cycloaddition möglich wird. So setzt sich 2-( $\alpha$ -Chlorbenzyl)pyridin-N-oxid (11a) in Di-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Produkte.  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ , außer (7),  $\text{R}=\text{Me}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und (10) ( $\text{D}_2\text{O}$ );  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz; MS:  $m/z$ .

(7), $\text{R}=\text{Me}$ , $^1\text{H-NMR}$ : 0.18 (s, 9 H), 3.68 (d × d, $J=18$ , $J'=1$ , 1 H), 4.22 (d × d, $J=18$ , $J'=5$ , 1 H), 6.52 (d × d, $J=5$ , $J'=1$ , 1 H), 7.85–8.50 (m, 3 H), 8.85 (m, 1 H)
(10), $^1\text{H-NMR}$ : 3.08 (s, 6 H), 3.36 (s, 6 H), 6.41 (d, $J_{\text{AB}}=13$ , 2 H), 6.66 (d, $J_{\text{AB}}=13$ , 2 H), 8.41 (s, 4 H). Beim Erwärmen tritt rasche Konformationsänderung des achtgliedrigen Rings ein; dadurch vereinfacht sich das AB-System der Methylengruppen zu einem Singulett.
(13a), $\text{R}=\text{H}$ , $^1\text{H-NMR}$ : 1.00–2.50 (m, 9 H), 4.50 (d, $J=3$ , 1 H), 4.94 (m, $w_{1/2}=9$ , 1 H), 7.00–8.20 (m, 8 H), 8.73 (d × d, $J=6$ , $J'=1$ , 1 H)
(13b), $\text{R}=\text{H}$ , $^1\text{H-NMR}$ : 1.43 (t, $J=7$ , 3 H), 1.25–2.50 (m, 9 H), 2.99 (d × d, $J_{\text{AB}}=18$ , $J=1.6$ , 1 H), 3.60 (d × d, $J_{\text{AB}}=18$ , $J=7$ , 1 H), 4.20 (q, $J=7$ , 2 H), 4.90 (m, $w_{1/2}=7$ , 1 H), 7.74 (singulettoides m, 2 H), 8.90 (singulettoides m, 1 H)
(15a), $\text{R}=\text{H}$ , $^1\text{H-NMR}$ , E/Z-Gemisch: 1.20–1.80 (m, 4 H), 1.90–2.45 (m, 4 H), 6.75–7.80 (m, 8 H), 8.57 (m, 1 H), 9.69 (m, 1 H), zusätzlich für Z: 6.12 (t, $J=7$ , ca. 0.5 H), für E: 6.88 (t, $J=7$ , ca. 0.5 H); MS: 265 ( $M^+$ , 29%), 208 (100)
(15b), $\text{R}=\text{H}$ , $^1\text{H-NMR}$ , E/Z-Gemisch: 1.20–1.90 (m, 4 H), 2.08 (s, 3 H), 1.90–2.45 (m, 4 H), 6.95–8.00 (m, 8 H), 8.58 (m, 1 H), zusätzlich für Z: 6.10 (t, $J=7$ , 0.6 H), für E: 6.84 (t, $J=7.5$ , 0.4 H); MS: 279 ( $M^+$ , 41%), 208 (100)
(15a), $\text{R}=\text{Me}$ , $^1\text{H-NMR}$ , E/Z-Gemisch: 1.20–1.80 (m, 4 H), 1.40 (t, $J=8$ , 3 H), 2.00–2.80 (m, 4 H), 4.05 (q, $J=8$ , 2 H), 7.10 (m, 2 H), 8.24 (m, 1 H), 9.72 (m, 1 H), zusätzlich für E: 6.38 (d, $J=14$ , 1 H), 6.60 (d × t, $J=14$ , $J'=5$ , 1 H), für Z: 5.64 (d × t, $J=12$ , $J=7$ , 1 H), 6.38 (d, $J=12$ , 1 H); MS: 233 ( $M^+$ , 28%), 176 (100)
(16a), $\text{R}=\text{Me}$ , $^1\text{H-NMR}$ : 1.40–2.20 (m, 8 H), überlagert von 1.63 (s, 3 H), 5.98 (s, 1 H), 6.90–7.50 (m, 8 H), 8.23 (d × d, $J=3$ , $J=4$ , 1 H); MS: 279 ( $M^+$ , 71%), 168 (100)
(17), $^1\text{H-NMR}$ : 1.39 (t, $J=7$ , 3 H), 3.74 (s, 6 H), 3.99 (q, $J=7$ , 2 H), 4.14 (s, 2 H), 6.78 (singulettoides m, 5 H), 7.99 (singulettoides m, 1 H); MS: 289 ( $M^+$ , 24%), 272 (100)
(18), $^1\text{H-NMR}$ : 1.20–2.50 (m, 8 H), überlagert von 1.43 (t, $J=7$ , 3 H), 4.08 (q, $J=7$ , 2 H), 4.33 (br. s, 2 H), 5.75 (br. t, $J=7$ , 1 H), 7.10 (singulettoides m, 2 H), 8.20 (m, 1 H), 9.70 (m, 1 H)

chlorothen mit  $\text{AgBF}_4$  und Cyclohexen in etwa 50% Ausbeute (Tabelle 1 und 2) schon bei 0°C zum Cycloaddukt (13a),  $\text{R}=\text{H}$  um, das nur NMR-spektroskopisch beobachtet wurde.



Durch Zugabe von 1.05 Äquiv. Diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU) entsteht nach kurzer Rotfärbung (wahrscheinlich durch (14a),  $\text{R}=\text{H}$  verursacht) das Cycloreversionsprodukt (15a),  $\text{R}=\text{H}$ , als E/Z-Gemisch (Tabelle 1 und 2).

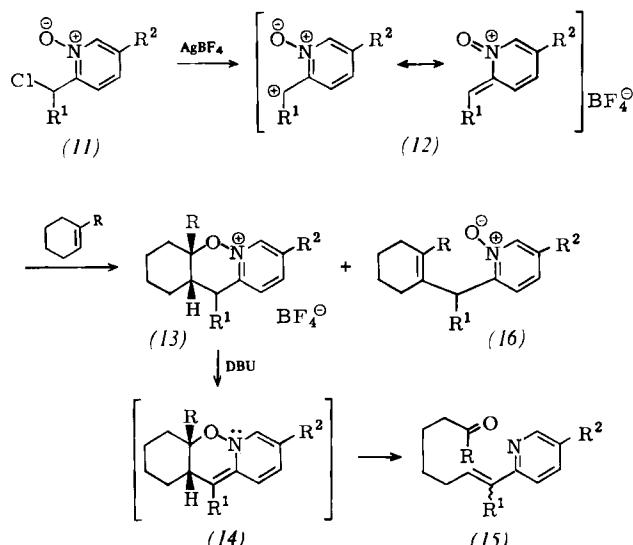
1-Methyl-1-cyclohexen reagiert ebenfalls mit (12a). Nach Behandlung mit DBU erhalten wir neben dem Cycloreversionsprodukt (15a),  $\text{R}=\text{Me}$  (E/Z-Gemisch) wie erwartet zur Hauptsache doppelbindungsisomere Substitutionsprodukte wie (16a),  $\text{R}=\text{Me}$  (Tabelle 1 und 2).

In gleicher Art reagiert das 2-(Chlormethyl)-5-ethoxypyridin-N-oxid (11b) mit Cyclohexen (Tabelle 1 und 2). In ca. 10–20% Ausbeute erhält man ein trennbares Gemisch der Substitutionsprodukte (16b),  $\text{R}=\text{H}$  und des Doppelbindungsisomers mit 2-Cyclohexenylring.

1-Methyl-1-cyclohexen, ein 1,1,2-trisubstituiertes Olefin, reagiert nur zu einem kleinen Teil unter Cycloaddition zu (15b),  $\text{R}=\text{Me}$ ; der größte Teil bildet Substitutionsprodukte wie (16b),  $\text{R}=\text{Me}$ , und dessen Doppelbindungsisomer (vgl. Tabelle 2).

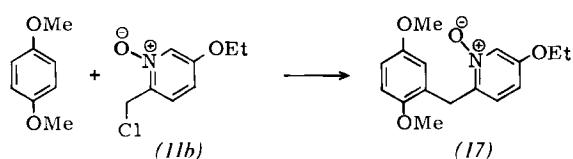
[\*] Dr. W. Graf [\*\*], Dipl.-Chem. M. Riediker  
Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Neue Adresse: Fluka AG  
CH-9470 Buchs/SG (Schweiz)



(a),  $R^1 = Ph$ ,  $R^2 = H$ ; (b),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = OEt$

Bei der Reaktion von (11b) mit Hydrochinon-dimethylether (1:1) erhält man in 54% Ausbeute das aromatische Substitutionsprodukt (17) (Tabelle 1).



Durch Substitution des Heteroarenenringes mit einem mesomeriefähigen Donor wurde auch die gewünschte Cycloaddition von Oxiranyl-*N*-oxiden wie (5) an isolierte Doppelbindungen möglich. So reagierte das Epoxid (5),  $R^2 = OEt$  mit  $CF_3SO_3SiMe_2Bu$  oder  $CF_3SO_3SiMe_3$  in  $CH_2Cl_2$  mit Cyclohexen zum nicht isolierten Cycloaddukt (13),  $R = H$ ,  $R^1 = CH_2OSiR_3$ ,  $R^2 = OEt$ ,  $CF_3SO_3^-$  statt  $BF_4^-$ , das mit DBU unter Cycloreversion die Verbindung (18) bildete (Tabelle 1)

und 2). Diese neue Cycloadditionsreaktion<sup>[4]</sup> erweitert die Palette der Umsetzungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen.



#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Cycloaddition von (11) an Olefine: Zu einer Lösung von 0.5–1 mL (5–10 mmol) Olefin (destilliert über Na) in Dichlorehan oder -methan (durch Alox I, basisch filtriert) wurden unter Ar bei Raumtemperatur 195 mg (1.0 mmol)  $AgBF_4$  gegeben. In dieses Gemisch wurde in 3 h eine Lösung von 1 mmol (11) in 8 mL des vorgelegten Lösungsmittels getropft. Nach Filtration durch Celite wurde die Lösung mit 175  $\mu$ L (1.05 mmol) DBU versetzt. Nach 30 min goß man auf Wasser und extrahierte mit  $CH_2Cl_2$ . Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase ergab nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und schonendem Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das an ca. 15 g MN-Silicagel mit  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  (25:1) rasch chromatographiert wurde.

Cycloaddition von (5),  $R^2 = OEt$ , an Olefine: Zu einer Lösung von 760  $\mu$ L (7.50 mmol) Cyclohexen (destilliert über Na) in 8 mL Dichlorehan oder -methan wurden unter Ar 310  $\mu$ L (1.72 mmol)  $CF_3SO_3SiMe_3$  gegeben. In dieses Gemisch wurde während 3 h eine Lösung von 270 mg (1.50 mmol) (5),  $R^2 = OEt$ , in 8 mL des vorgelegten Lösungsmittels getropft. Nach insgesamt 4 h wurde die Lösung mit 260  $\mu$ L (1.75 mmol) DBU bei Raumtemperatur versetzt. Nach 30 min goß man auf Wasser und arbeitete wie oben weiter. Zur Trennung wurde das gelbe Öl an ca. 40 g MN-Silicagel mit  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  (97:3) rasch chromatographiert, wobei sich substantielle Mengen (18) zersetzen.

Eingegangen am 26. September 1980 [Z 759]

Tabelle 2. Ergebnisse der Cycloadditionsversuche [a]. Olefin, R = H: Cyclohexen, R = Me: Methylcyclohexen.

R	Olefin Menge [mmol]	N-Oxid Art	Menge [mmol]	Art	Cycloaddukt Ausb. [%]	Art	Cycloreversionsprodukt Ausb. [%]	Substitutionsprodukt [b] Art	Ausb. [%]	Bem.
H	20	(11a)	1	[e]		(15a), R = H	55	(16a), R = H	11	[c]
	2		2	[e]			45		10	[d]
	1		2	[e]			49		14	[d]
	20		1	[e]			22		51	[c]
Me	20	(11a)	2	[e]		(15a), R = Me	12		35	[d]
	2		2	[e]			13		54	[d]
	1		2	[e]			—		13	[c], $-10^\circ C$
	20		1		53		—		22	[c], $0^\circ C$
H	20	(11b)	1		(13b), R = H	(15b), R = H	63	(16b), R = H [f]	22	[c]
	20		1		59		57		27	[c], $45^\circ C$
	20		1		66		—		14	[d]
	1		1		50		46		15	[d]
Me	20	(11b)	1		[e]	(15b), R = Me	45		35	[c]
	2		2				19		52	[d]
	1		2				20		57	[d]
	20		1				27		35	[d]
H	33	(5), $R^2 = OEt$	1.6	[e]		(18) [g]	28	(19)	14	[c, h]
	6.9		1.4	[e]			9		—	[c, h, j]
	7.5		1.5	[e]			37		14	[c, h]
	10.8		2.2	[e]			21		6	[c, i]

[a] Bei Raumtemperatur, wenn nicht anders vermerkt. [b] Gesamtausbeute der isomeren Olefine. [c] Ausbeute bezogen auf N-Oxid. [d] Ausbeute bezogen auf Olefin. [e] Das Cycloaddukt wurde *in situ* umgewandelt. [f] Gemisch aus (16b), R = H, und Doppelbindungsisomer [siehe (19)]. [g] (18) ist auf chromatographischen Trägermaterialien extrem instabil. [h] Nach Methode A, vgl. [3]. [i] Nach Methode B, vgl. [3]. [j] (5),  $R^2 = OEt$ , reagiert hauptsächlich unter intramolekularer H-Verschiebung [vgl. (7)].

- [1] R. R. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3242 (1970). Die Salze von (1),  $X=C$ ,  $Y=N^{\oplus}H$ , wurden aus *N*-(Chlormethyl)benzamiden und  $SnCl_4$  *in situ* hergestellt.
- [2] a) U. M. Kempe, T. K. DasGupta, K. Blatt, P. Gygax, D. Felix, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 55, 2188 (1972). Die Salze von (1),  $X=N^{\oplus}$ ,  $Y=CH$ , wurden aus  $\alpha$ -Chlornitronen durch Chlorideliminierung mit  $AgBF_4$  hergestellt; b) P. Gygax, T. K. DasGupta, A. Eschenmoser, ibid. 55, 2205 (1972).
- [3] M. Riediker, W. Graf, Helv. Chim. Acta 62, 205 (1979). Die Heterodiene (1c) wurden durch  $CF_3SO_3SiR_3$ -induzierte Epoxidöffnung aus Epoxypropanalnitronen *in situ* hergestellt. Sie zeigen eine analoge H-Verschiebung.
- [4] Mechanistisch dürfte es sich um eine stufenweise [8+2]-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf handeln; siehe J. Sauer, H. Wiest, Angew. Chem. 74, 353 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 269 (1962).

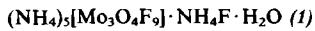
Intensität von A und B von der Zeit (nach Auflösung) sowie von der Säurekonzentration zeigt, daß wahrscheinlich mehrere Spezies des Typs  $[Mo_3O_4F_{9-x}(H_2O)_x]^{(5-x)-}$  (2) vorliegen. Der Ligandenaustausch  $F \rightarrow H_2O$  läßt sich nicht an einer Farbänderung erkennen, sondern nur an einer geringfügigen Änderung des Elektronenspektrums (Intensitätszunahme von A relativ zu B). Diese Befunde deuten darauf hin, daß entgegen allen früheren Angaben in mineralsaurer Lösungen von  $Mo^{IV}$  Spezies mit der zentralen  $Mo_3O_4$ -Clustereinheit (Abb. 1) vorliegen. Dies entspricht auch unserem neuesten Kenntnisstand, nach dem  $Mo^{IV}$  in Lösungen, die keine starken  $\pi$ -Acceptor-Liganden enthalten, eine sehr große Tendenz zeigt, entsprechend der  $d^2$ -Konfiguration dreikernige Cluster zu bilden<sup>[6]</sup>. Die beobachteten VIS-Banden A und B ordnen wir nach einer EHMO-Rechnung Übergängen im  $Mo_3$ -Clustersystem zu (vgl. auch<sup>[6]</sup>).

## Mo<sup>IV</sup> in wässrigen Lösungen: Der dreikernige Cluster $[Mo_3O_4F_9]^{5-}$ , die erste aus mineralsaurer Lösung isolierte Spezies<sup>[1]</sup>

Von Achim Müller, Andreas Ruck, Mechtilde Dartmann  
und Uta Reinsch-Vogell<sup>[\*]</sup>

Bis 1973 wurde angenommen, daß saure, wässrige Mo<sup>IV</sup>-haltige Lösungen nicht stabil seien<sup>[2]</sup> ("The only well-known Mo<sup>IV</sup> species in aqueous solution is  $[Mo(CN)_8]^{4-}$ "<sup>[2a]</sup>). Durch Untersuchungen von Souchay (die bis 1973 übersehen worden waren; vgl.<sup>[2b]</sup>) und von Ardon und Pernick<sup>[2b,4]</sup> ist jetzt eindeutig bewiesen, daß Mo<sup>IV</sup> in mineralsaurer Lösungen stabil ist (charakteristische, die rote Farbe verursachende Absorptionsbande:  $\lambda$  ca. 505 nm;  $\epsilon/Mo \approx 60 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Aus zahlreichen Messungen mit mehreren Methoden wurde auf ein- oder zweikernige Komplexe geschlossen<sup>[2-5]</sup>. In einer Übersicht<sup>[6]</sup> wiesen wir bereits darauf hin, daß einige Befunde eher für dreikernige Cluster sprechen.

Nach einem üblichen Kationenaustauschverfahren<sup>[4]</sup> stellen wir nun eine Lösung von Mo<sup>IV</sup> in wässrigem HF her. Durch Zusatz von  $NH_4F$  im Überschuß ließen sich hieraus rotschwarze, in Durchsicht rote Kristallnadeln von



isolieren. (1) wurde durch Elementaranalyse, IR- und VIS-Spektren (charakteristische Bande im Festkörper-Reflexionspektrum bei  $\lambda = 525 \text{ nm}$ ) sowie eine Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> charakterisiert. Hiermit ist es erstmals gelungen, eine kristalline Substanz aus einer mineralsauren Mo<sup>IV</sup>-Lösung ohne Zugabe eines Komplexbildners zu isolieren. Die Struktur des Anions entspricht dem B<sub>1</sub>-Typ der dreikernigen elektronenarmen Übergangselementcluster<sup>[6]</sup>, wobei die Metallatome (Mo—Mo 2.505 Å) verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff- und Fluoratomen (Mo—F 2.034 Å) umgeben sind, und die zentrale  $\{Mo_3(\mu_3-O)(\mu_2-O)_3\}$ -Einheit  $[Mo-(\mu_3-O) 2.032, Mo-(\mu_2-O) 1.920 \text{ Å}]$  als verzerrter unvollständiger Würfel aufgefaßt werden kann (mittlere Abstände in Klammern). (1) ist isostrukturell mit der entsprechenden Wolframverbindung, die aber bemerkenswerterweise aus einer wässrigen W<sup>V</sup>-haltigen Lösung durch HF-Zusatz erhalten wurde<sup>[8]</sup> (zur Interpretation vgl.<sup>[6]</sup>).

Das Elektronenspektrum der wässrigen HF-Lösung von (1) zeigt ebenfalls die im Festkörperspektrum beobachtete VIS-Bande. Die Aufspaltung dieser Bande (Dublett: A bei  $\approx 518$ , B bei  $\approx 535 \text{ nm}$ ) sowie die Abhängigkeit der relativen

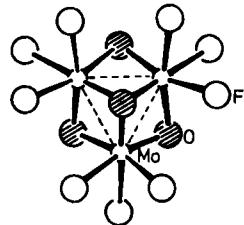


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[Mo_3O_4F_9]^{5-}$  in Kristallen von (1).

### Arbeitsvorschrift

Eine nach<sup>[4]</sup> hergestellte Lösung von Mo<sup>IV</sup> (aus  $[MoCl_6]^{3-}$  und  $[MoOCl_5]^{2-}$ ) wird in einer Kationenaustauschersäule (Dowex 50 WX 2) adsorbiert und mit 0.5 und 1 M p-Toluolsulfösäure ( $O_2$ -frei) nach<sup>[4]</sup> gereinigt. Der Austauscher wird mit 10 cm<sup>3</sup> 40% wässriger HF-Lösung und ca. 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O eluiert. Zu den ersten 10 cm<sup>3</sup> des roten Eluats werden 2 g  $NH_4F$  gegeben. Es fallen dunkelrote Kristalle von (1) aus (eventuell erst nach geringfügigem Einengen der Lösung durch Überleiten von Stickstoff); Ausbeute, bezogen auf den Mo-Gehalt in Lösung: ca. 80%<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 30. Juni, ergänzt am 18. November 1980 [Z 761]

- [1] Dies Problem war ein zentrales Diskussionsthema auf drei internationalen Konferenzen (Reading 1973, Oxford 1976, Ann Arbor 1979) über „The Chemistry and Uses of Molybdenum“; vgl. auch [2].
- [2] a) G. P. Haight, D. R. Boston in P. C. H. Mitchell: Proceedings of the First International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Company, London 1973, S. 48; b) M. Ardon, A. Pernick in P. C. H. Mitchell, A. Seaman: Proceedings of the Second International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Company, London 1976, S. 206; c) J. Less-Common Met. 54, 233 (1977); d) E. I. Siegel, Prog. Inorg. Chem. 22, 1 (1977); d) M. Lamache, J. Less-Common Met. 39, 179 (1975); e) F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. 4. Aufl. Wiley-Interscience, New York 1980; a) Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. 100, 5252 (1978).
- [3] Th. Ramasami, R. S. Taylor, A. G. Sykes, J. Am. Chem. Soc. 97, 5918 (1975); M. Ardon, A. Bino, G. Yahav, ibid. 98, 2338 (1976).
- [4] M. Ardon, A. Pernick, J. Am. Chem. Soc. 95, 6871 (1973).
- [5] S. P. Cramer, H. B. Gray, Z. Dori, A. Bino, J. Am. Chem. Soc. 101, 2770 (1979).
- [6] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, Angew. Chem. 92, 921 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 875 (1980).
- [7] Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c;  $Z=4$ ;  $a=13.662(2)$ ,  $b=8.193(1)$ ,  $c=15.355(2) \text{ Å}$ ,  $\beta=94.21(1)^\circ$ ; 3615 beobachtete Reflexe (Syntex P2<sub>1</sub>);  $R=0.037$ .
- [8] R. Matthes, K. Mennemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 175 (1977).
- [9] Anmerkung bei der Ergänzung: Soeben publizierte Isotopenaustauschreaktionen (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) an Mo<sup>IV</sup>-haltigen Lösungen, die NCS<sup>-</sup> enthalten, deuten ebenfalls auf dreikernige Spezies hin; R. K. Murmann, M. E. Shelton, J. Am. Chem. Soc. 102, 3984 (1980).

[\*] Prof. Dr. A. Müller, A. Ruck, M. Dartmann,  
Dipl.-Chem. U. Reinsch-Vogell  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld