

des Arenliganden in Lösung^[1] kann auch hier beobachtet werden; durch gleiche Kopplung mit den drei ¹⁰³Rh-Kernen ergeben die isochronen Benzolprotonen im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) 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.

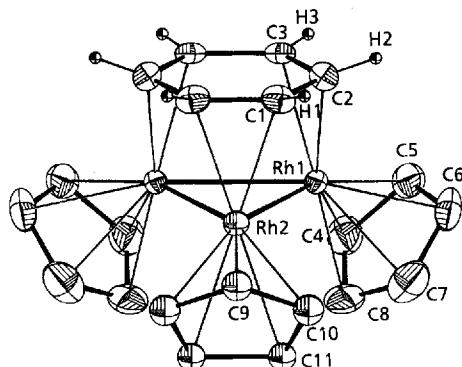


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Die H-Atome an den Cp-Ringen wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (Standardabweichungen Rh-Rh 0.1, Rh-C 0.9, C-C 1.3): Rh1-Rh1' 262.5, Rh1-Rh2 262.5, Rh1-C2 215.9, Rh1-C3 215.3, Rh2-C1 214.4, C1-C1' 140.0, C1-C2 144.6, C2-C3 143.6, 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(C₂H₄)₂] **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 Al₂O₃ 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-P2₁-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, ω -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^{VI}O₃)₄Mo^V₁₂O₂₈(OH)₁₂]⁸⁻: Synthesen und Strukturen von (NH₄)₇[NaMo₁₆(OH)₁₂O₄₀] · 4 H₂O und (Me₂NH₂)₆[H₂Mo₁₆(OH)₁₂O₄₀]^{**}

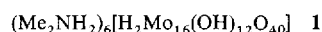
Von M. Ishaque Khan, Achim Müller*, Stephan Dillinger, Hartmut Bögge, Qin Chen und Jon Zubieta*

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_x-Einheiten aufweist^[1]. Das berühmte α -Keggin-Anion [PMo₁₂O₄₀]³⁻^[2], 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 ϵ -Isomer, das formal durch Rotation aller vier Mo₃O₁₃-Gruppen um 60° erhalten wird, ziemlich instabil zu sein. Dies könnte aus der vom α - zum ϵ -Isomer stufenweise abnehmenden Dichte der Kugelpackung der Sauerstoffatome resultieren, wobei zwölfgliedrige Ringsysteme erhalten werden^[3]. Deshalb war es vermutlich bisher nicht möglich, Mo/O- oder W/O-Isopolyoxometallate mit ϵ -Keggin-Struktur zu isolieren. Darüber hinaus ist die angesprochene Verbindungsklasse für das neue Gebiet der anorganischen Wirt-Gast-Chemie von Interesse^[4–7], 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^[8–16]. Auch cyclische Arsen(III)- und Phosphor(v)-polywolframate schließen eine Vielzahl von Kationen ein^[17,18]. Im Vergleich dazu sind nur wenige Polyoxomolybdatkäfige oder -cluster bekannt, die Gäste aufnehmen; eine bemerkenswerte Ausnahme ist die kürzlich beschriebene Clusterspezies [Na(H₂O)₃Mo₄₂H₁₅O₁₀₉{(OCH₂)₃CCH₂OH}₇]⁷⁻^[19]. 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**.

Mo^V/Mo^{VI}-Cluster-Anions mit einer zentralen ϵ -Keggin-Einheit und einem Hohlraum, der Protonen oder Metallkationen aufnehmen kann, wobei die Cluster **1** und **2** entstehen.



1 und **2** wurden in etwa 20% Ausbeute aus wäßrigen Lösungen, die Molybdat und sowohl organische als auch anorganische Template enthalten, isoliert. Die roten Nadeln von **1** und die orangefarbenen Würfel von **2** sind wasserlöslich, wobei die Kristalle von **2** nach ihrer Entnahme aus der Mutterlauge rasch undurchsichtig werden. Die Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2**^[20] belegen, daß diskrete, nicht fehlgeordnete $[\text{Mo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$ -Ionen (Abb. 1) mit einem zentralen Hohlraum vorliegen, in dem Protonen oder ein Natrium-Kation eingeschlossen sind. Beide Anionen bestehen aus vier Mo^{VI}- und zwölf Mo^V-Zentren sowie vierzig Oxo- und zwölf Hydroxygruppen mit idealer Tetraedersymmetrie (T_d).

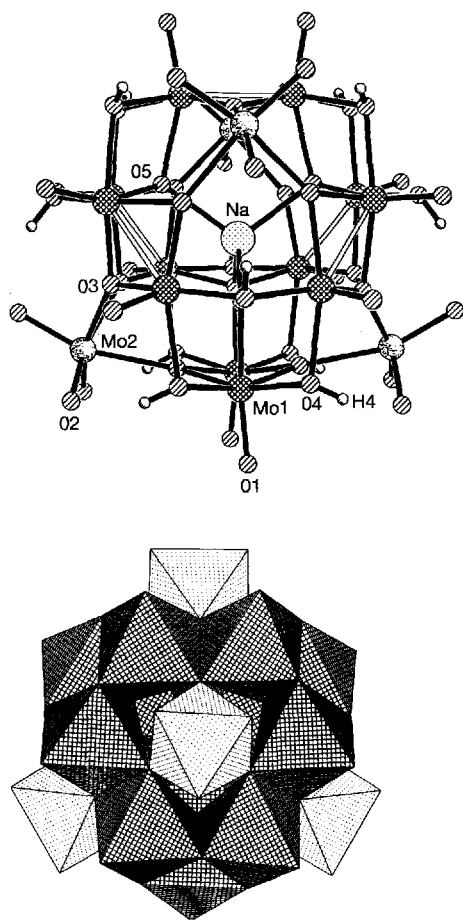


Abb. 1. Oben: Die Struktur des Cluster-Anions von **2** $[\text{Na}(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3)_4\text{Mo}^{\text{VI}}_2(\text{OH})_2\text{O}_{28}]^{7-}$, das ein $(\text{H}_2\text{Mo}_{16}\text{O}_{32})$ -Gerüst aufweist, das demjenigen von **1** entspricht. Unten: Eine Polyederdarstellung der Struktur des Cluster-Anions von **2** entlang der kristallographischen dreizähligen Achse, die die Lage der Trioxomolybdän(vi)-Einheiten über den hexagonalen Flächen des $(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ -Clusterfragments zeigt.

Die zwölf Mo^V-Zentren von **1** und **2** bilden sechs zweikernige Einheiten mit einem Mo-Mo-Abstand von 2.62(1) Å (Einfachbindung). Die vier facialen $(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)$ -„anti-Lipscomb“-Einheiten^[21] überdachen die vier Mo_6O_6 -Flächen des Mo/O-Netzwerks auf der Basis des Mo^{V}_2 -Tetraeder-

stumpfs, wobei die vier Mo^{VI}-Zentren ihrerseits ein Tetraeder aufspannen. Der hohe Reduktionsgrad des zentralen $(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ -Gerüsts erhöht deutlich die Basizität der Sauerstoffatome an der Clusteroberfläche, wodurch die Aggregation der elektrophilen (MoO_3) -Einheiten möglich wird.

Die 52 Sauerstoffatome des Cluster-Anions können in fünf Gruppen eingeteilt werden: Jedes der zwölf O1-Sauerstoffatome ist an ein Mo^V-Zentrum der $(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ -Schale mit einem Abstand von 1.69(2) Å terminal gebunden. Die zwölf O2-Sauerstoffatome der vier facialen Trioxomolybdän- $(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)$ -Kappen entsprechen „stark“ gebundenen terminalen Oxogruppen mit einem Mo2-O2-Abstand von 1.74(3) Å. Jedes der zwölf O3-Sauerstoffatome verbrückt als μ_3 -O-Atom Mo^V-Zentren (Mo1) von zweikernigen Einheiten sowie ein Mo2-Atom. Die Verbrückung zu den Mo1-Zentren ist unsymmetrisch (Mo1-O3-Bindungslängen 1.89(3) und 2.08(3) Å, Mo2-O3-Abstand 2.22(3) Å). Die Mo1-O4-Bindungen sind 2.14(4) und 2.09(3) Å lang, wobei die Bindungswinkelsummen^[24] die zwölf O4-Funktionen als μ_2 -verbrückende Hydroxygruppen ausweisen. Obgleich die Protonen mit der Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig lokalisiert werden konnten^[25], ist es am wahrscheinlichsten, daß sie in intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu den O2-Sauerstoffatomen – wie in Abbildung 1 dargestellt – integriert sind (entsprechend $\text{O2} \cdots \text{O4}$ und $\text{O2} \cdots \text{H4}$ -Abstände von 2.82 bzw. 1.89 Å). Die vier O5-Sauerstoffatome begrenzen den vom Molybdän-Sauerstoff-Käfig gebildeten Hohlraum. Jedes dieser Atome bildet formal eine μ_4 -Brücke zu drei Mo^V-Zentren sowie zu dem eingeschlossenen und tetraedrisch koordinierten Na^+ -Ion im Falle von **2**. Die Mo1-O5- und Na-O5-Abstände betragen 2.10(1) bzw. 2.18(3) Å, wobei die relativ kurzen Na-O-Abstände mit denen in hexanuclearen Molybdophosphat- und Molybdophenylphosphonateinheiten in Cluster-Anionen wie $[(\text{H}_3\text{O})_2\text{NaMo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_2]^{2-}$ ^[26] und $[\text{Na}\{\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_4\}_2]^{15-}$ ^[27,28] übereinstimmen. Die niedrige Koordinationszahl für das Na^+ -Ion ist ungewöhnlich, aber nicht einzigartig^[29], da eine ähnliche tetraedrische Umgebung auch für das eingeschlossene Na^+ -Ion des Cluster-Kations $[\text{Na}(\text{PrSn})_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{5+}$ ^[30] beschrieben wurde. Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, daß die Geometrie des Metall-Sauerstoff-Gerüsts und nicht der Gast die Abmessungen des Hohlraums bestimmt. Die Werte für die Bindungswinkelsummen der vier Sauerstoffatome, die in **1** den zentralen Hohlraum begrenzen, liegen zwischen 1.19 und 1.35; dies legt nahe, daß diese Sauerstoffatome zum Teil protoniert sind. Im Hinblick auf die Gesamtladung des $[\text{Mo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$ -Polyanions und unter Berücksichtigung des Kationeneinschlusses im Cluster-Anion von **2**, scheint der Hohlraum von **1** mit zwei Protonen besetzt zu sein, und zwar wie im Falle von $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ^[31].

Die zentrale $(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ -Einheit der Cluster-Anionen von **1** und **2** ist ein Metall-Sauerstoff-Gerüst, das vormalig nur für die Cluster-Kationen $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ^[32] und $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{6+}$ ^[33] sowie für das Anion $[\text{H}_3\text{Mn}_3\text{V}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ ^[34] und das kürzlich beschriebene Kation $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_8(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3)_6(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)]^{2+}$ ^[35] beobachtet wurde. Es ist überaus lehrreich, die Struktur des zentralen $(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ -Gerüsts dieses zuletzt erwähnten RhMo-Cluster-Kations mit den $(\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ - und $(\text{NaMo}_{12}\text{O}_{40})$ -Clusterfragmenten von **1** bzw. **2** zu vergleichen. Alle genannten Einheiten weisen nämlich die ϵ -Keggin-Struktur^[36] auf, in der oktaedrisch koordinierte Mo^V-Zentren Mo-Mo-Hanteln mit kurzen lokalisierten Mo-Mo-Bindungen ausbilden können. Diese Hanteln sind ein charakteristisches Strukturmerkmal von Mo^V-Verbindungen, das sowohl von isolierten zweikernigen Verbindungen als auch von reduzierten Polyanionen bekannt ist^[37–40].

Folgende vergleichende Angaben sollten noch ergänzt werden: Der Hohlraum in $[(C_5Me_5Rh)_6(Mo_{12}O_{36})-(Mo^V O_4)]^{2+}$ ist bei formaler Betrachtungsweise von einem tetraedisch koordinierten Mo^V -Zentrum besetzt, wobei die Mo-O-Abständen von 1.75(1) Å verständlicherweise entsprechend kurz sind. Die relevanten und bereits erwähnten Na-O-Abstände in **2** betragen dagegen 2.18(3) Å, während die durch den O5-O5-Abstand definierte Hohlräumtetraederkante von **1** und **2** 3.3 Å lang ist. Die bemerkenswerte Flexibilität des ϵ -($Mo_{12}O_{40}$)-Käfigs zeigt sich in der Existenz von Clustern, die Kationen mit solch unterschiedlichen Koordinationseigenschaften wie Protonen und Na^+ -Ionen einschließen können.

Besonders interessant ist, daß der Einschluß eines Na^+ -Ions auch für eine supramolekulare Zinnverbindung, nämlich $[Na(iPrSn)_2O_4(OH)_2]^{5+}$, beobachtet wurde, deren Zinn-Sauerstoff-Gerüst die γ -Keggin-Struktur aufweist^[30]. Aufgrund der Struktur dieser Verbindung sowie der von **1** und **2** darf man vermuten, daß sich bei Kondensationsreaktionen in Lösung das Gerüst des Wirts um einen Gast herum sehr wahrscheinlich unter Einfluß des Templateffekts^[6] aufbaut. Bezeichnenderweise wurde Verbindung **2** aus derselben Reaktionslösung isoliert wie die Cluster-Anionen $[Na(H_2O)_3Mo_{42}H_{15}O_{109}\{(OCH_2)_3CCH_2OH\}_7]^{7-}$ ^[19] und $[Mo_{43}H_{15}O_{112}\{(OCH_2)_3CCH_3\}_7]^{8-}$ ^[41]. In formaler Weise kann dabei die Struktur von $[Mo_{43}H_{15}O_{112}\{(OCH_2)_3CCH_3\}_7]^{8-}$ (Abb. 2) vom ($Mo_{16}O_{52}$)-Gerüst abgeleitet werden: Zunächst wird eine $[(CH_2)_3CCH_3]^{3+}$ -Einheit auf eine

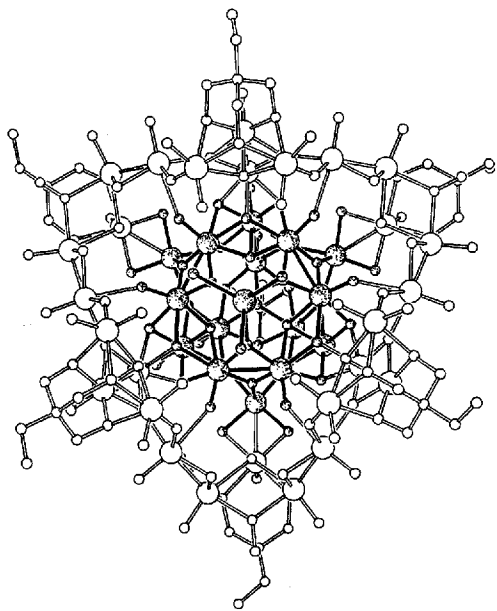


Abb. 2. Die Struktur des Cluster-Anions $[Mo_{43}H_{15}O_{112}\{(OCH_2)_3CCH_3\}_7]^{8-}$ mit hervorgehobener ($Mo_{16}O_{52}$)-Einheit.

Fläche des ($Mo_{16}O_{52}$)-Käfigs aufgesetzt und anschließend drei der (MoO_3)-Gruppen dieses Gerüsts mit ebenso vielen $[Mo_5O_{14}\{(OCH_2)_3CCH_3\}]$ -Einheiten kondensiert. Schließlich verknüpft man die letzteren Einheiten mit dem zentralen Gerüst noch durch drei $[Mo_4O_7\{(OCH_2)_3CCH_3\}]$ -Gruppen^[42]. Mit diesem Gedankenexperiment möchten wir andeuten, daß die ($Mo_{16}O_{52}$)-Einheit von **1** und **2** als intermediär entstehendes Produkt templategesteuerte Synthesen von komplexeren Clustern aus einer einfachen, löslichen Vorstufe ermöglichen könnte.

Experimentelles

1: 3.18 g (2.57 mmol) $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4 H_2O$ und 0.6 g (3.80 mmol) $(C_6H_5)_3PO_3H_2$ werden in 100 mL H_2O bei 85 °C gelöst. Nach Zugabe von 0.3 g (2.86 mmol) $N_2H_4 \cdot 2 HCl$ verändert die Lösung ihre Farbe rasch von gelb über grün nach dunkelblau. Nach 15 min Rühren bei 85 °C wird zur erhaltenen roten Lösung eine Lösung von 1.65 g (20.23 mmol) $(Me_2NH_2)Cl$ in N,N -Dimethylformamid/ H_2O (50 mL/10 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsvolumen wird durch Eindunsten bei 75 °C auf 70 mL reduziert. Nach Stehenlassen dieser Lösung (12 h) bei 20 °C erhält man rote Kristalle von **1**, die abfiltriert und an der Luft auf Filterpapier getrocknet werden. Korrekte C,H,N,Mo-Analysenwerte; $C_{12}H_{62}N_6O_{52}Mo_{16}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 963(s), 841(sh), 779(sh), 738(vs), 533(s) cm^{-1}$; UV/VIS (Festkörperreflexionsspektrum mit Cellulose als Weißstandard): $\lambda = 320, 380 nm$; magnetische Suszeptibilitätsmessung bei Raumtemperatur: $\mu_{eff} = 1.1 \mu_B$ (0.32 μ_B pro Mo^V -Zentrum).

2: Die Reaktion von MoO_3 , $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$, $C(CH_2OH)_4$, $(Et_4N)Cl$, Me_3NH und H_2O im Molverhältnis 6:10:10:10:300 bei 160 °C für 3 d ergibt rotbraune Kristalle von $(Me_3NH)_2(Et_4N)Na_4[Na(H_2O)_3H_{15}Mo_{42}O_{109}\{(OCH_2)_3CCH_2OH\}_7] \cdot 15 H_2O$ und eine rotbraune Lösung. Nach Abtrennen der Kristalle läßt man das Filtrat 10 d lang bei Raumtemperatur stehen, woraufhin orangefarbene Würfel von **2** in 20% Ausbeute erhalten werden.

Unsere Versuche, **2** in Abwesenheit organischer Kationen und des Pentaerythrit-Templats zu synthetisieren, führen zwar zu verbesserten Ausbeuten, doch röntgenuntauglichen mikrokristallinen Niederschlägen. In einer repräsentativen Synthese ergab eine Mischung von $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$, MoO_3 , Molybdänmetall (–325 mesh), NH_4Cl und H_2O in einem Molverhältnis von 6:6:4:20:300, die 3 d lang bei 160 °C erhitzt wurde, **2** in 65% Ausbeute. Korrekte H,N,Na,Mo-Analysenwerte für $N_7H_{48}Na_{56}Mo_{16}$; die thermogravimetrische Analyse von **2** zeigt einen Gewichtsverlust von 3% bei 110–120 °C an, der mit dem Verlust von vier Kristallwassermolekülen übereinstimmt (2.77% theoretischer Verlust); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1407(s), 984(m), 946(vs), 842(m), 786(sh), 732(vs), 535(s), 488(m) cm^{-1}$; UV/VIS (Festkörperreflexionsspektrum) $\lambda = 325, 380 nm$; magnetische Suszeptibilitätsmessung bei Raumtemperatur: $\mu_{eff} = 1.2 \mu_B$ (0.35 μ_B pro Mo^V -Zentrum).

Die ähnlichen magnetischen Eigenschaften von **1** und **2** legen nahe, daß die gemessenen Momente μ_{eff} eher eine Folge der unvollständigen Spin-Spin-Kopplung zwischen den durch eine Metall-Metall-Einfachbindung gekoppelten Mo^V -Atomen der zweikernigen Einheiten sind als eine Konsequenz etwaiger Verunreinigungen. Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen sind gerade in Arbeit. Die $M(H)$ -Isothermen deuten an, daß der Beitrag von Verunreinigungen unbedeutend ist.

Eingegangen am 25. Juni 1993 [Z 6168]

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [2] J. J. Berzelius, *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* **1826**, *6*, 369, 380.
- [3] A. Müller, M. Penk, J. Döring, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4935.
- [4] P. C. H. Mitchell, *Nature* **1990**, *348*, 15.
- [5] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *Nature* **1991**, *352*, 115; A. Müller, *ibid.* **1991**, *352*, 115; M. T. Pope, *ibid.* **1992**, *355*, 27.
- [6] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1185.
- [7] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49.
- [8] Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4433.
- [9] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959.
- [10] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
- [11] W. Pribsch, D. Rehder, M. von Oeynhausen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 761.
- [12] G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422; G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
- [13] A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 588.
- [14] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674.
- [15] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
- [16] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.
- [17] F. Robert, M. Leyrie, G. Hervé, A. Tézé, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1746.
- [18] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2662.
- [19] M. I. Khan, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10058.
- [20] Kristalldaten für **1**: monoklin, $C2/c$, $a = 23.851(14)$, $b = 15.167(8)$, $c = 20.496(13)$ Å; $\beta = 113.59(4)^\circ$, $V = 6795(7)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 28.76 cm^{-1}$ (MoK_α); $R = 0.083$ für 3830 unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$. Kristalldaten für **2**: kubisch $F432$, $a = 26.978(3)$ Å, $V = 19.539(10)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{calc} = 1.768 g cm^{-3}$, $\mu = 20.5 cm^{-1}$ (MoK_α); $R = 0.076$ für 660 unabhängige Reflexe mit $I_o \geq 3\sigma(I_o)$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karls-

ruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57755, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [21] Es ist vorhergesagt worden, daß die *fac*-[MO₃]-Einheit in Polyanionengerüsten instabil sei infolge des starken *trans*-Einflusses der M-O_{term}-Gruppen. Dies würde nämlich zu schwachen Bindungen und zur Dissoziation führen: W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132. Jedoch wurde die *fac*-[MoO₃]-Einheit schon in den Polyoxomolybdat-spezies [Mo₃O₇·{(OCH₂)₂CCH₃}]₂²⁻ [22] und K₁₀[H₆As₈^{III}Mo₃^{VI}O₈₈]·12 H₂O [23] beobachtet.
- [22] L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 175.
- [23] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, in Vorbereitung.
- [24] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1.
- [25] Aus der letzten Differenz-Fourier-Synthese läßt sich ein Elektronendichtemaximum von ungefähr 0,7 e Å⁻³ in einer Entfernung von 0,80 Å von O4 und damit nahe an der berechneten Position von H4 erkennen. Da aber diese Koordinatenpositionen nicht verfeinert werden konnten, wurden in der Diskussion nur die berechneten Wasserstoffatompositionen benutzt.
- [26] R. C. Haushalter, F. W. Lei, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2904.
- [27] G. Cao, R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 127.
- [28] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [29] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [30] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1482.
- [31] M. T. Pope, G. M. Varga, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 653.
- [32] G. Johansson, *Ark. Kemi* **1963**, *20*, 305.
- [33] G. Johansson, *Ark. Kemi* **1963**, *20*, 321.
- [34] H. Ichida, K. Nagai, Y. Sasaki, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 586.
- [35] H. K. Chae, W. G. Klemperer, D. E. Pérez Loyo, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3187.
- [36] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3794; M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [37] E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, *22*, 1.
- [38] A. G. Sykes in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 1229.
- [39] M. T. Pope, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 181.
- [40] Q. Chen, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 107.
- [41] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, unveröffentlicht.
- [42] Wir danken Herrn Prof. W. G. Klemperer für diesen relevanten Hinweis.

Hoch Phosphan-koordinierte Lanthanoidkomplexe**

Von Hans H. Karsch*, Gunter Ferazin, Oliver Steigelmann, Huub Kooijman und Wolfgang Hiller

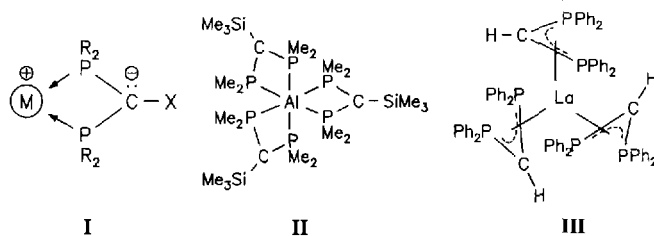
Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Phosphanliganden sind in der Übergangsmetallchemie nahezu unentbehrlich, und auch hoch Phosphan-koordinierte Komplexe sind bekannt. Diese sind für viele katalytische Prozesse von beträchtlichem Wert. Obwohl auch Lanthanoidkomplexe sehr bemerkenswerte Katalysatoreigenschaften haben, gibt es kaum strukturell charakterisierte Beispiele aus dieser Verbindungsklasse, in denen das Zentralmetall mehrere Phosphanliganden trägt. Nur wenn Heteroelement-Phosphan-Chelatliganden, z. B. [N(SiMe₂CH₂PR₂)₂]⁻, verwendet werden, lassen sich bis zu vier entsprechende Lanthanoid-Phosphor-Bindungen knüpfen^[1]. Die Elektrophilie von Lanthanoidzentren ähnelt im allgemeinen der von „harten“ Hauptgruppenmetallzentren wie Al³⁺^[2]. Mit Diphosphinomethaniden als Chelatliganden können Metallzentren unter Ausbildung kovalenter und ionischer Bindungsanteile (I) hoch Phosphan-koordiniert werden, unter anderem auch Al³⁺ (II)^[3].

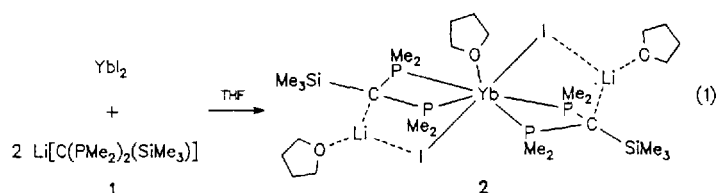
[*] Prof. Dr. H. H. Karsch, Dr. G. Ferazin, Dr. O. Steigelmann, Dr. H. Kooijman, Prof. Dr. W. Hiller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3125

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

In der Tat konnte mit **III** auch ein entsprechender Diphosphinomethanid-Lanthanoidkomplex synthetisiert werden^[4], doch unterscheiden sich die Koordinationsweisen in **II** (σ) und **III** (π) drastisch. Dieser Unterschied ist unter anderem



auf den exocyclischen Carbanionsubstituenten zurückzuführen (Me₃Si in **II**, H in **III**), der in **II** die Nucleophilie des Carbanions deutlich verringert. Es ist uns nun gelungen, hoch Phosphan-koordinierte Lanthanoidkomplexe herzustellen, wobei der Ligand wie in **II** gebunden ist. Das Methanid **1** fungiert dabei als Quelle für die Diphosphinomethanid-Liganden. Bei der Synthese dieser Komplexe kann allerdings nicht von den Metallhalogeniden ausgegangen werden, da sich lediglich Gemische mit hohem Lithiumhalogenid-Gehalt bilden. Offensichtlich findet Addition und nur teilweise Substitution statt. Ersteres kann durch die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von **2** (violette Kristalle aus Pentan) belegt werden [Gl. (1)].



In **2** (Abb. 1) ist eine YbI₂·THF-Einheit in das Molekülgerüst von **1**·THF, das als Dimer [(THF)Li{C(PMe₂)₂(SiMe₃)₂}]₂ vorliegt^[5], so eingeschoben, daß alle Li-P-Bindungen gelöst und durch vier Yb-P-Bindungen ersetzt werden, wodurch das Yb²⁺-Ion Siebenfachkoordination erlangt und Li-I-Bindungen geknüpft werden^[6].

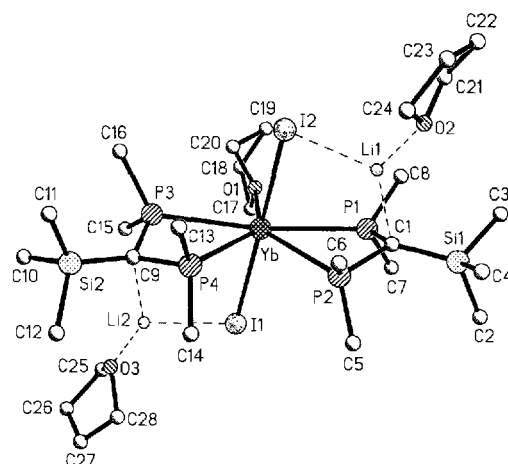


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Yb-I1 3.131(5), Yb-I2 3.114(3), Yb-P1 3.08(1), Yb-P2 2.99(2), Yb-P3 3.03(2), Yb-P4 2.96(1), Yb-O1 2.44(4), Li1-I2 2.67(7), Li1-C1 2.22(8), Li1-O1 1.93(8), Li2-I2 2.87(10), Li2-C9 2.20(10), Li2-O3 1.72(10); I1-Yb-I2 176.5(2), P1-C1-P2 103(2), Yb-P2-C1 98(1), P1-Yb-P2 55.7(3), Yb-P1-C1 96(1), P3-C9-P4 101(2), P3-Yb-C4 54.9(4), Yb-P4-C9 98(1), Yb-P3-C9 100(2).