

Schema 1. Sequenz-Ionen von Hormaomycinmethylester **2** im FAB-Massenpektrum (*m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix, positive Ionen). Ionenpaare mit  $\Delta(m/z) = 2$  belegen die Anwesenheit eines Cl-Atoms ( $m/z$  1161,  $[M + H]^{\oplus}$  für  $^{35}\text{Cl}$ ). Unten sind die Molmassen der einzelnen Bausteine angegeben.

stein, der in den Total- und Partialhydrolysaten von Hormaomycin bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Die so für den offenkettigen Methylester **2** abgeleitete Sequenz kann für den Naturstoff übernommen werden. Partialformel **1** ist also wie folgt zu ergänzen:  $\otimes = \text{Ala}(3-\text{Ncp})$ ,  $\odot = \text{Phe}(3-\text{Me}) \cdot \text{Ala}(3-\text{Ncp}) \cdot \text{Phe}(3-\text{Me}) \cdot \text{Ile}$ .

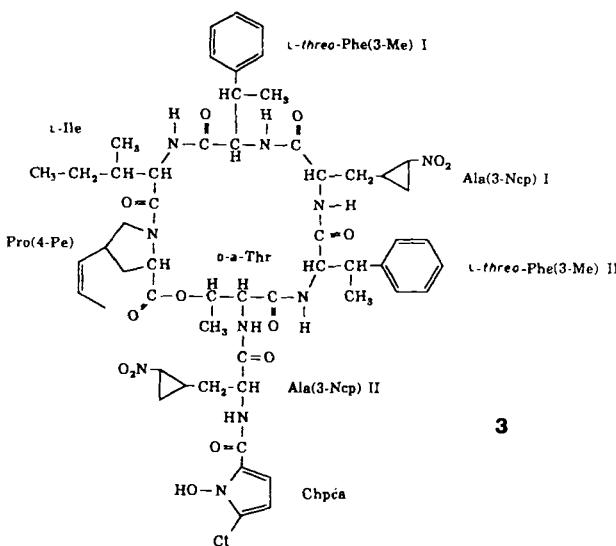
ROESY(Rotating-Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy)-NMR-Experimente<sup>[16]</sup> am intakten Naturstoff konnten Teile der Sequenz unabhängig bestätigen. Die meisten der zahlreichen NOE-Effekte<sup>[1b]</sup> sind für die Sequenzanalyse ohne Bedeutung, können aber für die noch anstehende Konformationsanalyse des Lactonringes hilfreich sein. Die sequenzbeweisenden NOE-Effekte aus dem ROESY-Spektrum von Hormaomycin sind in Tabelle 2

Tabelle 2. NOE-Effekte zwischen benachbarten Aminosäuren im <sup>1</sup>H-ROESY-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von Hormaomycin.

Aminosäure	$\delta_{\text{H}}$	Aminosäure	$\delta_{\text{H}}$
Ala(3-Ncp) I	3.49 (H <sub>a</sub> )	Phe(3-Me) I	6.80 NH
Phe(3-Me) II	4.37 (H <sub>a</sub> )	Ala(3-Ncp) I	6.58 (NH)
Ala(3-Ncp) II	5.15 (H <sub>a</sub> )	a-Thr	9.08 (NH)
Ile	4.62 (H <sub>a</sub> )	Pro(4-Pe)	3.98 (S-H <sub>b</sub> )

zusammengefaßt, die Sequenz ließ sich auf diesem Weg jedoch nicht vollständig ableiten.

Aus der Kombination der angegebenen Daten ergibt sich die Konstitution **3** für Hormaomycin. Peptidlactone dieses



Strukturtyps sind als mikrobielle Sekundärstoffe bisher nicht beschrieben worden.

Eingegangen am 18. August 1989 [Z 3512]

CAS-Registry-Nummern:

2, 124177-47-5; *N*-Tfa-Phe(3-Me) · Ile-OCH<sub>3</sub>, 124177-48-6; *N,O*-Bis(Tfa)-a-Thr · Phe(3-Me)-OCH<sub>3</sub>, 124177-49-7; *N*-Tfa-Phe(3-Me) · Ile · Pro(4-Pe)-OCH<sub>3</sub>, 124177-50-0; Hormaomycin, 121548-21-8.

- [1] a) N. Andres, H. Wolf, H. Zähner, E. Rössner, A. Zeeck, W. A. König, V. Sirnwell, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 426; b) E. Rössner, *Dissertation*, Universität Göttingen 1989; c) N. Andres, *Dissertation*, Universität Tübingen 1989.
- [2] a) A. S. Khokhlov, L. N. Anisova, I. I. Tovarova, E. M. Kleiner, I. V. Kovalenko, O. I. Krasilnikova, E. Y. Kornitskaya, S. A. Pliner, *Z. Allg. Mikrobiol.* 13 (1973) 647; b) E. M. Kleiner, S. A. Pliner, V. S. Soifer, V. V. Onoprienko, T. A. Balashova, B. V. Rosynov, A. S. Khokhlov, *Bioorg. Khim.* 2 (1976) 1142; c) K. Mori, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3431; d) *Tetrahedron* 39 (1983) 3107.
- [3] a) U. Gräfe, I. Errett, F. Hänel, W. Friedrich, M. Roth, B. Röder, E. J. Bornmann in H. Kleinkauf, H. von Döhren, H. Dornauer, G. Nesemann (Hrsg.): *Regulation of Secondary Metabolite Formation*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 225; b) H. Ohashi, Y. Zheng, T. Nihsira, Y. Yamada, *J. Antibiot.* 42 (1989) 1191.
- [4] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 174.
- [5] I. Benecke, W. A. König, *Angew. Chem.* 94 (1982) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 709; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1605.
- [6] a) H. Kessler, C. Griesinger, R. Kerssebaum, K. Wagner, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 607; b) H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 490.

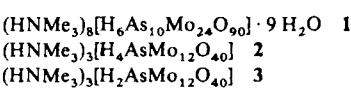
## [H<sub>6</sub>As<sub>10</sub>Mo<sub>24</sub>O<sub>90</sub>]<sup>8-</sup>, ein Heteropolyanion aus zwei verknüpften Kugelfragmenten, und reduzierte Keggin-Anionen als Abbauprodukte \*\*

Von Achim Müller\*, Erich Krickemeyer, Michael Penk, Volker Wittneben und Joachim Döring

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Unser Interesse gilt V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-, As<sup>III</sup>/V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>-, As<sup>III</sup>/Mo<sup>V</sup>-/Mo<sup>VI</sup>- und Bi<sup>III</sup>/Mo<sup>V</sup>/Mo<sup>VI</sup>-Sauerstoff-Clustern und -Polyanionen wegen ihrer interessanten Strukturchemie und ihrer Bedeutung für die Katalyse<sup>[1]</sup>. Beispiele sind ein Bismut-Molybdat-Katalysator<sup>[1a]</sup> für selektive Oxidationen in der Petrochemie und der V<sup>IV</sup>-Zentren enthaltende „V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“-Katalysator<sup>[1a]</sup>, die durch As deaktiviert werden. Von besonderem Interesse sind z. B. in der analytischen Chemie reduzierte Heteropolyanionen des Keggin-Typs (vgl. [2]). Über entsprechende kristalline gemischvalente Spezies sowie deren Strukturen und Elektronenstrukturen, die zum Verständnis der Elektronenspeicherfunktion von Metall-Clustern von allgemeiner Bedeutung sind, ist sehr wenig bekannt<sup>[2]</sup>.

Wir konnten jetzt die blaue Titelverbindung **1**, deren Anion sich formal als [H<sub>6</sub>As<sub>10</sub>Mo<sub>24</sub>O<sub>90</sub>]<sup>8-</sup> formulieren läßt, synthetisieren. Durch Oxidation von **1** an Luft erhält man die ebenfalls blauen Salze **2** und **3** mit gemischtvalenten Heteropolyanionen vom Keggin-Typ<sup>[2]</sup> (ein bekanntes Keggin-Anion: [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>), die formal als [H<sub>4</sub>As<sup>V</sup>Mo<sub>4</sub><sup>VI</sup>Mo<sub>8</sub><sup>VI</sup>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> bzw. [H<sub>2</sub>As<sup>V</sup>Mo<sub>2</sub><sup>VI</sup>Mo<sub>10</sub><sup>VI</sup>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> aufgefaßt werden können.



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

[\*\*] Wir danken Herrn Prof. Dr. M. T. Pope, Washington, DC, für sehr wesentliche Hinweise.

Diese Spezies sind Schulbeispiele für die Strukturchemie; ihre Isolierung und Charakterisierung hatte bisher aber Schwierigkeiten bereitet<sup>[2]</sup>. Die Verbindungen **1**–**3** wurden durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Titration von Mo<sup>V</sup>), elektrochemische Untersuchungen (bei **1**), Thermoanalyse (zur Bestimmung des Hydratwassergehaltes von **1**), IR- und Elektronenanregungsspektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> charakterisiert.

Das neuartige 34kernige gemischvalente diskrete Anion von **1** befindet sich im Kristallverband auf einem Inversionszentrum und ist aus MoO<sub>6</sub>-Oktaedern und AsO<sub>3</sub>-Pyramiden aufgebaut (Abb. 1). Formal besteht es aus zwei

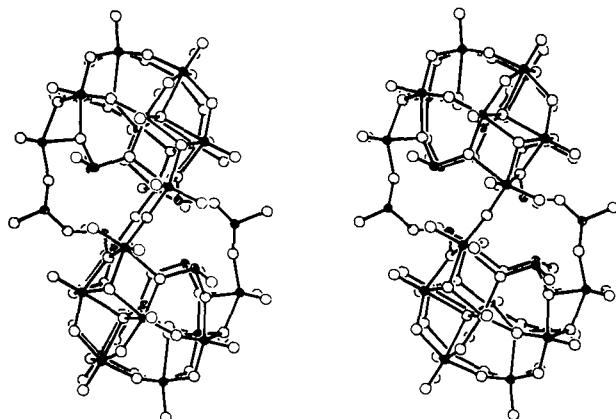


Abb. 1. Stereobild der Struktur des Anions von **1** im Kristall ohne H-Atome (Mo = schwarz, As = schraffiert, O = weiß). Bereiche der Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Mo $\cdots$ Mo (kantenverknüpft) 327.6–348.0, Mo $\cdots$ Mo (eckenverknüpft) 363.3–369.1, Mo-O<sub>term</sub> 165.6–173.1, Mo-( $\mu$ -O) 182.4–237.8, As-O<sub>term</sub> 173.2–181.1, As-( $\mu$ -O) 174.9–180.8; O<sub>term</sub>-Mo-( $\mu$ -O) 87.5–104.4, 162.5–170.3, ( $\mu$ -O)-Mo-( $\mu$ -O) 69.5–97.4, 148.1–159.1, O-As-O 93.2–102.5.

As<sub>4</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>42</sub>-Einheiten mit angenäherter  $C_{3v}$ -Symmetrie, die etwa die Form einer angeschnittenen Kugel mit zentraler AsO<sub>3</sub>-Gruppe haben. Die beiden Einheiten sind durch vier Brücken verbunden, wobei sich die Öffnungen der Kugeln etwas versetzt gegenüber liegen. Beide Hälften enthalten ein AsMo<sub>6</sub>-Keggin-Fragment (vgl. Abb. 1) mit einem aufgesetzten Ring aus drei AsO<sub>3</sub>- und drei Mo<sup>VI</sup>O<sub>6</sub>-Polyedern (die Oxidationsstufe dieser drei Mo-Atome ergibt sich aus dem deutlich höheren Wert der Valenzsumme<sup>[4]</sup> und wird auch dadurch nahegelegt, daß reduzierte Mo-Zentren mit zwei terminalen O-Atomen in Polyanionen bisher nicht bekannt sind). Dies bedeutet, daß auf beiden Hälften jeweils vier Elektronen über die restlichen Mo-Atome delokalisiert sind.

**1** weist eine Reihe interessanter Strukturelemente auf, z. B. die neuartige Verknüpfung zweier Kugelfragmente<sup>[5]</sup> und die As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen, die beide Hälften verknüpfen.

Die Anionen von **2** und **3**, die aus **1** durch milde oxidative Abbau entstehen, sind beide vom Keggin-Typ und enthalten jeweils ein As<sup>V</sup>-Zentrum (Abb. 2, zur Verdeutlichung der teilweisen strukturellen Übereinstimmung der Anionen wurde eine ähnliche Perspektive wie in Abbildung 1 gewählt).  $[H_4AsMo_{12}O_{40}]^{3\ominus}$  (**2**) ist ein durch vier Elektronen reduziertes  $\beta$ -Keggin-Anion<sup>[2]</sup> und bei Vernachlässigung der H-Atome isostrukturell zu  $[H_8PMo_{12}O_{40}]^{2\text{a}\ominus}$ , dem bisher einzigen strukturell charakterisierten reduzierten Mo-Keggin-Anion, bei dem aber nicht alle protonierten O-Atome identifiziert werden konnten. Das Anion des weiteren Oxidationsprodukts **3** enthält formal 2 Mo<sup>V</sup>-Zentren und hat  $\alpha$ -Keggin-Struktur. (Ein zweifach reduziertes Keggin-Anion ist nach unserem Wissen strukturell bisher nicht cha-

rakterisiert.) Das  $\beta$ -Isomer des Keggin-Anions kann formal aus dem  $\alpha$ -Isomer gebildet werden, indem eine der vier Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Einheiten um  $60^{\circ}$  gedreht wird (vergleichbare Umgruppierungen treten wahrscheinlich auch beim Bismut-Molybdat-Katalysator auf (vgl. <sup>[1c]</sup>)). In diesem Zusammenhang ist interessant, daß sich die Mo<sub>12</sub>-Teilgerüste von **1** unter Beibehaltung der Struktur des AsMo<sub>9</sub>-Kugelfragments (vgl. Abb. 1 und 2) zum Keggin-Typ-Gerüst von **2** und **3** umlagern und beim Übergang von **1** nach **2** lediglich As<sup>III</sup> zu As<sup>V</sup> oxidiert wird.

Die Mo-Mo-Abstände in den Anionen betragen bei kantenverknüpften Oktaedern im Durchschnitt 335.9 pm in **1** und 347.2 pm in **2**, bei eckenverknüpften Oktaedern 366.0 pm in **1** und 368.7 pm in **2**. Im Anion von **3** ergibt sich ein mittlerer Mo-Mo-Abstand von 358.2 pm (durch die Fehlordnung beeinflußt<sup>[3]</sup>). Die geringen Änderungen der Mo-Mo-Abstände im Vergleich zu denen in nichtreduzierten Polymolybdaten<sup>[2]</sup> deuten auf nur schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen hin (vgl. unten).

Die Zahl der Protonen in **1**, **2** und **3** ergibt sich aus der titrimetrischen Bestimmung der Zahl der Mo<sup>V</sup>-Zentren und der Ladung des Anions. Wahrscheinlich sind in **1** die sechs an As gebundenen terminalen O-Atome protoniert, da die As-O<sub>term</sub>- und As-( $\mu$ -O)-Bindungen etwa gleich lang sind (vgl. Abb. 1). In **2** sind die Positionen (vgl. Abb. 2a) der vier protonierten O-Atome aufgrund der deutlich längeren Mo-O-Bindungen (210.0 statt 191.1 pm) und kleineren Mo-O-Mo-Winkel (115.9 statt 126.6°) eindeutig zu identifizieren.

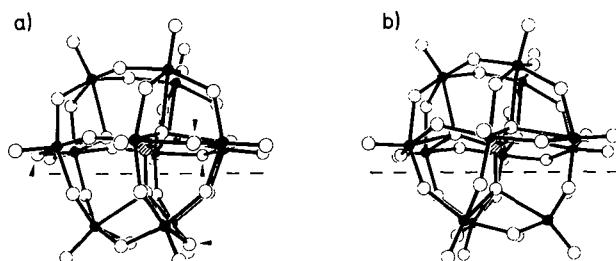


Abb. 2. Vergleich der beiden Keggin-Anion-Isomere (ohne H-Atome) von **2** und **3**, die sich durch Drehung einer Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Gruppe (unter der gestrichelten Linie) ineinander überführen lassen [3]. Der Strukturteil über der gestrichelten Linie entspricht dem AsMo<sub>9</sub>-Kugelfragment von **1**. Mo = schwarz, As = schraffiert, O = weiß. a) Struktur des  $\beta$ -Keggin-Anions von **2** (protonierte O mit einem Pfeil markiert). Bereiche der Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Mo $\cdots$ Mo (kantenverknüpft) 341.0–361.3, Mo $\cdots$ Mo (eckenverknüpft) 364.7–371.7, Mo-O<sub>term</sub> 165.5–171.1, Mo-( $\mu$ -O) 187.5–243.0, As-O 165.3–169.1, O<sub>term</sub>-Mo-( $\mu$ -O) 96.9–105.1, 164.8–171.5, ( $\mu$ -O)-Mo-( $\mu$ -O) 69.8–94.2, 149.7–163.2, O-As-O 108.2–111.7. b) Struktur des  $\alpha$ -Keggin-Anions von **3**. Das zentrale AsO<sub>4</sub>-Tetraeder ist in nur einer Fehlordnungsposition dargestellt (Bindungslängen und -winkel durch Fehlordnung verfälscht). Bereiche der Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Mo $\cdots$ Mo 350.5–379.6, Mo-O<sub>term</sub> 161.1–167.5, Mo-( $\mu$ -O) 176.6–248.0, As-O 165.9–170.7; O<sub>term</sub>-Mo-( $\mu$ -O) 98.9–104.3, 151.6–161.6, ( $\mu$ -O)-Mo-( $\mu$ -O) 56.8–101.8, 154.9–158.9, O-As-O 105.4–112.2.

In den Elektronenanregungsspektren von **1**–**3** (gemessen in H<sub>2</sub>O) sind charakteristische Intervalence-Charge-Transfer-Übergänge bei 8850 (**1**), 9000 (**2**) und 9100 (**3**) cm<sup>−1</sup> erkennbar. In basischen Lösungsmitteln (z. B. Dimethylformamid (DMF)) machen sich Deprotonierungen der Anionen in deutlichen Veränderungen der Elektronenanregungsspektren bemerkbar. Dies gilt besonders für die intensiven und strukturierten NIR-Bande (möglicherweise auch IVCT) bei ca. 12 000 cm<sup>−1</sup>. Magnetische Messungen von **1**–**3** deuten auf sehr starke Spin-Spin-Wechselwirkungen hin. Eingehende Untersuchungen dazu und ESR-Messungen sind im Gange.

Gemischtvalente Metall-Cluster<sup>[1]</sup> mit unterschiedlicher Elektronenpopulation, wie die hier beschriebenen<sup>[10]</sup>, sind auch für das Verständnis von Elektronentransfer- und -speichersystemen, die in der Natur (z. B. bei den sehr wichtigen und in der Biosphäre ubiquitären Ferredoxinen) und in der Katalyse eine Rolle spielen, von Bedeutung. Bei den zu Beginn genannten Katalysatoren kommt es beim „turn-over-Prozeß“ zur Delokalisation von Elektronen im Gitter bzw. im Metall-Cluster, wozu HOMO und LUMO bestimmte Bedingungen erfüllen müssen. Besonders die Art der Wechselwirkung der nd-Valenzelektronen der Metallatome, die nicht in stark kovalente Metall-Metall-Bindungen involviert sein sollten, ist dabei entscheidend. Schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen werden z. B. in Fe/S-(Nitrogenasen, Ferredoxine), V/O<sup>-1 b)</sup>, aber auch wie hier in Mo/O-Clustern beobachtet (vgl. [6, 7]). Bei 5d-Metallzentren wie Wolfram kommt es wegen sehr starker 5d-5d-Überlappung leichter zur Bildung ausgeprägter kovalenter Metall-Metall-Bindungen (vgl. signifikante Verkürzung bestimmter W-W-Abstände im sechsfach reduzierten  $[H_2W_{12}O_{40}]^{12\ominus}$ <sup>[8]</sup> mit Keggin-artiger Struktur).

### Experimentelles

Einige charakteristische IR-Hauptabsorptionsbanden im Bereich der Gerüstschwingungen (Festkörper, CsI-Preßling; Bereich 1000 bis 600 cm<sup>-1</sup>) sind angegeben.

1: Alle Arbeiten werden mit entgastem H<sub>2</sub>O und in Argon-Atmosphäre ausgeführt. 2.1 g (1.7 mmol) (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>] · 4 H<sub>2</sub>O, 1.5 g (7.6 mmol) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5.0 g (66 mmol) NH<sub>4</sub>SCN werden bei 95 °C in 60 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Nach Abkühlung auf 80 °C und Zugabe von 0.8 g (6.1 mmol) Hydratiumsulfat (schneller Farbwechsel von blaugelb über grün nach dunkelblau) wird 3 min bei 80 °C gerührt, schnell auf 20 °C abgekühlt und von nicht umgesetztem As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abfiltriert. Das Filtrat wird sofort danach mit einer Lösung von 6.0 g (63 mmol) (HNMe<sub>2</sub>)Cl in 140 mL H<sub>2</sub>O versetzt und verschlossen 24 h bei 20 °C stehengelassen. Die ausgefallenen tiefblauen Kristalle von 1 werden abfiltriert und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute 1.85 g (73 %). - IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 964/955 (vs) (Mo-O<sub>term</sub>), 760 (m), 660 (m) (As-O, As-O-As, Mo-O-Mo). - Potentiale [V] gegen SCE (Lösungsmittel: DMF; Leitsalz: (NBu<sub>4</sub>)BF<sub>4</sub>; Dreielektrodenanordnung Pt, Pt, SCE; Scangeschwindigkeit 150 mVs<sup>-1</sup>): -0.06, +0.04, +0.43, +0.54 (vgl. [\*\*]).

2: 5.0 g (1.0 mmol) 1 werden in 200 mL H<sub>2</sub>O in einem 300-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals, abgedeckt mit einem Uhrglas ( $d = 6$  cm)) 20 h ohne Röhren auf einer Heizplatte bei 70–75 °C stehengelassen. Nach Abtrennung des blauen Niederschlages wird das Filtrat weitere 2–3 d ohne Röhren bei 70–75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen tiefblauen Kristalle von 2 werden von der heißen Lösung abfiltriert und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute 1.1 g (28 %). - IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 968/955 (vs) (Mo-O<sub>term</sub>), 890 (m) (As-O), 854 (s), 740 (m), 675/660 (s) (Mo-O-Mo).

3: 0.5 g (0.1 mmol) 1 werden in 27.5 mL H<sub>2</sub>O bei 70–75 °C gelöst und anschließend in einem 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (wie bei 2) ohne Röhren auf einer Heizplatte bei 70–75 °C stehengelassen. Die nach 5–6 d ausgefallenen tiefblauen Kristalle von 3 werden von der heißen Lösung abfiltriert und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute 0.11 g (28 %) (3 lässt sich selbstverständlich auch aus 2 herstellen). - IR:  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 968 (vs) (Mo-O<sub>term</sub>), 884 (vs) (As-O), 770 (vs) (Mo-O-Mo).

Eingegangen am 30. August 1989 [Z 3528]

Reflexe ( $F_0 > 4 \sigma(F_0)$ );  $\eta = 1.0(2)$  nach D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. A* 37 (1981) 734. - 3: *Pnma*;  $a = 1605.6(4)$ ,  $b = 1897.7(6)$ ,  $c = 1419.9(4)$  pm,  $V = 4326.6 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 41.2$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 3.08$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.089$  für 3701 Reflexe ( $F_0 > 4 \sigma(F_0)$ ). - Syntex-P2-Diffraktometer. Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator. - Die Protonen der Anionen von 1 und 3 konnten nicht lokalisiert werden. In den Kristallen von 1, 2 und 3 ist jeweils ein Kation pro Formeleinheit und in 1 zudem ein Teil des Kristallwassers fehlgeordnet. Das Anion von 3 ist auf zwei Positionen fehlgeordnet, was zu einer angenäherten scheinbaren O<sub>8</sub>-Symmetrie führt. Die Fehlordnung konnte nur für die O-Atome der zentralen AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gruppe aufgelöst werden, da die Positionen der übrigen Atome durch die Fehlordnung nur geringfügig verändert werden. Die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54186, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] Die mittlere Valenzsumme beträgt 6.1 für die Mo-Atome im As<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>-Ring und 5.5 für die übrigen; sie wurde berechnet nach I. D. Brown, Kang Kun Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1957.
- [5] Neben 1 konnten wir auch  $[H_4As_2Mo_{12}O_{88}]^{2\ominus}$  als kristallwasserhaltiges Ammoniumsalz 4 darstellen und vorläufig charakterisieren. 4 enthält ebenfalls Mo<sup>V</sup>-Zentren und ist wie 1 aus zwei As<sub>2</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>42</sub>-Einheiten aufgebaut. Der einzige Unterschied zu 1 besteht darin, daß zwei As-O-Gruppen in den Brücken fehlen. Dadurch sind zwei Mo-Atome in für Heteropolyanionen ungewöhnlicher Weise von drei terminalen O-Atomen koordiniert.
- [6] A. Müller, V. Wittneben, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM.)*, im Druck. Im Gegensatz zu 3d-Clustern mit klassischen Liganden treten jedoch bei 4d-Clustern, z. B. Mo<sub>S</sub>-Spezies, meist starke Wechselwirkungen auf (vgl. A. Müller, R. Jostes, W. Eltzner, Chong-Shi Nie, E. Diemann, H. Böggie, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, Shun Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2872).
- [7] In diesem Zusammenhang sind z. B. auch die Ergebnisse von X<sub>-ray</sub>-Rechnungen an Modellspezies ( $[Fe_2S_4(SH)_4]^{2\ominus}$ ,  $[VFe_2S_4(SH)_4]^{4\ominus}$  und  $[Mo-Fe_2S_4(SH)_4]^{3\ominus}$ ) für Katalysezentren oder Cofaktoren (FeMS-Cluster, M = Fe, V, Mo) von Nitrogenasen und von deren alternativen Formen, in denen ausschließlich schwache Wechselwirkungen vorliegen, von Relevanz [6].
- [8] Y. Jeannin, J. P. Launay, M. A. Seid Sedjadi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2933.
- [9] Der Begriff wird hier allgemein verwendet für Spezies, in denen Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen, auch wenn diese, wie in den Ferredoxinen, schwach sind (keine kovalenten Metall-Metall-Bindungen).
- [10] 1, das sich in DMF cyclovoltammetrisch in vier quasi-reversiblen Zwei-elektronenschritten oxidieren läßt, sowie die Keggin-Anionen von 2 und 3 und das ihnen entsprechende bekannte nichtreduzierte Anion  $[AsMo_{12}O_{40}]^{3\ominus}$ .

### Die Struktur eines 1:1-Addukts aus Silylchlorid und Dimethylether bei 100 K

Von Alexander J. Blake\*, Stephen Cradock,  
E. A. V. Ebsworth und Keith C. Franklin

Bei Raman- und IR-spektroskopischen Untersuchungen von Mischungen aus Dimethylether und Silyl- oder Germyl-halogeniden bei tiefen Temperaturen<sup>[1]</sup> fanden wir Hinweise auf das Vorliegen diskreter Addukte. Da nur sehr wenig über einfache Addukte mit Silylhalogeniden als Aczeptoren bekannt ist<sup>[2, 3]</sup> und keine Strukturdaten vorliegen, außer für (Chlorsilyl)dimethylamin<sup>[4]</sup> (für dieses haben wir gezeigt, daß sich im Kristall ein Dimer bildet, wobei durch Stickstoff-Koordination fünffach koordiniertes Silicium resultiert), haben wir durch Beugungsexperimente nach direkteren Hinweisen auf die genaue Art der Wechselwirkungen in derartigen Dimethylether-Systemen gesucht. Aufgrund der Beobachtung, daß eine äquimolare Mischung aus Silylchlorid und Dimethylether bei Abkühlung oder Sublimation bei tiefen

- [1] a) E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert (Hrsg.): *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. erweiterte Aufl., Band 13, Verlag Chemie, Weinheim 1977. S. 530ff; b) A. Müller, M. Penk, E. Krückemeyer, H. Böggie, H.-J. Walberg, *Angew. Chem. 100* (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1719; A. Müller, J. Döring, *ibid.* 100 (1988) 1789 bzw. 27 (1988) 1721; c) J. Haber: *The Role of Molybdenum in Catalysis*, Climax Molybdenum, London 1981.
- [2] a) J. N. Barrows, G. B. Jameson, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1771; b) M. T. Pope (*Heteropoly Blues*) in D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds*, Reidel, Dordrecht 1980; c) M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts 8)* Springer, Berlin 1983.
- [3] 1:  $\overline{P}1$ ;  $a = 1353.8(2)$ ,  $b = 1381.5(2)$ ,  $c = 1840.1(2)$  pm,  $\alpha = 67.77(1)$ ,  $\beta = 81.66(1)$ ,  $\gamma = 64.96(1)$ ,  $V = 2886.0 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 54.1$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{ber} = 2.75$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.074$  für 9511 Reflexe ( $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$ ). - 2:  $Cmc2_1$ ;  $a = 1747.5(5)$ ,  $b = 1540.6(4)$ ,  $c = 1575.6(4)$  pm,  $V = 4241.7 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 42.3$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 3.21$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.059$  für 2122

[\*] Dr. A. J. Blake, Dr. S. Cradock, Prof. E. A. V. Ebsworth, K. C. Franklin  
Department of Chemistry, University of Edinburgh  
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ