

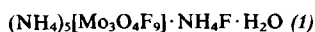
- [1] R. R. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3242 (1970). Die Salze von (1),  $X=C$ ,  $Y=N^{\oplus}H$ , wurden aus *N*-(Chlormethyl)benzamiden und  $SnCl_4$  in situ hergestellt.
- [2] a) U. M. Kempe, T. K. DasGupta, K. Blatt, P. Gygax, D. Felix, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 55, 2188 (1972). Die Salze von (1),  $X=N^{\oplus}$ ,  $Y=CH$ , wurden aus  $\alpha$ -Chlornitronen durch Chloridelimination 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 Epoxypropionalnitronen 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).

### Mo<sup>IV</sup> in wäßrigen Lösungen: Der dreikernige Cluster $[Mo_3^{IV}O_4F_9]^{5-}$ , die erste aus mineralsaurer Lösung isolierte Spezies<sup>[1]</sup>

Von Achim Müller, Andreas Ruck, Mechtilde Dartmann  
und Uta Reinsch-Vogell<sup>[1]</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 Souhay (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 mineralsauren 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-Reflexionsspektrum 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

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 mineralsauren Lösungen von Mo<sup>IV</sup> Spezies mit der zentralen  $Mo_3O_4$ -Clustereinheit (Abb. 1) vorliegen. Dies entspricht auch unserem neuesten Kenntnisstand, nach dem Mo<sup>IV</sup> in Lösungen, die keine starken  $\pi$ -Acceptor-Liganden enthalten, eine sehr große Tendenz zeigt, entsprechend der d<sup>2</sup>-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>).

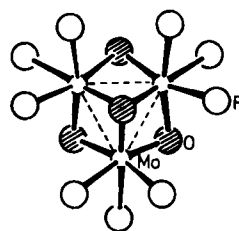


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[Mo_3O_4F_9]^{5-}$  in Kristallen von (1).

### 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*-Toluolsulfonsäure ( $O_2$ -frei) nach <sup>[4]</sup> gereinigt. Der Austauscher wird mit  $10 \text{ cm}^3$  40% wäßriger HF-Lösung und ca.  $20 \text{ cm}^3$   $H_2O$  eluiert. Zu den ersten  $10 \text{ cm}^3$  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; J. Less-Common Met. 54, 233 (1977); c) E. I. Stiefel, 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  $P2_1/c$ ;  $Z=4$ ;  $a=13.662(2)$ ,  $b=8.193(1)$ ,  $c=15.355(2)$  Å,  $\beta=94.21(1)^\circ$ ; 3615 beobachtete Reflexe (Syntex P2<sub>1</sub>);  $R=0.037$ .
- [8] R. Mattes, K. Mennemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 175 (1977).
- [9] Anmerkung bei der Ergänzung: Soeben publizierte Isotopenaustauschreaktionen ( $^{18}O/^{16}O$ ) an Mo<sup>IV</sup>-haltigen Lösungen, die  $NCS^-$  enthalten, deuten ebenfalls auf dreikernige Spezies hin; R. K. Murmann, M. E. Shelton, J. Am. Chem. Soc. 102, 3984 (1980).

[<sup>1</sup>] Prof. Dr. A. Müller, A. Ruck, M. Dartmann,  
Dipl.-Chem. U. Reinsch-Vogell  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld