

entstehen, in Gegenwart von Chlorsilanen als Silylenol-ether abgefangen werden können.

Zu unserer Überraschung fanden wir nun, daß sich einige α,β -ungesättigte β -Arylketone **3** und ein α -Benzylidenlacton **1** zu den β -silylierten Carbonylderivaten **4** bzw. **2** umsetzen, wenn man eine Lösung von Butyllithium und CuCN in THF bei -75°C langsam mit einer Mischung von Enon und Chlorsilan (1:2) versetzt und anschließend bei -75°C mit wäßriger Ammoniaklösung aufarbeitet^[10].

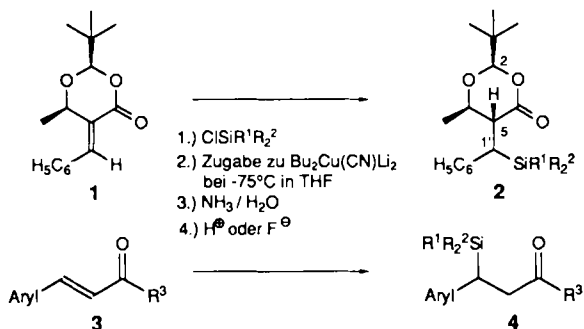


Tabelle 1. Die Produkte **2** und **4** wurden aus dem Dioxanon **1** [11] bzw. den Enonen **3** [4-Phenyl-3-buten-2-on, 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on, 3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on] hergestellt (siehe allgemeine Arbeitsvorschrift). Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_D^{25}$ wurden in CHCl_3 ($c=0.5$ – 1.0) gemessen. Alle spektroskopischen Daten (IR, MS, ^1H - und ^{13}C -NMR), sowie die Elementaranalysen stehen in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen.

	R^1	Produkt R^2	R^3/Aryl	Ausb. [%]	Fp $[\text{C}^\circ]/[\alpha]_D^{25} [\text{C}^\circ]$
2a	CH_3	CH_3	—	81	$\text{Öl}/-61.5$
2b	C_2H_5	C_2H_5	—	70	$\text{Öl}/-63.0$
2c	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	—	71 [a]	$92\text{--}93/-55.5$
2d	C_6H_5	CH_3	—	52	$96\text{--}97/-52.0$
4a	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	68	Öl
4b	C_6H_5	CH_3	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	65	$40\text{--}41$
4c	CH_3	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	66	$83\text{--}84$
4d	C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	62	$73\text{--}74$
4e	CH_3	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/$ $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	59	$92\text{--}93$
4f	C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/$ $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	72	$76\text{--}78$

[a] In diesem Fall mußte die Temperatur für einen vollständigen Umsatz auf -40°C erhöht werden.

Hierbei wurde beim Dioxanonderivat **1**^[11] überhaupt keine konkurrierende Butylübertragung beobachtet, sondern nur die Reaktion **1** \rightarrow **2**, während aus den Enonen **3** die offenkettigen β -Silylketone **4** zusammen mit den entsprechenden β -Butylderivaten im Verhältnis von 6:1–10:1 entstanden^[12]. 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 Silylenol-ether^[13] 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^[11]. Durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten in ^1H -NMR-Spektren ähnlicher Verbindungen^[14] konnte auf eine (*R*)-Konfiguration an C5 geschlossen werden, während der Chiralitätssinn an C1' nicht bestimmt wurde^[15].

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°C mit 2 Äquiv. BuLi (1.4 M in Hexan) versetzt und auf -40°C aufgewärmt. Die so erhaltene leicht gelbliche Lösung wurde anschließend innerhalb von einer Stunde bei -78°C mit einer Lösung von 0.5 Äquiv. **1** oder **3** und 1.0–1.5 Äquiv. $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}$ 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°C gerührt, bis die Reaktion beendet war (DC-Analyse von Proben). Dann wurde der gesamte Ansatz mit conc. NH_3 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_4) und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man als Rohprodukte Gemische der freien β -silylierten Carbonylderivate sowie der entsprechenden Silylenol-ether. 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. 1* 1981, 2521.
- [2] I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 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°C durchgeführt [5].
- [11] Das enantiomerenreine (2*R*,6*R*)-(E)-5-Benzyliden-1,3-dioxan-4-on **1** [Fp = $82\text{--}83^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = -59.0^\circ$ ($c=2.4$, 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 Silylenol-ether der Produkte **2**, die teilweise die wäßrige Aufarbeitung überstanden, konnten mit Tetrabutylammoniumfluorid gespalten werden (THF/ -75°C), während das rohe *E/Z*-Silylenol-ethergemisch 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 β -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.

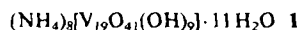
$[\text{V}_{10}\text{O}_{41}(\text{OH})]^{8-}$, ein ellipsoidförmiges Cluster-Anion aus der ungewöhnlichen Familie der $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Sauerstoff-Cluster

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

Während es bislang nur ein „größeres“ V^{V} -Isopolyanion, nämlich $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, gibt, sollte die Zahl der $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Sauerstoff-Cluster nach unserer Hypothese^[1] weitaus 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^[2] charakterisieren.



Das Anion $[V_{19}O_{41}(OH)_9]^{8-}$ 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^[4] 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).

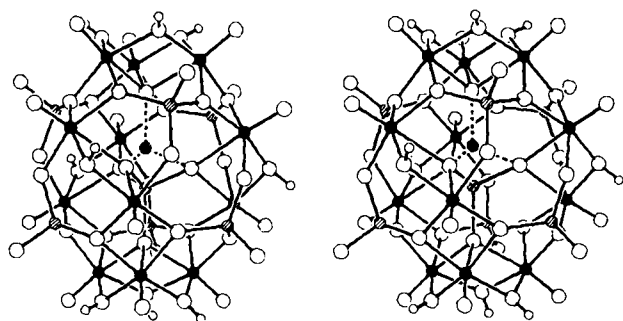


Abb. 1. Stereobild der Struktur des $[V_{19}O_{41}(OH)_9]^{8-}$ -Ions in Kristallen von 1 (Blickrichtung senkrecht zur angenäherten C_3 -Achse; V^{IV} = schwarz, V^V = schraffiert, zentrales fehlgeordnetes V schraffiert in der ersten Fehlordnungposition und doppelt schraffiert mit unterbrochenen V-O-Bindungen in der zweiten, O und H = weiß). Abstands- [pm] und Winkelbereiche [°] (ohne zentrales VO_4 -Tetraeder und μ_3 -O-Atom; vgl. Text): $V^{IV} \cdots V^{IV}$ 289.6(2)–299.4(2), $V^{IV} \cdots V^V$ 330.1(2)–361.0(2), V-O_{term} 159.2(6)–162.8(6), V^{IV} -(μ_2 -O(H)) 195.8(5)–202.5(5), V^{IV} -(μ_2 -O) 196.0(5)–199.4(6), V^{IV} -(μ_3 -O) 197.2(5)–203.1(5), V^V -(μ_2 -O) 165.7(6)–168.7(5), V^V -(μ_3 -O) 179.0(5)–181.9(6), O_{term}- V^{IV} -(μ -O) 95.8(2)–103.9(3), O_{term}- V^V -(μ -O) 104.7(3)–109.9(3), (μ -O)- V^{IV} -(μ -O) 82.4(2)–93.9(2), 153.0(2)–164.7(2), (μ -O)- V^V -(μ -O) 108.1(3)–114.5(2), V^{IV} -(μ_2 -O)- V^V 129.5(3)–131.6(3), V^{IV} -(μ_2 -O(H))- V^{IV} 111.1(3)–116.0(3), V^{IV} -(μ_3 -O)- V^V 122.2(3)–143.7(3), V^{IV} -(μ_3 -O)- V^{IV} 92.6(2)–96.0(2).

Inmitten des Anions liegen ein VO_4 -Tetraeder und ein μ_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 μ_3 -O-Atome der beiden Tetraederlagen sowie die des μ_4 -O-Atoms und des zusätzlichen μ_3 -O-Atoms nicht signifikant unterscheiden. Die 18 äußeren V-Atome werden durch das μ_4 - und die vier μ_3 -O-Atome im Zentrum des Anions sowie durch zwölf μ_3 -O- und 15 μ_2 -O-Atome in der „äußeren Schale“ verknüpft. Von den letzteren sind die neun μ_2 -O-Atome protoniert, die an einer Kantenverknüpfung von zwei VO_6 -Oktaedern beteiligt sind; die sechs verbleibenden, unprotonierten μ_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“ gemischvalenter Cluster, die auch mit verschiedener Elektronenpopulation vorkommen können, existiert^[1]. In diesem Zusammenhang dürfte auch das geringe Redoxpotential $V^{IV} \rightleftharpoons V^V$ 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^[5].

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 gerührt (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): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 970 (s, $\nu(V-O_{term})$), 860 (s), 810 (s), 720 (s, $\nu_{as}(V-O-V)$), 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. Bögge, *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, $\alpha = 91.16(2)$, $\beta = 93.46(2)$, $\gamma = 91.52(2)^\circ$, $V = 3017.7 \times 10^6$ pm³; $\mu = 28.2$ cm⁻¹; $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 2.33$ g cm⁻³; $R = 0.056$ für 8008 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$; Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo K_{α} -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 μ_2 -O-Atome sind ähnlich, da die unprotonierten μ_2 -O-Atome auch jeweils an einer deutlich kürzeren V^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 (μ_2 -O)- V^{IV} -Abstand kann also sowohl durch eine Protonierung am Sauerstoffatom als auch durch eine starke „angrenzende“ (μ_2 -O)- V^V -Bindung mit erheblichen π -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 verfälscht) 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 (μ_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-

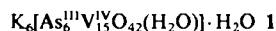
Atome eindeutig lokalisieren (vgl. [4]; die Bindungslängen für das V^V -Atom des zentralen VO_4 -Tetraeders weichen von denen der übrigen V^V -Zentren ab, weil sie durch die Fehlordnung verfälscht werden). Das Anion $[V_{12}^{IV}V_3^{IV}O_{41}(OH)_9]^{6-}$ unterscheidet sich von dem von Johnson hergestellten, nicht publizierten Anion „ $[V_8^{IV}V_3^{IV}O_{48}(OH)]^{8-}$ “ (vgl. [6, 7]) vor allem durch die Struktur, die Zahl der O- und H-Atome und das V^{IV}/V^V -Verhältnis. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Johnson die Zahl der Protonen und das V^{IV}/V^V -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 -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.

Ein neuartiger einundzwanzigkerniger Heterocluster mit D_3 -Symmetrie: $[As_6^{III}V_{15}^{IV}O_{42}(H_2O)]^{6-}$

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^[1]. 1 wurde durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Titration und thermogravimetrischer Kristallwasserbestimmung), schwingungsspektroskopische Untersuchungen^[2], magnetische Messungen^[2] und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[3] 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 Pyramiden-ecke 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.

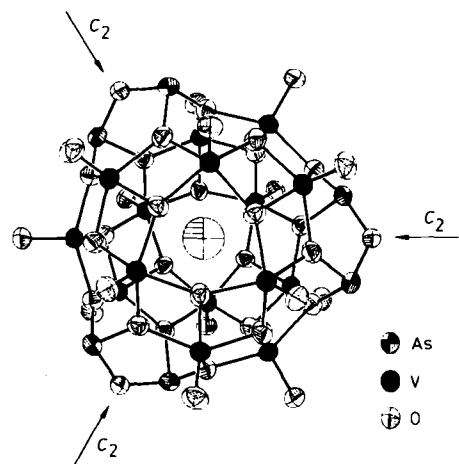


Abb. 1. Struktur des Anions $[As_6^{III}V_{15}^{IV}O_{42}]^{6-}$ mit interstitiellem, fehlgeordnetem H_2O -Molekül in Kristallen von 1; C_2 -Achse senkrecht zur Papierebene. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: $V \cdots V$ 287.0(1) bis 304.9(1), $V-(\mu_3-O)$ 191.2(5) bis 200.6(5), $As-O$ 177.0(4) bis 179.0(4), $V-O_{term}$ 161.0(5) bis 161.8(5); Ausgewählte Bindungswinkel $^\circ$: $O_{term}-V-(\mu_3-O)$ 105.3(2) bis 113.8(2), $(\mu_3-O)-V-(\mu_3-O)$ 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).

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 -Cluster sind Kryptanden und neigen zu einer kugelförmigen Struktur. Dies zeigen sowohl die Erfahrung^[4] 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^[2], 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] $R3c$; $a = 1402.9(4)$ pm, $\alpha = 79.26(2)^\circ$, $V = 2632.0 \times 10^6$ pm³; $\mu = 67.74$ cm⁻¹; $Z = 2$; $R = 0.052$ für 1693 unabhängige Reflexe, $F_0 > 5.0 \sigma(F_0)$; Synthes-P2-Diffraktometer, MoK α -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