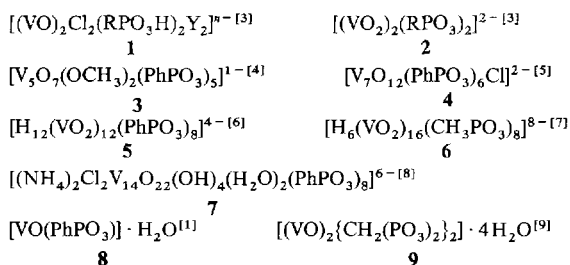


- Yokoyama, M. Irie, K. Sujino, T. Kagemoto, H. Togo, M. Funabashi, *ibid.* **1992**, 2127–2134.
- [3] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171–197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 164–189.
- [4] a) A. Fürstner, J. Baumgartner, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8541–8560; b) R. E. Ireland, T. K. Highsmith, L. D. Gagnas, J. L. Gleason, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5071–5073.
- [5] a) A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2307–2311; b) A. Fürstner, D. N. Jumbam, J. Teslic, H. Weidmann, *ibid.* **1991**, *56*, 2213–2217; c) A. Fürstner, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3735–3738.
- [6] H. Paulsen, Z. Györgydeak, M. Friedmann, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1568–1578.
- [7] R. Kuhn, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1047–1052.
- [8] Verbindung **9**: W. Schörkhuber, E. Zbiral, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1455–1469. Verbindung **3b** wurde durch Zemplen-Entacetylierung von **3a** und anschließende Methylierung (NaH/MeI in Dimethylformamid) hergestellt; physikalische Daten finden sich in Tabelle 2.
- [9] Ähnliche Abfangexperimente wurde erfolgreich bei Glycalsynthesen angewendet, siehe a) A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, *7*, 773–783; b) A. Fürstner, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1211–1217.
- [10] P. Ermert, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 2043–2053.
- [11] Erfolgreiche Cyclisierungen von Kohlenstoffradikalen mit Nitrilen: a) D. L. J. Clive, P. L. Beaulieu, L. Set, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1313–1314; b) J. K. Dickson, R. Tsang, J. M. Llera, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1989**, *54*, 5350–5356; c) H. Pak, J. K. Dickson, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5357–5364; d) R. A. Alonso, C. S. Burgey, B. V. Rao, G. D. Vite, R. Vollerthun, M. A. Zottola, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1993**, *115*, 6666–6672; fehlgeschlagene Versuche: e) N. S. Simpkins, S. Stokes, A. J. Whittle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2471–2477; f) J. Marco-Contelles, C. Pozuelo, M. L. Jimeno, L. Martinez, A. Martinez-Grau, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2625–2631; g) B. W. A. Yeung, J. L. M. Contelles, B. Fraser-Reid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1160–1161.

Das Oxovanadiumorganophosphonat-System: [(VO)₆(t-C₄H₉PO₃)₈Cl], [(VO)₄{PhP(O)₂OP(O)₂Ph}₄Cl][–] und [V₁₈O₂₅(H₂O)₂(PhPO₃)₂₀Cl₄]^{4–}, komplexe Clusterstrukturen mit eingeschlossenen Chlorid-Ionen aus einfachen Vorstufen**

José Salta, Qin Chen, Yuan-Da Chang und
Jon Zubieta*

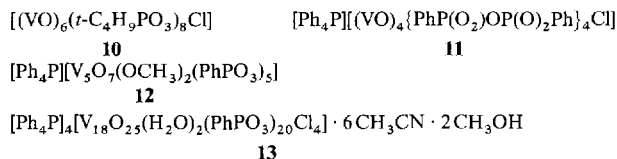
Das aktuelle Interesse am Oxovanadiumorganophosphonat-System V/O/RPO₃^{2–} beruht zum einen auf den Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien als Sorbentien^[1,2] und zum anderen auf strukturellen Aspekten. Neuere Arbeiten zum V/O/RPO₃^{2–}-System lieferten die zweikernigen Komplexe **1** und **2**, die vollständig oxidierten Cluster **3** und **4**, die gemischtvalenten Cluster **5–7** sowie die Schichtverbindungen **8** und **9**.



[*] Prof. J. Zubieta, J. Salta, Q. Chen, Y.-D. Chang
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)
Telefax: Int. + 315/443-4070

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9119910) gefördert.

Die Zusammensetzung und die Struktur der Reaktionsprodukte hängt insbesondere von Lösungsmittel, Temperatur und Templat ab. Die großen gemischtvalenten Cluster wurden aus Hydrothermalsynthesen erhalten^[10,11], die fünf- und siebenkernigen Komplexe wurden in organischen Lösungsmitteln konventionell hergestellt^[4,5], und die zweikernigen Spezies entstanden nur unter streng kontrollierten Bedingungen in Gegenwart eines sperrigen organischen Kations^[3]. Die Solvothermal-synthese mit organischen Lösungsmitteln eröffnet durch mittlere Temperaturen und Drücke einen Zugang zu neuen, metastabilen Phasen, die weder durch konventionelle noch durch hydrothermale Methoden hergestellt werden können^[11]. Während die gezielte Aggregation kleiner molekularer Einheiten zu Oligomeren oder Festkörpern in diesem System gewöhnlich nicht möglich ist, können anionische Template bis zu einem gewissen Grad die Kondensation von Vanadium-Polyedern mit Organophosphonat-Tetraedern steuern. Dies gelang bisher bei „nackten“ oder vorwiegend anorganischen Clustern mit einem [V_xO_yE]^{n–}-Gerüst (E = anionischer Kern)^[12] oder bei Oxovanadiumphosphat-Phasen^[13]. Wir berichten hier über die Synthesen und die Kristallstrukturen der im V/O/RPO₃^{2–}-System neuen Cluster **10–13**, bei denen ein Gerüst aus Vanadium-zentrierten quadratischen Pyramiden und/oder Oktaedern sowie Organophosphonat-Tetraedern Chlorid-Ionen umschließt.



Die Solvothermalreaktion von t-C₄H₉PO₃H₂ mit [Ph₄P][VO₂Cl]^[14] in Acetonitril liefert glänzend dunkelgrüne Kristalle des gemischtvalenten Clusters [(V^{VO})₅(V^{IV}O)(C₄H₉PO₃)₈Cl] **10**^[15]. Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[16] besteht **10** aus einem sphärischen V/P/O-Gerüst, in dem eckenverknüpfte Vanadium-zentrierte quadratische Pyramiden und Organophosphonat-Tetraeder ein Chlorid-Ion einschließen, das als Templat

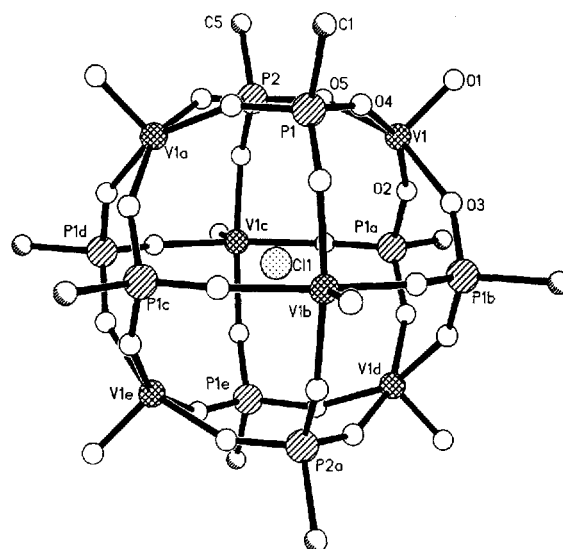
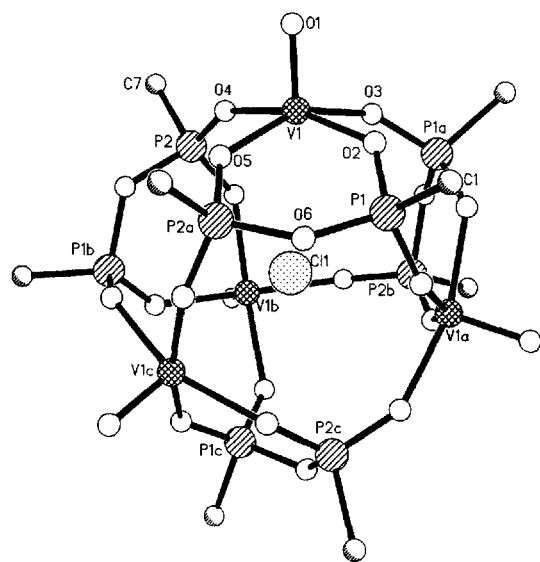


Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–O1 1.563(7), V1–O2 1.850(3), V1–O3 1.863(8), V1–O4 1.860(5), V1–O5 1.848(9), P–O (Mittelwert) 1.494(10); O(apical)–V1–O(Ebene) (Mittelwert) 101.2(6). Das zentrale Chlorid-Ion liegt auf einer dreizähligen Drehinversionsachse, das P2-Atom auf einer dreizähligen Drehachse. Daher sind alle Atomlagen symmetrieäquivalent zu denen der asymmetrischen Einheit (V1 bis C5) im oberen rechten Quadranten der Kugelschale.

bei der Clusterbildung auch in anderen Fällen eine wichtige Rolle spielte^[17]. Obwohl die Struktur von **10** auf den ersten Blick denen von $[\text{V}_7\text{O}_{12}(\text{PhPO}_3)_6\text{Cl}]^{2-}$ ^[5] und $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{6-}$ ^[18] ähnelt, sind die topologischen Details doch verschieden. Die Struktur von $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{6-}$ besteht ausschließlich aus quadratischen $\{\text{VO}_5\}$ -Pyramiden in hochsymmetrischer, D_{4h} -ähnlicher Symmetrie, wobei zwei $\{\text{V}_2\text{O}_3\}$ -, drei $\{\text{V}_4\text{O}_4\}$ - und 18 $\{\text{V}_2\text{O}_2\}$ -Ringe das Kugelgerüst bilden. $[\text{V}_7\text{O}_{12}(\text{PhPO}_3)_6]^{2-}$ mit C_2 -Symmetrie ist dagegen weniger symmetrisch mit einem Kugelgerüst aus $\{\text{V}_2\text{PO}_3\}$ -, $\{\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_4\}$ -, $\{\text{V}_3\text{PO}_4\}$ - und $\{\text{V}_3\text{P}_2\text{O}_5\}$ -Ringen. Die Struktur von **10** weist idealisierte D_{4h} -Symmetrie auf, das Kugelgerüst setzt sich aus genau zwölf $\{\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_4\}$ -Ringen zusammen. Anders als in $[\text{V}_7\text{O}_{12}(\text{PhPO}_3)_6]^{2-}$ sind die Vanadiumzentren in **10** voneinander isoliert, denn es gibt keine $\{\text{V-O-V}\}$ -Brücken. Eine Strukturverwandtschaft besteht zwischen **10** und den zweikernigen Komplexen vom Typ $[(\text{VO})_2\text{Cl}_4(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2)_2]^{2-}$ ^[13], denn formal kann man die Kugelschale von **10** durch Kondensation dreier solcher Einheiten unter Abspaltung von HCl und Einbau von zwei zusätzlichen $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppen aufbauen. Auch kann man aus **10** durch Spaltung von drei V-O(Phosphonat)-Bindungen und Projektion auf die Ebene ein Bauelement der Schichtstruktur von $\text{VO}(\text{PhPO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ konstruieren. Die Variationsbreite der Zusammensetzung dieser Verbindungen ist ungewöhnlich groß: Während beim $[\text{V}_7\text{O}_{12}(\text{PhPO}_3)_6\text{Cl}]^{2-}$ ein V:P-Verhältnis von 7:6 und bei **10** von 3:4 vorliegt, sind auch Verhältnisse von 9:10, 1:1, 3:2, 7:4 und 2:1 für V/O/RPO₃²⁻-Cluster berichtet worden.

Relativ geringe Änderungen der Edukte bei der Solvothermalsynthese führen oft zu ganz anderen Produkten. So erhielten wir aus der Reaktion von PhPO_3H_2 mit $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{VO}_2\text{Cl}_2]$ unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **10** grüne Kristalle der V^{IV} -Verbindung **11** mit isolierten Ph_4P^+ -Kationen und $[(\text{VO})_4\{\text{PhP}(\text{O})_2\text{OP}(\text{O})_2\text{Ph}\}_4\text{Cl}]^-$ -Anionen^[19] (Abb. 2). In diesem Fall besteht das Kugelgerüst aus Vanadium-zentrierten quadratischen Pyramiden und den Doppeltetraedern des Pyrophosphonat-Liganden $[\text{PhP}(\text{O})_2\text{OP}(\text{O})_2\text{Ph}]^{2-}$, die in einem Metallatom-gesteuerten, thermisch induzierten Kondensationsprozeß isoliert wurden^[20]. Wie die Struktur von **10** enthält auch die



Anionen von **13** kann man sich so vorstellen, daß vier $\{V_4O_6(PhPO_3)_5\}^{2-}$ -Cluster über vier P-O-V-Brücken cyclisch verknüpft und durch acht V-O-(Phosphonat)-Bindungen an einer zentralen $\{V_2O(H_2O)_2\}^{8+}$ -Einheit hängen. Die vier Chlorid-Ionen besetzen die Hohlräume.

Der untere Teil von Abbildung 3 verdeutlicht die Strukturverwandtschaft zwischen dem Anion von **13** und $[V_5O_7(PhPO_3)_5]^-$. Durch Abspaltung der endständigen $\{VO(OCH_3)\}$ -Gruppe aus **12** werden drei Phosphonatsauerstoffatome frei und können unter Bildung zusätzlicher Vanadiumpolyeder kondensieren. Dabei verdrängt ein Phosphonatsauerstoff eine Methoxygruppe aus der *trans* zum nach innen gerichteten V=O stehenden Position eines $\{VO(OCH_3)(PhPO_3)_4\}$ -Zentrums einer zweiten $\{V_4O_6(OCH_3)(PhPO_3)_5\}$ -Einheit, während die anderen beiden P-O-Gruppen eine Bindung zum zentralen $\{V_2O(H_2O)_2\}^{8+}$ ausbilden. Durch Kombination zweier solcher $\{V_4O_6(PhPO_3)_5\}_2^{4-}$ -Einheiten mit dem zentralen $\{V_2O(H_2O)_2\}^{8+}$ -Fragment wird das Clustergerüst aufgebaut. Bemerkenswert ist, daß die ungewöhnlichen, ins Innere der Clusterhohlräume weisenden $\{V=O\}$ -Einheiten, die erstmals beim $[V_5O_7(OCH_3)_2(PhPO_3)_5]^-$ entdeckt wurden, in unserem Supercluster erhalten bleiben. Das Anion in **13** – ein „Cluster aus Clustern“ mit Nanometer-Größe – konnten wir unter Ausnutzung passender Ligandentypen durch Verknüpfung kleinerer Oligomere auf einem relativ rationalen Syntheseweg herstellen.

Da die hier untersuchten Cluster alle mit Chlorid-Ionen als Template entstanden sind, bleibt die Rolle anderer Anionen als Template im V/O/RPO₃²⁻-System noch zu klären. Wegen seiner topologischen und elektronischen Vielfalt ist dies System durchaus vergleichbar mit den „nackten“ V/O-Clustern^[12, 23], wenn nicht sogar noch vielversprechender. Die Einführung der Organophosphonat-Tetraeder als neuer Polyedertyp zum Clusteraufbau erweitert die strukturellen Möglichkeiten ebenso wie die Fähigkeit der RPO₃²⁻-Gruppen, durch Verbrückung kleinerer Clustereinheiten große Supercluster zu bilden oder zu Polyphosphonaten zu kondensieren. Eine noch interessantere Chemie als das V/O/RPO₃²⁻- hat das V/O/RASO₃²⁻-System, das wir in der direkt folgenden Publikation vorstellen^[24].

Experimentelles

10: Ein dickwandiges Glasrohr mit einer Suspension aus $[Ph_4P][VO_2Cl_2]$ (0.65 g, 1.25 mmol) und $i-C_4H_9PO_3H_2$ (0.341 g, 2.47 mmol) in 6 mL Acetonitril wurde evakuiert, abgeschmolzen und in einem Ofen 36 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnten die dunkelgrünen Kristalle von **10** abfiltriert werden. Ausbeute: 0.0808 g (25 % bezogen auf V). Korrekte C,H,P-Elementaranalyse; IR (KBr-Preßling): $\nu[cm^{-1}] = 2969$ m, 2870 w, 1480 m, 1461 w, 1395 w, 1365 w, 1206 m, 1159 s, 1037 s, 1005 s, 935 m, 832 m, 666 m, 600 m, 467 s. Eine manganometrische Titration bestätigte ein V^{IV}-Atom pro Cluster.

11: Ein dickwandiges Glasrohr mit einer Suspension aus $[Ph_4P][VO_2Cl_2]$ (0.605 g, 1.23 mmol) und $PhPO_3H_2$ (0.395 g, 2.80 mmol) in 6 mL Acetonitril wurde evakuiert, abgeschmolzen und in einem Ofen 36 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man grüne Kristalle von **11**. Ausbeute: 0.191 g (34 %). Korrekte C,H,P-Elementaranalyse; IR (KBr-Preßling): $\nu[cm^{-1}] = 3078$ m, 1594 m, 1486 m, 1439 s, 1248 s, 1183 s, 1148 s, 1105 s, 1070 m, 1028 m, 998 s, 954 s, 764 m, 746 m, 721 m, 695 s, 618 w, 594 s, 561 w, 521 s, 460 m. Eine manganometrische Titration bestätigte die Besetzung aller Vanadiumplätze durch V^{IV}.

12: $[Ph_4P][VO_2Cl_2]$ (0.712 g, 1.45 mmol) und $PhPO_3H_2$ (0.205 g, 1.45 mmol) wurden 6 h in Methanol unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde das entstandene rote Pulver in CH_3CN (5 mL) gelöst und die Lösung vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach zwei Wochen erhielt man rote Kristalle von **12** in 45 % Ausbeute. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (rote Quader) von $[Ph_4P][V_5O_7(OCH_3)_2(PhPO_3)_5] \cdot MeOH \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ **12a** wuchsen bei langsamer Diffusion von Methanol in eine CH_2Cl_2 -Lösung von **12**. Korrekte C,H,P-Elementaranalyse; IR (KBr-Preßling): $\nu[cm^{-1}] = 3058$ w, 1484 w, 1438 m, 1262 w, 1138 vs, 1108 s, 1037 sh, 1007 vs, 990 vs, 753 m, 723 m, 691 m, 587 sh, 572 m, 527 m.

13: Methode 1: Ein dickwandiges Glasrohr mit einer Lösung von **12** (0.512 g, 0.32 mmol) in 5 mL Acetonitril wurde evakuiert, abgeschmolzen und in einem Ofen 36 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man rote Nadeln von **13** in 53 % Ausbeute (0.296 g). – Methode 2: Eine Lösung von

$[Ph_4P][VO_2Cl_2]$ (1.90 g, 3.9 mmol) in 20 mL Methanol wurde unter Stickstoff zu einer Lösung von $PhPO_3H_2$ (1.20 g, 7.7 mmol) in 25 mL Methanol gegeben. Nach Zugabe von Et_3N (0.80 g, 7.7 mmol) unter Rühren verdunkelte sich die Lösung von rotorange nach intensiv rot. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene dunkelrote Feststoff entnommen, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Umkristallisation bei 0 °C aus CH_3CN/CH_3OH ergab rote, durchscheinende Nadeln von **13** in 58 % Ausbeute (0.794 g). Korrekte C,H,P-Elementaranalyse; IR (KBr-Preßling): $\nu[cm^{-1}] = 3058$ w, 1484 m, 1438 s, 1314 w, 1178 vs, 1132 vs, 1040 vs, 1020 vs, 990 vs, 833 m, 753 m, 722 m, 689 m, 553 m, 526 s, 492 m.

Eingegangen am 15. Oktober 1993 [Z. 6423]

- [1] G. H. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, Jr., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 2.
- [2] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381.
- [3] Q. Chen, J. Salta, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1993**, im Druck.
- [4] Q. Chen, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 261.
- [5] Y. Chang, J. Salta, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 325.
- [6] G. H. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
- [7] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
- [8] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.
- [9] G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. S. Merola, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 220.
- [10] M. Figlarz, *Chim. Scr.* **1988**, *28*, 3.
- [11] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, *65* (39), 30.
- [12] A. Müller, R. Rohlfing, E. Krichemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909, zit. Lit.
- [13] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 611.
- [14] D. Fenske, A.-F. Shihada, H. Schwab, K. Dehniche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *471*, 140.
- [15] Diese Formel mit den Oxidationsstufen ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse, der manganometrischen Titration von V^{IV} und der Raumtemperatursuszeptibilität von 1.73 BM pro Formeleinheit.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **10**: rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 14.604(2)$, $c = 25.154(5)$ Å, $V = 4646(2)$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.636$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.97$ cm⁻¹; $R = 0.0687$ für 1065 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I_0 > 3\sigma(I_0)$, Rigaku-AFC5S-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (Programmpaket SHELXTL) gelöst, und bei der Verfeinerung fielen keine Anomalien auf. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57868 angefordert werden.
- [17] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1185.
- [18] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krichemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
- [19] Röntgenstrukturanalyse von **11**: tetragonale Raumgruppe $P\bar{4}$, $a = 12.127(2)$, $c = 13.094(3)$ Å, $V = 1926(1)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.576$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.69$ cm⁻¹; $R = 0.0687$ für 1660 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I_0 > 3\sigma(I_0)$. Alles weitere wie bei [16].
- [20] Das Organophosphonat bildet sich nur bei Anwesenheit von Vanadium. Ohne Vanadium konnten keine organischen Kondensationsprodukte isoliert werden, während unter Solvothermalbedingungen schon in Gegenwart katalytischer Mengen von V^V Kondensationsprodukte entstanden.
- [21] Röntgenstrukturanalyse von **12a**: monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 21.360(4)$, $b = 13.134(3)$, $c = 26.583(5)$ Å, $\beta = 112.20(3)^\circ$, $V = 6905(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.564$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.07$ cm⁻¹; $R = 0.0764$ für 4395 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I_0 > 3\sigma(I_0)$. Alles weitere wie bei [16].
- [22] Röntgenstrukturanalyse von **13**: orthorhombische Raumgruppe $Pbca$, $a = 38.750(6)$, $b = 17.048(2)$, $c = 39.526(6)$ Å, $V = 26111(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.519$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.80$ cm⁻¹; $R = 0.072$ für 5187 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I_0 > (I_0)$. Die Lagen der Atome V9 und O44 der zentralen $\{V_2O(H_2O)_2\}$ -Einheit sind entlang der kristallographischen y -Achse fehlgeordnet, da durch zwei unterschiedlich lange Abstände innerhalb des $\{V=O_4 \cdots V\}$ -Fragments und die Lokalisierung des O43-Atoms auf einem Symmetriezentrum für V9 und O44 je zwei Lagen mit dem Besetzungsfaktor 0.5 erzeugt werden. Der V9-O44-Abstand und Valenzsummenrechnungen für V9 und O44 legen nahe, daß O44 ein Aqualigand ist. Diese Zuordnung paßt auch zum Diamagnetismus von **13** und der Tatsache, daß alle Vanadiumplätze als V^V identifiziert wurden.
- [23] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [24] M. I. Khan, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 7.