

entstehen, in Gegenwart von Chlorsilanen als Silylenolether abgefangen werden können.

Zu unserer Überraschung fanden wir nun, daß sich einige  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\beta$ -Arylketone **3** und ein  $\alpha$ -Benzylidenlacton **1** zu den  $\beta$ -silylierten Carbonylderivaten **4** bzw. **2** umsetzen, wenn man eine Lösung von Butyllithium und CuCN in THF bei  $-75^{\circ}\text{C}$  langsam mit einer Mischung von Enon und Chlorsilan (1:2) versetzt und anschließend bei  $-75^{\circ}\text{C}$  mit wäßriger Ammoniaklösung aufarbeitet<sup>[10]</sup>.

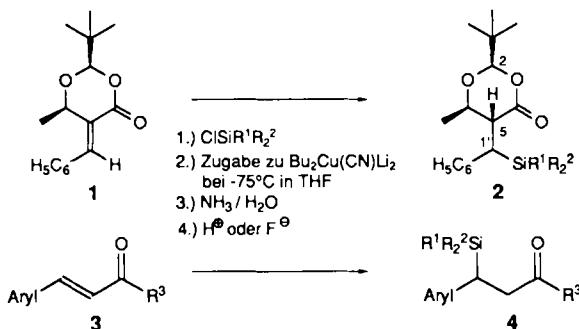


Tabelle 1. Die Produkte **2** und **4** wurden aus dem Dioxanon **1** [11] bzw. den Enonen **3** [4-Phenyl-3-buten-2-on, 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on, 3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on] hergestellt (siehe allgemeine Arbeitsvorschrift). Die spezifischen Drehwerte  $[\alpha]_{D}^{25}$  wurden in  $\text{CHCl}_3$  ( $c=0.5\text{--}1.0$ ) gemessen. Alle spektroskopischen Daten (IR, MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR), sowie die Elementaranalysen stehen in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkt	R <sup>3</sup> /Aryl	Ausb. [%]	Fp [°C]/ $[\alpha]_{D}^{25}$ [°C]
<b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	—	81      Öl/ $-61.5$
<b>2b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	70      Öl/ $-63.0$
<b>2c</b>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	71 [a]	92-93/ $-55.5$
<b>2d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	—	52      96-97/ $-52.0$
<b>4a</b>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>4</b>	CH <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68	Öl
<b>4b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>4</b>	CH <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	40-41
<b>4c</b>	CH <sub>3</sub>	<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66	83-84
<b>4d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62	73-74
<b>4e</b>	CH <sub>3</sub>	<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> /	59	92-93
			<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
<b>4f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> /	72	76-78
			<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		

[a] In diesem Fall mußte die Temperatur für einen vollständigen Umsatz auf  $-40^{\circ}\text{C}$  erhöht werden.

Hierbei wurde beim Dioxanonderivat **1**<sup>[11]</sup> überhaupt keine konkurrierende Butylübertragung beobachtet, sondern nur die Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2**, während aus den Enonen **3** die offenkettigen  $\beta$ -Silylketone **4** zusammen mit den entsprechenden  $\beta$ -Butylderivaten im Verhältnis von 6:1-10:1 entstanden<sup>[12]</sup>. Die Produkte vom Typ **2** und **4** sind zusammen mit einigen physikalischen Daten in Tabelle 1 aufgeführt. Die Ausbeuten ergaben sich nach *O*-Desilylierung der zunächst entstandenen Silylenolether<sup>[13]</sup> und anschließender Reinigung durch Flash-Chromatographie.

Von den möglichen Michael-Addukten **2** wurde jeweils nur ein Hauptdiastereomer mit einer Selektivität von 92% (**2d**), 97% (**2c**) bzw. 98% (**2a, b**) beobachtet. In diesen Produkten müssen C2 und C6 wie im Edukt **1** (*R*-Konfiguration) aufweisen<sup>[11]</sup>. Durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ähnlicher Verbindungen<sup>[14]</sup> konnte auf eine (*R*)-Konfiguration an C5 geschlossen werden, während der Chiralitätssinn an C1' nicht bestimmt wurde<sup>[15]</sup>.

Unter den hier beschriebenen Bedingungen ist es möglich, die verschiedensten Silylgruppen wesentlich einfacher an bestimmte Michael-Systeme zu addieren als es die bisher publizierten Methoden gestatten.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 1 Äquiv. CuCN in wasserfreiem THF (20-30 mL) wurde unter Argon bei  $-75^{\circ}\text{C}$  mit 2 Äquiv. BuLi (1.4 M in Hexan) versetzt und auf  $-40^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Die so erhaltene leicht gelbliche Lösung wurde anschließend innerhalb von einer Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0.5 Äquiv. 1 oder 3 und 1.0-1.5 Äquiv. R'2SiCl in THF (10-15 mL) versetzt. Dabei tritt eine dunkelgelbe bis tiefrote Färbung ein, die jedoch rasch wieder in hellgelb übergeht. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, bis die Reaktion beendet war (DC-Analyse von Proben). Dann wurde der gesamte Ansatz mit conc. NH<sub>3</sub> versetzt (10-30 mL für Ansätze von 1-10 mmol). Man ließ unter Luftzutritt auf RT aufwärmen und rührte, bis eine klare, blaue wäßrige Phase entstanden war. Nach Extraktion mit Ether, Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man als Rohprodukte Gemische der freien  $\beta$ -silylierten Carbonylderivate sowie der entsprechenden Silylenolether. Letztere wurden wie in Fußnote [13] angegeben gespalten. Nach Flash-Chromatographie und Kugelrohrdestillation oder Umkristallisation erhielt man die reinen Produkte **2** bzw. **4** (Ausbeuten siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 30. Juni 1988 [Z 2838]

- [1] D. J. Anger, I. Fleming, S. K. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1981, 2521.
- [2] I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1984, 1805.
- [3] W. C. Still, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3063.
- [4] E. W. Colvin: *Silicon Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press, London 1988, S. 51, zit. Lit.
- [5] E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6015, 6019.
- [6] C. R. Johnson, T. J. Marren, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 27.
- [7] A. Alexakis, J. Berlan, Y. Besace, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1047.
- [8] R. J. Lindermann, A. Godfrey, K. Horne, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3911; N. Rehnberg, T. Freyd, G. Magnusson, *ibid.* 28 (1987) 3589; R. J. Lindermann, A. Godfrey, *ibid.* 27 (1986) 4553.
- [9] Y. Horiguchi, S. Matsuzawa, E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4553.
- [10] Nur in einem Fall wurde eine direkte Silylgruppenübertragung beobachtet. Diese Reaktion wurde mit *cis*-4-Phenyl-3-buten-2-on und Trimethylsilylchlorid in Gegenwart von Naphthalinlithium in THF bei  $-95^{\circ}\text{C}$  durchgeführt [5].
- [11] Das enantiomerenreine (2R,6R)-(E)-5-Benzyliden-1,3-dioxan-4-on **1** [ $\text{Fp}=82\text{--}83^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{D}^{25}=-59.0^{\circ}$  ( $c=2.4$ ,  $\text{CHCl}_3$ )] wurde aus dem entsprechenden Dioxanon und Benzaldehyd mit einer Gesamtausbeute von 50% hergestellt; vgl. D. Seebach, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1147; *ibid.* 71 (1988), im Druck.
- [12] Die beiden Michael-Addukte konnten durch Flash-Chromatographie getrennt werden.
- [13] Die Silylenolether der Produkte **2**, die teilweise die wäßrige Aufarbeitung überstanden, konnten mit Tetrabutylammoniumfluorid gespalten werden (THF/-75°C), während das rohe *E/Z*-Silylenolethergemisch der offenkettigen Produkte **4** mit 2 N HCl hydrolysiert wurde (THF/20°C).
- [14] Siehe Literaturangaben in [11] sowie Y. Noda, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 2137; D. Seebach, J. Zimmermann, U. Gysel, R. Ziegler, T.-K. Ha, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988), im Druck. Über die stereoselektive Protonierung von Enolaten  $\beta$ -silylierter Carbonylverbindungen siehe: I. Fleming, J. H.-M. Hill, D. Parker, D. Waterson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 318; I. Fleming, J. J. Lewis, *ibid.* 1985, 149.
- [15] Falls die Übertragung der Silylgruppe von derselben Seite aus erfolgt wie bei der Addition von Kohlenstoffnucleophilen, weist C1' (*S*-Konfiguration) auf.

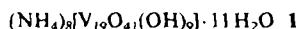
### [V<sub>19</sub>O<sub>41</sub>(OH)<sub>9</sub>]<sup>8-</sup>, ein ellipsoidförmiges Cluster-Anion aus der ungewöhnlichen Familie der V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-Sauerstoff-Cluster

Von Achim Müller\*, Michael Penk, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge und Heinz-Jürgen Walberg

Während es bislang nur ein „größeres“ V<sup>V</sup>-Isopolyanion, nämlich [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup>, gibt, sollte die Zahl der V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-Sauerstoff-Cluster nach unserer Hypothese<sup>[1]</sup> weitauß größer sein. Wir konnten jetzt die zu dieser Cluster-Familie

[\*] Prof. Dr. A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, H.-J. Walberg  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

gehörende schwarze Verbindung **1** erhalten und durch Elementaranalyse, manganometrische Titration des  $V^{IV}$ -Anteils, Thermoanalyse, IR-Spektroskopie, magnetische Messungen und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[2]</sup> charakterisieren.



Das Anion  $[V_{19}O_{41}(OH)_9]^{8-}$ <sup>[3]</sup> weist eine hohe Zahl von Protonen auf; es hat die Form eines Ellipsoids mit näherungsweise  $C_3$ -( $D_3$ - ohne das zentrale V-Atom) Symmetrie und wird durch Verknüpfung von zwölf  $VO_6$ -Oktaedern ( $V^{IV}$ ) und sechs  $VO_4$ -Tetraedern ( $V^V$ ) sowie einer zentralen  $V^V$ - $O_4$ -Einheit erzeugt (Abb. 1). Eine für jedes V-Atom exponentiell gewichtete Summierung der V-O-Bindungslängen<sup>[4]</sup> deutet darauf hin, daß im Anion von **1**  $V^{IV}$  nur oktaedrisch und  $V^V$  nur tetraedrisch umgeben ist (für tetraedrisch umgebenes  $V^{IV}$  gibt es noch kein Beispiel). Die so ermittelte Zahl an  $V^{IV}$ -Atomen stimmt mit dem bei der manganometrischen Titration gefundenen  $V^{IV}$ -Anteil überein (vgl. hierzu auch signifikante Unterschiede zwischen  $V^{IV}$ - $V^{IV}$ - und  $V^{IV}$ - $V^V$ -Abständen).

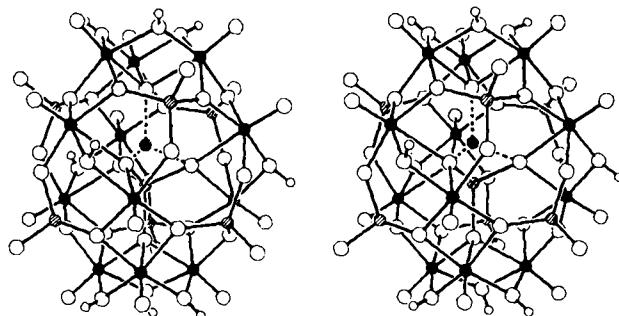


Abb. 1. Stereobild der Struktur des  $[V_{19}O_{41}(OH)_9]^{8-}$ -Ions in Kristallen von **1** (Blickrichtung senkrecht zur angenäherten  $C_3$ -Achse;  $V^{IV}$  = schwarz,  $V^V$  = schraffiert, zentrales fehlgeordnetes V schraffiert in der ersten Fehlordnungsposition und doppelt schraffiert mit unterbrochenen V-O-Bindungen in der zweiten, O und H = weiß). Abstands- [pm] und Winkelbereiche [ $^\circ$ ] (ohne zentrales  $VO_4$ -Tetraeder und  $\mu_3$ -O-Atom; vgl. Text):  $V^{IV} \dots V^{IV}$  289.6(2)-299.4(2),  $V^{IV} \dots V^V$  330.1(2)-361.0(2),  $V-O_{term}$  159.2(6)-162.8(6),  $V^{IV}-(\mu_2-O(H))$  195.8(5)-202.5(5),  $V^{IV}-(\mu_2-O)$  196.0(5)-199.4(6),  $V^{IV}-(\mu_3-O)$  197.2(5)-203.1(5),  $V^{IV}-(\mu_2-O)$  165.7(6)-168.7(5),  $V^{IV}-(\mu_3-O)$  179.0(5)-181.9(6);  $O_{term}-V^{IV}-(\mu_2-O)$  95.8(2)-103.9(3),  $O_{term}-V^V-(\mu_2-O)$  104.7(3)-109.9(3),  $(\mu_2-O)-V^{IV}-(\mu_2-O)$  82.4(2)-93.9(2), 153.0(2)-164.7(2),  $(\mu_2-O)-V^V-(\mu_2-O)$  108.1(3)-114.5(2),  $V^{IV}-(\mu_2-O)-V^V$  129.5(3)-131.6(3),  $V^{IV}-(\mu_2-O(H))-V^{IV}$  111.1(3)-116.0(3),  $V^{IV}-(\mu_2-O)-V^V$  122.2(3)-143.7(3),  $V^{IV}-(\mu_2-O)-V^{IV}$  92.6(2)-96.0(2).

Inmitten des Anions liegen ein  $VO_4$ -Tetraeder und ein  $\mu_3$ -O-Atom fehlgeordnet auf zwei Gitterplätzen im Verhältnis 1:1 vor; die Fehlordnung konnte nur für das V-Atom aufgelöst werden, da sich die Positionen der  $\mu_3$ -O-Atome der beiden Tetraederlagen sowie die des  $\mu_4$ -O-Atoms und des zusätzlichen  $\mu_3$ -O-Atoms nicht signifikant unterscheiden. Die 18 äußeren V-Atome werden durch das  $\mu_4$ - und die vier  $\mu_3$ -O-Atome im Zentrum des Anions sowie durch zwölf  $\mu_3$ -O- und 15  $\mu_2$ -O-Atome in der „äußeren Schale“ verknüpft. Von den letzteren sind die neun  $\mu_2$ -O-Atome protoniert, die an einer Kantenverknüpfung von zwei  $VO_6$ -Oktaedern beteiligt sind; die sechs verbleibenden, unprotonierten  $\mu_2$ -O-Atome verbinden jeweils eine  $VO_6$ - mit einer  $VO_4$ -Einheit.

Die  $V^{IV}$ -Zentren sind antiferromagnetisch gekoppelt ( $\mu = 3.2 \mu_B$  bei Raumtemperatur), und die magnetische Suszeptibilität nimmt bei Temperaturerniedrigung ( $T \geq 160$  K)

stetig ab. Unsere Untersuchungen deuten darauf hin, daß von Vanadium eine ungewöhnlich große Zahl „binärer“ gemischtvalenter Cluster, die auch mit verschiedener Elektronenpopulation vorkommen können, existiert<sup>[1]</sup>. In diesem Zusammenhang dürfte auch das geringe Redoxpotential  $V^{IV} \geq V^V$  wesentlich sein. Das  $V^{IV}/V^V/O$ -System ist darüber hinaus für das Verständnis des technischen  $V_2O_5$ -Katalysators (flüssige Mischung aus  $V_2O_5$  und Na-Vanadat, in der ähnliche Cluster vorkommen sollten), für den ESR-spektroskopisch ein erheblicher  $V^{IV}$ -Gehalt nachgewiesen wurde, von Bedeutung<sup>[5]</sup>.

Die hier diskutierte Verbindungsklasse ist nach unserer Auffassung nicht zu den „klassischen“ Isopolyanionen zu zählen, da es von keinem anderen Metall isolierte Spezies gibt, in denen die Zahl der Metallzentren mit verschiedener Wertigkeit vergleichbar groß ist.

### Experimentelles

8.0 g (68.4 mmol)  $NH_4VO_3$  werden in einem 300mL-Erlenmeyerkolben (Eng-hals) in 250 mL  $H_2O$  bei 75°C gelöst (pH 5.8). Nach Abkühlung auf 70°C wird mit 1.37 g (10.5 mmol) Hydraziniumsulfat versetzt (Farbwechsel von gelb über olivgrün und blauviolett nach dunkelbraun) und 5 min bei dieser Temperatur geführt (der pH-Wert steigt auf 7.3). Dann wird unter Rühren mit 10proz.  $H_2SO_4$  auf pH 5.3-5.4 eingestellt und die Reaktionslösung sofort danach ohne Rühren (mit Uhrglas abgedeckt) 5 h im Ölbad (65-70°C) stehengelassen. Die dabei gebildeten schwarzen Kristalle von **1** (Strichfarbe: dunkelbraun) werden heiß filtriert, mit 2-Propanol und Diethylether gewaschen, im Argon-Strom getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Ausbeute: 5.0 g (2.36 mmol, 65.5%). IR-Spektrum (Festkörper/CsI-Preßling):  $\bar{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 970 (s,  $v(V-O_{term})$ ), 860 (s), 810 (s), 720 (s,  $v_{as}(V-O-V)$ ), 525 (m,  $\gamma(OH)$ ).

Eingegangen am 23. Dezember 1987,  
veränderte Fassung am 9. September 1988 [Z 2554]

- [1] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Böggel, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [2] **1:** Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 1317.3(3)$ ,  $b = 1433.1(3)$ ,  $c = 1602.3(3)$  pm,  $\alpha = 91.16(2)$ ,  $\beta = 93.46(2)$ ,  $\gamma = 91.52(2)$ ;  $V = 3017.7 \times 10^6$  pm $^3$ ;  $\mu = 28.2$  cm $^{-1}$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{ber} = 2.33$  g cm $^{-3}$ ;  $R = 0.056$  für 8008 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3.92$  c( $F_0$ ); Syntex-P2-Diffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Wassermoleküle und die Ammonium-Ionen sind zum Teil fehlgeordnet, so daß ihre H-Atome nicht lokalisiert werden konnten. Alle neun Wasserstoffpositionen der  $VOH$ -Gruppen hingegen wurden durch Hochwinkelverfeinerung der Nichtwasserstoffatome und anschließende Differenz-Fourier-Synthese mit inneren Reflexen ( $2\theta \leq 40^\circ$ ) ermittelt. Weitere Wasserstoffatome im Anion wurden nicht gefunden. Die erhaltenen Wasserstoffparameter wurden bei der endgültigen Verfeinerung fixiert. Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53333, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] Die Formel ist hinsichtlich der Zahl der Protonen aufgrund redundanter Untersuchungen (sehr genaue N- und  $V^{IV}$ -Analysenwerte), aufgrund der unterschiedlichen Koordination von  $V^{IV}$  und  $V^V$ , durch das Studium der H-Brückenlängen sowie durch die Analyse der V-O-V-Abstände eindeutig (vgl. auch Festlegung nach [2]). Die  $V^{IV}$ -O-Abstände der neun protonierten und der sechs unprotonierten  $\mu_2$ -O-Atome sind ähnlich, da die unprotonierten  $\mu_2$ -O-Atome auch jeweils an einer deutlich kürzeren V-O-Bindung beteiligt sind:  $V^{IV}-O(H)-V^{IV}$ : 196-203 pm;  $V^{IV}-O-V^V$ : 196-199 bzw. 166-169 pm. Der  $(\mu_2-O)-V^{IV}$ -Abstand kann also sowohl durch eine Protonierung am Sauerstoffatom als auch durch eine starke „angrenzende“  $(\mu_2-O)-V^V$ -Bindung mit erheblichen  $\pi$ -Bindungsanteilen vergrößert werden. Acht H-Atome weisen H-O-Abstände von 77-113 pm und einen V-O-H-Winkel von 98-135° auf, eine weitere H-Position hat (wahrscheinlich wegen der Koordination des H-Atoms an ein fehlgeordnetes Wassermolekül stark verzerrt) einen „H-O-Abstand“ von 55 pm. Von diesen neun H-Atomen bilden sechs intermolekulare H-Brücken zu (unprotonierten) terminalen O-Atomen weiterer Anionen, wobei erwartungsgemäß die O-O-Abstände der  $(\mu_2-O)-H \cdots O_{term}$ -Gruppen kurz sind und im Bereich von 269-286 pm liegen. Die Protonierung von  $V^{IV}$ -O- $V^{IV}$ -Zentren ist wegen der höheren Elektronendichte am Sauerstoffatom wahrscheinlicher als die von  $V^{IV}$ -O- $V^V$ -Zentren. Weiterhin lassen sich zwölf  $V^{IV}$ - und sechs  $V^V$ -Zentren durch eine exponentiell gewichtete Summierung aller V-O-Bindungslängen jedes einzelnen V-

Atoms eindeutig lokalisieren (vgl. [4]; die Bindungsängen für das  $V^{IV}$ -Atom des zentralen  $VO_4$ -Tetraeders weichen von denen der übrigen  $V^{IV}$ -Zentren ab, weil sie durch die Fehlordnung verfälscht werden). Das Anion  $[V_6^{IV}V_3^{V_2}O_{42}(OH)_6]^{6-}$  unterscheidet sich von dem von Johnson hergestellten, nicht publizierten Anion „ $[V_6^{IV}V_3^{V_2}O_{42}(OH)]^{8-}$ “ (vgl. [6, 7]) vor allem durch die Struktur, die Zahl der O- und H-Atome und das  $V^{IV}/V^{V_2}$ -Verhältnis. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Johnson die Zahl der Protonen und das  $V^{IV}/V^{V_2}$ -Verhältnis in seinem Anion nicht eindeutig bestimmen und zusätzlich gefundene Elektronendichte in der Nähe des zentralen V-Atoms nicht erklären konnte.

- [4] Bei 50 strukturell bekannten Verbindungen konnten  $VO_n$ -Zentren mit Hilfe der Summe  $\sum_{i=1}^n \exp(-2.7d(V-O_i))$ , die nach Paulings Konzept der Bindungsstärke (L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 542) entwickelt wurde, eindeutig in  $V^{IV}$ - und  $V^{V_2}$ -Zentren eingeteilt werden (vgl. [6]).
- [5] C. N. Kenney, *Catalysis* 3 (1980) 123.
- [6] G. K. Johnson, *Dissertation*, University of Columbia-Missouri, Columbia, MO, USA 1977.
- [7] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts 8)*, Springer, Berlin 1983.

ten mit vier  $VO_5$ -Pyramiden verbunden sind und über zwei Ecken zwei  $As_2O_5$ -Gruppen miteinander verknüpfen.

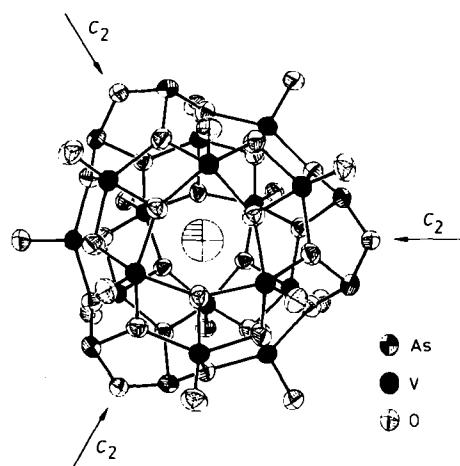
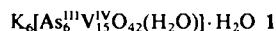


Abb. 1. Struktur des Anions  $[As_6^{111}V^{15}V^{15}O_{42}(H_2O)]^{6-}$  mit interstitiellem, fehlgeordnetem  $H_2O$ -Molekül in Kristallen von 1;  $C_2$ -Achse senkrecht zur Papierebene. Ausgewählte Bindungsängen [pm]:  $V \cdots V$  287.0(1) bis 304.9(1),  $V \cdots (\mu_3-O)$  191.2(5) bis 200.6(5),  $As-O$  177.0(4) bis 179.0(4),  $V-O_{term}$  161.0(5) bis 161.8(5); Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ]:  $O_{term} \cdots V \cdots (\mu_3-O)$  105.3(2) bis 113.8(2),  $(\mu_3-O) \cdots V \cdots (\mu_3-O)$  76.9(2) bis 91.6(2) und 133.1(2) bis 149.5(2),  $As-O-As$  130.7(1),  $As-O-V$  123.5(2) bis 135.2(2),  $V-O-V$  95.5(2) bis 104.5(2) und 147.0(3) bis 149.1(3).

## Ein neuartiger einundzwanzigkerniger Heterocluster mit $D_3$ -Symmetrie: $[As_6^{111}V^{15}V^{15}O_{42}(H_2O)]^{6-}$

Von Achim Müller\* und Joachim Döring

Arsen-Vanadium-Cluster mit Arsen und Vanadium in niedrigen Oxidationsstufen waren bisher unbekannt. Das neuartige  $AsV$ -Cluster-Anion, über das hier berichtet wird, hat interessante Struktur-, Symmetrie- und Kryptandeneigenschaften. Die braune Verbindung



wurde durch Reduktion von Vanadat mit Hydraziniumsulfat in Gegenwart von  $As^{III}$  in Form rhomboedrischer Kristalle dargestellt<sup>[1]</sup>. 1 wurde durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Titration und thermogravimetrischer Kristallwasserbestimmung), schwingungsspektroskopische Untersuchungen<sup>[2]</sup>, magnetische Messungen<sup>[2]</sup> und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> charakterisiert.

Das Anion von 1 hat kristallographische  $D_3$ -Symmetrie. Es besteht aus 15 verzerrt tetragonalen  $VO_5$ -Pyramiden und sechs trigonalen  $AsO_3$ -Pyramiden (Abb. 1). Es schließt im Zentrum ein statistisch fehlgeordnetes  $H_2O$ -Molekül ein. Die 15  $VO_5$ -Pyramiden sind über Ecken und Kanten untereinander und nur über Ecken mit  $AsO_3$ -Gruppen verknüpft. Je zwei  $AsO_3$ -Gruppen sind über eine Pyramidenecke miteinander verbunden und bilden so eine henkelförmige  $As_2O_5$ -Gruppierung.

Die  $VO_5$ -Pyramiden lassen sich in drei verschiedenartig verknüpfte Gruppen unterteilen. Zur ersten gehören sechs Polyeder, die über je zwei Kanten und drei Ecken mit ihren Nachbarpyramiden und über eine Ecke mit einer  $AsO_3$ -Gruppe verbunden sind. Die zweite Gruppe enthält sechs  $VO_5$ -Pyramiden, die über drei Kanten mit anderen  $VO_5$ -Pyramiden und über zwei Ecken mit zwei  $AsO_3$ -Gruppen verbunden sind. Die dritte Gruppe schließlich umfaßt drei  $VO_5$ -Pyramiden, die über zwei Ecken und zwei Kan-

ten mit vier  $VO_5$ -Pyramiden verbunden sind und über zwei Ecken zwei  $As_2O_5$ -Gruppen miteinander verknüpfen.

Im Kristallverband sind die Anionen über „hydratisierte“ Kalium-Ionen miteinander verbunden, die eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre aus terminal gebundenen Sauerstoffatomen der Anionen und Sauerstoffatomen des Kristallwassers haben.

$V^{IV}$ - und  $V^{IV}/V^{V_2}$ -Cluster sind Kryptanden und neigen zu einer kugelförmigen Struktur. Dies zeigen sowohl die Erfahrung<sup>[4]</sup> als auch quantenchemische Rechnungen (in diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß die  $As_2O_5$ -Gruppen den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen). Auch im Cluster-Anion von 1 sind die V-Zentren, die antiferromagnetisch gekoppelt sind<sup>[2]</sup>, auf einer Kugeloberfläche ( $r = 385 \pm 15$  pm) lokalisiert, wobei es zu „Ausbeulungen“ durch die  $As_2O_5$ -Gruppen kommt.

Das Cluster-Anion von 1 kann als ein Modell für Spezies angesehen werden, die bei der Vergiftung des  $V_2O_5$ -Katalysators (enthält  $V^{IV}$ -Zentren) durch Arsen entstehen.

Eingegangen am 25. Juli 1988 [Z 2885]

[1] Arbeitsvorschrift: 1: 4.1 g (29.7 mmol) Kaliummetavanadat, 1.4 g (7.1 mmol)  $As_2O_3$ , 10.0 g (103 mmol) KSCN und 1.0 g (17.8 mmol) KOH werden unter Rühren bei 85°C in 100 mL  $H_2O$  gelöst (pH-Wert der Lösung ca. 8.6). Nach portionsweiser Zugabe von 2.5 g (19.2 mmol) festem Hydraziniumsulfat wird 2 min bei 85°C gerührt (Farbwechsel nach grünlich-braun; pH-Wert ca. 6.8). Beim Aufbewahren der Reaktionslösung bei 20°C steigt der pH-Wert auf ca. 8.4, und es fallen große braune Kristalle aus, die nach 1-2 Tagen abfiltriert werden können. Ausbeute: 1.48 g (55%).

[2] IR-Spektrum (Festkörper/CsI-Preßling):  $\tilde{\nu}(OH) = 3400$  (s),  $\delta(HOH) = 1610$  (m),  $\tilde{\nu}(V-O_{term}) = 970$  (s),  $\tilde{\nu}(V-O-V) = 720$  (s),  $\tilde{\nu}(As-O) = 635$  (s)  $cm^{-1}$ . Magnetische Messungen:  $\mu_{eff}(290 K) = 4.2$  B.M.,  $\mu_{eff}(160 K) = 2.9$  B.M.

[3]  $R\bar{3}c$ :  $a = 1402.9(4)$  pm,  $\alpha = 79.26(2)^\circ$ ,  $V = 2632.0 \times 10^6$   $pm^3$ ;  $\mu = 67.74$   $cm^{-1}$ ;  $Z = 2$ ;  $R = 0.052$  für 1693 unabhängige Reflexe,  $F_0 > 5.0\sigma(F_0)$ ; Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53334, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Vgl. A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H. J. Walberg, *Angew. Chem. 99 (1987) 1060; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 1045.*

[\*] Prof. Dr. A. Müller, J. Döring  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1