

- [1] P. J. Kramer, T. T. Kozlowsky: *Physiology of Woody Plants*, Academic Press, London 1979.
[2] B. Kok, R. Radmer, C. F. Fowler, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1979) 409.
[3] T. Kambara, Govindjee, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 6119.
[4] J. Amesz, *Biochim. Biophys. Acta* 726 (1983) 1.
[5] D. C. McCain, J. L. Markley, *Biophys. J.* 48 (1985) 687.
[6] K. Kreutzer, *Forstwiss. Centralbl.* 89 (1970) 275.
[7] K. Kreutzer, *Forstwiss. Centralbl.* 91 (1972) 80.
[8] N. M. Atherton: *Electron Spin Resonance. Theory and Applications*, Wiley, New York 1974.
[9] H. M. Swartz, J. R. Bolton, D. C. Borg: *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley-Interscience, New York 1972.
[10] P. J. O'Malley, G. T. Babcock, R. C. Prince, *Biochim. Biophys. Acta* 766 (1984) 283.
[11] R. J. Debus, B. A. Barry, G. T. Babcock, L. McIntosh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988) 427.
[12] B. A. Barry, G. T. Babcock, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 7099.
[13] H. B. Stegmann, H. J. Ruff, K. Scheffler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 425.
[14] R. E. Blankenship, K. Sauer, *Biochim. Biophys. Acta* 357 (1974) 252.
[15] M. Dunach, M. Seigneuret, J. Rigaud, E. Padros, *Biochemistry* 26 (1987) 1179.
[16] Y. Siderer, R. Malkin, R. Poupolo, Z. Luz, *Arch. Biochem. Biophys.* 179 (1977) 174.
[17] H. B. Stegmann, P. Schuler, H. J. Ruff, unveröffentlicht.
[18] W. Nebe, *Arch. Forstwes.* 16 (1967) 109.

Bildung eines oxalat-gefüllten Hohlraums im reduzierten achtkernigen Polyoxomolybdat $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)$ aus $\alpha\text{-}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ und Rhodizonsäure**

Von Qin Chen, Shuncheng Liu und Jon Zubieta*

Wechselwirkungen zwischen Polyoxometallat-Clustern und organischen Substraten interessieren unter anderem wegen der Strukturverwandtschaft von Polyoxo-Anionen und festen Oxiden^[1-4]. Im Falle der Polyoxomolybdat-Carbonyl-Wechselwirkungen wird normalerweise eine Carbonylgruppe in eine Molybdän-Sauerstoff-Bindung eingeschoben^[5-7]. Die Synthesen von Organooxomolybdaten 1 mit Acetal-, 2 mit Diacetat-^[6] und 3 mit Diketalstruktur^[7] wurden unter dem Aspekt von Bindungsstellen für Säure-Base-Paare und als Modelle für die Bindung von Substraten an feste Oxidoberflächen diskutiert^[8]. Die Produkte



1

2



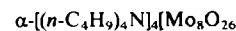
3, C_{14}H_8 = Phenanthrendiyyl

derartiger Molybdat-Carbonyl-Reaktionen hängen jedoch auch sehr stark von der Natur der organischen Ausgangsverbindung ab, wie anhand der Isolierung des Oxalatodimolybdates 4 gezeigt werden konnte. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion des Komplexes 5 mit Chloranil-säure 6 in Methanol^[7]. Diese Beobachtung legt nahe, daß sich bei Anwesenheit von organischen Resten, welche eine kationische Abgangsgruppe stabilisieren können, direkt an die Carbonyl-Insertion eine Spaltung des Liganden anschließt. Um die Allgemeingültigkeit der Carbonyl-Inser-

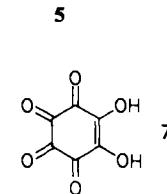
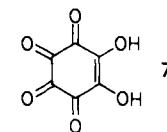
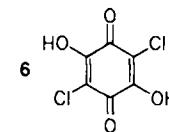
tion mit Spaltung des Liganden für die Polyoxomolybdat-Carbonyl-Chemie zu prüfen, haben wir die Reaktion des Molybdat 5 mit Rhodizonsäure 7 untersucht.



4



5



Die Umsetzung von 5 mit 7 ergibt eine hellgrüne, kristalline, diamagnetische Verbindung der analytischen Zusammensetzung 8^[9]. Das IR-Spektrum von 8 zeigt eine



Banden bei 2930 cm^{-1} , die der CH-Streckschwingung der Methoxygruppen zuzuordnen ist, sowie starke Absorptions bei 1665 und 1543 cm^{-1} , die den Carbonylstreckschwingungen $\nu(\text{C=O})$ nicht äquivalenter Carbonylgruppen entsprechen. Die Bande bei 972 cm^{-1} wird der Streckschwingung $\nu(\text{Mo=O}_i)$ zugeordnet (O_i = endständige Oxogruppe); die Lage der Absorptionen deutet darüber hinaus darauf hin, daß die Molybdänzentren der Mo^{VI} -Startverbindung reduziert worden sind. Die Bande bei 815 cm^{-1} zeigt die Gegenwart von verbrückenden Oxogruppen an ($\text{Mo}-\text{O}_h-\text{Mo}$).

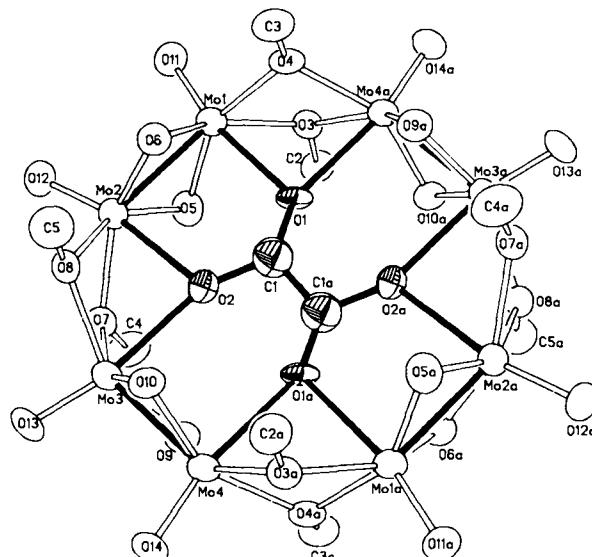


Abb. 1. Struktur des Diamions $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ von 8 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-O1 2.367(7), Mo2-O2 2.377(7), Mo3-O2 2.385(8), Mo3-O1a 2.367(7), Mo-O_i 1.678(11) (Durchschnittswert), Mo-O_h 1.932(12) (Durchschnittswert), Mo-O(Methoxy) 2.106(11) (Durchschnittswert), Mo1-Mo2 2.582(2), Mo2-Mo3 3.262(1), Mo3-Mo4 2.574(2), Mo4-Mo1a 3.312(1), Cl1-O1 1.25(2), Cl1-O2 1.37(2), Cl1-Cl1a 1.43(2); O3-Mo1-O4 71.4(3), O5-Mo1-O6 94.3(3), O9-Mo3-O10 94.2(3), O3a-Mo4-O4a 71.2(3), O9-Mo4-O10 94.5(3), Mo-O_h-Mo 83.7(5) (Durchschnittswert), Mo-O(Methoxy)-Mo 101.7(6) (Durchschnittswert). Abkürzungen: O, endständige Oxogruppe, O_h verbrückende Oxogruppe, O(Methoxy) über O verbrückende Methoxygruppe.

Das komplexe Anion von Verbindung 8 (Abb. 1)^[10] besteht aus einem Achteck aus Molybdänatomen, die abwechselnd von zwei Methoxy- oder zwei Oxogruppen

[*] Prof. Dr. J. Zubieta, Q. Chen, S. Liu

Department of Chemistry

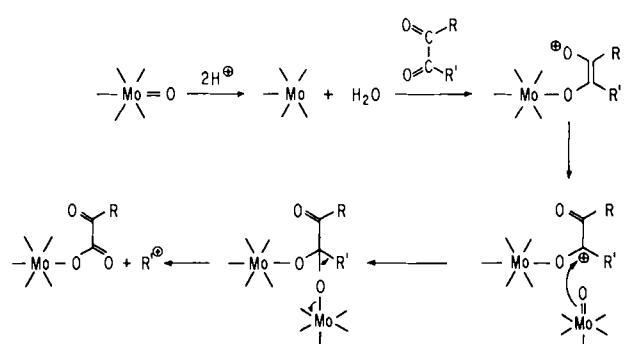
State University of New York at Albany

Albany, NY 12222 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE8514634 für J. Z.) gefördert.

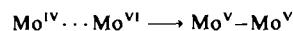
überbrückt sind. Auf diese Weise entsteht ein cyclisches tiafarförmiges Grundgerüst $[Mo_8O_{16}(OCH_3)_8]^0$. Die Mo-Mo-Abstände innerhalb des Ringes sind abwechselnd kurz und lang (mit Durchschnittswerten von 2.578 bzw. 3.287 Å). Jedes der Mo-Mo-Paare mit kurzem Abstand ist von zwei Oxo- und jedes der Mo-Mo-Paare mit langem Abstand von zwei Methoxygruppen überbrückt. Die Methoxygruppen weisen vom Mo₈-Ring weg, während die Oxogruppen in den vom Ring gebildeten Hohlraum ragen. Die Mo-Mo-Bindungslänge von 2.578 Å ist charakteristisch für Mo^V-d¹-Zentren in überbrückten zweikernigen Komplexen mit direkter Mo-Mo-Wechselwirkung^[11] und erklärt den beobachteten Diamagnetismus von **8** als Konsequenz starker magnetischer Kopplung.

Besonders hervorzuheben an der Struktur von **8** ist, daß der Hohlraum der cyclischen Einheit $[Mo_8O_{16}(OCH_3)_8]^0$ von einer Oxalatgruppe $[C_2O_4]^{2-}$ besetzt ist. Jedes Sauerstoffatom der Oxalatgruppe überbrückt zwei der weiter voneinander entfernten Mo-Zentren. Die Oxalatgruppe, die acht Mo-Zentren und die acht terminalen Oxogruppen bilden eine planare Einheit $[Mo_8O_8(C_2O_4)]^{22+}$ (die maximale Abweichung von der besten Ebene durch alle Atome beträgt 0.02 Å). Die C-O-Abstände der Oxalat-Einheit sind deutlich verschieden (C1-O1 1.25(2), C1-O2 1.37(2) Å). Dies legt nahe, daß die C1-O1-Bindungen Mehrfachbindungscharakter haben.



Schema 1.

Die Synthese eines Mo^V-Oxalat-Clusters aus Polyoxomolybdat(vi) und Rhodizonsäure zeigt, daß in diesem Fall die wohldokumentierte Carbonyl-Insertion mit einer Spaltung des Liganden und mit Redoxprozessen gekoppelt ist. Der Mechanismus dieser Reaktion ist bisher nicht im Detail bekannt. Vermutlich verläuft der Prozeß über aufeinanderfolgende Zweielektronenübergänge und kationische Zwischenstufen (siehe Schema 1). Da mehrkernige Mo-Cluster an der Reaktion beteiligt sind, liegen die formal vierwertigen Mo-Zentren, die im Verlauf der Elektronentransferschritte gebildet werden, in unmittelbarer Nachbarschaft zu oxidierten Mo^{VI}-Zentren, und es ist eine rasche Komproportionierung zu erwarten:



Der Mechanismus erfordert die Bildung organischer Kationen, von deren Stabilität es abhängt, ob das Oxalat-Derivat isoliert werden kann. Während α-Glyoxal und Phenanthrenchinon die einfachen Insertionsprodukte **2** bzw. **3** ergeben, zerfallen Chloranilsäure **6** und Rhodizonsäure **7** unter Bildung der Oxalat-Derivate **4** bzw. **8**. Wie erwartet, fördert eine effiziente Stabilisierung der kationischen Abgangsgruppe die Bildung von Oxalatokomplexen. Beispielsweise reagiert Di-tert-butylglyoxal (2,2,5,5-Tetra-

methyl-3,4-hexandion) mit dem Molybdat **5** in 70% Ausbeute zum Komplex **8**. Momentan untersuchen wir, wie sich die Variation der Substituenten derartiger α-Diketone auf die Produkte der Carbonyl-Insertion in Oxometallat-Gerüste auswirkt.

Eingegangen am 27. Juni 1988 [Z 2828]

- [1] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science (Washington, DC)* 228 (1986) 533.
- [2] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York 1983.
- [3] E. M. McCarron III, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6179.
- [4] T.-C. Hsieh, S. N. Shaikh, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4079.
- [5] R. D. Adams, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 491; R. D. Adams, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 256.
- [6] V. W. Day, M. R. Thompson, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5973.
- [7] S. Liu, S. N. Shaikh, J. Zubietta, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] H. Knözinger, *Adv. Catal.* 25 (1976) 184.
- [9] 0.766 g (4.63 mmol) Rhodizonsäure **7** werden zu einer Suspension von 2.00 g (0.93 mmol) des Komplexes **5** in 50 mL MeOH gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird die grüne Lösung filtriert, und das Solvens wird im Vakuum entfernt. Das resultierende grüne Öl wird in Methanol gelöst und die Lösung vorsichtig mit Ether überschichtet. Nach acht Tagen haben sich hellgrüne Kristalle gebildet; Ausbeute: 25% **8**.
- [10] Kristalldaten: $C_{42}H_{96}N_2O_{28}Mo_8$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.720(2)$, $b = 13.450(2)$, $c = 13.476(2)$ Å, $\alpha = 73.28(1)$, $\beta = 80.83(1)$, $\gamma = 79.92(1)$ °, $V = 1819.8(6)$ Å³, $Z = 1$. 2215 Reflexe mit $F_0 > 6\sigma(F_0)$ ($Mo_K\lambda = 0.71073$ Å) wurden zur Strukturlösung herangezogen und verfeinert; $R = 0.0486$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53330, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] B. Spivack, Z. Dori, *Coord. Chem. Rev.* 17 (1975) 99, zit. Lit.

Reduktive Oligomerisierung von 1,2-Di-tert-butyl-1,1,2,2-tetrachlordin silan: Das Tetracyclo[3.3.0.0^{2.7}.0^{3.6}]octasilan- und das Tricyclo[2.2.0.0^{2.5}]hexasilan-System**

Von Yoshio Kabe*, Mutsumi Kuroda, Yoshihiro Honda, Osamu Yamashita, Takeshi Kawase und Satoru Masamune*

Zahlreiche neuere Veröffentlichungen belegen das Interesse an den theoretischen und synthetischen Aspekten gespannter polycyclischer Verbindungen^[1,2]. Der glückliche Aufbau des Bicyclo[1.1.0]tetrasilansystems^[2a-e] legt es nahe, daß Trichlorsilane ($RSiCl_3$) und 1,1,2,2-Tetrachlordin silane ($RSiCl_2-SiCl_2R$) mit geeigneten Liganden R als Vorläufer neuer Polycyclen dienen könnten, auch von Verbindungen der Zusammensetzung $(RSi)_2n$. Wir beschreiben hier erste Untersuchungen zur reduktiven Oligomerisierung von 1,2-Di-tert-butyl-1,1,2,2-tetrachlordin silan **1**^[3], die in bisher einzigartiger und in mancher Hinsicht unerwarteter Weise zu Tricyclo[2.2.0.0^{2.5}]hexasilan- und Tetracyclo[3.3.0.0^{2.7}.0^{3.6}]octasilan-Derivaten führen^[4]. In der nachfolgenden Kurzmitteilung werden wichtige Aspekte der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie dieser Ringe aufgezeigt^[5].

[*] Dr. Y. Kabe, M. Kuroda, Dr. Y. Honda, Dr. O. Yamashita
Institute for Fundamental Research and
Tochigi Research Laboratory, Kao Corporation
Ichikai-machi Haga-gun, Tochigi 321-34 (Japan)

Prof. Dr. S. Masamune, Dr. T. Kawase
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Der am MIT durchgeführte Teil dieser Arbeit wurde durch die National Science Foundation (USA) gefördert.