

immer noch bis zu einem gewissen Grade in bindender Wechselwirkung zum Heteroatom X stehen muß. Die Grenzstruktur **2D** eines Carben-Halogen-Komplexes dürfte noch weniger Bedeutung haben. Eine Verbindung dieses Typs (mit anderen Bindungslängen) kann aber bei der Umwandlung von **2a** in Diazomethan **3** eine Rolle spielen.

Eingegangen am 28. Mai 1986 [Z 1794]

- [1] a) G. Herzberg, J. Shoosmith, *Nature (London)* **183** (1959) 1801; b) G. Herzberg, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **262** (1961) 291; c) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *ibid.* **A295** (1966) 107; d) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 2276.
- [2] a) R. A. Bernheim, T. Adl, H. W. Bernard, A. Songco, P. S. Wang, R. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2747, zit. Lit.; b) E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 27, zit. Lit.; c) B. R. Bicknell, W. R. M. Graham, W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 3319.
- [3] a) Y.-P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 4241; b) C. B. Moore, G. C. Pimentel, *ibid.* **41** (1964) 3504. -  $^3\text{CH}_2$  soll sich unter diesen Bedingungen durch eine Bande bei  $1115\text{ cm}^{-1}$  ausweisen. Nach [4a] liegt die Absorption für die Beugeschwingung von  $^3\text{CH}_2$  in der Gasphase bei  $957\text{ cm}^{-1}$ .
- [4] a) T. J. Sears, P. R. Bunker, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 4731; b) A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *ibid.* **79** (1983) 5251.
- [5] Geminale Diodide als Carbenquellen: N. J. Pienta, P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 655; P. J. Kropp, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 131.
- [6] Strahlungsquellen: Hg-Höchstdruckbrenner Osram HBO 200 W mit Monochromator (Halbwertsbreite 10 nm) der Firma Bausch & Lomb; Hg-Niederdrucklampe (Spirallampe, 150 W) der Firma Gränzel. Kühltregat: Displex Closed Cycle Refrigeration System 202 der Firma Air Products.
- [7] Die Reaktion von  $^3\text{CH}_2$  mit Stickstoff wurde von Pimentel et al. [3b] anhand von Markierungsversuchen bei der Bestrahlung von Diazomethan **3** in einer  $\text{N}_2$ -Matrix postuliert. Die Bildung von **3** aus **1a** via **2a** beweist den geforderten Reaktionstyp. Damit ist auch klar, warum **3** und Diazirin (dieses geht bei der Matrix-Bestrahlung vor der  $\text{N}_2$ -Abspaltung in **3** über) sehr schlechte Vorläufer für die Matrix-Isolierung von Methylen sind. **3** ist unter diesen Bedingungen längere Zeit scheinbar „photostabil“, weil das gebildete  $\text{N}_2$  von  $\text{CH}_2$  sofort wieder gebunden wird.
- [8] D. W. Smith, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5222.
- [9] Die von uns gefundene Lage unterscheidet sich deutlich von dem für das Kation  $^3\text{CH}_2\text{Cl}$  aus PE-Spektren abgeleiteten Wert von  $1040\text{ cm}^{-1}$ : L. Andrews, J. M. Dyke, N. Jonathan, N. Keddar, A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 299.
- [10] Wir danken Frau Dr. B. P. Winnewisser, Universität Gießen, für diese Berechnung.
- [11] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1966.
- [12] Banden der erwähnten Art sind schon früher bei der Photolyse [G. P. Brown, J. P. Simons, *Trans. Faraday Soc.* **65** (1969) 3245; H. Mohan, K. N. Rao, R. M. Fyer, *Radiat. Phys. Chem.* **23** (1984) 505] und Radiolyse [L. Andrews, F. T. Prochaska, B. S. Ault, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1978) 9] von Dihalogenmethanen beobachtet, aber anderen Spezies zugeschrieben worden.
- [13] a) R. Weiss, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6142; b) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2688. c) Salzartiges Triiodocyclopropenylum-iodid: R. Weiss, G.-E. Miess, A. Haller, W. Reinhardt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 103.
- [14] Vgl. das Radikalkation von  $\text{CCl}_4$ : T. Drewello, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **97** (1985) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 869.

## Strukturen mit oligomeren kondensierten Clustern bei Indiumoxomolybdaten

Von Arndt Simon\*, Wilhelm Mertin, Hansjürgen Mattaesch und Reginald Gruehn

Strukturen metallreicher Verbindungen der Übergangsmetalle sind vielfach mit dem Konzept kondensierter Clu-

ster beschreibbar<sup>[1]</sup>. So liegen in der Struktur von  $\text{NaMo}_4\text{O}_6$  unendliche Ketten aus *trans*-kantenverknüpften  $\text{Mo}_6\text{O}_6$ -Oktaedern vor, die nach Art der bekannten  $\text{Mo}_6\text{X}_{12}$ -Cluster vor allen freien Oktaederkanten von O-Atomen umgeben sind<sup>[2]</sup>. Derartige  $\text{Mo}_6\text{O}_6$ -Ketten finden sich in mehreren reduzierten Oxomolybdaten<sup>[3]</sup>.

Durch Baufehler im Kristall kann die  $\text{Mo}_4\text{O}_6$ -Kette unterbrochen werden.  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$  ist die erste Verbindung<sup>[4]</sup>, in deren Struktur in regelmäßigen Abständen derartige „Baufehler“ unter Bildung definierter Teilstücke der  $\text{Mo}_4\text{O}_6$ -Kette auftreten. Diskrete Cluster-Anionen mit vier oder fünf kondensierten  $\text{Mo}_6$ -Oktaedern sind zu Schichten angeordnet, die in alternierender Folge gestapelt sind (Abb. 1a). Ein einzelner oligomerer Cluster aus fünf kondensierten Oktaedern ist in Abbildung 1b gezeigt. Alle (freien) Kanten der Oktaeder sind durch O-Atome überbrückt. Die Kanäle zwischen den Cluster-Anionen sind von linearen M-M-gebundenen Polykationen ( $\text{In}_3^{3+}$  beim  $(\text{Mo}_6)_4$ - und  $\text{In}_5^{5+}$  beim  $(\text{Mo}_6)_5$ -Cluster) besetzt. Die in Abbildung 1a erkennbaren Schichten haben die allgemeine Zusammensetzung  $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$ , wobei n die im jeweiligen Cluster enthaltene Zahl von  $\text{Mo}_6$ -Oktaedern bezeichnet. Der Aufbau von  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$  ergibt sich durch „intergrowth“ von  $\text{In}_5\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$ - und  $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$ -Schichten im Verhältnis 1:1.

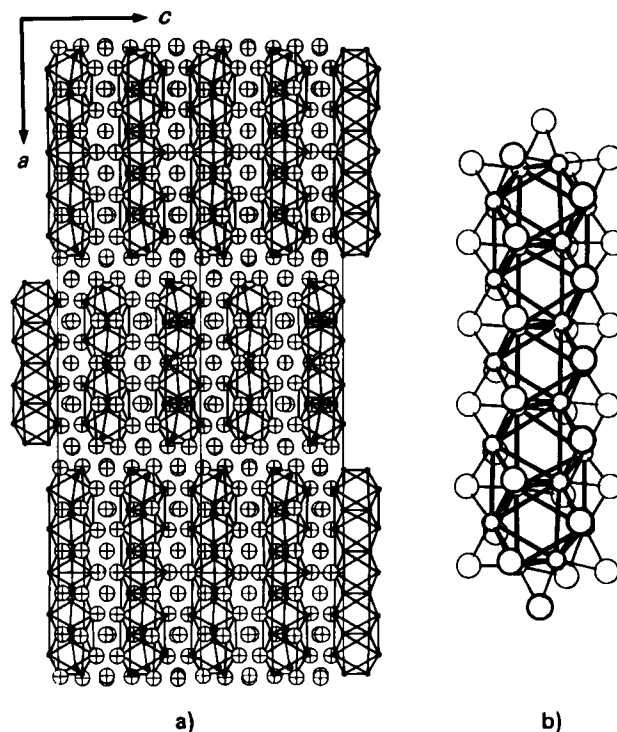


Abb. 1. a) Projektion der Kristallstruktur von  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$  auf (010). Die vier bzw. fünf  $\text{Mo}_6$ -Oktaeder enthaltenden oligomeren Cluster sind in Schichten angeordnet (kleine Kreise Mo-, große Kreise mit Kreuz O-Atome). Zwischen den Clustern befinden sich lineare  $\text{In}_3^{3+}$ - bzw.  $\text{In}_5^{5+}$ -Ionen (schwarze Kreise). b) Oligomerer Cluster mit fünf kantenverknüpften  $\text{Mo}_6$ -Oktaedern in  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ .

Durch geeignete Fragmentierung der oligomeren Cluster in  $\text{Mo}_6\text{O}_{12} + (n-1)\text{Mo}_4\text{O}_6$  kann die Anzahl der Mo-Mo-bindenden Zustände abgeschätzt werden<sup>[5,6]</sup>. Danach erwartet man neben Strukturen mit „homogenem Aufbau“, d.h. mit einer einzigen Art von Schichten, auch solche mit anderen Clusterlängen. Ein erster Beleg für deren Existenz konnte durch hochauflösende Durchstrahlungs-Elektro-

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattaesch  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80  
Dr. W. Mertin, Prof. Dr. R. Gruehn  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

nenmikroskopie<sup>[7]</sup> gewonnen werden. Abbildung 2a zeigt die alternierende Folge von Clusterschichten in einem  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ -Kristallbruchstück. Die Dicke der Schichten beträgt 1300 ( $(\text{Mo}_6)_4$ ) bzw. 1580 pm ( $(\text{Mo}_6)_5$ ); die Differenz entspricht gerade der mittleren Kantenlänge eines  $\text{Mo}_6$ -Oktaeders (280 pm), und die Summe entspricht der rönt-

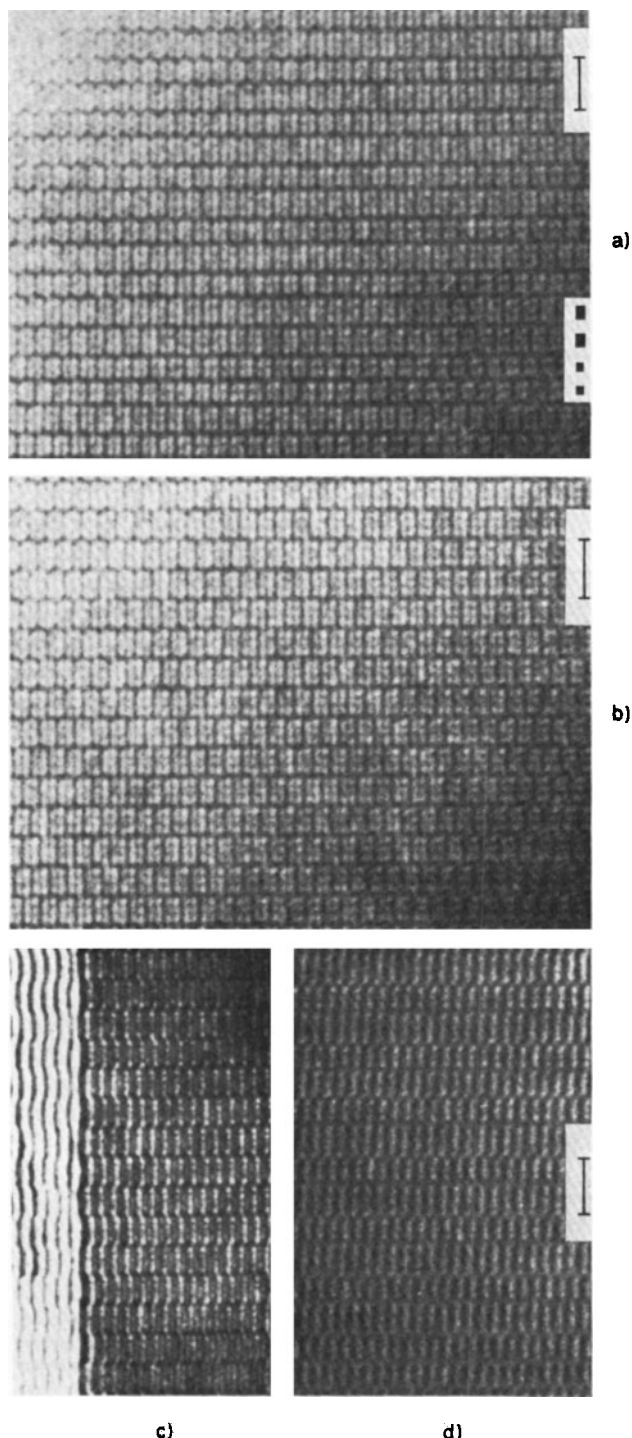


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Indiumoxomolybdaten mit Clusterschichten der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$ . Richtung und Betrag der a-Achse sind jeweils eingezeichnet; vgl. Text (Primärvergrößerung 440 000fach, 120 kV; Philips EM 400 mit Goniometerstufe HMG;  $\text{LaB}_6$ -Elektronenquelle; Computersimulationen der Bildkontraste sind in Bearbeitung). a)  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$  (h0l); Stapelfehler, die jedoch nicht zur Änderung der Zusammensetzung führen, sind durch schwarze Vierecke (groß für zwei aufeinanderfolgende Schichten mit  $(\text{Mo}_6)_5$ ; klein mit  $(\text{Mo}_6)_4$ -Clustern) gekennzeichnet. b, c)  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ : Homogene Abfolge von Schichten mit  $(\text{Mo}_6)_5$ -Clustern in zwei Blickrichtungen (a-Achse in der Bildebene). d)  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ : Modifikation mit alternierender Abfolge von Schichten aus  $(\text{Mo}_6)_4$ - und  $(\text{Mo}_6)_6$ -Clustern (gleiche Blickrichtung wie c).

genographisch genau bestimmten Gitterkonstante ( $a = 2887.8$  pm) von  $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ . Derartige alternierende Schichtfolgen treten in Bereichen von  $10^5$  pm geordnet auf. In Abbildung 2a wird bewußt ein Ausschnitt wiedergegeben, in dem Stapelfehler zu erkennen sind. Die Variation der Zusammensetzung des Kristalls durch zwei aufeinanderfolgende  $\text{In}_3\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$ -Schichten wird durch zwei unmittelbar folgende  $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$ -Schichten korrigiert. In der gleichen Probe werden Kristallpartien gefunden (Abb. 2b), die über Distanzen von  $10^5$  pm ausschließlich aus gleichartigen Schichten  $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$  aufgebaut sind. Die entsprechende neue Verbindung  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$  konnte inzwischen als homogene Phase isoliert und röntgenographisch ( $a = 3160.8$ ,  $b = 948.9$ ,  $c = 983.9$  pm) charakterisiert werden.

Eine andere Zone des  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ -Bruchstückes ist in Abbildung 2c gezeigt. In Abbildung 2d ist partienweise eine alternierende Stapelung von Schichten mit  $(\text{Mo}_6)_4$ - und den neuen  $(\text{Mo}_6)_6$ -Clustern zu erkennen, die bei regelmäßiger Abfolge gleichfalls zur Zusammensetzung  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$  mit der gleichen Translationsperiode  $a = 3160$  pm führt.

Damit deutet sich eine ähnliche Vielfalt oligomerer Cluster mit kantenverknüpften  $\text{Mo}_6$ -Oktaedern bei Oxomolybdaten an, wie sie mit flächenverknüpften  $\text{Mo}_6$ -Oktaedern bereits bei metallreichen Chalkogeniden bekannt ist<sup>[8]</sup>. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Länge der Polykationen von Hauptgruppenmetallen zwischen den Clustern über die Länge der Cluster zu bestimmen.

Eingegangen am 12. Juni 1986 [Z 1814]

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] C. C. Torradi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3963.
- [3] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 17.
- [4] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] A. Simon, H. Mattausch, E.-M. Peters, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 188.
- [6] A. Simon in A. K. Cheetham, P. Day (Hrsg.): *Inorganic Solids*, Oxford University Press, im Druck.
- [7] R. Gruehn, W. Martin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [8] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.

### **[La(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>] – ein homoleptischer Lanthankomplex mit $\pi$ -allylartig angeordneten Diphosphinomethanid-Liganden\*\***

Von Hans H. Karsch\*, Armin Appelt und Gerhard Müller\*

Analogien zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie sind bei gesättigten Systemen wohl dokumentiert<sup>[1]</sup> und treten auch bei ungesättigten mehr und mehr zutage<sup>[2]</sup>. Die Reaktivität beider Elemente in Molekülen mit P-C-Bindungen sollte dann ähnlich sein, wenn beide Elemente isovalenzelektronisch vorliegen, z. B. in Phosphinomethaniden I. Tatsächlich konnten in den vergangenen Jahren viele Beispiele für solche ambidenten Phosphinomethanide gefunden werden, in denen Kohlenstoff und Phos-

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dr. A. Appelt, Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] 10. Mitteilung über Komplexe mit Phosphinomethan- und -methanidliganden. – 9. Mitteilung: H. H. Karsch, B. Milewski-Mahrla, J. O. Besenhard, P. K. Stauffert, P. Hofmann, T. A. Albright, *Inorg. Chem.*, im Druck.