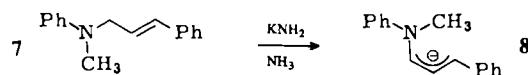


Die  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstanten (Fig. 1a) sind so groß und einander so ähnlich, wie dies normalerweise bei planaren oder fast planaren Ringen mit weitgehend delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem der Fall ist. Außerdem lässt sich die Diatropie auch aus dem Vergleich der Schlüssel-Dubletts von **6** ( $\delta=5.00$  und 5.62) mit denen des Modell-Anions **8** (3.92 und 4.46) ableiten. Ein zusätzlicher



Hinweis auf die erhöhte  $\pi$ -Beweglichkeit des Elektronenpaares am Heteroatom in **6** sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der  $\text{CH}_3$ -Gruppen von **6** ( $\delta=3.55$  bzw. 46.59) und **8** (3.15 bzw. 38.14).

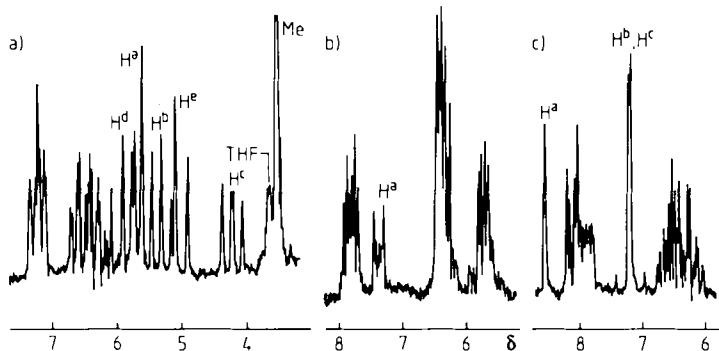
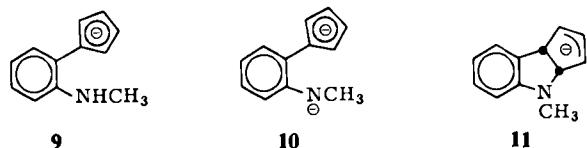


Fig. 1. 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Kaliumsalze von a) **6**, b) **13** und c) **15** in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei ca. 34 °C mit THF als internem Standard. Kopplungskonstanten von **6**:  $J_{\text{a},\text{b}}=J_{\text{b},\text{c}}=8.5$ ;  $J_{\text{c},\text{d}}=10.5$ ,  $J_{\text{d},\text{e}}=11.0$  Hz.

Trotz des diatropen Charakters lagert sich **6** beim Erwärmen (34.9 °C;  $t_{1/2} \approx 522$  min) in eine Mischung von Monoanion **9** und Dianion **10** um [ $\delta(^{13}\text{C})=17.88$  bzw. 39.10 ( $\text{CH}_3$ )]; als Zwischenstufe diskutieren wir **11**<sup>[3]</sup>.

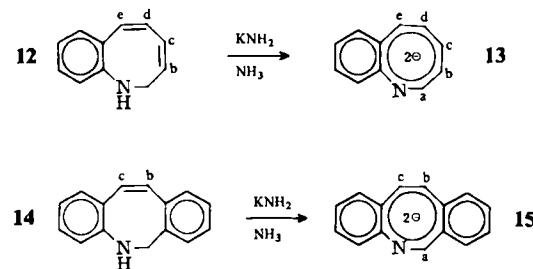


Weiterhin haben wir die Dianionen **13** und **15** aus **12** bzw. **14** in flüssigem  $\text{NH}_3$  mit  $\text{KNH}_2$  im Überschuss bei ca. -35 °C erzeugt. **12** und **14** wurden durch Reduktion der Lactame mit  $\text{LiAlH}_4$  hergestellt<sup>[2]</sup>. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **13** und **15** (Fig. 1b bzw. 1c) geht ein beträchtlicher Anteil an diatropen  $\pi$ -Beweglichkeit hervor; besonders schlüssig sind 1. das Singulett von  $\text{H}^{\text{a}}$  in **15** bei tiefem Feld ( $\delta=8.35$ ) und 2. die Tieffeldlage ( $\delta=7.4$ ) und relativ große Kopplungskonstante (9.5 Hz) des  $\text{H}^{\text{a}}$ -Dubletts von **13**; außerdem deuten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten auf die Planarität des achtgliedrigen Rings – die Voraussetzung für  $\pi$ -Beweglichkeit. Speziell sind die Kopplungskonstanten des relativ spannungsfreien, aber stark unebenen achtgliedrigen Ringes in **12** und **14** signifikant größer als in den Dianionen **13** und **15** (Tabelle 1). Und da unterdurchschnittliche C—H-Kopplungskonstanten bei mittelgroßen  $\pi$ -Peripherien normalerweise eine Einebnung der Moleküle anzeigen<sup>[1b,4]</sup>, interpretieren wir die Daten in Tabelle 1 so, daß die Bildung der „ $4n+2$ “-Dianionen von beträchtlicher Einebnung begleitet ist. Die kräftige Hochfeldverschiebung (14–30 ppm) der Signale von  $\text{C}^{\text{b}}$  bis  $\text{C}^{\text{e}}$  in **13** und von  $\text{C}^{\text{b}}$  und  $\text{C}^{\text{c}}$  in **15** gegenüber denen von **12** bzw. **14** ist eben-

Tabelle I.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{C}^{\text{b}}$  bis  $\text{C}^{\text{e}}$  in **12** und **13** sowie von  $\text{C}^{\text{b}}$  und  $\text{C}^{\text{c}}$  in **14** und **15** in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei ca. 34 °C, [ $\text{D}_6$ ]-Tetrahydrofuran als interner Standard. Die  $\delta$ -Werte (bezogen auf TMS) wurden nicht zugeordnet.

|                              | 12                                   | 13                                | 14               | 15              |
|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------|
| $\delta$                     | 118.30<br>120.49<br>126.09<br>128.57 | 87.43<br>91.14<br>93.71<br>101.63 | 116.70<br>118.15 | 97.46<br>102.80 |
| $J_{\text{C}-\text{H}}$ [Hz] | 162<br>157<br>$\approx 165$<br>158   | 146<br>142<br>141<br>140          | 164<br>154       | 140<br>147      |

falls mit einer starken Delokalisierung der Ladung in den Dianionen konsistent.



Die Monoanionen **9** und **10** sowie das Dianion **13** ergaben nach Umsetzung mit Wasser und Hydrierung die erwarteten Produkte; **15** wurde in **14** umgewandelt.

Eingegangen am 10. und 21. April 1981 [Z 191]

- [1] a) A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, *Angew. Chem.* 92 (1980) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 43; b) *ibid.* 92 (1980) 402 bzw. 19 (1980) 393; c) A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, M. R. Saadeh, *ibid.* 93 (1981) 111 bzw. 20 (1981) 115; d) *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3743.
- [2] R. M. Coates, E. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4016.
- [3] Die Umwandlung von **6** und **10** war zwar bisher nicht bekannt, doch wurde die größere kinetische Acidität von **4** und **5** – verglichen mit derjenigen von Modellverbindungen – „einem kleinen Anteil an aromatischer Stabilisierung im entstehenden  $10\pi$ -Anion“, d. h. **6**, zugeschrieben [2].
- [4] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8366.

### „ $\gamma$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>“, ein Heteropolyanion mit Clathratcharakter

Von Joachim Fuchs\*, Axel Thiele und Rosemarie Palm

Von den zahlreichen Heteropolyanionen der Zusammensetzung  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{2-}$  ( $\text{M}=\text{Mo, W}; \text{X}=\text{P, Si, B etc.}$ ) hat der überwiegende Teil die sogenannte Keggin-Struktur ( $\alpha$ -Typ)<sup>[1]</sup>: Vier aus  $\text{MO}_6$ -Oktaedern aufgebaute  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Gruppen umgeben tetraedrisch das Heteroatom X (Fig. 1a). Bekannt ist auch ein isomerer  $\beta$ -Typ, in dem eine der  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Gruppen um 60° gedreht ist<sup>[2]</sup>. Bei Strukturuntersuchungen an Tetraalkylammonium-wolframophosphaten haben wir ein neues Anion mit zentrosymmetrischen Wolframpoositionen entdeckt, für das wir die Bezeichnung  $\gamma$ -Typ vorschlagen.

[\*] Prof. Dr. J. Fuchs, Dr. A. Thiele, R. Palm  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: Das isotope  $\gamma$ -Wolframoarsenat,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}$ , wurde ebenfalls hergestellt: H. Neubert, J. Fuchs, unveröffentlicht.

Bei der Fällung von käuflicher Phosphorwolframsäure mit Tetrabutylammoniumbromid in wässriger Lösung entsteht ein aus Aceton umkristallisierbares  $\alpha$ -Dodecawolframophosphat,  $[N(C_4H_9)_4]_4PW_{12}O_{40}$ . Es kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $a = 14.86(1)$ ,  $b = 25.08(1)$ ,  $c = 22.91$  (1) Å,  $\beta = 93.37(8)^\circ$ ,  $V = 8526.3$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ . Die isomere  $\gamma$ -Verbindung ist durch eine Sekundärreaktion erhältlich. Aus einer wässrigen Lösung von  $Na_3WO_4$  und  $Na_2HPO_4$  (Molverhältnis 3 : 1) entsteht nach Ansäuern mit Eisessig und Fällung mit Tetrabutylammoniumbromid zunächst  $[N(C_4H_9)_4]_4H_3PW_{12}O_{39}$ , das sich aus Isobutylmethylketon unzersetzt umkristallisieren lässt. Aus Ethanol-Aceton kristallisiert hingegen das  $\gamma$ -Dodecawolframophosphat. Die trikline Verbindung, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , hat die Gitterparameter  $a = 15.410(9)$ ,  $b = 19.535(7)$ ,  $c = 13.897(6)$  Å,  $\alpha = 87.12(3)$ ,  $\beta = 90.46(4)$ ,  $\gamma = 84.89(4)^\circ$ ,  $V = 4161.3$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ . Ihr Anion besteht aus einem neutralen, aus  $WO_5$ -Einheiten (tetragonale Pyramiden) aufgebauten  $W_{12}O_{36}$  (Fig. 1b), in dessen Hohlraum ein  $PO_4^{3-}$  eingeschlossen ist.

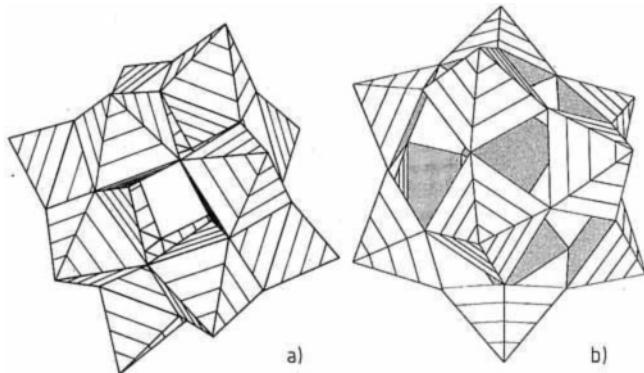


Fig. 1. a)  $W_{12}O_{40}$ -Gerüst von  $\alpha$ - $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ; b)  $W_{12}O_{36}$ -Gerüst von  $\gamma$ - $PW_{12}O_{40}^{3-}$ .

Die beiden in der Elementarzelle vorhandenen Anionen mit Phosphoratomen in 0, 0, 0 und 1/2, 1/2, 1/2 sind unterschiedlich orientiert. Der Unterschied zum  $\alpha$ -Typ wird am deutlichsten bei alleiniger Betrachtung der Wolframatome besetzen jeweils die Ecken eines Kuboktaeders, das aber im Falle des  $\alpha$ -Typs tetraedrisch verzerrt ist (Fig. 2a): Die WW-Abstände innerhalb kantenverbrückter  $WO_6$ -Oktaeder (kleingepunktete Dreiecke) betragen im Mittel 340 pm, innerhalb eckenverknüpfter (großgepunktete Dreiecke) 369 pm. Hingegen betragen sie beim  $\gamma$ -Typ (Fig. 2b) alle ca. 356 pm. Der Hohlraum hat hier nahezu die Symmetrie eines Würfels und bietet somit Platz für Tetraeder in zwei äquivalenten Positionen, die im Kristall statistisch besetzt sind<sup>[3]</sup>.

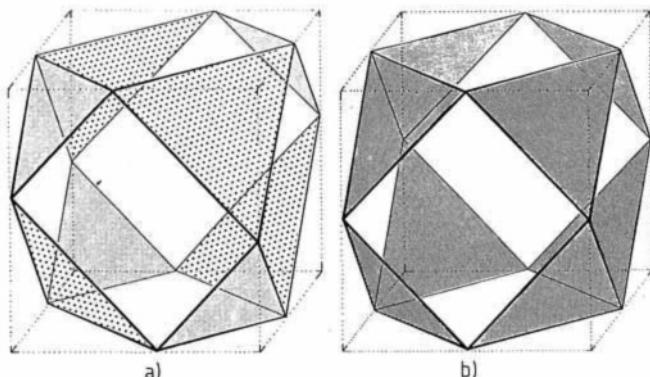


Fig. 2. Positionen der Wolframatome im  $\alpha$ -Typ (a) und im  $\gamma$ -Typ (b) von  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ .

Das neuartige Anion ist als Clathrat zu betrachten; denn die Einbeziehung der Phosphat-O-Atome in die Koordinationssphäre der W-Atome müßte zu einer Aufhebung der Zentrosymmetrie führen, weil sich dann wie im  $\alpha$ -Typ jeweils ecken- und kantenverknüpfte Oktaedergruppen gegenüberstünden.

Jedes Wolframatom ist im  $\gamma$ -Typ an ein terminales ( $O_t$ ) und vier verbrückende Sauerstoffatome ( $O_b$ ) gebunden. Die Abstände  $W—O_t = 166$  pm und  $W—O_b = 191$  pm unterscheiden sich nicht signifikant von analogen Abständen im  $\alpha$ -Typ. Dagegen ist der Abstand P—W mit 355.8 pm deutlich kürzer als in der  $\alpha$ -Form.

Das Isopolyanion  $H_3W_{12}O_{40}^{5-}$ <sup>[4a]</sup> besitzt die  $\alpha$ -Struktur und ebenso die Heteropolyanionen  $CuW_{12}O_{40}^{7-}$  und  $CoW_{12}O_{40}^{5-}$ <sup>[4b]</sup>, in denen sogar  $Cu^+$  bzw.  $Co^{3+}$  die ungewöhnliche tetraedrische Koordination aufgezwungen wird. Um so bemerkenswerter ist die Existenz des zentrosymmetrischen  $\gamma$ -Typs gerade mit einem Heteroatom, das selbst tetraedrische Koordination anstrebt<sup>[\*\*]</sup>.

Eingegangen am 29. Juli 1980 [Z 194]

- [1] J. F. Kegg, *Proc. R. Soc. London A* 144 (1933) 75; A. J. Bradley, J. V. Lillingworth, *ibid. A* 157 (1936) 113; R. Allmann, H. d. Amour, *Z. Kristallogr.* 141 (1975) 161; G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 1038.
- [2] K. Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1973) 3146; F. Robert, A. Teze, G. Herve, Y. Jennin, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 11.
- [3] Strukturdaten: J. Fuchs, A. Thiele, R. Palm, *Z. Naturforsch. B* 37, im Druck.
- [4] a) J. Fuchs, E. P. Flindt, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 412; b) vgl. T. J. R. Weakley, *Struct. Bonding (Berlin)* 18 (1974) 137.

### Photoinitierte Hydrosilylierung in Gegenwart tetraedrischer Heterometallcluster: Katalyse durch intakte Cluster\*\*

Von Charles U. Pittman Jr.\*, Michael G. Richmond,  
Ma'mun Absi-Halabi, Harald Beurich, Felix Richter und  
Heinrich Vahrenkamp\*

Viele Metallcluster fragmentieren bei Bestrahlung oder beim Erhitzen. Einen schlüssigen Beweis, daß intakte Cluster als Homogenkatalysatoren wirken, gab es bisher nicht, wohl aber einige Hinweise<sup>[1a]</sup>. Um die Fragmentierung der Cluster bei der Katalyse zu vermeiden, empfahlen wir die Verwendung von Übergangsmetallclustern mit stabilen, nicht-fluktuierenden Brücken<sup>[1]</sup>.

Wir untersuchten nun die photoinitierte Hydrosilylierung von Acetophenon mit Triethylsilan in Gegenwart der Cluster 1–7<sup>[2]</sup>, die alle einen  $\mu_3$ -Liganden enthalten und sich als Katalysatoren von Reaktion (a) erwiesen (Tabelle 1).

Sowohl Bestrahlung ( $\lambda = 254$  oder 355 nm) als auch Katalysatoren sind notwendig: Die Reaktion findet weder im Dunkeln noch in Abwesenheit der Cluster statt. Überraschenderweise sind die Quantenausbeuten bei 254nm größer als bei 355nm-Bestrahlung. Dieses Resultat ist zu erwarten, falls während der Katalyse CO abgespalten wird.

[\*] Prof. Dr. C. U. Pittman Jr., Dr. M. Absi-Halabi, M. G. Richmond  
Department of Chemistry, University of Alabama  
University, AL 35486 (USA)

Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. H. Beurich, Dr. F. Richter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Metallcluster-Katalyse, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-77-06810) unterstützt. – 4. Mitteilung: [1b].