

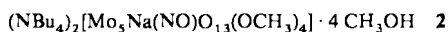
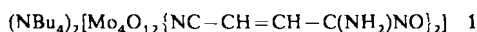
- [4] Alle neuen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen. Einige spektroskopische Daten von 2:  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 57.0 (C-13,14), 116.5 (C-2,8), 119.7 (C-4,6,10,12), 131.9 (C-1,3,7,9), 155.7 (C-5,11), 164.7 (C=O); MS ( $m/z$ ): 390 (100%,  $M^+$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2940, 2870, 1705, 1235, 755  $\text{cm}^{-1}$ ; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 244 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: Farblos, luftempfindlicher Feststoff;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 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,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 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%,  $M^+$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2984, 1734, 1275, 1261, 750  $\text{cm}^{-1}$ . 3 ist in entgasten ätherischen 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. Görlach, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3653; H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schneering, *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. Gompfer, 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 ( $\Delta G_{1,1}^\ddagger = 13.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 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 Metalloxotoberflächen beitragen kann. Vor kurzem wurden einige Organopolyoxomolybdat-Derivate synthetisiert, die mit  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2\oplus}$  [1] strukturell verwandt sind und in denen eine terminale Oxogruppe durch einen über Stickstoff gebundenen Diazenido-, Hydrazido-, Imido-, Nitrido-Liganden etc. ersetzt ist [2]. Einige zweikernige [3], vierkernige [4] und achtkernige [5] Diazenidomolybdän-Spezies sind ebenfalls bekannt. Trotz der offensichtlichen Analogie zwischen  $\text{RN}_2^\oplus$  und  $\text{NO}^\oplus$  [6] und umfassender Untersuchungen der

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



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

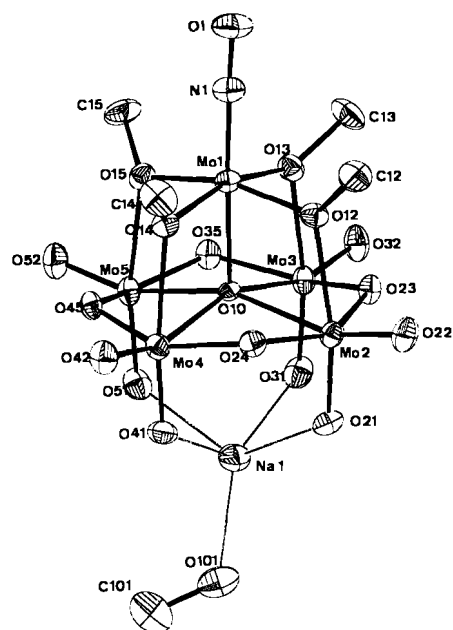
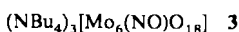


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-N1 1.75(1), N1-O1 1.22(1), Mo1-O10 2.122(5), Mo2-O10 2.343(5), Mo3-O10 2.363(5), Mo4-O10 2.319(5), Mo5-O10 2.348(5), Na-O10 3.191(7); Mo1-N1-O1 178(1). – Asymmetrische  $\text{OCH}_3$ -Brücken (gemittelte Werte): 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  $\text{Mo}^{\text{II}}$  asymmetrisch mit seinen vier  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Nachbarn. Aus der Ladung des Polyanions können formale Oxidationsstufen von Molybdän abgeleitet werden; dieses Polymolybdat enthält lokalisierte  $\text{Mo}^{\text{II}}$ - und  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Atome.

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



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

[\*] 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.

Beide Anionen sind fehlgeordnet, was die beobachteten Atomabstände beeinflusst. Da die Fehlordnung aber auch auf einer statistischen Verteilung von  $[\text{Mo}_6(\text{NO})_2\text{O}_{17}]^{4-}$  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 Eielektronenoxi-dationsprozeß 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 MoO- durch eine  $(\text{MoNO})^{3+}$ -Gruppe ableitet und sich als weiteres Mitglied in die Familie  $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{L}]^{n-}$  einreicht.

Die Verbindungen **2** und **3** sind die ersten Polyoxomolybdate 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; 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]

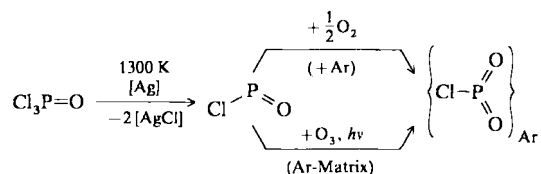
- [1] O. Nagano, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 2387.
- [2] a) T. C. Hsieh, J. Zubieta, *Polyhedron* 5 (1986) 1655; b) S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubieta, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3535; c) H. Kang, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1192.
- [3] a) D. Carrillo, P. Gouzerh, Y. Jeannin, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 749; b) V. Chilou, P. Gouzerh, Y. Jeannin, G. Olivares, F. Robert, T. C. Hsieh, J. Zubieta, *Polyhedron* 8 (1989) 29.
- [4] a) T. C. Hsieh, J. Zubieta, *Polyhedron* 5 (1986) 305; b) S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* 121 (1986) L43.
- [5] T. C. Hsieh, J. Zubieta, *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. Bögge, S. Sarkar, *ibid.* 94 (1982) 555 bzw. 21 (1982) 535; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1167; c) A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, 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>,  $2 < \theta < 23^\circ$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  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>,  $1 < \theta < 23^\circ$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  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 Zeitschriftentitels 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 $\text{CIP}(=\text{O})_2$ und $\text{CIP}(=\text{S})_2$ \*\*

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

Professor Christoph Rüdhardt zum 60. Geburtstag gewidmet

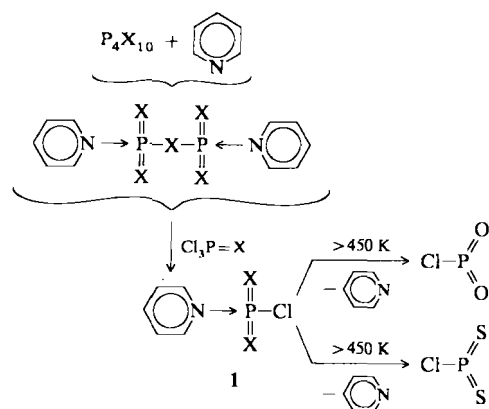
Vieratomige Chalcogen-Elementhalogenide  $\text{Hal}_2\text{E}=\text{X}$  und  $\text{HalE}(=\text{X})_2$  mit 24 Valenzelektronen sind nach den „klassischen“ Walsh-Regeln<sup>[1]</sup> planar und finden sich für die Hauptgruppenelemente E zwischen den ebenfalls planaren, iso(valenz)elektronischen Molekülen  $\text{F}_3\text{B}$  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 Oligomerisierungstendenz häufig nur in Edelgas-Matrices bei tiefen Temperaturen erzeugen und untersuchen lassen. Dies gilt auch für  $\text{CIP}(=\text{O})_2$ , das bislang entweder bei wenig selektiven Gasreaktionen<sup>[3b]</sup> ausgefroren oder durch komplizierte<sup>[3c]</sup> Matrix-Photolyse von Ozon aus  $\text{CIP}=\text{O}$ <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  $\text{CIP}(=\text{O})_2$  und dem erstmals gewonnenen Dithiophosphor(v)-chlorid  $\text{CIP}(=\text{S})_2$  (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.