

Bei der Fällung von käuflicher Phosphorwolframsäure mit Tetrabutylammoniumbromid in wässriger Lösung entsteht ein aus Aceton umkristallisierbares α -Dodecawolframophosphat, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Es kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, 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 γ -Verbindung ist durch eine Sekundärreaktion erhältlich. Aus einer wässrigen Lösung von Na_2WO_4 und Na_2HPO_4 (Molverhältnis 3:1) entsteht nach Ansäuern mit Eisessig und Fällung mit Tetrabutylammoniumbromid zunächst $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{39}$, das sich aus Isobutylmethylketon umkristallisiert lässt. Aus Ethanol-Aceton kristallisiert hingegen das γ -Dodecawolframophosphat. Die trikline Verbindung, Raumgruppe $\text{P}1$, 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 $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ (Fig. 1b), in dessen Hohlraum ein PO_4^{3-} eingeschlossen ist.

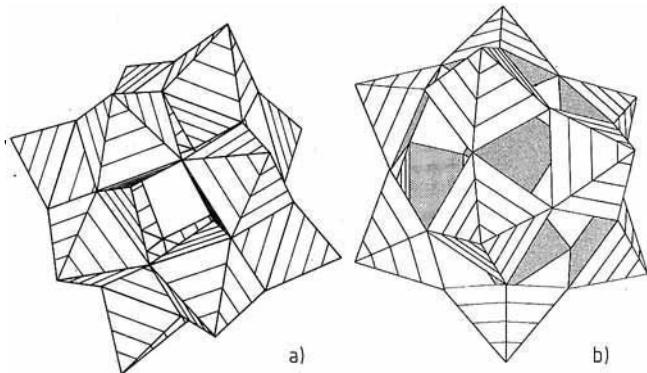


Fig. 1. a) $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ -Gerüst von $\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$; b) $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ -Gerüst von $\gamma\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

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 α -Typ wird am deutlichsten bei alleiniger Betrachtung der Wolframatome besetzen jeweils die Ecken eines Kuboktaeders, das aber im Falle des α -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 γ -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^[3].

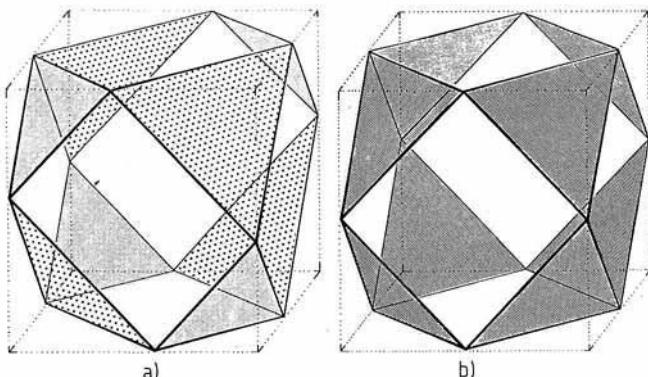


Fig. 2. Positionen der Wolframatome im α -Typ (a) und im γ -Typ (b) von $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

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 α -Typ jeweils ecken- und kantenverknüpfte Oktaedergruppen gegenüberstünden.

Jedes Wolframatom ist im γ -Typ an ein terminales (O_1) und vier verbrückende Sauerstoffatome (O_b) gebunden. Die Abstände $\text{W}-\text{O}_1 = 166$ pm und $\text{W}-\text{O}_b = 191$ pm unterscheiden sich nicht signifikant von analogen Abständen im α -Typ. Dagegen ist der Abstand $\text{P}-\text{W}$ mit 355.8 pm deutlich kürzer als in der α -Form.

Das Isopolyanion $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ ^[4a] besitzt die α -Struktur und ebenso die Heteropolyanionen $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ und $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ ^[4b], in denen sogar Cu^+ bzw. Co^{3+} die ungewöhnliche tetraedrische Koordination aufgezwungen wird. Um so bemerkenswerter ist die Existenz des zentrosymmetrischen γ -Typs gerade mit einem Heteroatom, das selbst tetraedrische Koordination anstrebt^[**].

Eingegangen am 29. Juli 1980 [Z 194]

- [1] J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London A* 144 (1933) 75; A. J. Bradley, J. V. Illingworth, *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. Hervé, 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^[1a]. Um die Fragmentierung der Cluster bei der Katalyse zu vermeiden, empfahlen wir die Verwendung von Übergangsmetallclustern mit stabilen, nicht-fluktuierenden Brücken^[1].

Wir untersuchten nun die photoinitierte Hydrosilylierung von Acetophenon mit Triethylsilan in Gegenwart der Cluster 1-7^[2], die alle einen μ_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 254 nm größer als bei 355 nm-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].

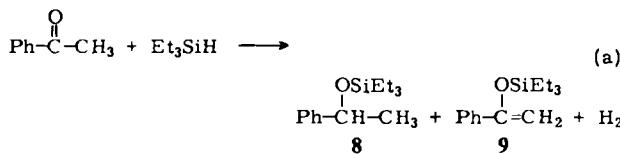
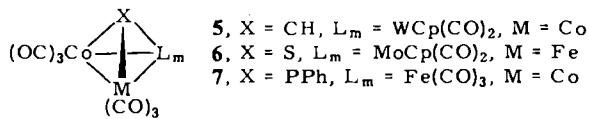
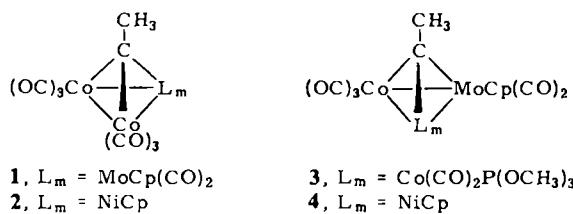


Tabelle 1. Photoinitierte Hydrosilylierung [Reaktion (a)] mit den Clustern 1-7 als Katalysatoren [a].

Cluster	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 355 \text{ nm}$		
		ϕ [b]	8 : 9	ϕ [b]
1	0.048	[c]	0.016	[c]
2	0.1	[c]	0.01	[c]
3	0.037	[c]	0.014	[c]
4	—	—	0.03	[c]
5	0.028	[c]	0.034	[c]
6	0.45	0.68 : 1	0.17	0.5 : 1
7	0.21	[c]	0.03	1.0 : 1

[a] Umsetzung nach Entgasung in abgeschmolzenen Pyrex-Ampullen ($\lambda = 355 \text{ nm}$) oder in vakuumdichten Quarzgefäßen ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bei 25°C . Cluster-Konzentration: 0.01 mol/L; Acetophenon:Triethylsilanol:Cluster = 366:366:1. Kein zusätzliches Solvens. [b] ϕ gibt an, wieviel mol Produkt(e) (bez. auf verbrauchtes Acetophenon) sich pro Photon bilden. [c] Es entstand nur 9.

Bestrahlung mit geringerer Energie führt zu Ligandenfeldübergängen unter Besetzung von Metall-Metall- σ^* -Orbitalen und somit zur Spaltung von MM-Bindungen^[3]. Die MM-Bindungen bilden sich jedoch schnell zurück, so daß die Bestrahlung mit sichtbarem Licht selten eine wirkungsvolle Katalyse initiiert. Bestrahlung mit kurzwelligem

Licht bewirkt eine stärkere Metall-Ligand-CT-Anregung^[3], die ihrerseits zu effektiverer Dissoziation der Liganden und somit zu höheren Quantenausbeuten der katalytischen Reaktion führt.

Durch HPLC^[4a] ließ sich nachweisen, daß die Konzentrationen an 1-7 während der Reaktion nicht abnehmen (Fehlergrenze ca. 0.5%). Andere metallhaltige Komplexe waren weder durch HPLC noch durch DC zu entdecken^[4b]. Durch Chromatographie an neutralem Silicagel konnten 1-7 nach der Photolyse zurückgewonnen werden (90-98%).

Die asymmetrische Hydrosilylierung mit (+)-6 wäre ein unwiderlegbarer Beweis für die Intaktheit des chiralen FeCoMoS-Tetraeders während der Reaktion. Nach 12 d unter den in Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen ($\lambda = 355 \text{ nm}$) isolierten wir 48% 9, 16% *rac.* 8 sowie *rac.* Cluster 6. Die Photoracemisierung von (+)-6 verläuft demnach bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ schneller als die Hydrosilylierung.

Wenn auch die asymmetrische Induktion mit (+)-6 nicht gelang, ist doch die Rückgewinnung der Cluster nach der Photolyse ein sehr starkes Argument dafür, daß die Cluster als katalytisch aktive Spezies fungieren. Da 1-7 stabile μ_3 -Brücken enthalten, können sie nicht leicht zu einkernigen Spezies dissoziieren^[5]. Die vollständige Regeneration der ursprünglichen Cluster nach einer solchen Fragmentierung wäre auch nur schwer vorstellbar.

Eingegangen am 22. Oktober 1981 [Z 192]

- [1] a) R. C. Ryan, C. U. Pittman Jr., J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1986; C. U. Pittman Jr., R. C. Ryan, *CHEMTECH* 1978, 170; b) C. U. Pittman Jr., G. M. Wilemon, W. D. Wilson, R. C. Ryan, *Angew. Chem.* 92 (1980) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 478; c) R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* 14 (1982) 137; R. M. Laine, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 333 (1980) 124; d) A. L. Robinson, *Science* 194 (1976) 1150.
- [2] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 864; *ibid.* 92 (1980) 66 bzw. 19 (1980) 65; H. Beurich, H. Vahrenkamp, *ibid.* 93 (1981) 128 bzw. 20 (1981) 98; *ibid.* 90 (1978) 915 bzw. 17 (1978) 863; F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) C 5.
- [3] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979.
- [4] a) Partisil-10-ODS-Kolonne (Waters Associates, 5% C₁₈), Acetonitril/H₂O (0.1 mol/L NaHPO₄), analytischer UV-Detektor (Altex, 254 nm); b) Silicagel (Eastman Chromatogram Sheets 13181), mit Hexan und Chloroform entwickelt.
- [5] 1-7 sind bei Bestrahlung in Gegenwart von H₂ oder Synthesegas stabil.

NEUE BÜCHER

Protective Groups in Organic Synthesis. Von T. H. Green. John Wiley & Sons, Chichester 1981. XIII, 349 S., geb. £ 26.25.

Schutzgruppen dienen zur Blockierung (Desaktivierung und Differenzierung) von funktionellen Gruppen. Ihre Verwendung ist bei vielen Umsetzungen unverzichtbar, insbesondere bei speziellen Substanzklassen, z. B. Kohlenhydraten und Aminosäuren. Dennoch sollte man bei der Planung einer Synthese daran denken, daß die Benutzung von Schutzgruppen im allgemeinen zwei zusätzliche Reaktionsschritte erfordert. Für verschiedenartige Aufgaben ist eine Vielzahl von Schutzgruppen entwickelt worden, die sich in der Art der Einführung, der differenzierten Abspaltung, der Stabilität gegenüber speziellen Reagentien etc.

unterscheiden und die häufig nur für einen bestimmten Reaktionsschritt verwendet worden sind. So sind in neuerer Zeit auch Schutzgruppen herangezogen worden, die sich photochemisch oder elektrochemisch entfernen lassen. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß nach dem weit verbreiteten Werk von McOmie (1973) nun ein weiteres Buch über Schutzgruppen erschienen ist, in dem insbesondere die modernen Entwicklungen auf diesem Gebiet berücksichtigt worden sind.

Nach einer etwas kurzen Einführung über die Bedeutung von Schutzgruppen in der organisch-chemischen Synthese werden etwa 400 Schutzgruppen, gegliedert in sechs Kapitel, für die wesentlichen funktionellen Gruppen besprochen. Folgende Schutzgruppen sind im einzelnen auf-