

- [1] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* 103, 3242 (1970). Die Salze von (1), $X=C$, $Y=N^0H$, 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), $X=N^0$, $Y=CH$, wurden aus α -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 Epoxypopropanalnitronen *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).

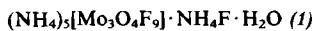
Intensität von A und B von der Zeit (nach Auflösung) sowie von der Säurekonzentration zeigt, daß wahrscheinlich mehrere Spezies des Typs $[Mo_3O_4F_{9-x}(H_2O)_x]^{(5-x)-}$ (2) vorliegen. Der Ligandenaustausch $F \rightarrow H_2O$ läßt sich nicht an einer Farbänderung erkennen, sondern nur an einer geringfügigen 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 π -Acceptor-Liganden enthalten, eine sehr große Tendenz zeigt, entsprechend der d^2 -Konfiguration dreikernige Cluster zu bilden^[6]. Die beobachteten VIS-Banden A und B ordnen wir nach einer EHMO-Rechnung Übergängen im Mo_3 -Clustersystem zu (vgl. auch^[6]).

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

Von Achim Müller, Andreas Ruck, Mechthild Dartmann
und Uta Reinsch-Vogell^[*]

Bis 1973 wurde angenommen, daß saure, wässrige Mo^{IV}-haltige Lösungen nicht stabil seien^[2] ("The only well-known Mo^{IV} species in aqueous solution is $[Mo(CN)_8]^{4-}$ "^[2a]). Durch Untersuchungen von *Souchay* (die bis 1973 übersehen worden waren; vgl.^[2b]) und von *Ardon* und *Pernick*^[2b,4] ist jetzt eindeutig bewiesen, daß Mo^{IV} in mineralsaurer Lösungen stabil ist (charakteristische, die rote Farbe verursachende Absorptionsbande: λ 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^[2-5]. In einer Übersicht^[6] wiesen wir bereits darauf hin, daß einige Befunde eher für dreikernige Cluster sprechen.

Nach einem üblichen Kationenaustauschverfahren^[4] stellen wir nun eine Lösung von Mo^{IV} 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^[7] charakterisiert. Hiermit ist es erstmals gelungen, eine kristalline Substanz aus einer mineralsauren Mo^{IV}-Lösung ohne Zugabe eines Komplexbildners zu isolieren. Die Struktur des Anions entspricht dem B₁-Typ der dreikernigen elektronenarmen Übergangselementcluster^[6], 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 isostrukturrell mit der entsprechenden Wolframverbindung, die aber bemerkenswerterweise aus einer wässrigen W^V-haltigen Lösung durch HF-Zusatz erhalten wurde^[8] (zur Interpretation vgl.^[6]).

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

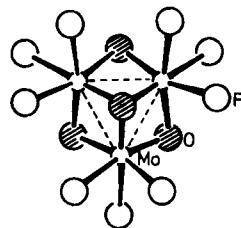


Abb. 1. Molekülstruktur von $[Mo_3O_4F_9]^{5-}$ in Kristallen von (1).

Arbeitsvorschrift

Eine nach^[4] hergestellte Lösung von Mo^{IV} (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^[4] gereinigt. Der Austauscher wird mit 10 cm³ 40% wässriger HF-Lösung und ca. 20 cm³ H_2O eluiert. Zu den ersten 10 cm³ 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%^[9].

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; J. Less-Common Met. 54, 233 (1977); c) 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] T. 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 P2₁/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 P2₁); $R = 0.037$.
- [8] R. Matthes, K. Mennemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 437, 175 (1977).
- [9] Anmerkung bei der Ergänzung: Soeben publizierte Isotopenaustauschreaktionen (¹⁸O/¹⁶O) an Mo^{IV}-haltigen Lösungen, die NCS⁻ 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