

- [4] Alle neuen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen. Einige spektroskopische Daten von 2:  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 18.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 57.0 (C-13,14), 116.5 (C-2,8), 119.7 (C-4,6,10,12), 131.9 (C-1,3,7,9), 155.7 (C-5,11), 164.7 (C=O); MS ( $m/z$ ): 390 (100%,  $M^{\oplus}$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940, 2870, 1705, 1235, 755 \text{ cm}^{-1}$ ; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda = 244 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 5.30$ ), 310 (5.46), 411 (4.63).
- [5] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86 (1974) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 281.
- [6] K. Hafner, V. Kühn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 632.
- [7] B. Düll, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1987.
- [8] 3: Farbloser, luftempfindlicher Feststoff;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 1.10$  ( $\text{CH}_3$ ), 1.222, 1.224 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.85 (H-2,4,8,10), 4.08, 4.13 ( $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 9.6$  (C- $\text{CH}_3$ ), 14.26, 14.31 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 30.0 (C-2,4,8,10), 61.8 (C-3,9), 62.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.8 (C-12,13), 100.4 (C-1,5,7,11), 121.4 (C-6,14), 170.6 (C=O); MS ( $m/z$ ): 568 (15%,  $M^{\oplus}$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2984, 1734, 1275, 1261, 750 \text{ cm}^{-1}$ . 3 ist in entgasten etherischen Lösungsmitteln selbst bei 80 °C stabil; bei Zutritt von Sauerstoff oder Feuchtigkeit zersetzt es sich schnell.
- [9] L. A. Paquette, G. H. Birnberg, J. Clardy, B. Parkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 129; R. Askani, H. Sönmez, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1751.
- [10] R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3651.
- [11] H. Quast, J. Christ, Y. Görlich, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3653; H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schneiring, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1154.
- [12] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249.
- [13] D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456; I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer, H. Nöth, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3751.
- [14] R. Gompper, H. Nöth, P. Spes, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3639.
- [15] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353.
- [16] L. A. Paquette, R. L. Burson, *Tetrahedron* 34 (1978) 1307, zit. Lit.
- [17] R. V. Williams, H. A. Kurtz, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3626.
- [18] Es wurde für die Signale von C-1 und C-7 im Bereich „ohne Austausch“ eine Verschiebungsdifferenz von 4500 Hz angenommen, ein Wert, der der Signalverschiebung von C-2 und C-4 des unsubstituierten Semibullvalens entspricht. Für die Koaleszenztemperatur  $T_c$  wurde ein Wert von – 180 °C gewählt. Legt man jedoch die Erfahrungen an anderen Semibullvalenen [19] in Bezug auf den Temperaturbereich mit dynamisch bedingter Linienformänderung zugrunde, so dürfte  $T_c$  tatsächlich noch deutlich niedriger liegen.
- [19] D. Moskau, R. Aydin, W. Leber, H. Günther, H. Quast, H.-D. Martin, K. Hassenrück, K. Grohmann, *Chem. Ber.*, im Druck. Wir danken den Herren Prof. Günther und Prof. Quast für die Überlassung unveröffentlichter Daten.
- [20] Die bisher schnellste entartete Cope-Umlagerung ( $\Delta G_{11,5}^{\ddagger} = 13.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) wurde für 1,5-Dimethylsemibullvalen-2,6-dicarbonitril [11] abgeschätzt.

## Zwei neuartige Polyoxomolybdate mit der $(\text{MoNO})^{3\oplus}$ -Einheit: $[\text{Mo}_5\text{Na}(\text{NO})\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4]^{2\oplus}$ und $[\text{Mo}_6(\text{NO})\text{O}_{18}]^{3\oplus}**$

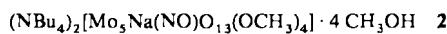
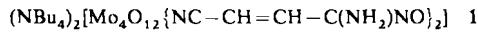
Von Pierre Gouzerh, Yves Jeannin,\* Anna Proust und Francis Robert

Die Chemie der Polyoxometallate wird derzeit intensiv untersucht, da sie zur Veranschaulichung der Vorgänge an Metallocidoberflächen beitragen kann. Vor kurzem wurden einige Organopolyoxomolybdat-Derivate synthetisiert, die mit  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2\oplus}$ <sup>[1]</sup> strukturell verwandt sind und in denen eine terminale Oxogruppe durch einen über Stickstoff gebundenen Diazenido-, Hydrazido-, Imido-, Nitrido-Liganden etc. ersetzt ist<sup>[2]</sup>. Einige zweikernige<sup>[3]</sup>, vierkernige<sup>[4]</sup> und achtkernige<sup>[5]</sup> Diazenidomolybdän-Spezies sind ebenfalls bekannt. Trotz der offensichtlichen Analogie zwischen  $\text{RN}_2^{\oplus}$  und  $\text{NO}^{\oplus}$ <sup>[6]</sup> und umfassender Untersuchungen der

[\*] Prof. Dr. Y. Jeannin, Dr. P. Gouzerh, A. Proust, F. Robert  
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition  
Université Pierre et Marie Curie  
4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unter Vertragsnummer URA419 gefördert.

Reaktion von Hydroxylamin mit Oxomolybdän-Verbindungen<sup>[7, 8]</sup> waren Nitrosyl-Derivate von Polyoxomolybdaten bis jetzt unbekannt; durch reduktive Nitrosylierung von Oxomolybdän-Komplexen waren einkernige<sup>[7]</sup> oder mehrkernige<sup>[8]</sup> Molybdän(II)-Komplexe mit der  $(\text{MoNO})^{3\oplus}$ -Einheit erhalten worden. Wir fanden nun die ersten mehrkernigen Spezies, die sowohl  $(\text{Mo}^{II}\text{NO})^{3\oplus}$ - als auch  $(\text{Mo}^{VI}\text{O})^{4\oplus}$ -Einheiten enthalten.



Die Behandlung des Komplexes 1<sup>[10]</sup> mit Hydroxylamin in Methanol unter Rückfluß ergab nach Kühlung der Lösung violette Kristalle, die durch chemische Analyse und Röntgenstrukturbestimmung<sup>[9]</sup> als Komplex 2 charakterisiert wurden. Die Kristalle verlieren leicht Lösungsmittel. Ihre Struktur (vgl. Abb. 1) leitet sich von der Lindqvist-

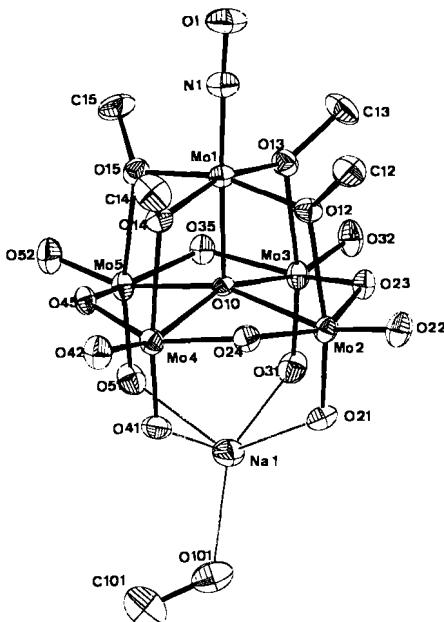
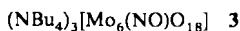


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-N1 1.75(1), N1-O1 1.22(1), Mo1-O10 2.122(5), Mo2-O10 2.343(5), Mo3-O10 2.363(5), Mo4-O10 2.319(5), Mo5-O10 2.348(5), Na-O10 3.191(7); Mo1-N1-O1 178(1). – Asymmetrische OCH<sub>3</sub>-Brücken (gemittelte Werte): Mo1-O(12–15) 1.995(6), Mo(2–5)-O(12–15) 2.279(7), Mo1-O-Mo 106.8(3). – Na-O(21–24) 2.379(9) (gemittelt).

Struktur ab. Eine MoO-Gruppe ist jedoch durch ein Natrium-Ion ersetzt, das mit vier terminalen Sauerstoffatomen des Polyanions und einem Methanolmolekül wechselwirkt; die lineare  $(\text{MoNO})^{3\oplus}$ -Gruppe steht dem Natrium gegenüber, und vier Methoxo-Liganden verbrücken Mo<sup>II</sup> asymmetrisch mit seinen vier Mo<sup>VI</sup>-Nachbarn. Aus der Ladung des Polyanions können formale Oxidationsstufen von Molybdän abgeleitet werden; dieses Polymolybdat enthält lokalisierte Mo<sup>II</sup>- und Mo<sup>VI</sup>-Atome.

Löst man 2 in Dichlormethan oder Acetonitril, so wandelt es sich spontan in ein anderes Polymolybdat 3 um. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> ergab hier ebenfalls den Lindqvist-



Strukturtyp und die auch durch chemische Analyse erhaltenen Formel. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige  $[\text{Mo}_6(\text{NO})\text{O}_{18}]^{3\oplus}$ -Ionen, die auf Inversionszentren liegen.

Beide Anionen sind fehlgeordnet, was die beobachteten Atomabstände beeinflußt. Da die Fehlordnung aber auch auf einer statistischen Verteilung von  $[\text{Mo}_6(\text{NO})_2\text{O}_{17}]^{2-}$  und  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  beruhen könnte, wurde eine elektrochemische Untersuchung durchgeführt. Cyclovoltammetrie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an einer Platin-Elektrode im Bereich von  $-1.0$  bis  $+1.0$  V vs. SCE zeigt nur einen quasireversiblen Einelektronenoxidationsprozeß bei  $+0.87$  V an; bei reinem  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  wurde dagegen ein reversibler Reduktionsprozeß bei  $-0.29$  V beobachtet. Somit kann kein  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  vorliegen. Die Spezies **3** ist ein Mononitrosylhexamolybdat, das sich von  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  durch Ersatz einer  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Gruppe ableitet und sich als weiteres Mitglied in die Familie  $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{L}]^{2-}$ <sup>[2]</sup> einreihen.

Die Verbindungen **2** und **3** sind die ersten Polyoxomolybydate mit einer  $(\text{MoNO})^{3-}$ -Einheit. Außerdem ist **2** auch das erste Beispiel einer Lindqvist-Struktur mit Hohlraum.

#### Arbeitsvorschrift

2: In einem typischen Ansatz wurden 32 g (25 mmol) **1** [10] in 20 mL Methanol mit 80 mL 1 M Hydroxylamin in Methanol versetzt. Das Hydroxylamin wurde aus  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  hergestellt, das in eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol gegossen wurde;  $\text{NaCl}$  wurde abfiltriert. Nach 3 h Erhitzen der Suspension unter Rückfluß und ca. 12 h Stehenlassen bei Raumtemperatur fielen 5 g violette Kristalle aus (Ausbeute: 18%).

3: 5 g (3.7 mmol) **2** wurden in 30 mL heißem Acetonitril gelöst. Nach 5 h Erhitzen der Lösung unter Rückfluß bildeten sich beim Abkühlen 2.3 g braune Kristalle (Ausbeute: 38%).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{NO})$ : **2**, 1630; **3**, 1575  $\text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 28. April,  
ergänzte Fassung am 3. Juli 1989 [Z 3310]

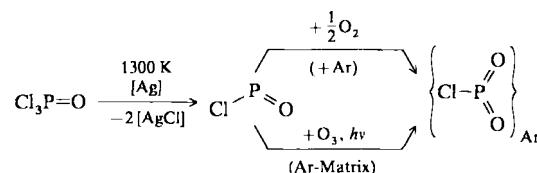
- [1] O. Nagano, Y. Sazaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35** (1979) 2387.
- [2] a) T. C. Hsieh, J. Zubietta, *Polyhedron* **5** (1986) 1655; b) S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubietta, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3535; c) H. Kang, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1192.
- [3] a) D. Carrillo, P. Gouzerh, Y. Jeannin, *Nov. J. Chin.* **9** (1985) 749; b) V. Chilou, P. Gouzerh, Y. Jeannin, G. Olivarés, F. Robert, T. C. Hsieh, J. Zubietta, *Polyhedron* **8** (1989) 29.
- [4] a) T. C. Hsieh, J. Zubietta, *Polyhedron* **5** (1986) 305; b) S. N. Shaikh, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **121** (1986) L43.
- [5] T. C. Hsieh, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1749.
- [6] a) A. P. Gaughan, B. L. Haymore, J. A. Ibers, W. H. Myers, T. E. Nappier, D. W. Meck, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6859; b) D. Sutton, *Chem. Soc. Rev.* **4** (1975) 443.
- [7] a) A. Müller, S. Sarkar, N. Mohan, R. G. Bhattacharyya, *Inorg. Chim. Acta* **45** (1980) L245; b) R. Bhattacharyya, G. P. Bhattacharjee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1593; c) K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber, B. Prikner, *Angew. Chem.* **91** (1979) 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 548; d) K. Wieghardt, V. Holzbach, *ibid.* **91** (1979) 583 bzw. **18** (1979) 549; e) K. Wieghardt, V. Holzbach, B. Nuber, J. Weiss, *Chem. Ber.* **113** (1980) 629; f) K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1221.
- [8] a) A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem.* **91** (1979) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 168; b) A. Müller, W. Eltzner, H. Böggie, S. Sarkar, *ibid.* **94** (1982) 555 bzw. **21** (1982) 535; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1167; c) A. Müller, W. Eltzner, H. Böggie, E. Krickemeyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 884.
- [9] **2**: Monoklin,  $P2_1/a$ ,  $M_r = 1477.93$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 23.325(7)$ ,  $b = 15.917(5)$ ,  $c = 18.433(7)$  Å,  $\beta = 105.82(6)^\circ$ ,  $V = 6584(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.49$  g cm<sup>-3</sup>,  $2 < 0 < 23^\circ$ ,  $\lambda(\text{Mo}_\text{K}) = 0.71069$  Å,  $\mu = 9.73$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.063$ , 7286 unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 5281 Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ) für Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 642 verfeinerte Parameter. – **3**: Monoklin,  $P2_1/a$ ,  $M_r = 1621.04$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 16.688(3)$ ,  $b = 17.210(3)$ ,  $c = 24.267(4)$  Å,  $\beta = 97.44(1)^\circ$ ,  $V = 6910(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.56$  g cm<sup>-3</sup>,  $1 < \theta < 23^\circ$ ,  $\lambda(\text{Mo}_\text{K}) = 0.71069$  Å,  $\mu = 10.9$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.063$ , 9575 unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 3436 Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ) für Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 707 verfeinerte Parameter. – Letzte Verfeinerung beider Strukturen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome; Wasserstoffatome nicht einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53953, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Synthetisiert in Analogie zum Acetamidoxim-Komplex: V. Chilou, P. Gouzerh, Y. Jeannin, F. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1469.

## Erzeugung und Ionisationsmuster der iso(valenz)elektronischen Verbindungen $\text{ClP}(=\text{O})_2$ und $\text{ClP}(=\text{S})_2$ \*\*

Von *Manfred Meisel\*, Hans Bock\*, Bahman Solouki und Matthias Kremer*

*Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet*

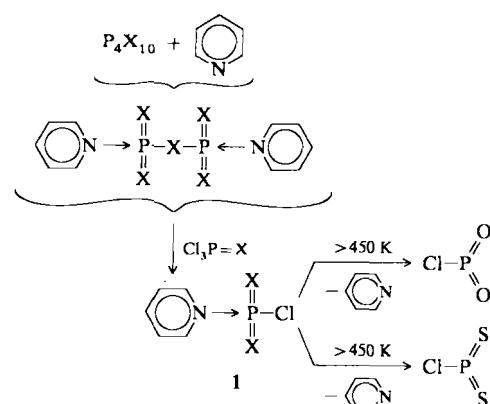
Vieratomige Chalcogen-Elementhalogenide  $\text{Hal}_2\text{E}=\text{X}$  und  $\text{HalE}=\text{X}_2$  mit 24 Valenzelektronen sind nach den „klassischen“ Walsh-Regeln<sup>[1]</sup> planar und finden sich für die Hauptgruppenelemente E zwischen den ebenfalls planaren, iso(valenz)elektronischen Molekülen  $\text{F}_3\text{B}$  und  $\text{SO}_3$  angesiedelt. Von ihnen konnten trotz ihrer grundsätzlichen Bedeutung für  $\pi/\sigma$ -Bindungsmodelle bislang nur die (diamagnetischen) Neutralverbindungen  $\text{Hal}_2\text{C}=\text{O}$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[2]</sup>,  $\text{Hal}_2\text{C}=\text{S}$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ )<sup>[2]</sup>,  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ <sup>[2]</sup> sowie  $\text{HalN}(\text{O})_2$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ )<sup>[2]</sup> durch ihre Ionisationsmuster charakterisiert werden, da sich ungesättigte Derivate wie  $\text{F}_2\text{Si}=\text{O}$ <sup>[3a]</sup> wegen ihrer Oligomerisationstendenz häufig nur in Edelgas-Matrizes bei tiefen Temperaturen erzeugen und untersuchen lassen. Dies gilt auch für  $\text{ClP}(=\text{O})_2$ , das bislang entweder bei wenig selektiven Gasreaktionen<sup>[3b]</sup> ausgefroren oder durch komplizierte<sup>[3c]</sup> Matrix-Photolyse von Ozon aus  $\text{ClP}=\text{O}$ <sup>[3d]</sup> erzeugt werden mußte (Schema 1).



Schema 1.

Demgegenüber bieten die aus Pyridin und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  oder  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  sowie  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$  bzw.  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{S}$  leicht zugänglichen<sup>[4]</sup> Betaine einen einfachen Zugang zu Dioxophosphor(v)-chlorid  $\text{ClP}(=\text{O})_2$  und dem erstmals gewonnenen Dithiophosphor(v)-chlorid  $\text{ClP}(=\text{S})_2$  (Schema 2).

Hier genügt nach Ausweis der PE-Spektren (Abb. 1) Verdampfen unter einem Druck von etwa 10 Pa zur Dissozia-



Schema 2.

[\*] Prof. Dr. M. Meisel

Zentralinstitut für Anorganische Chemie  
der Akademie der Wissenschaften  
Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin

Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki, Dipl.-Chem. M. Kremer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Gasphasen-Reaktionen, 76. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 75. Mitteilung: H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 911.