

- 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. Gegnas, 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. Zbirial, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1455–1469. Verbindung 3b wurde durch Zemplen-Entacetylierung von 3a und anschließende Methylierung (NaH/Mel 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.

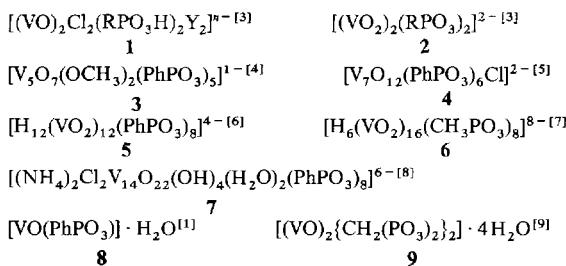
[11] Erfolgreiche Cyclisierungen von Kohlenstoffradikalen mit Nitrilen: a) D. L. J. Clive, P. L. Beaulieu, L. Set, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1313–1314; b) J. K. Dickson, R. Tsang, J. M. Llera, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1989**, *54*, 5350–5356; c) H. Pak, J. K. Dickson, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *54*, 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:**

[ $(VO)_6(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_8\text{Cl}$ ]<sup>-</sup>,  
 $[(\text{VO})_4\{\text{PhP}(\text{O})_2\text{OP}(\text{O})_2\text{Ph}\}_4\text{Cl}]^-$  und  
 $[\text{V}_{18}\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_{20}\text{Cl}_4]^{4-}$ ,  
komplexe Clusterstrukturen mit eingeschlossenen  
Chlorid-Ionen aus einfachen Vorstufen\*\*

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

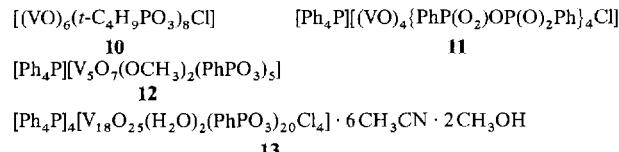
Das aktuelle Interesse am Oxovanadiumorganophosphonat-System V/O/RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> beruht zum einen auf den Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien als Sorbentien<sup>[1, 2]</sup> und zum anderen auf strukturchemischen Aspekten. Neuere Arbeiten zum V/O/RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-System lieferten die zweikernigen Komplexe **1** und **2**, die vollständig oxidierten Cluster **3** und **4**, die gemischtkovalenten Cluster **5–7** sowie die Schichtverbindungen **8** und **9**.



[\*] Prof. J. Zubietta, 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 gemischvalenten Cluster wurden aus Hydrothermalsynthesen erhalten<sup>[10, 11]</sup>, die fünf- und siebenkernigen Komplexe wurden in organischen Lösungsmitteln konventionell hergestellt<sup>[4, 5]</sup>, und die zweikernigen Spezies entstanden nur unter streng kontrollierten Bedingungen in Gegenwart eines sperrigen organischen Kations<sup>[3]</sup>. Die Solvothermalsynthese 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<sup>[11]</sup>. 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)<sup>[12]</sup> oder bei Oxovanadiumphosphat-Phasen<sup>[13]</sup>. Wir berichten hier über die Synthesen und die Kristallstrukturen der im V/O/RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-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  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2$  mit  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{[VO}_2\text{Cl}_2]$ <sup>[14]</sup> in Acetonitril liefert glänzend dunkelgrüne Kristalle des gemischtvalenten Clusters  $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_5(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_8\text{Cl}]$  **10**<sup>[15]</sup>. Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[16]</sup> 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

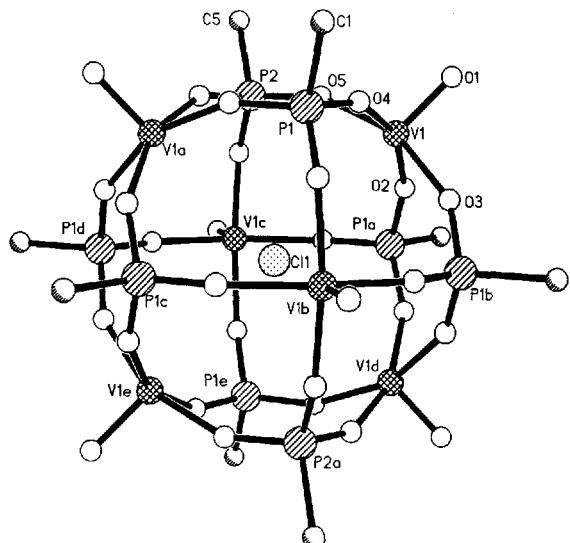


Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: V1-O1 1.563(7), V1-O2 1.850(3), V1-O3 1.863(8), V1-O4 1.860(5), V1-O5 1.848(9), P-O (Mittelwert) 1.494(10); O(apical)-V1-O(Ebene) (Mittelwert) 101.2(6). Das zentrale Chlorid-Ion liegt auf einer dreizähliglen Drehinversionsachse, das P2-Atom auf einer dreizähliglen Drehachse. Daher sind alle Atomlagen symmetrieequivalent 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<sup>[17]</sup>. Obwohl die Struktur von **10** auf den ersten Blick denen von  $[V_7O_{12}(PhPO_3)_6Cl]^{2-}$ <sup>[5]</sup> und  $[V_{15}O_{36}Cl]^{6-}$ <sup>[18]</sup> ähnelt, sind die topologischen Details doch verschieden. Die Struktur von  $[V_{15}O_{36}Cl]^{6-}$  besteht ausschließlich aus quadratischen  $\{VO_5\}$ -Pyramiden in hochsymmetrischer,  $D_{4h}$ -ähnlicher Symmetrie, wobei zwei  $\{V_3O_3\}$ -, drei  $\{V_4O_4\}$ - und 18  $\{V_2O_2\}$ -Ringe das Kugelgerüst bilden.  $[V_7O_{12}(PhPO_3)_6]^-$  mit  $C_2$ -Symmetrie ist dagegen weniger symmetrisch mit einem Kugelgerüst aus  $\{V_2PO_3\}$ -,  $\{V_2P_2O_4\}$ -,  $\{V_3PO_4\}$ - und  $\{V_3P_2O_5\}$ -Ringen. Die Struktur von **10** weist idealisierte  $D_{4h}$ -Symmetrie auf, das Kugelgerüst setzt sich aus genau zwölf  $\{V_2P_2O_4\}$ -Ringen zusammen. Anders als in  $[V_7O_{12}(PhPO_3)_6]^-$  sind die Vanadiumzentren in **10** voneinander isoliert, denn es gibt keine  $\{V-O-V\}$ -Brücken. Eine Strukturverwandtschaft besteht zwischen **10** und den zweikernigen Komplexen vom Typ  $[(VO)_2Cl_4(t-C_4H_9PO_3H_2)]^{2-}$ <sup>[3]</sup>, denn formal kann man die Kugelschale von **10** durch Kondensation dreier solcher Einheiten unter Abspaltung von HCl und Einbau von zwei zusätzlichen  $t-C_4H_9PO_3^{2-}$ -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  $VO(PhPO_3) \cdot H_2O$  konstruieren. Die Variationsbreite der Zusammensetzung dieser Verbindungen ist ungewöhnlich groß: Während beim  $[V_7O_{12}(PhPO_3)_6Cl]^{2-}$  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/RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-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<sub>3</sub>H<sub>2</sub> mit [Ph<sub>4</sub>P][VO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **10** grüne Kristalle der V<sup>IV</sup>-Verbindung **11** mit isolierten Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>-Kationen und  $[(VO)_4\{PhP(O)_2OP(O)Ph\}_4Cl]^-$ -Anionen<sup>[19]</sup> (Abb. 2). In diesem Fall besteht das Kugelgerüst aus Vanadium-zentrierten quadratischen Pyramiden und den Doppeltetraedern des Pyrophosphonat-Liganden  $[PhP(O)_2OP(O)Ph]^{2-}$ , die in einem Metallatom-gesteuerten, thermisch induzierten Kondensationsprozeß isoliert wurden<sup>[20]</sup>. Wie die Struktur von **10** enthält auch die

der Verbindung **11** isolierte, quadratisch-pyramidal koordinierte Vanadimatome ohne  $\{V-O-V\}$ -Wechselwirkungen. Jedes Vanadiumzentrum hat Bindungen zu drei benachbarten Pyrophosphonat-Liganden, zu zwei von ihnen jeweils über ein O-Atom und zu dem dritten über zwei O-Atome unter Bildung eines  $\{V-O-P-O-P-O\}$ -Rings. Im V/P/O-Käfig von **11** ist auch ein Chlorid-Ion eingeschlossen mit V ... Cl-Abständen von 3.07 Å (3.39 Å bei **10**).

Die Reaktion von [Ph<sub>4</sub>P][VO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit PhPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> in Methanol liefert mit [Ph<sub>4</sub>P][V<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PhPO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] **12**<sup>[21]</sup> ein Anion, das schon in  $[nBu_4N][V_5O_7(OCH_3)_2(PhPO_3)_5]$ <sup>[14]</sup> gefunden wurde. Jedoch kann man nach Erhitzen von **12** unter Rückfluß in Acetonitril tiefrote Kristalle der achtzehnkernigen Verbindung **13** isolieren<sup>[22]</sup>. **13** setzt sich aus diskreten Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>-Kationen und  $\{V_{18}O_{25}(H_2O)_2(PhPO_3)_{20}\}^0$ -Gruppen mit vier eingeschlossenen Chlorid-Ionen zusammen (Abb. 3 oben). Die Struktur des

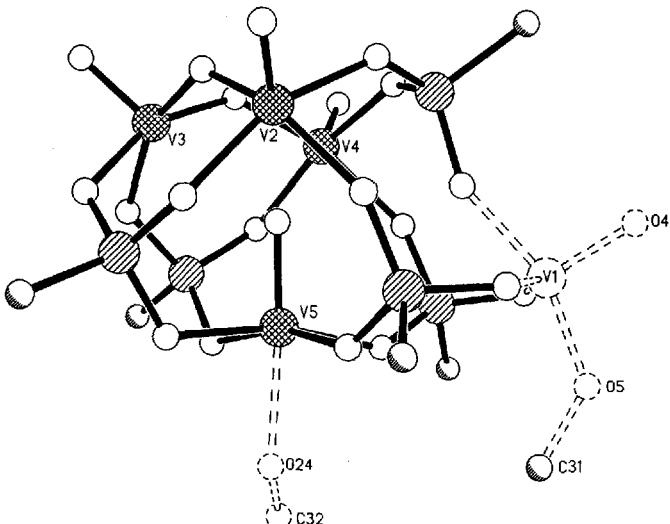
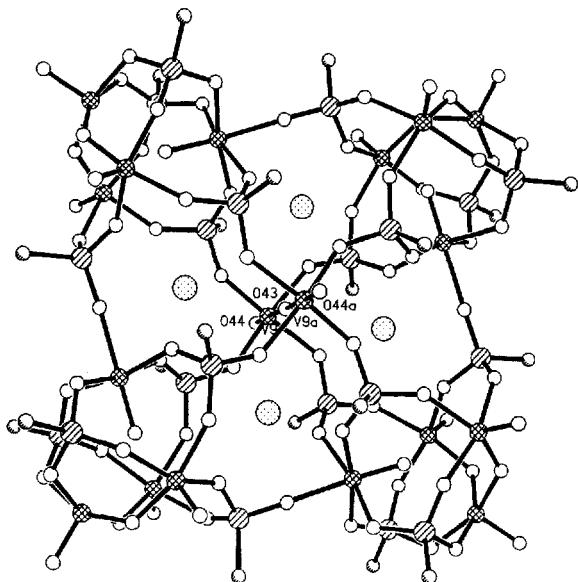


Abb. 3. Oben: Struktur des Anions von **13**. Ausgewählte Bindungsängen [Å]: quadratisch-pyramidale V-Plätze V1–V6: V-O(terminal): 1.56–1.58; V-O(verbündend): 1.71–1.81; V-O(Phosphonat): 1.90–2.00; Oktaederplätze der  $\{V_4O_6(PhPO_3)_5\}^{2-}$ -Einheiten V7 und V8: V-O(terminal): 1.62; V-O(Phosphonat trans zu Oxido): 2.09; V-O(Phosphonat und andere): 1.99–2.0; zentraler Oktaederplatz V9: V-O(Oxo): 1.60; V-O(Phosphonat): 1.96–2.02; V-O44(Aqua): 2.012. Unten: Struktur des Molekülions von **12**. Angedeutet sind die  $\{VO(OCH_3)\}^{2+}$ -Einheit und die Methoxygruppe, die bei Aggregation zum „Supercluster“ abgespalten werden.

Abb. 2. Struktur des Anions von **11** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: V1-O1 1.571(10), V1-O2 1.981(8), V1-O3 2.003(9), V1-O4 1.977(9), V1-O5 1.986(8), P1-O6 1.607(9), P2-O6 1.603(9), P-O(anderen) (Mittelwert) 1.499(12); O(pikal) 1-V1-O(Ebene) (Mittelwert) 100.7(8). Das zentrale Chlorid-Ion liegt auf einer vierzähligen Drehinversionsachse. Das V/O/P-Gerüst von **11** wird daher über kristallographische Symmetrien aus einer asymmetrischen Einheit (einem Quadranten) erzeugt.

Anions 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/RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-System noch zu klären. Wegen seiner topologischen und elektronischen Vielfalt ist dies System durchaus vergleichbar mit den „nackten“ V/O-Clustern<sup>[12, 23]</sup>, wenn nicht sogar noch vielversprechender. Die Einführung der Organophosphonat-Tetraeder als neuer Polyedertyp zum Clusteraufbau erweitert die strukturellen Möglichkeiten ebenso wie die Fähigkeit der RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Gruppen, durch Verbrückung kleinerer Clustercinheiten große Supercluster zu bilden oder zu Polyphosphonaten zu kondensieren. Eine noch interessantere Chemie als das V/O/RPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> hat das V/O/RAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-System, das wir in der direkt folgenden Publikation vorstellen<sup>[24]</sup>.

### Experimentelles

**10:** Ein dickwandiges Glasrohr mit einer Suspension aus [Ph<sub>4</sub>P][VO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (0.65 g, 1.25 mmol) und t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (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):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2969 \text{ m}, 2870 \text{ w}, 1480 \text{ m}, 1461 \text{ w}, 1395 \text{ w}, 1365 \text{ w}, 1206 \text{ m}, 1159 \text{ s}, 1037 \text{ s}, 1005 \text{ s}, 935 \text{ m}, 832 \text{ m}, 666 \text{ m}, 600 \text{ m}, 467 \text{ s}$ . Eine manganiometrische Titration bestätigte ein V<sup>IV</sup>-Atom pro Cluster.

**11:** Ein dickwandiges Glasrohr mit einer Suspension aus [Ph<sub>4</sub>P][VO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (0.605 g, 1.23 mmol) und PhPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (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):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3078 \text{ m}, 1594 \text{ m}, 1486 \text{ m}, 1439 \text{ s}, 1248 \text{ s}, 1183 \text{ s}, 1148 \text{ s}, 1105 \text{ s}, 1070 \text{ m}, 1028 \text{ m}, 998 \text{ s}, 954 \text{ s}, 764 \text{ m}, 746 \text{ m}, 721 \text{ m}, 695 \text{ s}, 618 \text{ w}, 594 \text{ s}, 561 \text{ w}, 521 \text{ s}, 460 \text{ m}$ . Eine manganiometrische Titration bestätigte die Besetzung aller Vanadiumplätze durch V<sup>IV</sup>.

**12:** [Ph<sub>4</sub>P][VO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (0.712 g, 1.45 mmol) und PhPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (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<sub>3</sub>CN (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<sub>4</sub>P][V<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PhPO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] · MeOH · 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **12a** wachsen bei langsamer Diffusion von Methanol in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **12**. Korrekte C,H,P-Elementaranalyse; IR (KBr-Preßling):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3058 \text{ w}, 1484 \text{ w}, 1438 \text{ m}, 1262 \text{ w}, 1138 \text{ vs}, 1108 \text{ s}, 1037 \text{ sh}, 1007 \text{ vs}, 990 \text{ vs}, 753 \text{ m}, 723 \text{ m}, 691 \text{ m}, 587 \text{ sh}, 572 \text{ m}, 527 \text{ m}$ .

**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<sub>4</sub>P][VO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1.90 g, 3.9 mmol) in 20 mL Methanol wurde unter Stickstoff zu einer Lösung von PhPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (1.20 g, 7.7 mmol) in 25 mL Methanol gegeben. Nach Zugabe von Et<sub>3</sub>N (0.80 g, 7.7 mmol) unter Röhren verdunkelte sich die Lösung von rotorange nach intensiv rot. Nach 48 h Röhren bei Raumtemperatur wurde der entstandene dunkelrote Feststoff entnommen, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Umkristallisation bei 0°C aus CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>3</sub>OH ergab rote, durchscheinende Nadeln von **13** in 58% Ausbeute (0.794 g). Korrekte C,H,P-Elementaranalyse; IR (KBr-Preßling):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3058 \text{ w}, 1484 \text{ m}, 1438 \text{ s}, 1314 \text{ w}, 1178 \text{ vs}, 1132 \text{ vs}, 1040 \text{ vs}, 1020 \text{ vs}, 990 \text{ vs}, 833 \text{ m}, 753 \text{ m}, 722 \text{ m}, 689 \text{ m}, 553 \text{ m}, 526 \text{ s}, 492 \text{ m}$ .

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. Hovemeyer, 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. Dehnliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *471*, 140.
- [15] Diese Formel mit den Oxidationsstufen ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse, der Elementaranalyse, der manganometrischen Titration von V<sup>IV</sup> und der Raumtemperatursuszzeptibilität von 1.73 BM pro Formeleinheit.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **10**: rhomboedrische Raumgruppe *R*<sup>3</sup>,  $a = 14.604(2)$ ,  $c = 25.154(5)$  Å,  $V = 4646(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.636 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 17.97 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R = 0.0687$  für 1065 Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $I_o > 3\sigma(I_o)$ , Rigaku-AFC5S-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (Programmpaket SHELLXTL) 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. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
- [19] Röntgenstrukturanalyse von **11**: tetragonale Raumgruppe *P*<sup>4</sup>,  $a = 12.127(2)$ ,  $c = 13.094(3)$  Å,  $V = 1926(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.576 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 7.69 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R = 0.0687$  für 1660 Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $I_o > 3\sigma(I_o)$ . 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<sup>V</sup> Kondensationsprodukte entstanden.
- [21] Röntgenstrukturanalyse von **12a**: monokline Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*,  $a = 21.360(4)$ ,  $b = 13.134(3)$ ,  $c = 26.583(5)$  Å,  $\beta = 11.20(3)^\circ$ ,  $V = 6905(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.564 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 9.07 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R = 0.0764$  für 4395 Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $I_o > 3\sigma(I_o)$ . Alles weitere wie bei [16].
- [22] Röntgenstrukturanalyse von **13**: orthorhombische Raumgruppe *P*<sub>bc</sub><sub>a</sub>,  $a = 38.750(6)$ ,  $b = 17.048(2)$ ,  $c = 39.526(6)$  Å,  $V = 26111(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.519 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 8.80 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R = 0.072$  für 5187 Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $I_o > I_c$ . 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=O43 ··· V}-Fragments und die Lokalisierung des O43-Atoms auf einem Symmetriezentrum für V9 und O44 je zwei Lagen mit dem Besetzungs faktor 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<sup>V</sup> 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.