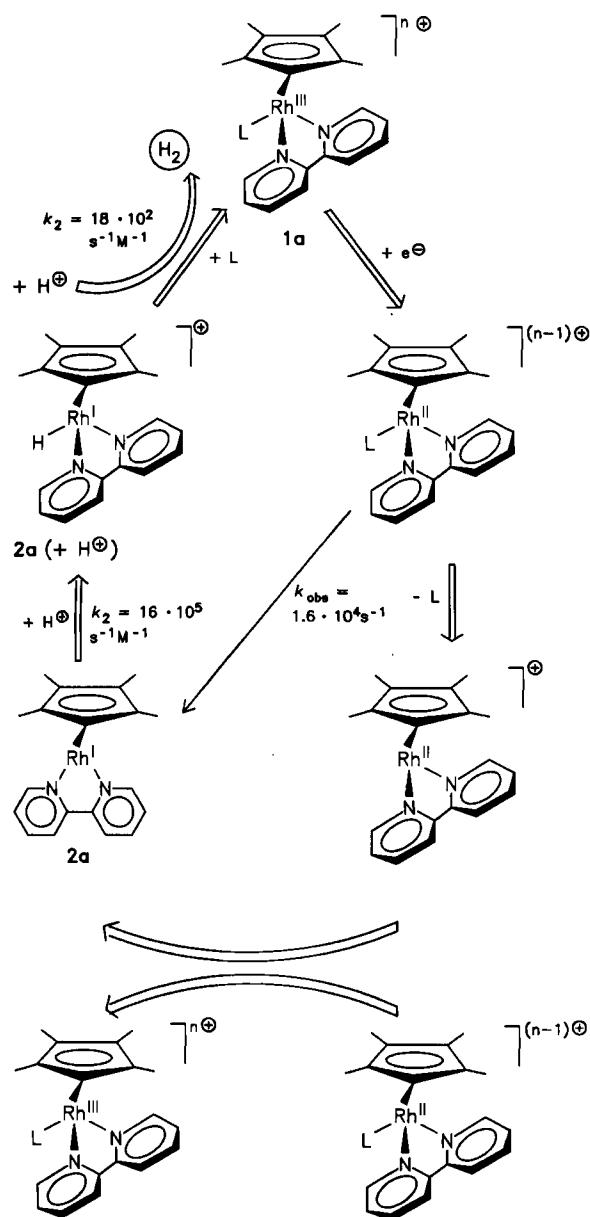


Nach ca. 200 μs hat sich in einer Reaktion zwischen erster und zweiter Ordnung, abhängig vom pH-Wert und von L, das Spektrum des Rh^{I} -Komplexes **2b**, identisch mit dem durch Laserblitzlichtphotolyse erhaltenen, aufgebaut. In saurer Lösung läßt sich wiederum die Protonierung von **2** (siehe Angaben in Schema 2) und bei $\text{pH} < 2$ auch die Weiterreaktion von **2** ($+ \text{H}^+$) zur Ausgangsverbindung verfolgen. Ein Cyclus, der diesen Ergebnissen Rechnung trägt, ist in Schema 2 wiedergegeben.



Schema 2. Reduktions-Protonierungs-Oxidations-Cyclus für **1a** mit pulsradiolytisch gemessenen Geschwindigkeitskonstanten. k_{obs} für $\text{L} = \text{OH}^-$; für $\text{L} = \text{I}^-$ wird $k_{\text{obs}} = 1.6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Anders als bei $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ reicht hier das Leitungsband-Potential von TiO_2 für eine Reduktion von Rh^{III} zu Rh^{I} auch in saurer Lösung aus. Ebenfalls im Unterschied zum $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -System, bei dem die Rh^{I} -Stufe $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^+$ mit Protonen keinen Wasserstoff entwickelt^[15], reagieren die Komplexe **2**, wie sich unabhängig zeigen ließ, mit Protonensäuren (Trifluoressigsäure in Tetrahydrofuran) unter Wasserstoffentwicklung und Rückbildung

des Ausgangskomplexes. Durch die quasi-fünffache Koordination des Metalls wird eine Dimerisierung der Rh^{II} - und Rh^{I} -Zwischenstufen unterdrückt. Ferner muß beim Valenzwechsel $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ insgesamt nur ein einzähniger Ligand L, in wäßriger Lösung vorzugsweise Wasser, ausgetauscht werden, was die Disproportionierung von intermediärem Rh^{II} stark beschleunigt. Beide Effekte bewirken, daß in den angeführten Cyclen die Reaktionen mit Protonen bestimmend werden können.

Arbeitsvorschrift

0.31 g (0.5 mmol) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ werden in 10 mL MeOH suspendiert und 1.2 mmol des Stickstoffliganden zugegeben. Nach 10 min Röhren (für den schlecht löslichen Liganden [2,2'-Bipyridyl]-4,4'-dicarbonsäure wurde ein Ultraschallbad verwendet) ist die Lösung klar orange-gelb. Sie wird auf 2 mL eingengt; Die Komplexe **1** werden entweder durch Zugabe von Ether gefällt, oder sie kristallisieren nach Übersichten mit Ether aus. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

Eingegangen am 2. Januar,
veränderte Fassung am 30. Januar 1987 [Z 2034]

- [1] K. Kalyanasundaram, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 511.
- [2] a) C. Creutz, H. A. Schwarz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3036; b) S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *ibid.* 103 (1981) 369; c) C. V. Krishnan, B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *ibid.* 107 (1985) 2005.
- [3] R. Ziessel, J. Hawecker, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1065, zit. Lit.
- [4] K. J. Brewer, W. R. Murphy, Jr., K. J. Moore, E. C. Eberle, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2470; b) S. Sakaki, G. Koga, K. Ohkubo, *ibid.* 25 (1986) 2330; c) P. Connolly, J. H. Espenson, *ibid.* 25 (1986) 2684.
- [5] U. Kölle, S. Ohst, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2689.
- [6] V. Balzani, A. Juris, F. Barigelletti, P. Belser, A. von Zelewsky, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)* 78 (1984) 78.
- [7] J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6547.
- [8] Bei der Kristallstrukturanalyse konnte das Kation **1a** ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) identifiziert werden; wegen Fehlordenungen im Anionenbereich können keine Daten hinterlegt werden; wir danken Frau Dr. E. Raabe und Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr, für die Bestimmung der Struktur.
- [9] Zum Beispiel **2a** durch Reduktion von **1a** mit $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ in $[\text{D}_6]$ Tetrahydrofuran; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.92$ (s, Cp^*), 6.53 (t), 7.06 (t, 4H: H^a , H^d , H^e , H^f), 7.81 (d, 2H: H^b , H^c), 8.94 (d, 2H: H^g , H^h), $J(5,6) = 6.3$, $J(3,4) = 7.8$, $J(4,5) = 4.7$ Hz.
- [10] $1\text{--}2.5 \text{ g/L} = 6 \cdot 10^{-7}\text{--}1.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol Partikel/L}$, stabilisiert mit 0.1% Polyvinylalkohol, der gleichzeitig als sakrifizieller Elektronendonator dient.
- [11] λ_{max} [nm] (ϵ_{max} [$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): **2a**: 512 ($2.02 \cdot 10^4$); **2b**: 556 ($1.3 \cdot 10^5$); **2c**: 636 ($1.6 \cdot 10^4$); **2d**: 694 ($1.77 \cdot 10^4$); **2e**: 544 ($2.04 \cdot 10^4$).
- [12] JK-2000-Rubin-Laser, $\lambda = 347 \text{ nm}$, Pulsweite 15 ns.
- [13] Die Differenz zwischen dem nach chemischer Reduktion (—) und dem nach Laserblitz (—●—●) erhaltenen Spektrum bei $\lambda < 600 \text{ nm}$ in Abbildung 1 erklärt sich durch das mit der Bildung von **2b** einhergehende Ausbleichen des Rh^{III} -Komplexes. Das etwas abweichende Spektrum von **2b** in Abbildung 3 erhält man auch nach einer Anregung durch Laserblitzlicht bei $\text{pH} = 4$. Es wird vermutlich durch die im Transientspektrum protonierten Carboxylatgruppen des Rh^{I} -Komplexes bedingt. (Wird Pulsradiolyse bei $\text{pH} = 10$ in ungepufferter Lösung durchgeführt, sinkt der pH-Wert, und es kann die protonierte Dicarbonsäure vorliegen.)
- [14] Pulsradiolyse: Van-de-Graaff-Beschleuniger, Elektronenenergie 2.7 MeV, Pulsweite 500 ns, Lösungsmittel Wasser mit 5% 2-Propanol, $D = 7 \cdot 10^{-8} \text{ Gy}$.
- [15] Siehe [2b] und Q. G. Mulazzani, S. Emmi, M. Z. Hoffmann, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3362.

Synthese von Tricyclo[5.2.0.0^{1,3}]nona-4,6,8-trien, einem durch die Antiaromatizität von Cyclobutadien erzeugten Norcaradien

Von Takeshi Kawase, Masahiko Iyoda und Masaji Oda*

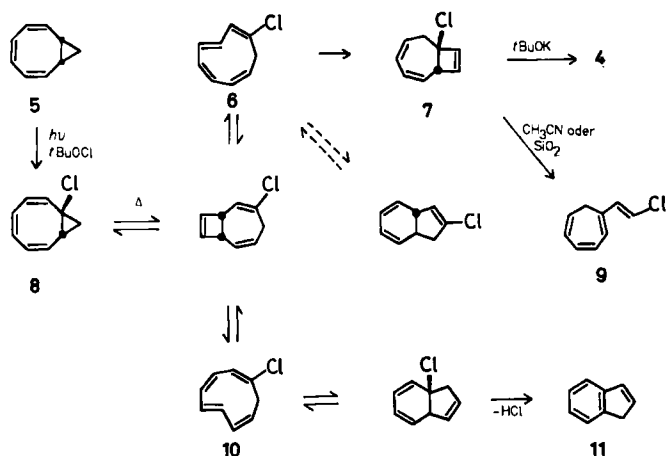
Die Cycloheptatrien-Norcaradien-Tautomerie ist für Organiker seit langem von großem Interesse^[1]. Obwohl Cy-

* Prof. Dr. M. Oda, Dr. M. Iyoda, Dr. T. Kawase
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

cloheptatrien thermodynamisch um etwa 4 kcal mol^{-1} stabiler ist als Norcaradien^[2], läßt sich das Tautomerengleichgewicht durch sterische und elektronische Effekte von Substituenten beeinflussen. So haben Klärner et al. gezeigt, daß Derivate von 5*H*-Cyclobutacyclohepten **1**, bedingt durch die starke Antiaromatizität von Cyclobutadien, ausschließlich in der Norcaradienform **2** vorliegen^[3]. Das 3*H*-Isomer **3** oder dessen Tautomer **4** wurden jedoch bisher nicht beschrieben. Wir berichten hier über die Synthese von Tricyclo[5.2.0.0^{1,3}]nona-4,6,8-trien **4**, die eine neuartige thermische Umlagerung von 1-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **8** einschließt.



Photochemische Chlorierung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien **5** in CCl_4 -Lösung (ca. 0.8 M) mit *tert*-Butylhypochlorit (1.5 Äquivalente) bei -30°C ergibt **8** in 50–70% Ausbeute nach chromatographischer Reinigung (SiO_2 , Pentan, 0°C). Während **8** (Tabelle 1) unterhalb 0°C thermisch leidlich stabil ist, lagert es sich in unpolaren Lösungsmitteln ab Raumtemperatur zu *cis*-7-Chlorbicyclo[5.2.0]nona-2,4,8-trien **7** und Inden **11** im Verhältnis 7:3 (nahezu konstant) um^[4]. In CH_3CN als polarem Lösungsmittel oder bei Adsorption an Silicagel lagert sich **7** weiter in 1-[(*E*)-2-Chlorvinyl]cycloheptatrien **9** um^[5,6]. Schema 1 erläutert diese Umwandlungen anhand der Ergebnisse von Abfangexperimenten und bekannter Mechanismen^[7,8]. Bemerkenswerterweise gehört **7**, obwohl symmetriee erlaubt entstanden, einem neuen Produkttyp an, der bei den umfassend untersuchten thermischen Umlagerungen von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien bisher nicht gefunden worden war^[8]. Dabei scheint das Chloratom für die veränderten thermodynamischen Verhältnisse dieser Umlagerungen entscheidend zu sein.



Schema 1.

Wir hielten **7**, obgleich es aufgrund seiner Labilität schwer rein zu isolieren ist, für einen guten Vorläufer von **3** oder **4**. Umsetzung des Gemisches von **7** und **11** mit *t*BuOK (1.5 Äquivalente) in Tetrahydrofuran an Luft bei Raumtemperatur ergibt **4** als einzigen Kohlenwasserstoff in etwa 50% Ausbeute (bezogen auf **8**). Durch die Luft wird Inden unter Oxidation des Indenid-Ions zerstört. **4** kann entweder durch direkte 1,7-Eliminierung von Chlorwasserstoff oder aber durch 1,2-Eliminierung mit anschlie-

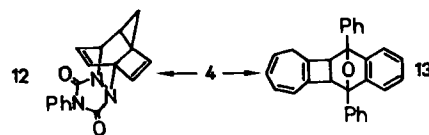
Bender Valenzisomerisierung entstanden sein; der erstgenannte Prozeß ist jedoch wahrscheinlicher, berücksichtigt man die zögernde 1,2-Eliminierung bei der Bildung eines Cyclobutadiens^[9].

Beim Abziehen der Lösungsmittel neigte das Norcaradien **4** zur Oligomerisation. Man erhält jedoch eine für die Aufnahme von NMR-Spektren ausreichend reine Lösung, wenn man bei -20°C an Silicagel chromatographiert (Elutionsmittel: Pentan) und anschließend das Lösungsmittel vorsichtig durch CCl_4 oder C_6D_6 ersetzt. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) der so erhaltenen Lösungen sind mit der Norcaradienstruktur von **4** in Einklang; es gibt keine Anzeichen für eine Äquilibrierung zum Cycloheptatrien **3**.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **4**, **7**, **8**, **12** und **13**. J in Hz.

4 : ^1H -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 4°C): δ = 0.91 (t, J = 3.5; H-2 _{endo}), 1.32 (dd, J = 8.5, 3.5; H-2 _{exo}), 1.82 (ddd, J = 8.5, 4.0, 3.5; H-3), 5.20 (d, J = 5.5; H-6), 5.53 (dd, J = 9.5, 5.5; H-5), 5.92 (dd, J = 9.5, 4.0; H-4), 6.21 (d, J = 2.5; H-9), 6.73 (d, J = 2.5; H-8); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.8 (C-2), 21.6 (C-3), 42.8 (C-1), 104.5 (C-6), 121.7, 124.1 (C-4, 5), 132.6, 138.6 (C-8, 9), 152.6 (C-7)
7 : ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.60 (2H, m), 3.67 (1H, m), 5.8–6.2 (6H, m); Diels-Alder-Addukt mit 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion: Fp = 146°C ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 2.11 (1H, dd, J = 15.5, 3.3), 2.62 (1H, dd, J = 15.5, 3.9), 3.09 (1H, d, J = 4.5), 4.52 (2H, m), 5.55 (2H, m), 5.72 (1H, dd, J = 2.7, 1.0), 5.81 (1H, dd, J = 2.7, 1.0), 6.9–7.3 (3H, m), 7.70 (2H, m)
8 : ^1H -NMR (CDCl_3 , -30°C): δ = 0.78 (1H, dd, J = 7.5, 5.5), 1.45 (1H, dd, J = 10.5, 5.5), 2.09 (1H, br. dd, J = 10.5, 7.5), 5.73 (1H, dd, J = 11.0, 1.5), 5.8–6.4 (5H, m); MS: m/z 153, 151 (M^+), 117 (46%), 115 (100%); UV (Cyclohexan): λ_{max} = 245 nm (ϵ = 3200)
12 : Fp = 150°C (Zers.); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.48 (1H, dd, J = 6.1, 2.2), 0.84 (1H, dd, J = 7.2, 6.1), 2.40 (1H, ddd, J = 7.2, 4.5, 2.2), 5.14 (1H, ddd, J = 6.0, 4.5, 1.0), 6.00 (1H, dd, J = 7.9, 6.0), 6.38 (1H, dd, J = 7.9, 1.0), 6.68 (1H, d, J = 2.4), 6.86 (1H, d, J = 2.4), 7.1–7.5 (5H, m)
13 : Fp = 195°C ; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.48 (2H, d, J = 5.5), 3.37 (2H, m), 4.97 (1H, dt, J = 10.0, 5.5), 5.6–6.0 (3H, m), 7.0–7.8 (14H, m); UV (Cyclohexan): λ_{max} = 269 nm (ϵ = 4350), 275 (4800), 298 (4000)

4 reagiert mit 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion zum Diels-Alder-Addukt **12** (Ausbeute 60%)^[10]; dagegen ergibt die Umsetzung mit 1,3-Diphenylisobenzofuran das von **3** abgeleitete Produkt **13** (33%) (beide Male Raumtemperatur). **13** kann entweder durch Addition mit anschließender Tautomerisierung oder durch Tautomerisierung mit anschließender Addition (das heißt über **3**) entstanden sein. Da während der Zersetzung von **4** keine Dimere von **3** nachgewiesen werden konnten, ist der erstgenannte Prozeß wahrscheinlicher.



Ähnlich wie bei **1**^[3] erzwingt somit die starke antiaromatische Destabilisierung von Cyclobutadien die Tautomerisierung von **3** zu **4**, obwohl sich dadurch die Ringspannung erhöht.

Eingegangen am 10. Februar 1987 [Z 2100]

[1] Übersicht: a) G. Maier, *Angew. Chem.* 79 (1967) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 402; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 237; c) K. Takeuchi, Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi (*J. Synth. Org. Chem. Jpn.*) 43 (1985) 40.

[2] M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7791.

[3] a) F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt, M. A. Rahman, *Angew. Chem.* 94 (1982) 136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 138; b) F.-G. Klärner,

E. K. G. Schmidt, M. A. Rahman, H. Kollmar, *ibid.* 94 (1982) 137 bzw. 27 (1982) 139.

- [4] Die Konzentration von **8** nahm laut $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) nach folgender Kinetik erster Ordnung ab: $\lg k = (11.75 \pm 0.3) - (22300 \pm 500)/2.303 RT$.
- [5] **9** wurde anhand der Spektren und durch Vergleich mit dem unabhängig aus 1,3,5-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd und Chlormethyltriphenylphosphoran synthetisierten Produkt identifiziert.
- [6] Ähnliche Umlagerung: R. Huisgen, W. E. Konz, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4102.
- [7] Durch Abfangreaktionen mit 1,3-Diphenylisobenzofuran zu den Diels-Alder-Addukten wurden die isomeren Chlorcyclononatetraene **6** und **10** als Zwischenprodukte nachgewiesen; $F_p = 180^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 38% bzw. $F_p = 240^\circ\text{C}$ (Zers.), 13%.
- [8] Neuere Übersicht: F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 1.
- [9] a) M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967; b) R. Breslow, M. Oda, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1639.
- [10] $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12** mit Eu(fod)_3 als Verschiebungsreagens legen die dargestellte Struktur nahe, die auch aufgrund sterischer Effekte bei der Cycloaddition zu erwarten ist.

$\text{Cs}_3\text{Mo}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$, ein neues Molybdatophosphat mit einem cubanartigen Mo_4O_4 -Cluster mit sechs Mo-Mo-Bindungen

Von Kwang-Hwa Lii*, Robert C. Haushalter und Charles J. O'Connor

Im quaternären System M-Mo-P-O (M = Metallkation) mit Molybdän in Oxidationsstufen $< +6$ existieren eine Reihe von Strukturtypen. Beispielsweise haben $\text{K}_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}^{[1]}$, $\text{TiMo}_2\text{P}_3\text{O}_{12}^{[2]}$, $\text{Cs}_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}^{[3]}$ und $\text{AgMo}_5\text{P}_8\text{O}_{33}^{[4]}$ Tunnelstrukturen, wobei die Poren, in denen sich die Metallkationen M^+ befinden, verschie-

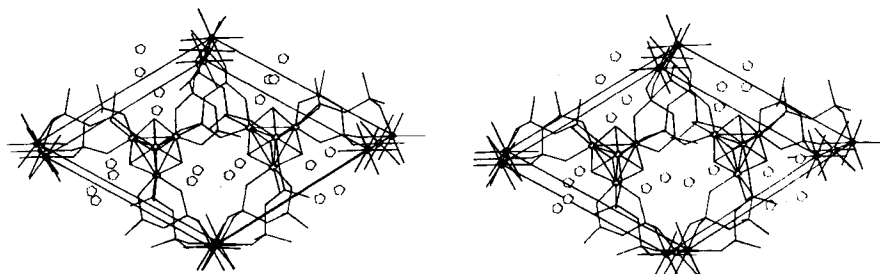
das tetraedrische Mo_4 -Cluster mit sechs Mo-Mo-Bindungen enthält. Zwar sind tetraedrische Mo_4 -Cluster bekannt – sie wurden in $\text{GaMo}_4\text{S}_8^{[5]}$ und $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4^{[6]}$ sowie in Organomolybdän-Verbindungen mit cubanartigen Mo_4S_4 -Einheiten, z. B. $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Mo}(\mu_3\text{-S})_4^{[7]}$, gefunden –, doch ist die Struktur von **1** unter Metallatophosphaten bisher einzigartig.

1 wurde in Form schwarzer, verklumpter Kristalle erhalten, wenn ein inniges Gemisch aus Cs_2MoO_4 , MoO_3 , Mo und P_2O_5 (Molverhältnis 3 : 4 : 3 : 6) in einer abgeschmolzenen Quarzampulle zwei Tage auf 900°C erhitzt wurde. Obwohl die Verbindung nach Röntgen-Beugungsmessungen rein ist, ergaben lichtmikroskopische Studien, daß sie immer durch hellgrünes Material verunreinigt ist.

Die durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Kristallstruktur von **1**^[8] (trigonal) zeigt Abbildung 1 (Blickrichtung entlang der *c*-Achse). Deutlich zu sehen sind die Tunnel, in denen die Cs^+ -Ionen lokalisiert sind. Abbildung 2a ist eine Projektion der Struktur von **1** auf die (110)-Ebene, wobei die tetraedrischen Mo_4 -Cluster und die $\text{Mo}(\text{O})_6$ -Oktaeder, die durch Pyrophosphat-Gruppen verknüpft werden, gut zu sehen sind. Die Spitze der Mo_4 -Tetraeder (Mo1) zeigt in Richtung der kristallographischen *z*-Achse; Mo1 ist an den speziellen Positionen 2b. Das „einsame“ Mo-Atom Mo2 befindet sich an den speziellen Positionen 2a. Die Mo2-O-Bindungen sind mit 2.067(6) Å ($3 \times$) und 2.090(5) Å ($3 \times$) normal lang, womit Mo2 weder ein Mo^{6+} - noch ein Mo^{5+} -Zentrum sein kann (damit wären sehr asymmetrische Mo-Konfigurationen verbunden).

Abbildung 2b zeigt ein Mo_4 -Tetraeder samt seiner Umgebung mit Blick in Richtung der dreizähligen Achse. Jede Seite des Mo_4 -Tetraeders ist von einem $\mu_3\text{-O}$ -Atom über-

Abb. 1. Stereobild der Struktur von **1** im Kristall. Blick annähernd in Richtung der dreizähligen Achse. Die Cs- und Mo-Atome sind durch große bzw. kleine Vielecke dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Radien der P- und O-Atome gleich null gesetzt worden.



dene Durchmesser haben. Interessanterweise bildet $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{P}_6\text{O}_{26}^{[3]}$, das die gleiche Zusammensetzung hat wie $\text{Cs}_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}$, eine Schichtstruktur. In $\text{TiMo}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ist die formale Oxidationszahl der Mo-Atome +4, in den anderen genannten Verbindungen +5. In den Mo^{V} -Verbindungen sind die MoO_6 -Oktaeder mit PO_4 - oder P_2O_7 -Gruppen „verdünnt“, aber in dem Mo^{IV} -Phosphat existieren eckenverknüpfte MoO_6 -Oktaeder. Wird die formale Oxidationszahl der Mo-Atome weiter verringert, so ist die Bildung von Mo-Mo-Bindungen zu erwarten. Wir berichten hier über das neue Molybdatophosphat

$\text{Cs}_3\text{Mo}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ **1**

[*] Dr. K.-H. Lii [*], Dr. R. C. Haushalter
Corporate Research Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (USA)
Prof. C. J. O'Connor
Department of Chemistry, University of New Orleans
New Orleans, LA 70184 (USA)

[*] Neue Adresse:
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)

dacht („capped“); die drei Ecken der Tetraederbasis sind jeweils von einem P_2O_7 -Liganden zweizählig koordiniert, und die drei „schrägen“ Mo1-Mo3 -Kanten sind jeweils von einer P_2O_7 -Gruppe überbrückt. Die vier Mo-Atome bilden zusammen mit den vier $\mu_3\text{-O}$ -Atomen einen verzerrten Würfel mit Kantenlängen zwischen 1.992 und 2.051 Å und Winkeln zwischen 95.2 und 102.7° . Jedes der vier Mo-Atome ist von sechs O-Atomen verzerrt oktaedrisch koordiniert; in der Mo(1)O_6 -Einheit beträgt der O-O-Abstand 2.84–3.15 Å, in den Mo(3)O_6 -Einheiten 2.68–3.15 Å. Der Cluster besteht also aus vier MoO_6 -Oktaedern, wobei die zentrale Mo_4 -Einheit von 16 O-Atomen umgeben ist. Der Mo_4O_{16} -Cluster kann auch als kubisch dichteste Packung von O-Atomen mit Mo-Atomen in den Oktaederlücken beschrieben werden (AcBaC). Das Mo_4 -Tetraeder, das eine kristallographische Position der Symmetrie 3 einnimmt, ist entlang der dreizähligen Symmetrieachse gestauch (Mo3-Mo3 2.697(1) Å, Mo1-Mo3 2.558(1) Å). **1** enthält drei P_2O_7 -Gruppen, wobei jede eine Ecke des Mo_4 -Tetraeders als zweizähliger Ligand koordiniert und zugleich an einem benachbarten Mo_4 -Cluster eine Kante überbrückt; oben- und unten verbrückt jede P_2O_7 -Gruppe zwei benachbarte Mo2-Atome. Sowohl die Konfiguration als auch der P1-O8-P2-