

CAS-Registry-Nummern:

1, 122425-14-3; 2, 122425-15-4; 3, 122425-16-5; 4, 122443-09-8; 4 (ohne THF), 122425-17-6; Yb(C₆F₅)₂, 66080-22-6; C₃H₅PPH₂, 58109-48-1; PtMe₂(cod), 12266-92-1.

- [1] R. L. Dubois, C. W. Eigenbrot, A. Miedaner, J. C. Smart, R. C. Haltiwanger, *Organometallics* 5 (1986) 1405; R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 167, zit. Lit.
- [2] H. Schumann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 474.
- [3] W. J. Evans, *Polyhedron* 6 (1987) 803.
- [4] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 915.
- [5] F. Mathy, J. P. Lampin, *Tetrahedron* 31 (1975) 2685.
- [6] G. B. Deacon, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 103.
- [7] 1 (Ausbeute 46%) und 2 (80%) wurden durch Elementaranalysen und spektroskopisch charakterisiert; UV/VIS: 1 (Nujol): λ_{\max} = 430, 590 nm, (THF): 400, 520 nm; 2 (Nujol): 390, 510 nm; ¹H-NMR: 1 (C₆D₆O, TMS int.): δ = 5.87 (t, br., C₅H₄P), 5.95 (t, ³J(HP) = 3 Hz, C₅H₄P), 7.17 (m, br., Ph); ³¹P{¹H}-NMR: 1 (THF, 85% H₃PO₄ ext.): δ = -20.5.
- [8] 3 (Ausbeute 79%) wurde durch Elementaranalysen und spektroskopisch charakterisiert; ¹H-NMR (C₆D₆O, TMS int.): δ = 0.22 (t, ³J(HP) = 8 Hz, ²J(HPt) = 68 Hz, MePt), 2.30 (s, 3H, MePh), 5.74 (s, br., C₅H₄P), 5.81 (s, br., C₅H₄P), 7.08–7.21 (m, PhP + PhMe), 7.49 (t, ³J(HP) = 8 Hz, PhP), ³¹P{¹H}-NMR (THF, 85% H₃PO₄ ext.): δ = 17.1 (t, ¹J(PPt) = 1920 Hz).
- [9] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* 10 (1973) 335.
- [10] 4, luftempfindliche rote Plättchen, C₄₈H₅₈O₃P₂Yb, *M_r* = 1113.1, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 14.181(4), *b* = 14.927(5), *c* = 12.701(3) Å, α = 100.34(2), β = 106.87(2), γ = 112.78(3)°, *V* = 2238.6 Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.651 g cm⁻³, *F*(000) 1096, MoK α -Strahlung 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, θ -2 θ -Scans im Bereich 1° ≤ 2 θ ≤ 52° bei 140(5) K, 8462 unabhängige Reflexe, 6798 beobachtete Reflexe mit (*F_o* ≥ 4 σ (*F_o*)). Daten auf Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie empirisch auf Absorption (min, max. 0.88/1.17) korrigiert. Strukturlösung durch Patterson- und Fourier-Methodik, Verfeinerung im geblockten Kleinste-Quadrate-Modus. Ein THF-Ligand ist fehlgeordnet (O2, C41–C44) mit zwei bevorzugten Positionen für C41 und C42. Die Atome C41–C44 wurden isotrop, alle anderen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen (*d*(C–H) = 1.08 Å) mit einem einheitlichen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Die Einheitsgewichtung für die gesamte Verfeinerung ergab *R* = 0.038 (maximales shift/error-Verhältnis 0.014). Zwei Peaks mit 3.64 und 3.56 e/Å³ Elektronendichte werden dem zusätzlichen THF-Molekül zugeschrieben. Die anomalen Dispersionssterme wurden mit SHELX-76 [11] berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54051, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] G. M. Sheldrick: *SHELX-76 Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge (UK).
- [12] M. F. Lappert, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, R. Shakir, J. Holton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 987.
- [13] J. M. Wisner, T. J. Bartczuk, J. A. Ibers, *Organometallics* 5 (1986) 2044.

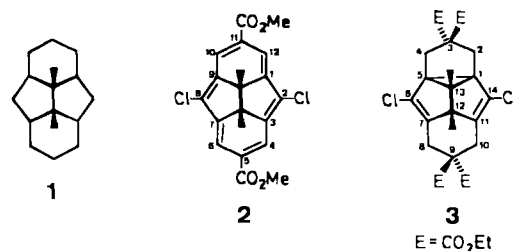
Vom Bicyclo[3.3.0]octangerüst zu mehrfach überbrückten [12]Annulenen und Semibullvalenen**

Von Harald Kohnz, Bernhard Düll und Klaus Müllen*

Der bisher unbekannte Tetracyclus 1 (12,13-*cis*-Dimethyl-tetracyclo[9.2.1.0^{5,13}.0^{7,12}]tetradecan) ist der Grundkörper attraktiver Zielverbindungen: Erzeugung einer cyclischen π -Konjugation führte zu einem Ethandiyliiden[12]annulen, und geeignete Umwandlung der zentralen Bicyclo[3.3.0]octaneinheit ergäbe ein langgesuchtes zweifach überbrücktes Semibullvalen. Als erste Beispiele für beide Titelsysteme stellen wir die Verbindungen 2 und 3 vor. Das Annulen 2 kann als konformativ starres 12 π -Analogon von Cyclooctatetraen für das Studium von Elektronentransferprozessen dienen,

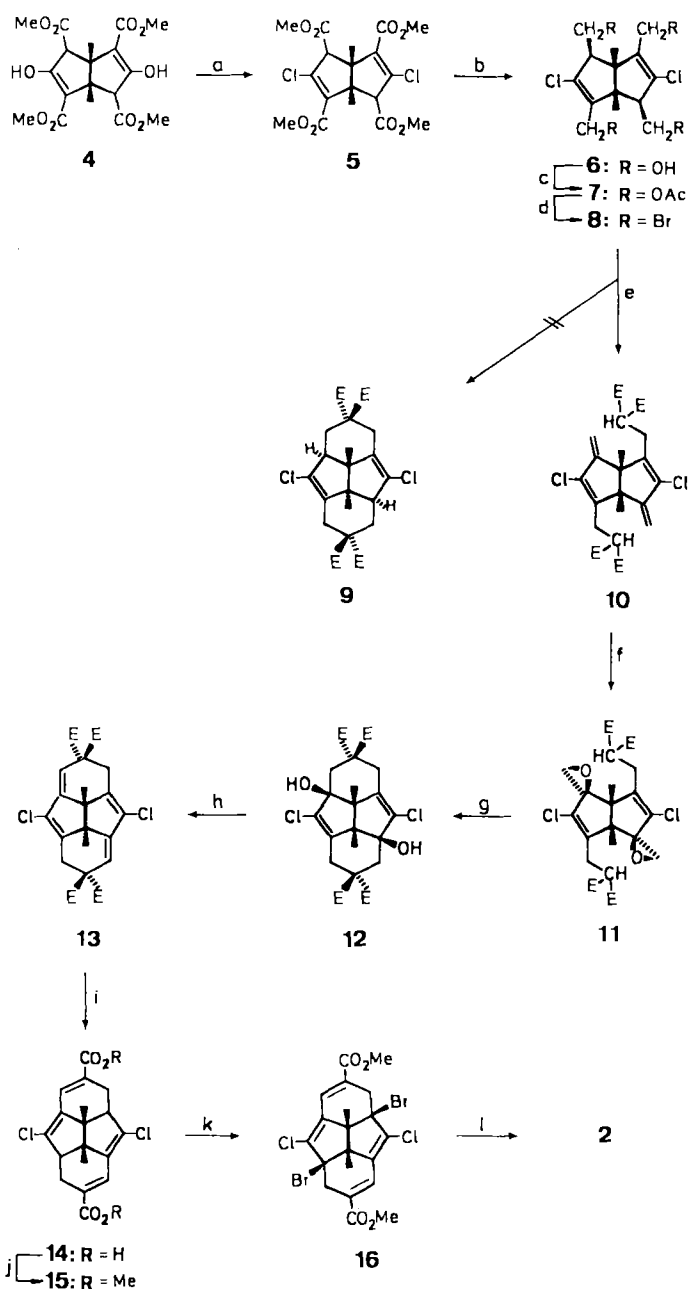
[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. H. Kohnz, Dipl.-Chem. B. Düll
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



und das gespannte Semibullvalen 3 ist von Bedeutung für die Untersuchung extrem schneller Cope-Umlagerungen.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von 2 und 3 bietet sich der leicht zugängliche Tetraester 4^[1] an, denn er enthält bereits 14 der 16 notwendigen C-Atome (von 1) in der topo-



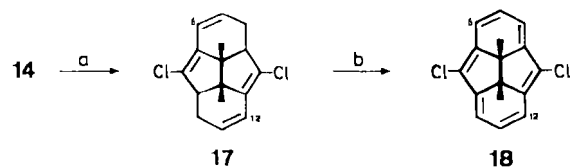
Schema 1. a) 1. 6 PCl₅, CHCl₃, Δ , 5 h; 2. MeOH/H⁺, 65%. b) LiAlH₄, Ether, Δ , 4 h. c) Ac₂O, Pyridin, 100 °C, 2 h. b + c: 65%. d) HBr 33proz. in AcOH, 85 °C, 2 d, 88%. e) 4 KCH(CO₂Et)₂, DME/THF, RT, 80%. f) *m*-Chlorperbenzoesäure, Ether, RT, 18 h. g) KO^tBu, THF, 0 °C → RT, 2 h. h) *p*-CH₃-C₆H₄-SO₃H, CHCl₃, Δ , 2 h. f–h: 30%. i) KOH, MeOH/H₂O. j) CH₃N₂, Ether, i + j: 81%. k) 2 *N*-Bromsuccinimid/CCl₄, 85%. l) KOAc, Acetonitril, Δ , 12 h, 50%.

logisch richtigen Anordnung^[2]. Das Synthesekonzept (Schema 1) sieht die Kupplung zweier Malonateinheiten mit einem sich von **4** ableitenden tetrafunktionellen Elektrophil vor. Zur Erhaltung der Doppelbindungen des „Bisenols“ **4** sowie zur Fixierung ihrer *anti*-Anordnung wird zunächst durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und erneute Veresterung der ebenfalls angegriffenen allylständigen Carbonylfunktionen das Dichlorid **5** erzeugt. Das durch Reduktion von **5** entstehende Tetrol **6** wird über eine Tetraacetat-Zwischenstufe **7** in das tetrafunktionelle Bromid **8** übergeführt.

Der direkte Einbau eines Malonesters (unter Entstehung von **9**) ist aus sterischen Gründen nicht möglich. Die Behandlung von **8** mit Kalium-diethylmalonat führt statt dessen zu **10**. Daher wird zunächst durch eine regio- und (*exo*)-stereoselektive Epoxidierung der exocyclischen Doppelbindungen von **10** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Diethylether ein neues Elektrophil (**11**) mit „umgekehrter“ Konfiguration an C-4 und C-8 erzeugt. Nach Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butoxid kommt es dann zum erwünschten zweifachen Ringschluß unter Bildung des Diols **12**. An dieser Stelle verzweigen sich die zum Annulen **2** und zum Semibullvalen **3** (Schema 3) führenden Wege.

Das Diol **12** ist nicht unzersetzt isolierbar, wohl aber das durch saure Dehydratisierung entstehende Tetrahydro[12]annulen **13**. Verseifung und Decarboxylierung der Malonateinheit liefern auf schonende Weise die Dicarbonsäure **14**, die mit etherischer Diazomethanlösung in den Dimethylester **15** überführt wird. Das Dibromid **16** entsteht durch eine selektiv ablaufende Wohl-Ziegler-Bromierung und kann mit Kaliumacetat in Acetonitril zu **2** dehydrobromiert werden.

Wesentlich ist die Gegenwart von (Alkoxy-carbonyl- und Chlor-)Substituenten in **2**, die einerseits zur Stabilisierung des 4n- π -Annulens beitragen und andererseits eine Verknüpfung mehrerer Annuleneinheiten und damit eine Oligomerisierung redoxaktiver 4n- π -Systeme erlauben^[3]. Verbindung **14** kann zu **17** decarboxyliert werden; **17** läßt sich durch Bromierung/Dehydrobromierung in das [12]Annulen **18** überführen (Schema 2).

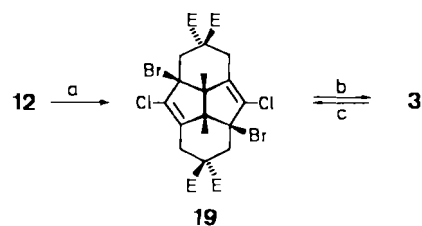


Schema 2. a) Cu_2O , Chinolin, 210 °C, 2 h, 46 %. b) 1. *N*-Bromsuccinimid/ CCl_4 ; 2. Diazabicycloundecen, THF, 0 °C.

Das [12]Annulen **2** [^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): $\delta = 2.51$ (CH_3), 3.69 (OCH_3), 5.95 (H-4,6,10,12)]^[4] bildet grün-schwarze Kristalle ($\text{Fp} = 140\text{--}142^\circ\text{C}$), die in organischen Solventien eine orange-braune Lösung ergeben. Vergleicht man die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der Annulene **2** und **18** [^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.58$ (CH_3), 5.1–5.5 (m, CH)] mit denen der nicht cyclisch-konjugierten Modellverbindungen **15** und **17**, so zeigt sich in **2** und **18** eine deutliche Abschirmung der Ringprotonen (**2/15**: $\Delta\delta_{\text{H}}$ (H-6) = 1.40; **18/17**: $\Delta\delta_{\text{H}}$ (H-6) = 1.02) sowie eine Entschirmung der Methylprotonen (**2/15**: $\Delta\delta_{\text{H}}$ = 1.43; **18/17**: $\Delta\delta_{\text{H}}$ = 1.53). Diese Befunde sind nur durch die Paratropie der cyclischen 4n- π -Systeme zu erklären^[5,6].

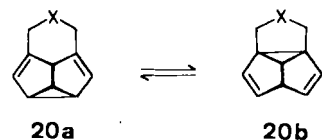
Die Umsetzung des rohen Diols **12** mit Phosphortribromid führt unmittelbar zu einem Semibullvalenvorläufer, dem *exo,exo*-Dibromid **19**. Durch reduktive Enthalogenie-

rung mit Magnesium unter NMR-spektroskopischer Kontrolle^[7] kann hieraus **3**^[8] erzeugt werden. Ein chemischer Strukturbeweis für **3** läßt sich durch die Reaktion mit Brom führen, bei der **19** zurückgebildet wird^[3,9] (Schema 3).



Schema 3. a) PBr_3 , CHCl_3 , 0 °C, 35 % bezogen auf **10**. b) Mg, THF, quant. c) Br_2 , CCl_4 , -78°C , 63 %.

Die Attraktivität der Semibullvalene erwächst aus ihrer besonders gespannten Divinylcyclopropan-Struktur, die eine entartete Cope-Umlagerung mit einer extrem niedrigen Aktivierungsbarriere erlaubt. Durch Substitution^[10–13] oder durch den Einbau von Stickstoffatomen^[14,15] wurde versucht, die Cope-Umlagerung weiter zu beschleunigen, jedoch konnte der Extremfall mit einem „bishomoaromatischen“ Grundzustand noch nicht verwirklicht werden. Bei einer einfachen Überbrückung des Semibullvalengerüsts wie in **20a**^[16] sind die Valenztautomere **20a/20b** nicht mehr äquivalent. Im ersten doppelt überbrückten Semibullvalen **3**,



X = z. B. CH_2 , $(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_3$, O, S, NR, $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2$, $\text{CH}_2\text{--S--CH}_2$

dessen Cope-Umlagerung wiederum entartet ist, sollten die beiden Brücken die Spannung des Grundzustandes stärker erhöhen als die des Übergangszustandes und damit die Aktivierungsbarriere der Cope-Umlagerung senken^[17]. Bei einer ^{13}C -NMR-Messung an **3** [50 MHz, Dimethylether- $[\text{D}_8]$ -THF (5:1)] konnte für das Mittelwertsignal der terminalen Zentren C-1,5,7,11 der Allylsysteme bei -160°C noch keine signifikante Linienverbreiterung festgestellt werden. Die Cope-Umlagerung ist in der NMR-Zeitskala selbst bei dieser Temperatur rasch. Damit läßt sich für **3** anhand der Eyring-Beziehung eine obere Grenze für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_{93}^\ddagger der Cope-Umlagerung von ca. 15 kJ mol^{-1} ^[18] angeben, die deutlich unter dem Wert von Semibullvalen ($\Delta G_{93}^\ddagger = 23\text{ kJ mol}^{-1}$)^[19,20] liegt.

Eingegangen am 24. April 1989 [Z 3304]

CAS-Registry-Nummern:

2, 122425-03-0; **3**, 122425-04-1; **4**, 79150-94-0; **5**, 122442-94-8; **6**, 122442-95-9; **7**, 122442-96-0; **8**, 122442-97-1; **10**, 122425-05-2; **11**, 122425-06-3; **12**, 122425-07-4; **13**, 122425-08-5; **14**, 122425-09-6; **15**, 122425-10-9; **16**, 122442-98-2; **17**, 122425-11-0; **18**, 122425-12-1; **19**, 122425-13-2; Kalium-diethylmalonat, 37892-24-3.

[1] U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4885; S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish, U. Weiss, *Org. Synth.* 64 (1986) 27.

[2] Die Konfiguration konnten wir durch ein homonucleares NOE-Experiment bestimmen.

[3] H. Kohnz, M. Krauss, K. Müllen, noch unveröffentlicht.

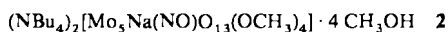
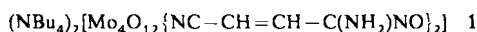
- [4] Alle neuen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen. Einige spektroskopische Daten von 2: ^{13}C -NMR (50 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 18.4$ (CH_3), 52.4 (OCH_3), 57.0 (C-13,14), 116.5 (C-2,8), 119.7 (C-4,6,10,12), 131.9 (C-1,3,7,9), 155.7 (C-5,11), 164.7 (C=O); MS (m/z): 390 (100%, M^+); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940, 2870, 1705, 1235, 755 \text{ cm}^{-1}$; UV (CH_2Cl_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; ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.10$ (CH_3), 1.222, 1.224 (OCH_2CH_3), 2.85 (H-2,4,8,10), 4.08, 4.13 (OCH_2); ^{13}C -NMR (50 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 9.6$ (C- CH_3), 14.26, 14.31 (OCH_2CH_3), 30.0 (C-2,4,8,10), 61.8 (C-3,9), 62.1 (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 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. Görlach, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3653; H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *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 RN_2^\oplus und 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-

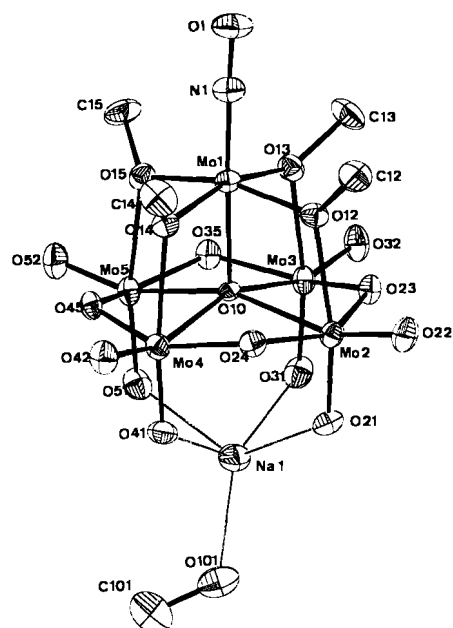
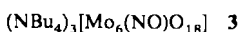


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-N1 1.75(1), N1-O1 1.22(1), Mo1-O10 2.122(5), Mo2-O10 2.343(5), Mo3-O10 2.363(5), Mo4-O10 2.319(5), Mo5-O10 2.348(5), Na-O10 3.191(7); Mo1-N1-O1 178(1). – Asymmetrische OCH_3 -Brücken (gemittelte Werte): Mo1-O(12–15) 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 Mo^{II} asymmetrisch mit seinen vier Mo^{VI} -Nachbarn. Aus der Ladung des Polyanions können formale Oxidationsstufen von Molybdän abgeleitet werden; dieses Polymolybdat enthält lokalisierte Mo^{II} - und Mo^{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.