

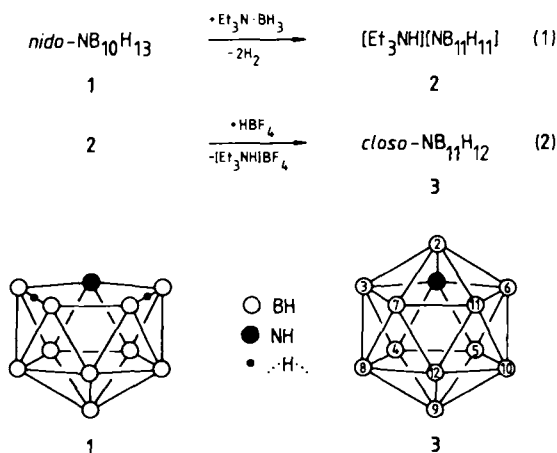
closo-Azadodecaboran NB₁₁H₁₂**

Von Jens Müller, Jan Runsink und Peter Paetzold*

Rhomboedrisch verzerrte B₁₂-Ikosaeder sind die Baueinheiten von elementarem Bor, Anionen mit exakter Ikosaedersymmetrie finden sich in Lösungen von Na₂[B₁₂H₁₂], und zu den Heterododecaboranen mit neutralen, isolierten Ikosaedereinheiten zählen die drei isomeren Dicarbododecaborane C₂B₁₀H₁₂. Sie enthalten mit Kohlenstoff das elektronegativste Element, das in Molekülverbindungen mit der Koordinationszahl 6 auftritt. Würde sich der noch elektronegativere Stickstoff als Heteroatom in ein Ikosaedergerüst der Zusammensetzung NB₁₁H₁₂ isoelektronisch zu C₂B₁₀H₁₂ und B₁₂H₁₂²⁻, einbauen lassen?

Eingedenk der Synthese von 1,2-C₂B₁₀H₁₂ durch Schließen der offenen *arachno*-Struktur von B₁₀H₁₂L₂ (L = Lewis-Base) mit den beiden C-Atomen von C₂H₂ haben wir immer wieder versucht, analoge Umsetzungen mit den zu Acetylen isoelektronischen Iminoboranen^[1], z. B. MeB≡NMe, durchzuführen, hatten dabei aber keinen Erfolg. Die Iminoborane reagieren schneller mit sich selbst unter Oligomerisierung als mit B₁₀H₁₂L₂. Da uns jedoch unlängst die Herstellung von *nido*-NB₁₀H₁₃ **1** gelungen war^[2], bot sich jetzt die Chance, das *nido*-Gerüst von **1** durch ein BH-Fragment zu schließen^[3]. Bei Zugabe von BH₃ zu **1** sollten zwei der hydridischen H-Atome von BH₃ mit den beiden protonischen H-Brückenatomen von **1** zu H₂ komproportionieren.

Tatsächlich läßt sich das offene Clusterboran **1** in einem Überschuß von Et₃N · BH₃ bei 140 °C schließen [Gl. (1)], jedoch erhält man zunächst quantitativ die ionogen gebaute Verbindung **2**^[4]. Aus dieser entsteht mit HBF₄ die korrespondierende Säure **3**, unser Zielmolekül, als sublimierbarer, farbloser Feststoff^[5] [Gl. (2)].



Der Beweis für die Konstitution von **3** läßt sich NMR-spektroskopisch führen: Drei ¹¹B-NMR-Dublett-Signale im Verhältnis 5:5:1^[5] weisen auf ein B₁₁-Gerüst mit fünfzähliger Symmetrie und 11 terminalen H-Atomen hin. Das 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum belegt, daß ein Satz von fünf äquivalenten B-Atomen (B7 bis B11) sowohl an einen zweiten derartigen Satz (B2 bis B6) als auch an ein einzelnes B-Atom auf der C₅-Achse (B12) gebunden ist. Außerdem ist kein

Kreuzpeak beobachtbar, der eine Bindung zwischen B12 und den Atomen B2 bis B6 anzeigen würde. Die Kopplungskonstanten J_{BH} = 177, 147 und 150 Hz für B2 bis B6, B7 bis B11 bzw. B12 deuten an, daß die dem N-Atom benachbarten B-H-Bindungen stärker sind als die übrigen. Beim mit **3** vergleichbaren *closo*-1-Methyl-1-phosphadodecaboran MePB₁₁H₁₁ geben die entsprechenden Kopplungskonstanten von 164, 150 und 150 Hz^[6] denselben Trend wieder. Die sich überlagernden Quartetts der drei Arten von H-Atomen sind im ¹H-NMR-Spektrum nicht auflösbar, ihre chemischen Verschiebungen^[5] lassen sich aber im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Experiment anhand dreier Kreuzpeaks bestimmen. Das N-gebundene H-Atom liefert im ¹H-NMR-Spektrum ein 1:1:1-Triplett mit J_{NH} = 62.5 Hz, eine Folge der symmetrischen Ladungsverteilung um das auf der C₅-Achse liegende ¹⁴N-Atom.

Die Titelverbindung ist das erste Cluster-Molekül mit einem sechsfach koordinierten N-Atom im Gerüst.

Arbeitsvorschrift

3: 0.50 g **1** [2] werden in 1.00 g Triethylamin-Boran gelöst und 3.5 h auf 140 °C erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem Et₃N · BH₃ im Vakuum bleibt NMR-spektroskopisch reines Produkt **2** zurück, das man in 5 mL einer 54proz. Lösung von HBF₄ in Diethylether aufnimmt. Die Lösung extrahiert man fünfmal mit je 20 mL Toluol, engt die Toluolphase zur Trockene ein und sublimiert bei 50 °C/0.001 Torr 0.25 g (47%) **3**.

Eingegangen am 24. August 1990 [Z 4150]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131179-98-1; **2**, 131180-01-3; **3**, 131179-99-2; Et₃N · BH₃ 1722-26-5; HBF₄, 16872-11-0.

[1] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.

[2] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1** (1990) 461.

[3] N. N. Greenwood, J. H. Morris, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 338; J. S. Beck, A. P. Kahn, L. G. Sneddon, *Organometallics* **5** (1986) 2552.

[4] **2:** NMR-Spektren in CD₂Cl₂ bei 25 °C; ¹H-NMR (300 MHz, TMS): δ = 1.28 (t, J = 7.2 Hz, 9H; CH₃), 1.79 und 1.98 (H an B2 bis B11 bzw. H an B12; gemessen und zugeordnet als Kreuzpeaks im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum), 3.08 (q, J = 7.2 Hz mit d, J = 5.0 Hz, 6H; CH₂), 7.6 (breit, 1 H; NH); ¹¹B-NMR (96.23 MHz, Et₂O · BF₃): δ = -10.3 (d, J = 147 Hz, 10B; B2 bis B11), -1.0 (d, J = 137 Hz, 1B; B12).

[5] **3:** NMR-Spektren in C₆D₆ bei 25 °C; ¹H-NMR (300 MHz, TMS): δ = 1.91, 2.46, 3.19 (H an B2 bis B6, an B7 bis B11, an B12; Messung und Zuordnung vgl. [4]), 2.95 (t; NH). ¹¹B-NMR (96.23 MHz, Et₂O · BF₃): δ = -11.9 (d, ν_{1/2} = 55 Hz; B7 bis B11), -9.8 (d, ν_{1/2} = 106 Hz; B2 bis B6), 2.7 (d; B12). ¹⁴N{¹H}-NMR (5.79 MHz, CH₃NO₂): δ = -282 (ν_{1/2} = 78 Hz). IR(CCl₄): ν [cm⁻¹] = 3299 (NH), 2622, 2579 (BH).

[6] T. D. Getmen, H.-B. Deng, L.-Y. Hsu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3612.

Radikalkationensalze von 1,3,6,8-Tetrakis(methylthio)pyren, neue, leicht zugängliche Verbindungen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und hervorragender Stabilität**

Von Gerhard Heywang* und Sigmar Roth

Professor Rudolf Gompper zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit der Entdeckung des Charge-Transfer-Komplexes aus Tetracyanquinodimethan (TCNQ) und Tetrathiafulvalen

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, J. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

Dr. J. Runsink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

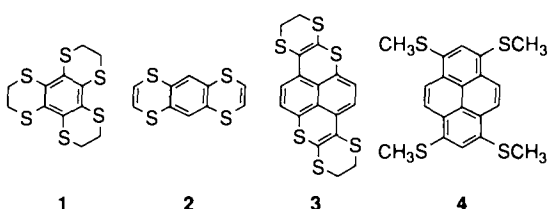
[*] Dr. G. Heywang
ZF-FKH, Geb. Q18
Bayer AG
W-5090 Leverkusen

Dr. S. Roth
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie (Kennzeichen 3 M 4022 9) gefördert.

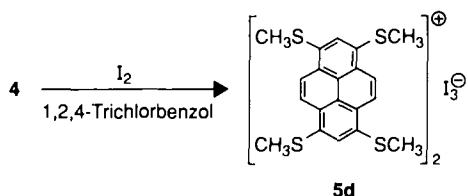
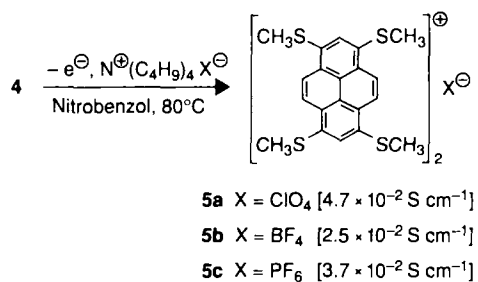
(TTF)^[11] haben die bereits in den fünfziger Jahren begonnenen Untersuchungen^[2] an elektrisch leitfähigen Radikalkationensalzen einen neuen Aufschwung erfahren, der unter anderem zu den supraleitfähigen Komplexen des Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalens (BEDT-TTF)^[3] führte. Nachteilig sind die aufwendigen Synthesen der Donormoleküle (TTF, fünfstufige Synthese mit 55 % Gesamtausbeute^[4, 5]; BEDT-TTF, fünf Stufen mit 35 % Ausbeute^[6]) und die geringe Stabilität der Radikalionensalze (z. B. sind Halogenkomplexe von Pyren und Perylen nicht lagerstabil^[7]).

Die Suche nach neuartigen schwefelhaltigen Donorkomponenten führte unter anderem zu Verbindungen wie **1–3**^[8–10]. Die Gesamtausbeuten der vielstufigen Synthesen liegen hier wie auch in vielen anderen Fällen unter 12 %. Wir berichten nun über die Titelverbindung **4**, eine leicht und in großen Mengen zugängliche Donorkomponente. Die daraus herstellbaren Radikalkationensalze zeichnen sich durch sehr gute elektrische Leitfähigkeit und hohe Stabilität bezüglich der thermischen Zersetzung aus.



Die Halogenierung von Pyren führt in quantitativer Ausbeute zu 1,3,6,8-Tetrahalogenpyren^[11], das mit Natriummethylsulfid in aprotischen Lösungsmitteln zum Tetrakis(methylthio)pyren **4** in Ausbeuten bis zu 98 % reagiert. Durch Elektrokristallisation erhält man aus **4** in Gegenwart geeigneter Leitsalze die Radikalkationensalze **5a–c** mit Pulverleitfähigkeiten zwischen 10^{-1} und $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

5a zeigt Einkristalleitfähigkeitswerte von 300 bis 677 S cm^{-1} , die mit abnehmender Temperatur ansteigen. Wegen hoher mechanischer Spannungen durch die Vierpunkt kontaktieren bei der Leitfähigkeitsmessung konnte die Temperaturabhängigkeit nur bis 260 K verfolgt werden.



Durch Umsetzung von **4** mit Iod erhält man den Komplex **5d** (Pulverpreßling, drucklos $5–10 \text{ S cm}^{-1}$). Die Temperaturabhängigkeit der Einkristalleitfähigkeit ist in Abbildung

1 wiedergegeben. Mit abnehmender Temperatur steigt die Einkristalleitfähigkeit bis $T_i = 46 \text{ K}$ stetig an, auch wenn der Kurvenverlauf stufenförmige Abschnitte aufweist, in denen der Zahlenwert von σ plötzlich abnimmt. Diese Stufen im Kurvenverlauf interpretieren wir als Folge von Mikrorissen im Kristall, da in einem Kristall trotz vieler solcher Stufen bei Raumtemperatur wieder der ursprüngliche Leitfähigkeitswert gefunden worden ist.

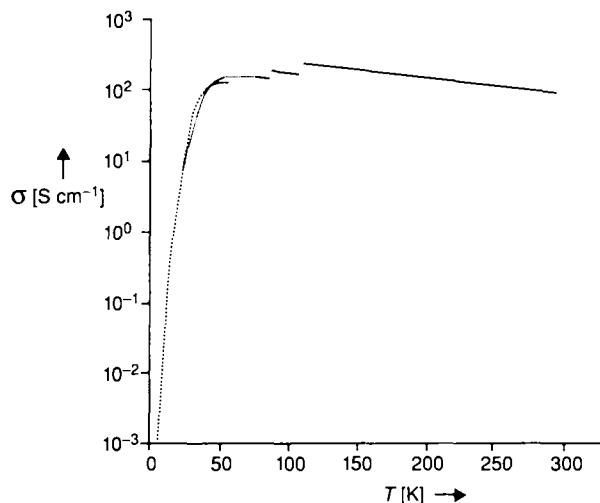


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Komplexes **5d**, gemessen an einer Kristallnadel von 0.4 mm Länge. Bei Wiedererwärmen ist die Kristallnadel bei 60 K zerbrochen. Die punktierte Linie bedeutet eine geringere Dichte von Meßpunkten.

Trägt man $\ln \sigma$ gegen $1/T$ auf, ist die Funktion von 46 K bis 10 K streng linear. Hieraus resultiert eine Aktivierungsenergie von $kT_0 = 0.011 \text{ eV}$ mit $T_0 = 130 \text{ K}$. Für die meisten durch eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung induzierten Übergangstemperaturen gilt $T_0 = 3.5 T_i$ ^[12]. Diese Bedingung ist für **5d** relativ gut erfüllt.

Während sich der TTF-Iodkomplex bei 180 °C und der entsprechende BEDT-TTF-Komplex bei 220 °C durch Reaktion des Iodid-Ions mit der Donorkomponente zersetzt, beobachtet man bei **5d** oberhalb 245 °C die Rückbildung von **4** unter Iodabspaltung. Diesen Stabilisierungseffekt bewirken die vier Methylthioester. Das bestätigt der Vergleich mit dem Iodkomplex des bereits früher beschriebenen 1,6-Bis(methylthio)pyrens^[13] (Halbwellenpotential: 0.96 V^[14]), der bei Raumtemperatur pro Tag etwa 1 % Iod (Anfangsleitfähigkeit eines Pulverpreßlings $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) verliert. Bei **4** wird cyclovoltammetrisch ein Potential von $E_1 = 0.65 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl gefunden^[15]. Für die hohe Stabilität der neuen Radikalkationensalze dürften sowohl die günstige Lage des Redoxpotentials als auch die Symmetrie von **4** eine Rolle spielen.

Die Herstellung diverser Radikalkationensalze von **4** ist auch in Gegenwart geeigneter Anionen mit Oxidationsmit-

Tabelle 1. Vergleich der Einkristalleitfähigkeiten $\sigma [\text{S cm}^{-1}]$ verschiedener Radikalkationensalze.

Anion	TTF	Kation BEDT-TTF	3	4
I ₃ ⁻	100–450 [16]	60–250 [17, 18] (10–50 [20]) [a]	42 [19]	110
ClO ₄ ⁻	10^{-5} [21] [b]	33 [22]		300–677

[a] Erster Wertebereich bezieht sich auf die α -Modifikation, zweiter auf die β -Modifikation. [b] Leitfähigkeit eines Pulverpreßlings.

teln wie H_2O_2 und KMnO_4 in wäßrigem Medium unter geringfügigem Zusatz von Tetrahydrofuran und Schwefelsäure möglich. **5a**, hergestellt in Gegenwart von NaClO_4 , zeigt bei den genannten Oxidationsmitteln dieselben Pulverleitfähigkeitswerte wie elektrochemisch hergestelltes **5a**. Die Einkristalleitfähigkeitswerte in Tabelle 1 zeigen, daß die Radikalkationensalze der Donorkomponente **4** die höchsten Meßwerte haben.

Arbeitsvorschriften

4: In einem 2-L-Dreihalskolben werden 29 g Natriummethylsulfid in 800 mL Dimethylformamid vorgelegt und 46,6 g 1,3,6,8-Tetrabrompyren [11] portionsweise eingetragen. Nach 15 h bei 100 °C versetzt man mit 800 mL Wasser und filtriert den gelben Niederschlag ab, der mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 31,5 g **4** (91 %). In *N,N'*-Dimethyl-2-imidazolidinon bei Raumtemperatur erhält man **4** mit 98 % Ausbeute, $\text{Fp} = 270$ °C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1595, 1484, 1440, 1280, 1225, 1096, 1008, 968, 848, 819; befriedigende Elementaranalyse (C, H, S); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2SO_4 , 20 °C, TMS): $\delta = 2.60$ (s, 12H, S- CH_3), 6.90 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{}$), 8.36 (s, 4H, $-\text{HC}=\text{CH}-$).

5a: In einer 100 mL-Elektrolysezelle mit zwei Platinblech-Elektroden im Abstand von 1 cm wird eine Lösung von 386 mg (1 mmol) **4** und 1.71 g (5 mmol) Tetrabutylammoniumperchlorat in 100 mL Nitrobenzol bei 80 °C 24 h bei einer Stromstärke von 1.5 mA elektrolysiert, wobei sich eine Zellspannung von 1.6 V einstellt. An der Anode scheiden sich 186 mg bis zu 1 mm lange schwarz glänzende Nadeln von **5a** ab (42.5%, Stromausbeute 16%). $\text{Fp} = 230$ °C (Zers.). Befriedigende Elementaranalyse (C, H, S, Cl); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1095 (ClO_4^-); ESR: $g = 2.0049$ ($\nu_{1/2} = 14.5$ G), 0.004 Spins pro Komplex (Vergleichssubstanz „strong pitch“ der Fa. Bruker). Die Struktur von **5a** ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [23].

5d: Zu einer 120 °C heißen Lösung von 772 mg (2 mmol) **4** in 10 mL 1,2,4-Trichlorbenzol wird eine Lösung von 508 mg (2 mmol) Iod in 10 mL 1,2,4-Trichlorbenzol zugesetzt. Es fallen sofort schwarze Kristalle mit goldenem Glanz aus. Nach Abkühlen der Lösung saugt man ab und wäscht mit Dichlormethan. Man erhält 1.15 g (quant.) **5d**. Befriedigende Elementaranalyse (C, H, S, I); IR (KBr): Keine Banden; ESR: $g = 2.0054$ ($\nu_{1/2} = 14$ G), 0.007 Spins pro Komplex (Vergleichssubstanz „strong pitch“ der Fa. Bruker). Eine Röntgenstrukturanalyse von **5d** liegt vor [23].

Eingegangen am 23. August 1990 [Z 4147]

CAS-Registry-Nummern:

4, 127942-56-7; **5a**, 127942-68-1; **5d**, 127942-79-4; Natriummethylsulfid, 5188-07-8; 1,3,6,8-Tetrabrompyren, 128-63-2; Tetrabutylammoniumperchlorat, 1923-70-2.

- [1] W. E. Hatfield: *Molecular Metals*, Plenum, New York 1979.
- [2] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* 29 (1956) 213.
- [3] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1988, 55.
- [4] L. R. Melby, H. D. Hartzler, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2456; für eine achsstufige Synthese siehe [5].
- [5] K. Lerstrup, I. Johannsen, M. Jorgensen, *Synth. Met.* 27 (1988) B9.
- [6] K. S. Varma, A. Bury, N. J. Harris, A. E. Underhill, *Synthesis* 1987, 837.
- [7] J. Kommandeur, F. R. Hall, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 129.
- [8] R. Lapouyade, J.-P. Morand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 223.
- [9] T. Nabeshima, S. Iwata, N. Furukawa, K. Morihashi, O. Kikuchi, *Chem. Lett.* 1988, 1325.
- [10] K. Nakasuji, M. Sasaki, T. Kotani, I. Murata, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, A. Kawamoto, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6970.
- [11] H. Vollmann, H. Becker, M. Correll, H. Streeck, *Liebigs Ann. Chem.* 531 (1937) 1.
- [12] D. Jérôme, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* 31 (1982) 299.
- [13] A. Zweig, A. H. Maurer, B. G. Roberts, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1322.
- [14] Das polarographische Halbwellenpotential gegen SCE entspricht dem cyclovoltammetrischen Potential $E_1 \pm 0.04$ V. J. Heinze, persönliche Mitteilung 1990.
- [15] Wir danken Prof. J. Heinze, Universität Freiburg, für die cyclovoltammetrische Messung.
- [16] R. J. Warrak, T. A. Callcott, C. R. Watson, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3336.
- [17] K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, I. Henning, H. J. Keller, H. W. Schäfer, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107 (1984) 45.
- [18] K. Bender, I. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 108 (1984) 359.

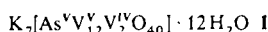
- [19] K. Nakasuji, T. Kotzani, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Synth. Met.* 19 (1987) 385.
- [20] E. B. Yagubskii, I. F. Schegolev, V. N. Laukhin, P. A. Konovovich, M. V. Kartsovnik, A. V. Zvarykina, L. I. Buravov, *Sov. Phys. JEPT Lett.* 39 (1984) 12; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 113 119x.
- [21] E. I. Zhilyaeva, R. N. Lyubovskaya, N. L. Khidekel, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 269 (1983) 121.
- [22] H. Inokuchi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1747. Dieser Komplex hat die Zusammensetzung $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$.
- [23] G. Heywang, S. Roth, L. Born, *Synth. Met.*, im Druck.

$[\text{As}^{\text{V}}\text{V}_{12}^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{7\ominus}$, ein topologisch interessanter, gemischtvalenter Cluster als Modell für Verwitterungsminerale des Vanadiums**

Von Achim Müller*, Joachim Döring, M. Ishaque Khan und Volker Wittneben

Die Geochemie des basaltophilen Vanadiums, das man in relativ hohen Konzentrationen in biogenen Lagerstätten findet, ist „eigenartig und komplex“^[1a], aber auch von erheblicher Bedeutung. Es gibt kaum „wichtige“ Vanadiumsulfid-Mineralien (Patronit VS_4), während die Zahl der durch Verwitterung von magmatischen und postmagmatischen Gesteinen entstandenen oxidischen Spezies^[1b,c] aufgrund der hohen Affinität von Vanadium zu Sauerstoff^[2] sehr groß ist. Der leichte Wechsel der Oxidationsstufen, der für Vanadium charakteristisch ist (V^{V} bis V^{III} in wäßriger Lösung, wobei V^{V} und V^{IV} stabil sind und sich leicht ineinander überführen lassen), hat Konsequenzen für die Katalyse (z. B. „ V_2O_5 “-Katalysator für die Schwefelsäure-Produktion^[3]), die Biochemie (alle genannten Wertigkeitsstufen sind in V-Proteinen gefunden worden^[4]), aber auch für die Geochemie^[5] mit ihrer ungewöhnlichen Vielfalt an gemischtvalenten Mineralien (z. B. dem blaugrünen Sherwoodit mit diskretem Anion^[6]).

Wir konnten jetzt erstmals einen Cluster synthetisieren, der dem Anion im Sherwoodit ähnlich ist. Durch Reduktion von V^{V} mit SCN^\ominus entsteht in Gegenwart von As^{V} in acider wäßriger Lösung blauschwarzes **1**. Verbindung **1** wurde



durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Bestimmung des V^{IV} -Anteils und Thermogravimetrie (Kristallwasser)), IR-, Raman- (und Prä-Resonanz-Raman-), UV/VIS/NIR- und ESR-Spektroskopie, magnetochemische Messungen (siehe Experimentelles), MO-Berechnungen sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[7] charakterisiert.

Während wir bisher eine eindeutige Präferenz für die Bildung von $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Clustern mit hoher Zahl von V^{IV} -Zentren festgestellt haben, gelangten wir nun durch Verwendung des schwachen Reduktionsmittels SCN^\ominus ($2\text{SCN}^\ominus \rightleftharpoons (\text{CNS})_2 + 2\text{e}^\ominus$) im sauren Medium zu Spezies mit einer geringeren Anzahl an V^{IV} -Zentren.

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. J. Döring, Doz. Dr. M. I. Khan, Dipl.-Chem. V. Wittneben, Fakultät für Chemie der Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Postfach 8640, W-4800 Bielefeld 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Westfälisch-Lippischen Universitätsgesellschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt für magnetische Messungen und Herrn Dr. H. Böge für seine Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.