

## HANS-LUDWIG KRAUSS und WALTER HUBER

## Über nicht-salzartige Molybdän(VI)-Komplexe

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 18. April 1961)

Aus  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und elektroneutralen, organischen Liganden (Säureanhydride, Säureester, Äther, Ketone, Aldehyde, Nitrile) wurden Komplexe der allgemeinen Formel  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Lig}_2$  hergestellt. Die Säureanhydrid-Komplexe sind auch aus  $\text{MoO}_3$  und dem Säurechlorid zugänglich; eine weitere allgemeine Darstellungsmethode beruht auf dem nachträglichen Austausch der organischen Liganden. — Die neu aufgefundenen Substanzen bilden farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle; in Benzol sind sie mit einfachem Formelgewicht ohne Dissoziation löslich. Auf Grund von IR-Spektren und Dipolmessungen kommt den Verbindungen eine Dipolkomplex-Struktur der Koordinationszahl 6 zu. — Die Untersuchungen der schon länger bekannten, als  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$  und  $\text{MoO}_2(\text{OCH}_3)_2$  aufgefaßten Substanzen ergab für die erstere die Struktur eines Molybdänylchlorid-hydrats  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die zweite erwies sich als Alkoholat  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

A. Komplexe der allgemeinen Formel  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Lig}_2$ 

Die Auffindung organisch substituierter, homöopolarer Derivate des Chroms(VI) (Chromsäure-ester, Chromylacetat) ließ auch die Untersuchung der Verhältnisse beim homologen Molybdän(VI) lohnend erscheinen. Hier war bisher lediglich der sog. Molybdänsäure-methylester beschrieben worden<sup>1)</sup>; dies war umso erstaunlicher, als beim  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  außer der Bildung von Cr-analogen Verbindungen eine Erhöhung der Koordinationszahl auf 6 und damit eine größere Mannigfaltigkeit der möglichen Verbindungstypen zu erwarten war.

Bei Versuchen zur Darstellung von Molybdänylacetat wurde beim Zusammenbringen von Acetylchlorid mit wasserfreiem Natriummolybdat eine lebhafte Reaktion beobachtet, bei der sich neben einem farblosen Pulver eine dunkelbraune Lösung bildete. Aus dieser schieden sich auf Zusatz von Petroläther farblose Kristalle der Zusammensetzung  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$ <sup>2)\*)</sup> aus, die sich in Benzol monomolekular und ohne Dissoziation lösten. Der Salzurückstand erwies sich als Natriumchlorid; in der Lösung ließ sich Acetanhydrid gaschromatographisch nachweisen. Damit ergibt sich die Reaktionsgleichung:



\*) Diese Schreibweise wird nur aus Gründen der Übersichtlichkeit verwendet.

<sup>1)</sup> Im Sommer 1958 wurde von H. FUNK über die Darstellung von  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ - und  $\text{W}^{\text{VI}}$ -Estern vorgetragen (Chemie-Dozenten-Tagung Halle/S.); eine schriftliche Veröffentlichung ist u. W. bisher nur über die Wolframsäure-ester erfolgt (H. FUNK, W. WEISS und G. MOHAUPT, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 238 [1960]).

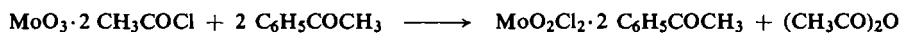
<sup>2)</sup> Vorl. Veröffentlichung: H. L. KRAUSS und W. HUBER, Z. Naturforsch. **13 b**, 820 [1958].

Verbindungen der Formel  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{RCOCl}$  wurden auch mit den homologen Acylchloriden bis einschließlich n-Valerylchlorid erhalten, wobei durch Verwendung von  $\text{PbMoO}_4$  anstelle von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , sowie durch Zugabe von Benzol zur Dämpfung der anfänglichen heftigen Reaktion die Ausbeute in allen Fällen verbessert und zugleich ein reineres Produkt erhalten wurde.

Die neu aufgefundenen Verbindungen sind farblos, sehr feuchtigkeitsempfindlich, in Benzol ohne Zersetzung löslich, in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. In dem Acylchlorid, von dem sie sich ableiten, sind sie im allgemeinen löslich und können durch Petrolätherzusatz nur teilweise wieder ausgefällt werden; die Ausbeuten liegen daher meist wenig über 50% d. Th. Bei  $10^{-1}$  Torr/40° sind die Verbindungen unter teilweiser Zersetzung sublimierbar.

Bei der zunächst angenommenen Struktur  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{RCOCl}$  sollte das komplex gebundene Acylchlorid gegen andere Acylchloride austauschbar sein; ein solcher Austausch konnte in der Umwandlung von  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$  in  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  und umgekehrt auch tatsächlich erreicht werden, allerdings auch bei 20-fachem Überschuß des neu einzuführenden Liganden nicht ganz vollständig. Mittels dieser Reaktion konnte aus Benzoylchlorid und  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$  auch die Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  dargestellt werden, die auf direktem Wege — wohl wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Benzoylchlorid — nicht zugänglich ist.

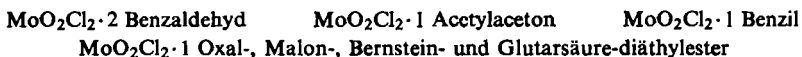
Die mit Acylchloriden gelungenen Austauschreaktionen legten nahe, den Austausch auch mit anderen organischen Stoffen zu versuchen. — Zunächst wurde das Verhalten der Carbonylverbindungen untersucht. Aus  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$  und Acetophenon erhält man unter geringer Erwärmung eine farblose Lösung, aus der sich bei Zusatz von Benzol und Petroläther farblose Kristalle abscheiden. Entgegen dem äußerlich gleichen Reaktionsverlauf weist dieses Produkt die Zusammensetzung  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  auf; eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab das einfache Formelgewicht. Der „Austausch“ ist hier also offenbar nach der Gleichung



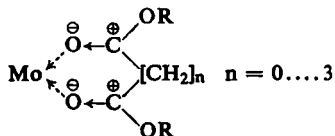
verlaufen. In gleicher Weise reagieren auch Benzophenon und Fluorenon unter Bildung der analogen Verbindungen  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2$  Keton. Beim Kochen einer Suspension der Di-Fluorenonverbindung in Benzol wird der braune Niederschlag allmählich dunkelrot; dieses neue Produkt hat die Zusammensetzung  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 1$  Fluorenon. (Die Acetophenon- und Benzophenon-Verbindung erleiden beim Kochen in Benzol keine Veränderung.)

Wie speziell der Komplex des nicht enolisierbaren Benzophenons beweist, muß in diesen Substanzen die Gruppierung  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  enthalten sein. Dies legt nahe, der Ausgangsverbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$  die Struktur  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  zuzuschreiben. Entsprechend dieser Formulierung konnte aus der Lösung von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  in Acetanhydrid eine kristalline Abscheidung erhalten werden, die mit dem auf anderem Wege hergestellten Komplex identisch war. Auch die Identität der entsprechend dargestellten Verbindungen  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2$  Acetophenon,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2$  Benzophenon und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 1$  Fluorenon mit der jeweiligen früher erhaltenen Verbindung wurde bestätigt.

Auf diese Weise wurden folgende weiteren Verbindungen erhalten:



Die bifunktionellen Liganden treten demnach nur einmal in das Molekül ein, ergeben also offenbar ringförmig gebaute Komplexe (Chelate). So enthält z. B. in der Reihe der Verbindungen mit Estern zweibasiger Säuren der Oxalesterkomplex einen 5-Ring, der Glutarsäureesterkomplex einen 8-Ring:

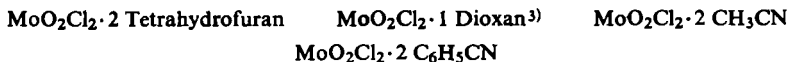


Da die Verbindungen beim Erhitzen primär in ihre Komponenten zerfallen, was allerdings meist von weitergehender Zersetzung begleitet ist, beobachtet man in der genannten Reihe einen Gang der „Schmelzpunkte“, entsprechend der relativen Stabilität:

Verbindung	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Oxal-}$	Malon-	Bernstein-	Glutarsäureester
Anzahl der Ringglieder	5	6	7	8
Schmp. (Zers.-P.)	$106^\circ$	$129^\circ$	$122^\circ$	$88^\circ$

Am stabilsten ist offenbar der 6-Ring.

Außer mit den genannten, Carbonylgruppen enthaltenden Liganden konnten auch mit Äthern und Nitrilen analoge, gut kristallisierende Verbindungen hergestellt werden, nämlich:



Die Existenz dieser Komplexe zeigt, daß eine Bindung zwischen  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und Ligand auch durch Äther-Sauerstoff oder Nitril-Stickstoff vermittelt werden kann.

In ihren Eigenschaften entsprechen alle diese Substanzen den oben beschriebenen Derivaten der Carbonsäure-anhydride.

Eine Ausdehnung der gefundenen Reaktionen auf Wolfram gelang nicht, während vom Uran eine Anzahl analog gebauter Komplexe bekannt sind<sup>4)</sup>.

#### B. „Molybdänsäure-dimethylester“ und „Molybdän(VI)-oxid-bis(hydrogenchlorid)“

Weitere Untersuchungen galten den Estern der Molybdänsäure, von denen, wie erwähnt, bisher nur der Dimethylester beschrieben wurde<sup>5, 1)</sup>. Das Mißlingen aller von uns unternommenen Versuche, Verbindungen anderer Alkohole herzustellen, ließ auch Zweifel an der Existenz des Methylesters aufkommen. Eine kritische Überprüfung der ROSENHEIMSchen Arbeit ergab:

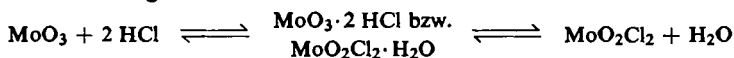
<sup>3)</sup> Struktur im Kalottenmodell realisierbar.

<sup>4)</sup> GMELINS Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Band Uran, S. 135, 139, 157, 166, Verlag Chemie, Berlin 1935.

<sup>5)</sup> A. ROSENHEIM und A. BERTHEIM, Z. anorg. allg. Chem. **34**, 437 [1903].

- a) Die nach Vorschrift aus  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und Methanol in der Siedehitze hergestellte Verbindung hat in frisch bereitetem Zustand die analytische Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_5\text{Mo}$ , also 1  $\text{H}_2\text{O}$  mehr als bisher angenommen.
- b) Beim Aufbewahren der Substanz über konz. Schwefelsäure sowie im Vakuum wird ihr Kohlenstoffgehalt immer geringer.
- c) Das beim Abbau im Hochvakuum erhaltene „Destillat“ besteht ausschließlich aus Methanol, insbesondere enthält es keinen Dimethyläther, wie gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte.

In Übereinstimmung damit zeigt das IR-Spektrum der Substanz die Anwesenheit der Gruppierung  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ , also das Vorliegen von Methylalkohol (s. u.). Somit ist bewiesen, daß der bisher als Methylester aufgeführten Substanz die Zusammensetzung  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  zukommt. Mit dieser Formel reiht sich die Verbindung unter die bekannten Substanzen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{Lig}$ , wie z. B.  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ , sowie — formal — auch  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$  ein. Der Schreibweise  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  für diese letztere Verbindung würde beim Hydrogenchlorid-Addukt die Formel  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Wie bei den organischen Acylkomplexen gelang auch hier die Darstellung aus  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie die Spaltung in diese Ausgangskomponenten durch Wasserentzug; somit ist der Zusammenhang



nachgewiesen.

Dadurch war die Frage nach dem Bau des  $\text{HCl}$ -Adduktes erneut aufgeworfen, und eine Untersuchung der Struktur aller dieser formal ähnlich gebauten Komplexe erschien zweckmäßig.

### C. Zur Struktur der $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Komplexe

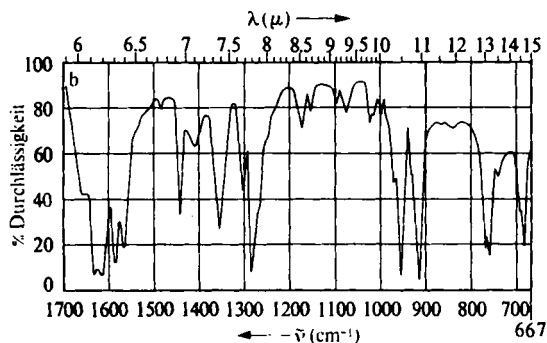
Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich zunächst folgendes Bild:

- a) Die Verbindungen sind, mit Ausnahme von  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ , der Hydrate und  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ , in Benzol löslich.
- b) In allen untersuchten Fällen sind sie in diesen Lösungen monomolekular.
- c) Die Liganden sind durch Hydrolyse unverändert abspaltbar, soweit sie nicht selbst der Hydrolyse unterliegen. Die gleiche Spaltung erfolgt auch beim Erwärmen im Hochvakuum.
- d) Die Liganden sind untereinander leicht austauschbar.
- e) Bei den Acylkomplexen (und bei  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ ) ist eine Bildung sowohl aus Molybdat und dem Acylhalogenid (bzw.  $\text{HCl}$ ) wie auch aus Molybdänylhalogenid und dem Acylanhydrid (bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ ) möglich.

Ausgeschlossen sind damit alle salztartigen Formulierungen; vielmehr bilden sich offenbar Dipolkomplexe unter Erhöhung der Koordinationszahl, wobei die Liganden alle in „erster Sphäre“ gebunden sind. Eine IR-Untersuchung bestätigte diese Annahme durch folgende Ergebnisse:

- a) Komplexe mit Carbonyl-Liganden: In allen Fällen weist die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung des Komplexes eine etwas kleinere Wellenzahl auf als im freien Liganden, z. B.

C=O-Schwingung in	(cm <sup>-1</sup> )
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	1825 (ss), 1754 (s)
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	1704 (s, sh), 1672 (s)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	1689 (ss)
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	1621 (ss), 1636 (ss) (Abbild. 1)
CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1730 (ss)
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1695 (ss)

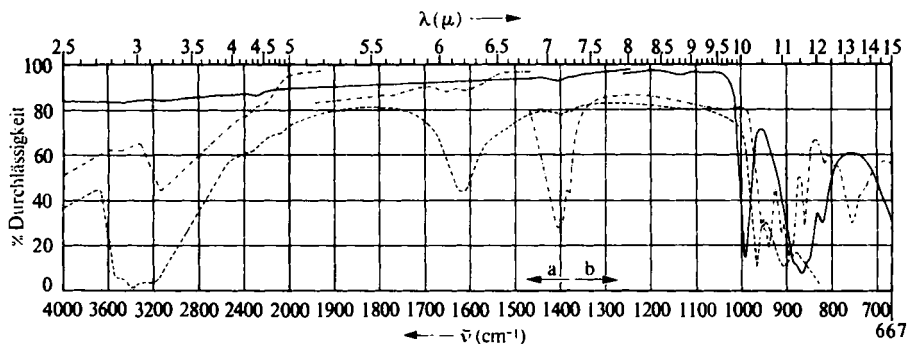


Abbild. 1. IR-Spektrum von MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub>, fest, in KBr gepreßt

Die Bindung des Liganden an das Metall erfolgt also offenbar über die Carbonylgruppe.

- b) Hydrate und Methylat: Das Spektrum von MoO<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O zeigt drei OH-Valenzschwingungen bei 3497 (s), 3356 (s) und 3185/cm (s) sowie die OH-Deformationsschwingung bei 1623/cm (s). Nach O. GLEMSER<sup>6)</sup> kommt der Verbindung demnach eine Hydratstruktur in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>7)</sup> zu.

Im Gegensatz dazu weist das Spektrum von MoO<sub>3</sub>·1 H<sub>2</sub>O keine OH-Deformationsschwingung bei 1613/cm auf. Zusammen mit der breiten OH-Valenzschwingung bei 3195/cm (m) deutet dies auf eine Struktur MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> mit starker Wasserstoffbrücken-Assoziation; die Absorptionen bei 1408/cm und im Bereich von 862–961/cm könnten die Mo–OH-Knickschwingungen enthalten (Abbild. 2).



Abbild. 2. IR-Spektrum von MoO<sub>3</sub> ———, MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O - - - -, MoO<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O - · - · -, a) in Hostaflonöl, b) in KBr gepreßt

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 306, 228 [1960].

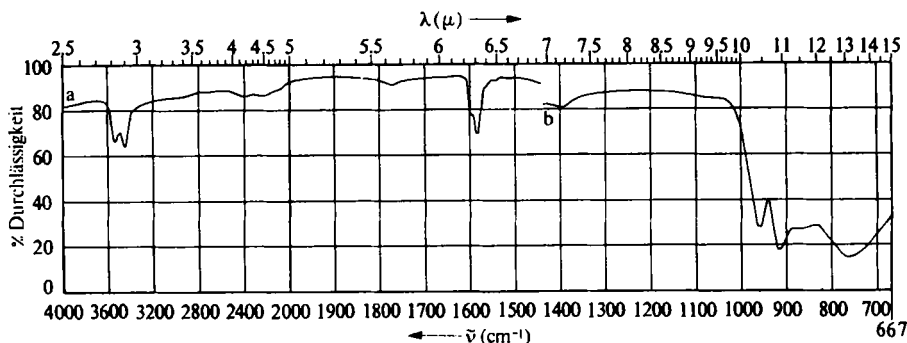
<sup>7)</sup> Structure Rep. 13, 257 [1950].

In  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  sind die Absorptionen, die den OH- und CO-Schwingungen zugeordnet werden können, nach längeren Wellen verschoben. Im einzelnen treten auf:

$\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ :	3239 (s)	$\text{CH}_3\text{OH fl.}$ :	3320 (s)	OH-Valenz
	2922 (m)		2936 (m)	
	2817 (m)		2820 (m)	
	1449 (w)		1450 (m)	
	1382 (w)		1410 (m)	OH-Def. ?
	1100 (w)		1122 (w)	
	998 (m, sh)		1034 (s)	CO-Val. <sup>8)</sup>

Dieser Befund stützt die Auffassung des Methylats als Dipolkomplex. Höhere Alkohole können offenbar aus sterischen Gründen keine analogen Verbindungen bilden.

- c) Molybdän(VI)-oxid-bis(hydrochlorid) bzw. Molybdänylchlorid-hydrat: Im Spektrum von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fehlt die H-Cl-Schwingung; dagegen tritt die OH-Valenzschwingung bei 3546 (s) und 3472 (s), die OH-Deformationsschwingung bei 1587 (s) und 1603/cm (m, sh) auf. Dieser Befund unterstützt die Auffassung der Verbindung als Hydrat des Molybdänylchlorids (Abbild. 3).



Abbild. 3. IR-Spektrum von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , fest, a) in Hostafonöl, b) in KBr gepreßt

- d) Molybdän-Sauerstoff-Schwingungen: Die bei allen untersuchten Verbindungen im Bereich zwischen 1020 und 680/cm auftretenden, intensiven Banden dürften den Mo-O-Valenzschwingungen zuzuordnen sein. Im einzelnen seien als besonders charakteristisch aufgeführt:

$\text{MoO}_3$	978 (s), 864 (s, b), 820 (s, b)
$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	957 (s), 939 (s), 912 (s), 895 (s), 885 (s), 861 (s), 814 (s), 754 (s)
$\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	968 (s), 901 (m, b), 758 (s, b)
$\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	996 (m, b), 950 (s), 913 (s, b)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1015 (s), 744 (b)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	914 (s), 768 (s), 739 (w), 682 (s) (Abbild. 1)

Da die C-O-C- und C-Cl-Schwingungen im IR-Spektrum des Acetylchlorid-komplexes nicht festzustellen waren, konnte auf diesem Wege noch keine eindeutige

<sup>8)</sup> G. HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure, Princeton, New Jersey, 2<sup>nd</sup> ed., 1955.

Entscheidung über die Struktur von  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$  getroffen werden. Die Strukturen I und II sind beide mit dem chemischen Verhalten verträglich, wobei I dem HCl-Komplex, II z. B. dem Malonester-Komplex analog gebaut wäre:



Die Entscheidung läßt sich auf Grund des Dipolmoments der Verbindung treffen, das für  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCl}$   $6.85 \pm 0.3$  Debye beträgt<sup>9)</sup>. Struktur I ist mit diesem Moment unvereinbar; für II dagegen läßt sich durch Vektoraddition der Partialmomente ein Wert abschätzen, der mit dem gefundenen Moment gut übereinstimmt. Der Verbindung ist demnach die Formel  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  zuzuschreiben. Für das sterische Analogon  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wurde ein Moment der gleichen Größenordnung,  $\mu = 8.26 \pm 0.2$  Debye<sup>9)</sup>, gefunden.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für reges Interesse und großzügige Unterstützung, Herrn Dr. W. BECK und Herrn Dr. H. P. FRITZ für Aufnahme und Diskussion von IR-Spektren. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für eine Sachbeihilfe verbunden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Komplexe des Molybdänylchlorids wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einem Schlenk-Rohr hergestellt; Filtrationen in ein zweites Schlenk-Rohr erfolgten unter Stickstoffüberdruck durch eine Fritte.

Molybdänylchlorid wurde im wesentlichen nach dem Verfahren von W. PÜTTBACH<sup>10)</sup> dargestellt. Zweckmäßig wird dabei das  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Gemisch zunächst 1 Stde. in ruhender Stickstoffatmosphäre bei etwa  $600^\circ$  geglüht; das dabei entstehende  $\text{MoO}_2$  reagiert anschließend bei niedriger Temperatur (ca.  $400^\circ$ ) mit Chlor und ist schwerflüchtig<sup>11)</sup>, so daß eine Verunreinigung des absublimerenden  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  mit dem oberhalb von  $400^\circ$  merklich flüchtigen  $\text{MoO}_3$  vermieden wird.

*Analysenverfahren:* Molybdän wurde nach BALANESCU<sup>12)</sup> als Oxinat, Chlor als Silberchlorid gravimetrisch bestimmt. Zur Entfernung von gegebenenfalls anhaftenden organischen Verunreinigungen wurden die Niederschläge nach dem Waschen mit Wasser mit Methanol digeriert.

### A. Komplexe des Molybdänylchlorids

#### 1. Komplexe mit Carbonsäureanhydriden

a) *Dichlorodioxo(acetanhydrid)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

$\alpha$ ) *Darstellung aus Bleimolybdat und Acetylchlorid:* 2.5 g (6.8 mMol) trockenes, gepulvertes Bleimolybdat werden mit 2.5 ccm Benzol durchfeuchtet. Durch den aufgesetzten Rückfluß-

<sup>9)</sup> Die Dipolmomente wurden ohne Berücksichtigung der Atompolarisation errechnet; bei so großen Momenten würde diese aber das Ergebnis nicht wesentlich ändern.

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. 201, 125 [1880].

<sup>11)</sup> R. WASMUTH, Z. angew. Chem. 43, 101 [1930].

<sup>12)</sup> R. BERG, „Die analytische Verwendung von 8-Oxychinolin“, Enke Verlag, Stuttgart 1938.

kühler werden unter Kühlung und kräftigem Schütteln 10 ccm (0.14 Mol) *Acetylchlorid* in drei Portionen zugegeben. Nach Beendigung der Umsetzung wird die tiefbraune Lösung vom Bodenkörper ( $\text{PbCl}_2$ ) abfiltriert und mit 5 ccm Petroläther überschichtet. In der Vermischungszone entstehen sofort farblose, stark glänzende Kristalle. (Die Flüssigkeiten müssen sehr langsam miteinander vermischt werden; bei schneller Vermischung wird zugleich das bei der Reaktion entstandene, in Petroläther wenig lösliche Acetanhydrid ausgeschieden, das sich als braunes Öl absetzt und die kristalline Substanz zum Teil auflöst.) Zur Vervollständigung der Fällung werden noch 10 ccm Petroläther zugefügt, die Substanz durch Dekantieren mit Petroläther mehrmals gewaschen und bei 20° im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 1.15 g (56% d. Th.). Farblose Blättchen oder Quader, außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich, unter Stickstoff und Lichtausschluß haltbar.

Löslich in Benzol (1.35 g/100 ccm bei 6°), schwer löslich in Toluol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. In Wasser und Alkoholen erfolgt sofortige Zersetzung und Solvolyse. Schmp. 107.5° (geringe Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (301.0) Ber. Mo 31.88 C 15.96 H 2.01 Cl 23.56  
Gef. Mo 31.80 C 15.70 H 2.34 Cl 23.50  
Mol.-Gew. 299 (kryoskop. in Benzol)

β) *Austausch der organischen Liganden*: 1 g  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  werden in 10 ccm  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COCl}$  ohne Erwärmung gelöst und die dunkelbraune Lösung mit 30 ccm Petroläther versetzt. Nach langsamer Durchmischung scheiden sich gut ausgebildete, im Habitus dem  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$  (s. u.) gleichende Kriställchen ab, die mit Petroläther gewaschen und mit  $\text{N}_2$  trocken geblasen werden. Schmp. 79° (geringe Zers.).

Schmp. des reinen  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$ : 85°, des reinen  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ : 108°.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$  (330.1) Ber. Mo 26.87 C 26.91 H 3.95 Cl 19.86  
 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (301.0) Ber. Mo 31.88 C 15.96 H 2.01 Cl 23.56  
Gef. Mo 28.39 C 25.82 H 3.79 Cl 18.21

„Rückreaktion“ wie oben unter Einsatz von 1 g  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$ , 10 ccm  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und 30 ccm Petroläther. Die erhaltene Substanz (Schmp. 102°) ist gut kristallisiert, von gleichem Aussehen wie  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  und hat die Zusammensetzung:

Mo 30.03 C 17.08 H 2.19 Cl 22.35

γ) *Darstellung von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  aus Molybdänylchlorid und Acetanhydrid*: Eine Suspension von 1.0 g (5 mMol)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  in 5 ccm Benzol wird mit 0.7 ccm (0.7 g, 7 mMol) *Acetanhydrid* versetzt und das Molybdänylchlorid unter Schütteln und gelindem Erwärmen in Lösung gebracht. Nach Filtration wird die dunkelgelbe Lösung langsam mit 10 ccm Petroläther vermischt. Die Verbindung scheidet sich in großen, farblosen Kristallen aus, die zweimal mit je 10 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Petroläther und Benzol, dann dreimal mit je 5 ccm Petroläther gewaschen und anschließend im  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet werden. Ausb. 1.3 g (87% d. Th.). Eigenschaften s. unter α). Schmp. 108.5° (geringe Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (301.0) Ber. Mo 31.88 C 15.96 H 2.01 Cl 23.56  
Gef. Mo 31.76 C 16.24 H 2.05 Cl 23.51

Aus der Übereinstimmung der Analysenwerte und der IR-Spektren ergibt sich, daß diese Substanz mit der aus Bleimolybdat und Acetylchlorid hergestellten identisch ist.

b) *Dichlorodioxo(propionylanhydrid)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ , *Dichlorodioxo(n-butyrylanhydrid)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$ , und *Dichlorodioxo(n-valeryl-anhydrid)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{O}$ : Darstellung analog 1, a, α. Ausb. 50 bis



60% d. Th.; farblose Blättchen oder Nadeln, sehr hygroskopisch, löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$  (329.0) Schmp. 103.5° (geringe Zers.)

Ber. Mo 29.16 C 21.90 H 3.06 Cl 21.55

Gef. Mo 29.10 C 21.78 H 3.25 Cl 21.43

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$  (357.1) Schmp. 82.2°

Ber. Mo 26.87 C 26.91 H 3.95 Cl 19.86

Gef. Mo 26.70 C 26.77 H 4.05 Cl 19.65

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{O}$  (385.1) Schmp. 63.5°

Ber. Mo 24.92 C 31.19 H 4.71 Cl 18.42

Gef. Mo 24.89 C 31.65 H 5.10 Cl 18.19

c) *Dichlorodioxo(benzoesäureanhydrid)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ : Darst. analog I, a,  $\beta$  aus 1.5 g (5 mMol)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  und 15 ccm (18 g, 0.13 Mol) *Benzoylchlorid*. Ausb. 1.6 g (76% d. Th.). Kleine bräunliche Kristalle, nach eintägigem Aufbewahren unter Schutzgas blaßgelb. Schwer löslich in Benzoylchlorid, Benzol und Äther. Schmp. 203° (geringe Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$  (425.1) Ber. Mo 22.57 C 39.56 H 2.37 Cl 16.68

Gef. Mo 21.72 C 39.65 H 2.45 Cl 17.33

## 2. Komplexe mit Äthern

a) *Dichlorodioxobis(tetrahydrofuran)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ : 2.0 g (0.01 Mol)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  werden in 4 Portionen in 7 ccm (6.5 g; 0.09 Mol) *Tetrahydrofuran* unter Schütteln eingetragen. Die gelbliche Lösung wird mit 5 ccm Petroläther vermischt und nach Filtrieren mit 10 ccm Petroläther überschichtet. Auf Kratzen oder Impfen setzt Kristallisation ein. Man dekantiert, wäscht die Substanz viermal mit je 10 ccm Petroläther und trocknet schließlich durch Überleiten von Stickstoff bei Raumtemperatur. Ausb. 3.2 g (93% d. Th.). Farblose bis schwach gelbe Nadeln, löslich in Tetrahydrofuran, wenig löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Substanz zersetzt sich unter Verflüssigung allmählich beim Erwärmen auf über 50°.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$  (343.1) Ber. Mo 27.97 C 28.01 H 4.70 Cl 20.67

Gef. Mo 27.78 C 28.09 H 4.90 Cl 20.56

b) *Dichlorodioxo(dioxan)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ : Darstellung analog 2, a. Ausb. 90% d. Th.; farbloses, mikrokrist. Pulver. Löslich in Dioxan, wenig löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. Zersetzung unter Blaufärbung ab etwa 150°.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$  (287.0) Ber. Mo 33.44 C 16.74 H 2.81 Cl 24.71

Gef. Mo 32.86 C 17.11 H 3.27 Cl 23.65

## 3. Komplexe mit Aldehyden und Ketonen

a) *Dichlorodioxobis(benzaldehyd)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2$ : Darst. analog I, a,  $\gamma$  aus 1.0 g (5 mMol)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  in 5 ccm Benzol und 4 ccm (4.2 g, 0.04 Mol) *Benzaldehyd*. Ausb. 1.9 g (92% d. Th.); farblose Kristalle, löslich in Benzol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Schmp. (im offenen Röhrchen) 169.5° (teilw. Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2$  (411.1) Ber. Mo 23.34 C 40.90 H 2.94 Cl 17.25

Gef. Mo 23.25 C 41.15 H 3.08 Cl 17.15

b) *Dichlorodioxobis(acetophenon)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)_2$ : Darst. analog I, a,  $\gamma$ . Ausb. 86% d. Th.; farblose Nadeln, löslich in Acetophenon, Benzol und Toluol,

wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Substanz kann durch Lösen in siedendem Benzol und Ausfällen mit Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. 112.5° (teilw. Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)_2$  (439.2) Ber. Mo 21.85 C 43.76 H 3.67 Cl 16.15  
Gef. Mo 22.03 C 43.95 H 3.86 Cl 15.96  
Mol.-Gew. 442 (kryoskop. in Benzol)

c) *Dichlorodioxobis(benzophenon)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ : Darst. analog 1,  $\alpha$ ,  $\gamma$ . Ausb. 93% d. Th.; farblose bis blaßgelbe Nadeln, löslich in Benzol und Toluol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Schmp. 143.5° (aus siedendem Benzol/Petroläther).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  (563.3) Ber. Mo 17.03 C 55.44 H 3.58 Cl 12.59  
Gef. Mo 16.80 C 55.84 H 3.36 Cl 12.51

d) *Dichlorodioxomono(flourenon)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O})$ : Eine Suspension von 1.5 g (5 mMol)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  in 3 ccm Benzol wird mit einer Lösung von 1.0 g (5.5 mMol) *Flourenon* in 3 ccm Benzol unter Schütteln auf dem Wasserbad 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen vom Bodenkörper dekantiert. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ccm siedendem Benzol ausgezogen, das zuletzt anhaftende Benzol durch Petroläther verdrängt und die Substanz im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 1.6 g (85% d. Th.), Zers.-P. 219–221°.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O})$  (379.1) Ber. Mo 25.31 C 41.19 H 2.13 Cl 18.71  
Gef. Mo 24.96 C 42.10 H 2.46 Cl 18.00

e) *Dichlorodioxobis(flourenon)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O})_2$ : Darst. analog 1,  $\alpha$ ,  $\alpha$ . Ausb. 46% d. Th., bez. auf  $\text{PbMoO}_4$ . Braunes kristallines Pulver, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther, Schmp. 212° (Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O})_2$  (559.3) Ber. Mo 17.16 C 55.83 H 2.88 Cl 12.68  
Gef. Mo 17.54 C 53.85 H 3.14 Cl 13.08

f) *Dichlorodioxo(acetylaceton)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)$ : Darst. analog 1,  $\alpha$ ,  $\gamma$ . Ausb. 80% d. Th.; farblose bis blaßgelbe Kristalle, löslich in Benzol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Zers.-P. im offenen Röhrchen: 205°, im geschl. Röhrchen: 145°.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)$  (299.0) Ber. Mo 32.09 C 20.09 H 2.70 Cl 23.72  
Gef. Mo 32.36 C 20.36 H 2.80 Cl 23.29

g) *Dichlorodioxo(benzil)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5)$ : Darst. analog 1,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ; wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung muß hier jedoch mit etwas mehr Lösungsmittel gearbeitet werden. Ausb. 68% d. Th. In Benzol und Toluol wenig löslich, in Petroläther unlöslich. Langsame Zersetzung ab etwa 100°.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5)$  (409.1) Ber. Mo 23.46 C 41.10 H 2.46 Cl 17.33  
Gef. Mo 23.35 C 40.87 H 2.80 Cl 17.05

#### 4. Komplexe mit Estern

a) *Dichlorodioxo(oxalsäure-diäthylester)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(-\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ : Darst. analog 1,  $\alpha$ ,  $\gamma$ . Ausb. 92% d. Th.; farblose Kristalle, leicht löslich in Benzol, Toluol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Schmp. 106° (Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(-\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (345.0) Ber. Mo 27.81 C 20.89 H 2.92 Cl 20.55  
Gef. Mo 27.94 C 20.82 H 3.04 Cl 20.45

b) *Dichlorodioxo(malonsäure-diäthylester)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ : Darst. analog 1, a,  $\gamma$ . Ausb. 89% d. Th.; farblose Kristalle, leicht löslich in Malonester und Benzol, löslich in Toluol, wenig löslich in Äther. Schmp. 129° (geringe Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)$  (359.0) Ber. Mo 26.72 C 23.42 H 3.37 Cl 19.75  
Gef. Mo 26.64 C 23.48 H 3.37 Cl 19.66

c) *Dichlorodioxo(bernsteinsäure-diäthylester)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : Darst. analog 1, a,  $\gamma$ ; beim Auflösen des  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  darf jedoch nicht erwärmt werden. Ausb. 96% d. Th.; farblose Kristalle, wenig löslich in Benzol, Toluol und Äther. Beim Erhitzen der Lösung in Benzol Zersetzung unter Bildung eines blaßblauen Niederschlags und Entwicklung von HCl. Schmp. 122° (Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (373.1) Ber. Mo 25.72 C 25.75 H 3.78 Cl 19.01  
Gef. Mo 25.83 C 25.68 H 3.70 Cl 18.85

d) *Dichlorodioxo(glutarsäure-diäthylester)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ : Darst. analog 4, c. Schmp. 88° (Zers.). Löslich in Benzol und Toluol; beim Erhitzen der Lösung erfolgt Zersetzung unter HCl-Entwicklung und Niederschlagsbildung.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)$  (387.1) Ber. Mo 24.79 C 27.92 H 4.17 Cl 18.32  
Gef. Mo 24.69 C 27.85 H 4.61 Cl 18.13

#### 5. Komplexe mit Nitrilen

a) *Dichlorodioxobis(acetonitril)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ : Darst. analog 1, a,  $\gamma$ . Ausb. 86% d. Th. Leicht löslich in Acetonitril, wenig löslich in Benzol. Zers.-P. (im geschl. Röhrchen): 171–172°.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (281.0) Ber. Mo 34.15 C 17.10 H 2.15 Cl 25.24 N 9.96  
Gef. Mo 34.25 C 17.03 H 2.18 Cl 24.97 N 9.60

b) *Dichlorodioxobis(benzonitril)molybdän(VI)*,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ : Darst. analog 1, a,  $\gamma$ . Ausb. 93% d. Th.; farblose, grobe Kristalle, löslich in Benzol und Äther. Schmp. 157.5° (geringe Zers.).

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$  (405.1) Ber. Mo 23.68 C 41.51 H 2.49 Cl 17.50 N 6.92  
Gef. Mo 23.90 C 41.54 H 2.57 Cl 17.36 N 6.41

#### B. Komplexe des Molybdän(VI)-oxids

1. Die Hydrate  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden nach W. C. SCHUMB und W. H. HARTFORD<sup>13)</sup> bzw. nach ROSENHEIM<sup>14)</sup> als Vergleichssubstanzen zur Strukturuntersuchung dargestellt.

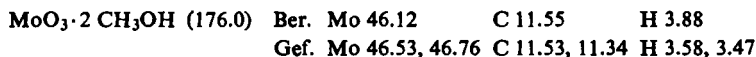
$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (162.0) Ber. Mo 59.24 H 1.25 Gef. Mo 59.42, 59.37 H 1.38, 1.38  
 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (170.0) Ber. Mo 53.31 H 2.24 Gef. Mo 53.46, 53.38 H 2.30, 2.32

2. „Ester“  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ : Die Darstellung des *Molybdäntrioxid-dimethanolsolvats* erfolgte nach ROSENHEIM und BERTHEIM<sup>5)</sup> in folgender Abwandlung: 10 g (0.056 Mol) feinpulverisiertes Molybdänsäurehydrat ( $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) werden unter kräftigem Rühren in 200 ccm absol. Methanol eingetragen und 10 Min. unter Rückfluß auf 60° erhitzt. Nach Absetzen des Niederschlags wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, 200 ccm frisches Methanol zugegeben und erneut unter Rückfluß erhitzt; dies wird noch zweimal wiederholt.

<sup>13)</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 2613 [1934].

<sup>14)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 50, 320 [1906].

Schließlich wird der farblose Niederschlag auf einer Fritte rasch trocken gesaugt und im Exsikator über  $\text{CaCl}_2$  ohne Evakuieren bei Lichtausschluß getrocknet. Ausb. 11 g (95% d. Th.).



Über das Verhalten beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure siehe l. c.<sup>15)</sup>

Ein Abbau der Verb. im Hochvakuum bei 20° ergibt ausschließlich Methanol, wie ein gaschromatographischer Vergleich mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  zeigte.

3. Molybdän(VI)-oxid-bis(hydrochlorid),  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ , bzw. Molybdänylchlorid-hydrat,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wurde durch Überleiten von Chlorwasserstoff über auf 200° erhitztes  $\text{MoO}_3$ -Pulver hergestellt<sup>16)</sup>.

Die Entwässerung des  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$  zu  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  gelingt mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ : Erwärmt man ein feinpulveriges Gemenge aus 2 g (10 mMol)  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$  und 1.5 g (11 mMol)  $\text{P}_2\text{O}_5$  in einem Sublimationsapparat, so beginnt ab etwa 150° die Sublimation des  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 1.2 g  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (65% d. Th.).

Die Durchführung der umgekehrten Reaktion



ist schwieriger zu realisieren, da das bereits gebildete  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$  durch weiter hinzutretendes Wasser sofort wieder hydrolysiert wird. Bei entsprechender Versuchsanordnung<sup>15)</sup> läßt sich jedoch zeigen, daß bei dieser Umsetzung tatsächlich „ $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ “ entsteht, allerdings in geringer Ausbeute.

### C. Dipolmessungen

Die Dipolmomente von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)$  wurden aus Messungen von Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , Dichte  $\rho$  und Brechungsindex  $n_D$  in Benzol-Lösung bei 25° bestimmt.

Das Dipolmoment wurde in Anlehnung an R. I. W. LE FÈVRE und H. VINE<sup>17,18)</sup> berechnet. Nachfolgend sind die aus den Meßwerten folgenden, zur Berechnung nötigen Werte zusammengestellt:

$\Delta\epsilon_{12}$ ,  $\Delta\rho_{12}$  und  $\Delta n_D^2$  bedeuten die Änderung von  $DK$ , Dichte und  $n_D^2$  der Lösung (Index 12) gegenüber den entsprechenden Werten des reinen Lösungsmittels (Index 1);  $w_2$  ist Gewichtsbruch  $m_2/m_1 + m_2$  des Gelösten (Index 2), wobei  $m_1$  und  $m_2$  die bei der Herstellung der Lösung eingewogenen Mengen bedeuten. Die für die Berechnung des Dipolmoments benötigten Steigungen der  $DK$ -, Dichte- und  $n_D^2$ -Konzentrationskurven  $\alpha_\epsilon$ ,  $\beta$  und  $\alpha_{n_D}$  wurden graphisch ermittelt.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ :

$w_2$	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta n_D^2$
0.00693	0.1145 <sub>7</sub>	0.0033 <sub>4</sub>	—
0.01661	0.3047 <sub>6</sub>	0.0081 <sub>7</sub>	0.0009
0.00514	0.0808 <sub>1</sub>	0.0024 <sub>2</sub>	—

$\alpha_\epsilon = 17.0 \pm 1.3$ ;  $\beta = 0.482 \pm 0.009$ ;  $\alpha_{n_D} = 0.05$

<sup>15)</sup> Dissertat. W. HUBER, Techn. Hochschule München 1959.

<sup>16)</sup> A. VANDENBERGHE, Z. anorg. allg. Chem. 10, 52 [1895].

<sup>17)</sup> J. chem. Soc. [London] 1937, 1805.

<sup>18)</sup> J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 145 [1956].

Für die Gesamt-Molpolarisation des Gelösten ergibt sich, auf unendlich verdünnte Lösung extrapoliert,  $P_{2\infty} = 1008 \pm 82 \text{ cm}^3$ , für die Elektronenpolarisation  ${}_D P_E = 48.0 \pm 1.5 \text{ cm}^3$  und schließlich für das Dipolmoment  $\mu = 6.85 \pm 0.3 \text{ D}$ .

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ :

$w_2$	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta D n_{12}^2$
0.00879	0.1761	0.0039 <sub>4</sub>	0.0003
0.01358	0.2794	0.0061 <sub>5</sub>	0.0009
0.00578	0.1226	0.0025 <sub>6</sub>	0.0003

$\alpha_e = 20.7 \pm 0.5$ ;  $\beta = 0.44_8 \pm 0.006$ ;  $\alpha_{n_D} = 0.05_2 \pm 0.015$

$P_{2\infty} = 1457 \pm 68 \text{ cm}^3$ ;  ${}_D P_E = 62.1 \pm 2 \text{ cm}^3$

$\mu = 8.26 \pm 0.2 \text{ D}$ .

## GEORGIOS TSATSARONIS UND FRANZ EFFENBERGER

### Über die Darstellung von 4-substituierten 5-Aryl-pyrimidinen

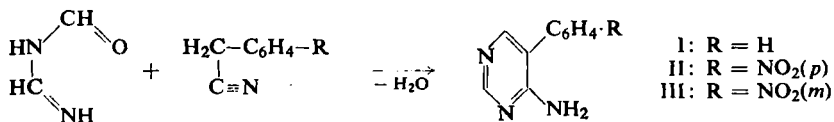
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 18. April 1961)

Erhitzen von Trisformaminomethan mit Arylacetonitrilen führt in guten Ausbeuten zu 4-Amino-5-aryl-pyrimidinen, mit *p*-Nitrophenylacetamid zu 5-[*p*-Nitro-phenyl]-pyrimidon-(4). 4-Substituierte 5-Aryl-pyrimidine erhält man aus den entsprechenden Pyrimidon-(4) über die 4-Chlorverbindungen.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> beschreiben H. BREDERECK und Mitarbb. die Darstellung 5-mono- und 4,5-dialkylsubstituierter Pyrimidine aus  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -dimethylaminoacroleinen,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -chlor-acrolein bzw.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlor- $\beta$ -phenyl-acrolein und Formamid. Im Rahmen der Arbeiten mit Trisformaminomethan ist die Synthese von 4-Aryl-5-alkyl-pyrimidinen aus aromatischen Ketonen und Trisformaminomethan gelungen<sup>2)</sup>.

Es war für uns von Interesse, ob mit Trisformaminomethan als Reaktionspartner auch 4-substituierte 5-Aryl-pyrimidine entstehen können. Unter dem Gesichtspunkt, daß Trisformaminomethan in Form von Formylformamidin reagieren kann, müßten mit aromatischen Nitrilen 4-Amino-5-aryl-pyrimidine entstehen. Durch 6stdg. Erhitzen von Benzylcyanid und Trisformaminomethan auf 160–180° haben wir 4-Amino-5-phenyl-pyrimidin (I) in 60-proz. Ausb. erhalten.



I: R = H  
 II: R = NO<sub>2</sub>(*p*)  
 III: R = NO<sub>2</sub>(*m*)

1) H. BREDERECK, H. HERLINGER und J. RENNER, Chem. Ber. 93, 230 [1960].

2) H. BREDERECK, R. GOMPPER und B. GEIGER, Chem. Ber. 93, 1402 [1960].