

Resultate (MP2-, MP3-, MP4-Niveau) bestätigen, daß die gewinkelte Struktur nur geringfügig stabiler ist als die lineare. So beträgt z.B. der Energieunterschied auf MP4-Niveau nur 0.82 kcal mol<sup>-1</sup> [17]. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Ergebnissen von Berechnungen am 14-Elektronen-Komplex [Cp<sub>2</sub>Ge] und zu der allgemeinen Auffassung bezüglich [Cp<sub>2</sub>Sn] [18–20], wonach gewinkelte Strukturen aus elektronischen Gründen bevorzugt werden, um das freie Elektronenpaar im antibindenden  $\sigma^*$ -Molekülorbital als Folge der Beimischung dieses Orbitals zum p<sub>x</sub>-Atomorbital zu stabilisieren. Kurz, die Berechnungen an [Cp<sub>2</sub>Tl]<sup>–</sup> zeigen, daß die Struktur des Thallozen-Anions äußerst flexibel ist. Orbitalbeimischungen sind ineffektiv, da das freie Elektronenpaar nahezu kugelförmig ist (Abb. 4).

### Experimentelles

**1:** [CpTl] (0.538 g, 2.0 mmol) wurde mit [Cp<sub>2</sub>Mg] (0.308 g, 2.0 mmol) in 10 mL THF gerührt. Es entstand eine goldbraune Lösung. Nach Zugabe von PMDETA (0.42 mL, 2.0 mmol) fiel ein rosafarbener Niederschlag aus, der sich nach anschließendem Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluß wieder löste. Durch langsames Abkühlen der Lösung über 12 h auf 20 °C wurden luftempfindliche hellrosa Kristalle von **1** erhalten. Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Umkristallisieren 0.36 g (30%). Zersetzung bei 120 °C zu einem schwarzen Feststoff. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3059 cm<sup>-1</sup> (Cp-H); <sup>1</sup>H-NMR (+25 °C, 400 MHz, [D<sub>6</sub>]THF):  $\delta$  = 5.66 (s, 15H; CpH), 2.41 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N), 2.34 (s, 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N), 2.11 (s, 8H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (+25 °C, 100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]THF):  $\delta$  = 107.0 (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>), 55.0–59.0 (CH<sub>3</sub>N und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N), 46.0–49.0 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); Korrekte C, H, N-Analyse.

**2:** [CpTl] (0.538 g, 2.0 mmol) wurde mit [CpLi] (0.288 g, 4.0 mmol) in 10 mL THF gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wurde filtriert und anschließend mit PMDETA (0.42 mL, 2.0 mmol) versetzt. Nach 2 d Lagerung bei –35 °C wurden luftempfindliche farblose Kristalle von **2** erhalten, die unterhalb von 0 °C schmelzen und nur durch eine Röntgenstrukturanalyse bei tiefer Temperatur charakterisiert werden konnten [7].

Eingegangen am 11. Juni 1993 [Z 6134]

- [1] M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1265–1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1226–1227.
- [2] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1465–1466.
- [3] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [4] C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croato, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1966**, *21*, 823–826.
- [5] C. Panattoni, E. Frasson, F. Menegus, *Nature* **1963**, *199*, 1087–1089.
- [6] Kristallographische Daten für **1**: C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>MgTl, *M* = 597.3, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 15.129(3), *b* = 15.483(4), *c* = 21.090(4) Å,  $\beta$  = 90.02(3)°, *V* = 4940 Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.606 Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda$  = 0.71073 Å, *T* = –120 °C,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 6.578 mm<sup>-1</sup>. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgeköhlten Kristall im Öltropfen [7] mit den Abmessungen 0.2 × 0.2 × 0.2 mm im Bereich von 8° ≤ 2 $\theta$  ≤ 45° gesammelt. Von 13787 gesammelten Reflexen sind 6434 unabhängig. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst (SHELXS-90) [8] und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert [9]. Die *R*-Werte sind *R*1 (*F* > 4 $\sigma$ (*F*)) = 0.083 und *wR*2 = 0.193 (alle Daten) [*R*1 =  $\Sigma|F_o - F_c|/\Sigma F_o$  und *wR*2 =  $(\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$ ]. Die größten Abweichungen in der letzten Differenz-Fourier-Synthese betragen 4.152 und –2.218 eÅ<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde erfolgreich als Zwillings verfeinert. Der monokline Winkel nahe bei 90° täuscht orthorhombische Symmetrie vor. Der Zwillingsfaktor *B* verfeinerte zu 0.488(4) (C. S. Pratt, B. A. Coyle, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2146–2152). – Kristallographische Daten für **2**: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>LiN<sub>2</sub>Tl, *M* = 514.8, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 13.390(3), *b* = 25.604(6), *c* = 13.390(3) Å,  $\beta$  = 112.39(3)°, *V* = 4245 Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.611 Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda$  = 0.71073 Å, *T* = –120 °C,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 7.615 mm<sup>-1</sup>. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgeköhlten Kristall im Öltropfen [7] mit den Abmessungen 0.2 × 0.1 × 0.1 mm im Bereich von 8° ≤ 2 $\theta$  ≤ 45° gesammelt. Von 17661 gesammelten Reflexen sind 5644 unabhängig. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst (SHELXS-90) [8] und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert [9]. Die *R*-Werte sind *R*1 (*F* > 4 $\sigma$ (*F*)) = 0.043 und *wR*2 = 0.112 (alle Daten) [*R*1 =  $\Sigma|F_o - F_c|/\Sigma F_o$  und *wR*2 =  $(\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$ ]. Die größten Abweichungen in der letzten Differenz-Fourier-Synthese betragen 2.117 und –1.887 eÅ<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde erfolgreich als Zwillings verfeinert. Da die Gitterkonstanten *a* und *c* gleich sind, wird orthorhombische Symmetrie vorgetäuscht. Der Zwillingsfaktor *B* verfeinerte zu

- 0.474(1) (C. S. Pratt, B. A. Coyle, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2146–2152). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Göttingen, **1992**.
- [10] a) Erste Synthese: E. O. Fischer, H. Grüber, *Z. Naturforsch. B*, **1956**, *11*, 1182; b) Strukturanalyse: J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 925–927.
- [11] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 97–104.
- [12] J. K. Tyler, A. P. Cox, J. Sheridan, *Nature* **1959**, *183*, 1182.
- [13] H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckermann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 7–13.
- [14] G. K. Anderson, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 129–135.
- [15] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1–6.
- [16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, P. M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [17] Berechnete Daten für [Cp<sub>2</sub>Tl]<sup>–</sup>: Ein ECP-Basisatz wurde in allen Berechnungen auf Tl angewendet (P. J. Hay, W. R. Wadde, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, 284 und 299). Absolute Energien in atomaren Einheiten und relative Energien in Klammern [kcal mol<sup>-1</sup>]: MBS, gewinkelt, C<sub>2v</sub> ( $\alpha$ ) („Spitze-an-Spitze“-Cp-Anordnung): *E* = –429.834961 (0.25); gewinkelt, C<sub>1</sub> (Modell I): *E* = –429.835351 (0.0); gewinkelt, C<sub>2v</sub> ( $\beta$ ) („Absatz-an-Absatz“- („heel to heel“-Cp-Anordnung): *E* = –429.835305 (0.0); linear, D<sub>3h</sub>: *E* = –429.827620 (4.85); linear, D<sub>3d</sub> (Modell II): *E* = –429.827622 (4.85). DZ-Modell II: *E* = –434.530730 (0.70); Modell I: *E* = –434.531859(0.0); CpTl: *E* = –242.341708, Cp<sup>–</sup>: *E* = –192.145581. MP2, Modell II: *E* = –435.483388 (0.73), Modell I: *E* = –435.484498 (0.0); MP3, Modell II: *E* = –435.532835 (0.37); Modell I: *E* = –435.533421 (0.0); MP4, Modell II: *E* = –435.5881261 (0.82); Modell I: *E* = –435.589443 (0.0).
- [18] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1988**; *Organometallics*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 134.
- [19] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217–285.
- [20] J. Almlöf, L. Fernholt, K. Faegri, Jr., A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Tauglöl, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1983**, *37*, 131–140.

## Ein neuartiger Komplex mit wannenförmiger, synfacial gebundener $\eta^3:\eta^3$ -Benzolbrücke sowie die erste $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -Arentrirrhodium-Verbindung\*\*

Von Jörn Müller\*, Petra Escarpa Gaede und Ke Qiao

Professor Otto Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

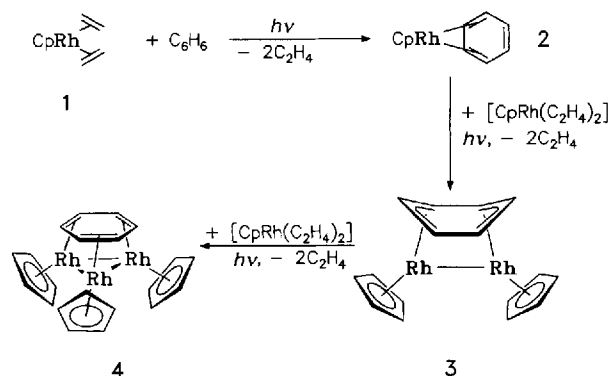
Die Zahl molekularer Komplexe, in denen ein Aren an mehrere Metallatome  $\pi$ -gebunden vorliegt, hat in letzter Zeit stark zugenommen [1]. Allerdings blieben die strukturell vielfältigen Beispiele, insbesondere solche mit synfacialer Anordnung der Metallatome, vorerst auf wenige Übergangsmetalle beschränkt. Im Falle von Rhodium wurde ein derartiger Koordinationstyp bisher lediglich bei der Chemisorption von Benzol, z.B. auf einer (111)-Metalloberfläche, beobachtet [2]. Uns gelang nun erstmals die Synthese und röntgenographische Charakterisierung molekularer, mehrkerniger Rhodiumkomplexe mit Benzolbrücken und zugleich die Realisierung einer neuartigen Koordinationsweise von Arenen.

Im Gegensatz zur entsprechenden Cobaltverbindung ist Cyclopentadienylbis(ethen)rhodium **1** thermisch recht sta-

[\*] Prof. Dr. J. Müller, Dr. P. Escarpa Gaede, Dipl.-Chem. K. Qiao  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-22168

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

bil, spaltet jedoch unter UV-Bestrahlung die Ethenliganden ab<sup>[3]</sup>. Führt man die Bestrahlung von **1** in Hexan in Gegenwart von Benzol durch, so entstehen die Komplexe **3** und **4** über die wahrscheinliche Zwischenstufe **2**. Das Verfolgen der Reaktion durch Massenspektrometrie beweist den schrittweisen Ablauf gemäß Schema 1; mit zunehmender Bestrahlungszeit nimmt die Konzentration von **3** zugunsten derjenigen der dreikernigen Verbindung **4** ab, d.h. die mehrkernigen Komplexe entstehen durch sukzessive Anlagerung von photolytisch erzeugten [CpRh]-Komplexfragmenten (Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) an das Aren. Die insgesamt recht niedrigen



Schema 1.

Ausbeuten sind auf die Entstehung höherkerniger Zersetzungsprodukte zurückzuführen, die durch starke UV-Absorption die Photolyse von weiterem **1** verhindern, so daß auch die Bildung von **4** schließlich stagniert. Daß die Zwischenstufe **2** tatsächlich gebildet wird, darauf weist ein Ion mit  $m/z = 246$  im Massenspektrum hin. Die Konzentration von **2** bleibt während des Reaktionsverlaufs jedoch stets sehr niedrig (eine Isolierung gelang nicht), was darauf schließen läßt, daß der zweite Reaktionsschritt in Schema 1 deutlich schneller als der erste ist. Einen zusätzlichen Hinweis auf die mögliche Rolle von **2** als Zwischenprodukt liefert die Bestrahlung von **1** in Gegenwart von auf anderem Wege synthetisierten [CpRh( $\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6$ )], bei der die zu **3** und **4** analogen Hexamethylbenzol-Komplexe in wesentlich höheren Ausbeuten entstehen<sup>[4]</sup>.

Der direkte Angriff von [CpM]-Einheiten am Aren, der zu Verbindungen wie **3** und **4** führt, ist in der Triade Co-Rh-Ir auf M = Rh beschränkt. Im Falle von Cobalt erfordert die thermische Reaktion von [CpCo( $\text{C}_2\text{H}_4$ )<sub>2</sub>] mit Benzol unter Bildung eines zu **4** analogen Komplexes einen geeigneten Vinylsubstituenten am Benzolring, der quasi den Angriff der [CpCo]-Komplexfragmente dirigiert, wobei allerdings keine Zwischenstufen vom Typ **2** oder **3** nachweisbar sind<sup>[5]</sup>. Die von uns untersuchte Photolyse von [CpIr( $\text{C}_2\text{H}_4$ )<sub>2</sub>] in Gegenwart von Benzol nimmt einen anderen Verlauf; lediglich mit Hexafluorbenzol konnte die sukzessive Entstehung von [CpIr( $\text{C}_2\text{H}_4$ )( $\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6$ )] und [CpIr( $\eta^4\text{-C}_6\text{F}_6$ )] beobachtet werden<sup>[6]</sup>.

Die synfaciale Anordnung der Metallatome bezüglich dem Benzolliganden und das Vorliegen von Rh-Rh-Bindungen in **3** und **4** zeigt sich unter anderem in den Massenspektren, denn dort treten keine [ $\text{M}^+ - \text{CpRh}$ ]-Fragmente auf; vielmehr ist in beiden Fällen der Verlust des Benzolliganden der primäre Zerfallsschritt. Basispeak im Massenspektrum von **3** ist das durch Umlagerung gebildete Ion [ $\text{Cp}_2\text{Rh}$ ]<sup>+</sup>, bei **4** das Ion [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2$ ].

Die Röntgenbeugungsanalyse von **3**<sup>[7]</sup> ergibt, daß diese Verbindung der erste  $\eta^3\text{:}\eta^3$ -Arenkomplex mit synfacial über

einer Metall-Metall-Bindung angeordnetem Sechsring ist; er repräsentiert damit einen der wenigen noch fehlenden Mosaiksteine in der Strukturvielfalt verbrückter Arenkomplexe (Abb. 1). Der  $\mu_2$ -Benzolligand liegt in Wannenform vor und

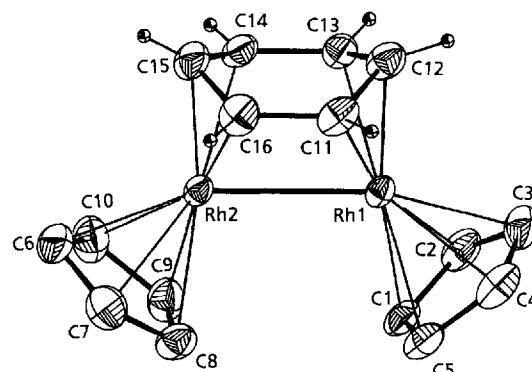


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Die H-Atome an den Cp-Ringen wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (Standardabweichungen Rh-Rh 0.1, Rh-C 0.5, C-C 0.8): Rh1-Rh2 266.8, Rh1-C11 217.4, Rh1-C12 206.2, Rh1-C13 216.0, Rh2-C14 216.5, Rh2-C15 204.6, Rh2-C16 216.1, C11-C12 142.7, C12-C13 141.5, C13-C14 147.1, C14-C15 141.6, C15-C16 143.6, C16-C11 145.6.

kann als Bis(enyl)-Ligandensystem beschrieben werden. Der Winkel zwischen den beiden  $\eta^3$ -Enyl-Ebenen beträgt 127°. Die mittleren Bindungslängen im Ring sind innerhalb der Enyl-Strukturelemente mit 142 pm etwas kürzer als die verbleibenden Abstände C13-C14 und C11-C16 mit durchschnittlich 146 pm. Die zentralen Atome C12 und C15 der Enyleinheiten weisen die kürzesten Abstände zu den Rh-Atomen auf; diese sind mit ca. 206 pm deutlich kürzer als die der anderen Rh-C-Bindungen zum Benzol, die mit ca. 216 pm in der üblichen Größenordnung liegen. Der Metall-Metall-Abstand (266.8 pm) stimmt mit Literaturwerten für Rh-Rh-Einfachbindungen überein<sup>[8]</sup>.

Ähnlich wie die synfacial  $\eta^4\text{:}\eta^4$ -verbrückenden Arenliganden in [(CpVH)<sub>2</sub>( $\mu\text{-C}_6\text{H}_6$ )] und [(CpFe)<sub>2</sub>( $\mu\text{-C}_6\text{R}_6$ )]<sup>[1]</sup> weist der Benzolring in **3** fluktuierendes Verhalten auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (80 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton) liefert er bei Raumtemperatur nur ein Signal bei  $\delta = 3.73$ , ein Triplett mit zwei äquivalenten <sup>103</sup>Rh-Kopplungen von 1 Hz. Dieses Signal verbreitert sich, wenn die NMR-Spektren bei tieferer Temperatur aufgenommen werden, und spaltet schließlich in zwei Resonanzlinien bei  $\delta = 4.00$  (4H) und 3.30 (2H) auf; die Koaleszenztemperatur liegt bei -10°C. Die Cp-Ringe ergeben, unabhängig von der Temperatur, ein gemeinsames Dublett bei  $\delta = 5.17$  mit  $J(\text{Rh}, \text{H}) = 0.5$  Hz.

Auch die Dreikernverbindung **4** ist als erster  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Arenrhodium-Komplex ein Novum. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> zeigt, daß die drei Rh-Atome ein gleichseitiges Dreieck aufspannen, das annähernd parallel zum planaren Benzolring auf Lücke angeordnet ist (Abb. 2). Im Arenliganden alternieren wie in isostrukturellen Clustern<sup>[1]</sup> die Bindungslängen geringfügig gemäß einer Kekulé-Verzerrung. Die kristallographisch ermittelte Abwinkelung der Aren-C-H-Bindungen von den Metallzentren weg ist durch die Koordination bedingt und MO-theoretisch gedeutet<sup>[9]</sup>. Der Rh-Rh-Abstand ist mit 262.5 pm etwas geringer als in **3**. Bei der rechnerischen Auswertung erwies sich, daß der Cp-Ligand C9-C11 im Kristall fehlgeordnet ist; diese Fehlordnung beruht auf der statistischen Verteilung zweier Rotamere ( $\Delta\phi = 36^\circ$ ) des Cp-Rings im Verhältnis 1:1. Abbildung 2 zeigt die ORTEP-Darstellung eines Rotamers. Die bereits von anderen Verbindungen dieses Typs bekannte Rotation

des Arenliganden in Lösung<sup>[1]</sup> kann auch hier beobachtet werden; durch gleiche Kopplung mit den drei <sup>103</sup>Rh-Kernen ergeben die isochronen Benzolprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) bei Raumtemperatur ein Quartett bei  $\delta = 4.06$ ,  $J(\text{Rh}, \text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$ , während die Cp-Protonen als Singulett bei 5.11 erscheinen.

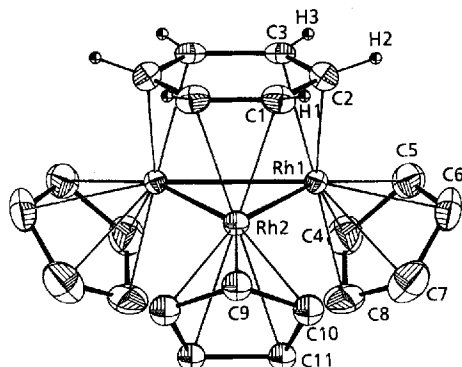


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Die H-Atome an den Cp-Ringen wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (Standardabweichungen Rh-Rh 0.1, Rh-C 0.9, C-C 1.3): Rh1-Rh1' 262.5, Rh1-Rh2 262.5, Rh1-C2 215.9, Rh1-C3 215.3, Rh2-C1 214.4, C1-C1' 140.0, C1-C2 144.6, C2-C3 143.6, C3-C3' 146.8.

Wie weiterführende Untersuchungen bereits erwiesen, lassen sich die Reaktionen gemäß Schema 1 auch auf andere, z.B. kondensierte Arene, ausdehnen. Über diese Ergebnisse wird demnächst berichtet.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Inertgasatmosphäre und mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Trennmittel wurde basisches Aluminiumoxid (63–200 µm) mit 7.5% Wassergehalt verwendet.

740 mg (3.3 mmol) [CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] **1** werden in einem Gemisch aus 170 mL Hexan und 30 mL Benzol gelöst und in einer Fallfilm-Apparatur 5 h mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Man setzt der Lösung etwas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu, zieht das Solvens ab und überführt das Gemisch auf den Kopf einer Chromatographiesäule. Die chromatographische Trennung wird bei –20 °C mit Hexan durchgeführt. Man eluiert zunächst eine langgestreckte, gelbe Zone, die 255 mg (1.14 mmol, 35%) nicht umgesetztes Edukt enthält. Eine sich anschließende orangefarbene Fraktion beinhaltet neben sehr geringen Mengen an **2** eine Reihe nicht identifizierter Verbindungen. Es folgt eine weitere, deutlich abgesetzte rote Zone, aus der nach Einengen und Kristallisation bei –50 °C 39 mg (0.094 mmol, 8.7%, bezogen auf verbrauchtes **1**) dunkelrotes, luftempfindliches **3** gewonnen werden, Schmp. 208 °C (Zers.), korrekte Elementaranalyse. Zur weiteren Elution setzt man dem Laufmittel 3% Ether zu und erhält eine grüne Zone, aus der sich wie oben 11 mg (0.019 mmol, 2.6%, bezogen auf verbrauchtes **1**) dunkelgrünes, in fester Form weitgehend luftstabilisiertes **4** kristallisieren lassen, Schmp. 212 °C (Zers.), befriedigende Elementaranalyse. Bei einer Bestrahlungsdauer von 3 h werden 60% **1** zurückgewonnen, und die Ausbeuten betragen 15% (**3**) bzw. 2% (**4**), jeweils bezogen auf verbrauchtes **1**.

Eingegangen am 5. Juli 1993 [Z 6188]

- [1] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247.  
 [2] a) M. Neumann, J. U. Mack, E. Bertel, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **1985**, *155*, 629; b) F. P. Netzer, G. Rosina, E. Bertel, H. Saalfeld, *ibid.* **1987**, *184*, L379.  
 [3] D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1372.  
 [4] J. Müller, A. Guo, T. Akhnoukh, unveröffentlicht.  
 [5] H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1259.  
 [6] T. W. Bell, M. Helliwell, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *Organometallics* **1992**, *11*, 1911.  
 [7] Kristallstrukturanalysen: Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $T = 170 \text{ K}$ ; DIFABS-Absorptionskorrektur; Auswertprogramme SHELX-76 und SHELXS-86. Daten von **3**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.598(6)$ ,  $b = 9.177(5)$ ,  $c = 11.129(6) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 66.98(4)$ ,  $\beta = 70.01(5)$ ,  $\gamma = 68.96(5)^\circ$ ,  $V = 647.99 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ; 2486 Reflexe gemessen, davon 1994 für die Verfeinerung verwendet ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ), 227 verfeinerte Parameter

(Rh, C anisotrop, H isotrop),  $R = 0.0258$ . – Daten von **4**: orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_1nm$ ,  $a = 7.613(3)$ ,  $b = 8.757(3)$ ,  $c = 13.122(5) \text{ Å}$ ,  $V = 874.77 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ; 1784 Reflexe gemessen, davon 819 für die Verfeinerung verwendet ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ), 118 verfeinerte Parameter (Rh, C anisotrop, H isotrop),  $R = 0.0215$ ,  $R_w = 0.0206$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57480, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [8] a) H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4531; b) T. E. Bitterwolf, A. L. Rhcingold, *Organometallics* **1991**, *10*, 3856; c) W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 73.

[9] H. Wadepohl, L. Zhu, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 115.

## Kationeneinschluß im gemischtvalenten Cluster-Anion [(Mo<sup>VI</sup>O<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mo<sup>V</sup><sub>12</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>8-</sup>: Synthesen und Strukturen von (NH<sub>4</sub>)<sub>7</sub>[NaMo<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] · 4 H<sub>2</sub>O und (Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>Mo<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>\*\*</sup>

Von M. Ishaque Khan, Achim Müller\*, Stephan Dillinger, Hartmut Bögge, Qin Chen und Jon Zubieta\*

Die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten, die der Bildung von vielkernigen Clustern zugrundeliegen, ist immer noch eine große Herausforderung. Dies gilt insbesondere für die Chemie der Polyoxometallate, die eine ungeheure Vielfalt von quasi-sphärischen Verbindungen mit hochsymmetrischen Kerngerüsten aus MO<sub>x</sub>-Einheiten aufweist<sup>[1]</sup>. Das berühmte  $\alpha$ -Keggin-Anion [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup><sup>[2]</sup>, das bereits vor fast 200 Jahren synthetisiert worden ist und von dem zahlreiche „abgeleitete“ Verbindungen bekannt sind, hat eine sehr hohe Bildungstendenz; demgegenüber scheint das  $\epsilon$ -Isomer, das formal durch Rotation aller vier Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub>-Gruppen um 60° erhalten wird, ziemlich instabil zu sein. Dies könnte aus der vom  $\alpha$ - zum  $\epsilon$ -Isomer stufenweise abnehmenden Dichte der Kugelpackung der Sauerstoffatome resultieren, wobei zwölfgliedrige Ringsysteme erhalten werden<sup>[3]</sup>. Deshalb war es vermutlich bisher nicht möglich, Mo/O- oder W/O-Isopolyoxometallate mit  $\epsilon$ -Keggin-Struktur zu isolieren. Darüber hinaus ist die angesprochene Verbindungsklasse für das neue Gebiet der anorganischen Wirt-Gast-Chemie von Interesse<sup>[4–7]</sup>, denn Polyoxovanadate z. B. bilden korb-, schüssel-, hantel- und faßförmige sowie sphärische Strukturen, in die neutrale, anionische oder kationische Spezies, ja sogar Kationen-Anionen-Aggregate als Ausschnitte aus Ionengittern, eingeschlossen werden können<sup>[8–16]</sup>. Auch cyclische Arsen(III)- und Phosphor(v)-polywolframate schließen eine Vielzahl von Kationen ein<sup>[17,18]</sup>. Im Vergleich dazu sind nur wenige Polyoxomolybdatkäfige oder -cluster bekannt, die Gäste aufnehmen; eine bemerkenswerte Ausnahme ist die kürzlich beschriebene Clusterspezies [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Mo<sub>42</sub>H<sub>15</sub>O<sub>109</sub>{(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>OH}<sub>7</sub>]<sup>7-</sup><sup>[19]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese eines gemischtvalenten

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. S. Dillinger, Dr. H. Bögge  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
 Telefax: Int. + 521/106-6003  
 Prof. Dr. J. Zubieta, Dr. M. I. Khan, Dr. Q. Chen  
 Department of Chemistry  
 Syracuse University  
 Syracuse, NY 13244 (USA)  
 Telefax: Int. + 315/443-4070

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant No. CHE 9119910) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S. D., H. B., A. M. danken Frau A. Armatage für ihre Hilfe bei der Strukturbestimmung von **1**.