

PbMo₅O₈ und Tl_{0.8}Sn_{0.6}Mo₇O₁₁, neue Cluster von Molybdän und Thallium

Von R. Dronskowski und A. Simon*

Der Aufbau zahlreicher reduzierter Oxomolybdatphasen läßt sich mit dem Konzept kondensierter Metallcluster beschreiben^[1]. In NaMo₄O₆^[2] liegen unendliche Ketten trans-kantenverknüpfter Mo₆-Oktaeder vor; aber es sind auch Beispiele für oligomere Kettenbausteine bekannt: Nach Einkristalluntersuchungen enthalten In₃Mo₁₁O₁₇ und In₁₁Mo₄₀O₆₂ Kettenfragmente aus fünf bzw. vier und fünf trans-kantenverknüpften Mo₆-Oktaedern^[3, 4]. Der Grenzfall des isolierten Mo₆-Oktaeders ist in der Struktur von BaMo₆O₁₀ verwirklicht^[5]. Pulveruntersuchungen an LaMo₅O₈ belegen die Existenz von Kettenfragmenten aus zwei kondensierten Metalloctaedern^[6].

Mit PbMo₅O₈ **1** wurde eine weitere, zu LaMo₅O₈ isotype Verbindung erhalten, die bei geringfügig anderer Elektronenbilanz Cluster aus zwei kondensierten Oktaedern enthält^[7, 8]. Tl_{0.8}Sn_{0.6}Mo₇O₁₁ **2** zeigt eine enge Strukturverwandtschaft mit **1** und enthält die bisher in der Reihe fehlenden Cluster aus drei kondensierten Oktaedern^[7, 9].

Abbildung 1 zeigt [010]-Projektionen der Metallatom-Teilstrukturen für beide Verbindungen, aus denen die schichtweise Stapelung von Oktaederdoppeln (bzw. Oktaedertripeln) ersichtlich wird.

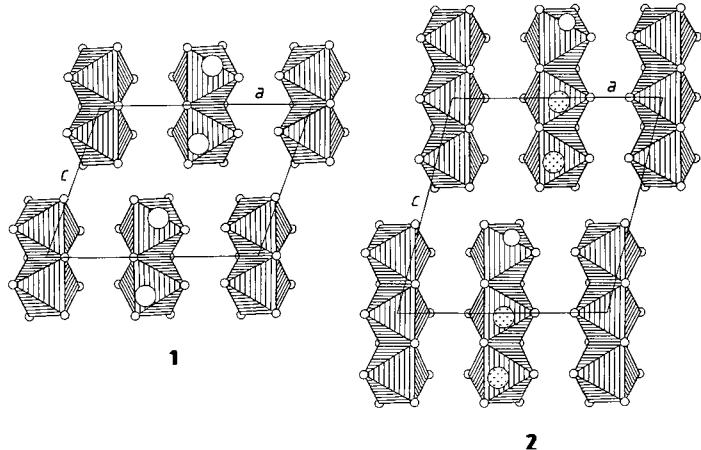


Abb. 1. Polyederdarstellung [19] der kondensierten Mo₆-Oktaeder in **1** und **2** entlang [010]; Mo-Atome als kleine Kreise. (Clusterzentren in 0 1/2 0 und 1/2 0 0; Pb, Tl, Sn in $y \approx 1/2$.) Bei **1** Pb-Atome als große Kreise; bei **2** Tl-Atome als große, punktierte Kreise, Sn-Atome als mittelgroße, offene Kreise (nur eine der beiden möglichen Lagen der Abfolge Sn-Tl-Tl ist gezeichnet, vgl. [9]).

Die Mo₆-Oktaeder sind vor allen freien Kanten (nach Art des M₆X₁₂-Clusters) von O-Atomen umgeben. Im Kristall nehmen O-Atome jeweils benachbarter Cluster ferner Positionen vor den Oktaederspitzen ein (Abb. 2).

Alle bislang charakterisierten Verbindungen mit Fragmenten der Mo₄O₆-Kette (ein bis fünf kondensierte Mo₆-Oktaeder) als Bausteinen zeigen ein identisches Verknüpfungsprinzip der Cluster untereinander, das sich mit der allgemeinen Formel Mo_{4n+2}O_{6n+2}O_{4/2} beschreiben läßt.

Die Mo-O-Abstände in **1** reichen von 195 bis 215 pm (gemittelt 206 pm); in **2** liegen sie zwischen 191 und 218 pm (gemittelt 206 pm). Sie unterscheiden sich nicht signifikant von den aus In₁₁Mo₄₀O₆₂ bekannten (gemittelt 207 pm).

Die Mo-Mo-Abstände im Cluster von **1** liegen zwischen 261 und 284 pm (gemittelt 275 pm). Die kürzesten Abstände zwischen benachbarten Clustereinheiten sind mit 278, 303 (2×) und 308 pm (2×) überraschend kurz. Im Oktaedertripel von **2** findet man Mo-Mo-Abstände von 270 bis 286 pm (gemittelt 278 pm). Die kürzesten inter-Cluster-Abstände betragen hier 299, 304 (2×) und 312 pm (2×). Der Vergleich mit den gemittelten Mo-Mo-Abständen in In₁₁Mo₄₀O₆₂ (intra-Cluster: 279 pm; inter-Cluster: ≥ 320 pm) zeigt, daß die intra-Cluster-Abstände kaum vom Kondensationsgrad n betroffen sind, die inter-Cluster-Abstände dagegen mit kürzer werdender Kettenlänge (und zunehmender Ladung des Gegen-Ions) deutlich abnehmen.

Dieser Befund ist qualitativ leicht zu verstehen: Über eine geeignete Fragmentierung läßt sich die optimale Valenzelektronenkonzentration pro Mo-Atom für Mo-Mo-Bindungen in derartigen oligomeren Clustern abschätzen^[10]. Danach erwartet man die Werte (jeweils ± 0.2) 2.9 ($n = 2$), 3.1 ($n = 3$) und 3.2 ($n = 4,5$). Überschüssige Elektronen müssen in Bindungen zwischen den Clustern untergebracht werden. Die aufgeführten kurzen inter-Cluster-Abstände (siehe Abb. 2) entsprechen nach Pauling^[11] einer Bindungsord-

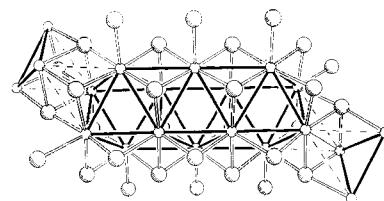


Abb. 2. Perspektivische Darstellung [16] des Molybdän-Clusters in **2**; Mo-Atome als kleine, O-Atome als große Kreise. Die kürzeste inter-Cluster-Bindung ist als durchgehogene dünne Linie, die längeren sind als gestrichelte Linien gezeichnet. (Zum besseren Erkennen der inter-Cluster-Bindungen ist rechts ein O-Atom ausgelassen.)

nung von 1.3 für den Cluster in **1** und von 0.9 für den Cluster in **2**. Erwartungsgemäß ist dieser Wert für LaMo₅O₈^[6] mit 1.6 höher als der für PbMo₅O₈ **1**.

Für eine quantitative Elektronenbilanz muß die Valenz der Kationen (Pb, Tl, Sn) analysiert werden: Die Pb-Atome in **1** liegen nach Bindungslänge-Bindungsstärke-Rechnungen^[12, 13] als isolierte Pb²⁺ vor; nächste Pb-Atome haben einen (nichtbindenden) Abstand von 372 pm.

In **2** findet man interessanterweise Paare von Tl-Atomen, die aus den Schwerpunkten ihrer jeweiligen Koordinationspolyeder (Würfel) aufeinander zu verschoben sind. Dadurch ergibt sich ein Abstand $d(\text{Ti}-\text{Ti}) = 284.0(3)$ pm, der einer Einfachbindung entspricht^[14]. Die Analyse der Ti-O-Abstände liefert Ti²⁺ für diese beiden Tl-Atome. Damit ist (durch Stabilisierung mit oligomeren Übergangsmetallclustern^[3]) die Knüpfung einer Ti-Tl-Bindung gelungen. M-M-gebundene Tl₂-Einheiten sind nach unserem Wissen bislang strukturell nicht beschrieben worden. Der Tl-Sn-Abstand in **2** ist mit 374 pm nichtbindend; die Sn-Atome erweisen sich nach den Sn-O-Abständen erwartungsgemäß als Sn²⁺.

Unter Einschluß der Valenz der Pb-(bzw. Tl/Sn)-Atome und der Anzahl der Elektronen in inter-Cluster-Bindungen (siehe oben) berechnet man die Mo-Valenzelektronenkonzentration für intra-Cluster-Bindungen in **1** zu 2.94 und in **2** zu 3.12, in sehr guter Übereinstimmung mit obigen Voraussagen über die optimalen Werte.

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dipl.-Chem. R. Dronskowski
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 23. Januar 1989 [Z 3138]

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] C. C. Torardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3963.
- [3] A. Simon, W. Mertin, H. Mattausch, R. Gruehn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 845.
- [4] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3428.
- [5] K. H. Lii, C. C. Wang, S. L. Wang, *J. Solid State Chem.* 77 (1988) 407.
- [6] S. J. Hibble, A. K. Cheetham, A. R. L. Bogle, H. R. Wakerley, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3295.
- [7] Stöchiometrische Mengen an pulverförmigem Mo (LAB, Merck), MoO_2 (Ventron) und elementarem Pb (p.a., Merck) (bzw. Ti/Sn (LAB/p.a., Merck)) wurden gut vermischt, zu Pillen gepreßt und in evakuierten Quarzglasampullen 7 d auf 1200–1300 °C erhitzt. Es entstanden schwarze, metallisch glänzende Kristalle in praktisch quantitativer Ausbeute.
- [8] PbMo_5O_8 kristallisiert in glatten Täfelchen mit hexagonalem (!) Habitus; die Elementarzelle weist aber monokline Symmetrie auf, wie sich durch Elektronenbeugung an gepulvertem Material zeigen läßt [18]. Präzessions-Schichtaufnahmen belegen, daß die monokline Zelle um die *b*-Achse leicht mit 60° verdrillt. Dabei fallen die monokline *b*-Achse und die Flächennormale des Täfelchens ineinander. Durch Zerstoßen der Drillinge wurden Bruchstücke mit ca. 0.04 mm Kantenlänge erhalten, die jeweils nur Reflexe eines einzelnen monoklinen Kristallindividuums aufwiesen. Die Untersuchung ergab: Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14), $a = 999.3(2)$, $b = 924.7(1)$, $c = 753.6(2)$ pm, $\beta = 109.39(2)$ °, $Z = 4$; Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$; 2099 Reflexe, davon 1235 mit $|F_0| \geq 3\sigma|F_0|$; Strukturlösung mit Direkten Methoden [15], Verfeinerung nach der Kleinst-Quadrat-Methode [16]; $R_{\text{aniso}} = 0.057$, $R_w = 0.047$ [9 b].
- [9] a) Die unregelmäßigeren Formen der Kristalle von $\text{Tl}_{0.8}\text{Sn}_{0.6}\text{Mo}_7\text{O}_{11}$ ähneln den sternförmigen Kristallen von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$. Die Untersuchung eines analog zu der Beschreibung in [8] erhaltenen unverwachsenen Kristalls ergab: Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14), $a = 997.2(1)$, $b = 936.2(1)$, $c = 1036.2(1)$ pm, $\beta = 104.14(1)$ °, $Z = 4$; Syntax-PTI-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$; 1822 Reflexe, davon 1438 mit $|F_0| \geq 3\sigma|F_0|$; Strukturlösung mit Direkten Methoden [15], Verfeinerung nach der Kleinst-Quadrat-Methode [16]; $R_{\text{aniso}} = 0.051$, $R_w = 0.046$. In der verfeinerten Struktur zeigt die Sn-Tl-Tl-Einheit eine Lagefehlordnung um das Inversionszentrum. Für jede Einheit ergibt sich röntgenographisch die Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.6}\text{Tl}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}$. Diese Zusammensetzung entspricht innerhalb der Fehlertgrenzen der analytisch ermittelten. In Abbildung 1 ist lediglich eine der beiden möglichen Orientierungen gezeichnet. Verfeinerungen in den azentrischen Raumgruppen Pc oder P_1 unter Annahme eines Inversionszwillings (Programm SFLS [17]) führten lediglich zu *R*-Werten um 0.19; b) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 673, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [11] $lg s = (261.4 \text{ pm} - d)/60$.
- [12] I. D. Brown in M. O'Keeffe, A. Navrotsky (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II*, Academic Press, New York 1981.
- [13] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* 41 (1985) 244.
- [14] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen 1986.
- [16] *SHELXTL-PLUS, Rel. 3.4*, Nicolet Instrument Corporation 1988.
- [17] M. Eitel, H. Bärnighausen, *SFLS, Version zur Verfeinerung von Datensätzen verzwilligter oder verdrillter Kristalle nach der Methode der kleinsten Quadrate*, Universität Karlsruhe 1986.
- [18] W. Mertin, R. Dronskowski, A. Simon, R. Gruehn, unveröffentlicht.
- [19] R. X. Fischer, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 258.

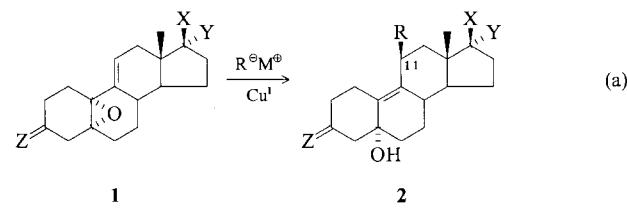
Stereo- und regiospezifische 6-endo-trig-Cyclisierung von Arylradikalen, ein Zugang zu neuartigen Progesteron-Antagonisten der Androstanreihe

Von Eckhard Ottow*, Günter Neef und Rudolf Wiechert

Seit Ende der siebziger Jahre ist mit der regio- und stereospezifischen S_{N}^2 -Öffnung der α,β -ungesättigten Epoxide **1**

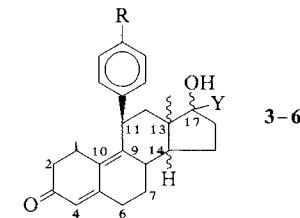
[*] Dr. E. Ottow, Dr. G. Neef, Prof. Dr. R. Wiechert
Schering AG, Institut für Arzneimittelchemie
Müllerstraße 170–178, D-1000 Berlin 65

ein eleganter, präparativ einfacher Weg^[1] zu 11 β -substituierten Steroiden **2** der Östranreihe bekannt.



a, $Z = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $X = \text{C}\equiv\text{N}$, $Y = \text{OSiMe}_3$
b, $Z = \text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}$, $X = \text{OH}$, $Y = \text{H}$
 $R = \text{Alkyl, Aryl}$; $M = \text{Li, MgCl, MgBr}$

Diese Schlüsselreaktion ermöglichte Anfang der achtziger Jahre die Synthese der ersten kompetitiven Progesteron-Antagonisten^[2]. Die Erforschung des pharmakologischen Profils und Potentials dieser Antihormone einerseits und die Suche nach neuen Antigestagenen andererseits sind seitdem Gegenstand intensiver Forschungstätigkeit^[3].



Die bis heute bekannt gewordenen kompetitiven Antiprogesterone **3–6** (Tabelle 1)^[4] weisen neben dem Antigestagen-Pharmakophor – dem 11 β -Arylsubstituenten – auch ein 4,9-Dien-3-oxosystem auf.

Tabelle 1. Charakterisierung der Antiprogesterone **3–6**.

Verb.	Bezeichnung	Konfiguration an C-13	Konfiguration an C-14	Position von 17-OH	R	Y
3	RU 38 486	β	α	β	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
4	ZK 112 993	β	α	β	COCH_3	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
5	ZK 98 299	α	α	α	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
6	ZK 131 589	β	β	α	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Dies zeigt deutlich, in welcher Weise zum einen der Synthesezugang gemäß (a) und zum anderen der etablierte sterisch anspruchsvolle 11 β -Substituent denkbare Variationen an den Kohlenstoffatomen 9 und 10 dieser Steroide einschränken. Die ungefähre Coplanarität der 9,11-Bindung mit der Ebene des Phenylringes, wie sie die Röntgenstrukturanalysen der Antigestagene **3–6**^[5] belegen, macht plausibel, warum selbst Versuche, den sterisch anspruchslosen aller denkbaren Reste, ein Wasserstoffatom, in 10 β -Position einzuführen, scheiterten^[6].

Die aus der Coplanarität resultierende starke sterische Hinderung zwischen dem *ortho*-Proton des 11-Arylrestes, das dem Kohlenstoffatom 10 zugewandt ist, und einem potentiellen 10 β -Substituenten und der Vergleich mit der Struktur des natürlichen Gestagens, Progesteron **7**, lassen eine Methylenüberbrückung, wie im Enon **8**, für die Synthese von Antigestagenen der Androstanreihe äußerst attraktiv erscheinen (Schema 1).

Die Etablierung dieses Strukturelements gelingt überraschend einfach durch radikalische Cyclisierung von 19-