

**Stichworte:** Adrenalinrezeptoren · Aminoalkohole · Molekulare Erkennung · Supramolekulare Chemie

- [1] C. D. Strader, T. M. Fong, M. R. Tota, D. Underwood, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 101–132.
- [2] C. R. Craig, R. E. Stitzel, *Modern Pharmacology*, Little, Brown & Co, Boston, 1990.
- [3] S. Trumpp-Kallmeyer, J. Hoflack, A. Bruinvels, M. Hibert, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3448–3462.
- [4] Ein Bisphosphonat und ein Tetraphosphat wurden kürzlich für starke Glycosidbindung in Acetonitril genutzt: a) G. Das, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11139–11140; b) S. Anderson, U. Neidlein, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1722–1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1596–1600.
- [5] Molecular-Modeling-Programm: CERIUS<sup>2</sup> von Molecular Simulations, Kraftfeld: Dreiding 2.21.
- [6] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–167.
- [7] Einfache Verdünnungsversuche ließen keine Selbstassoziation der Phosphonate **1–3** erkennen.
- [8] C. S. Wilcox in *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, 1991, S. 123.
- [9] M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4626.
- [10] a) M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1517–1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1474; b) P. B. Savage, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10448–10449.

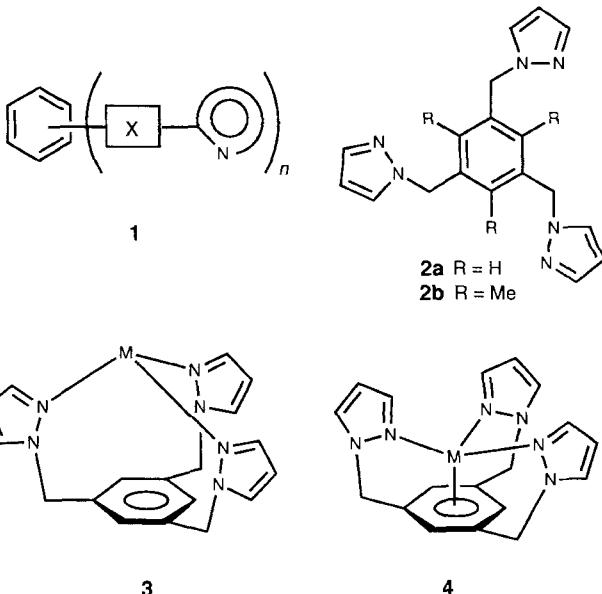
## Cœlenteranden: eine neue Klasse von Einschlußliganden

Chris M. Hartshorn und Peter J. Steel\*

Heterocyclische Tripodliganden werden schon seit langem in der Komplex- und Organometallchemie eingesetzt<sup>[1]</sup>, und zwar besonders anionische Tripyrazolylborate („Skorpionate“)<sup>[2, 3]</sup> sowie die neutralen Kohlenstoffanaloga, die Tripyrazolylmethan-Derivate<sup>[4]</sup>. Intensiv untersucht wurden auch  $\pi$ -Arenkomplexe von Übergangsmetallen. So bildet Benzol mit vielen Metallen stabile Komplexe, zum Beispiel das Kation  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^+$ <sup>[5]</sup>; über Halbsandwichkomplexe von Ruthenium wie  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{L}_3]^{2+}$  ( $\text{L}$  = einzähniger Ligand) dagegen ist weniger bekannt<sup>[5, 6]</sup>. Wir führen nun erstmals diese beiden wichtigen Gebiete der Komplexchemie zusammen und stellen eine neue Klasse von Liganden vor, die Cœlenteranden<sup>[7]</sup>. In Komplexen mit diesen Liganden ist ein Metallatom gleichzeitig von einem Benzolring  $\eta^6$  koordiniert und dreizähnig von entsprechend angeordneten Heterocyclen komplexiert.

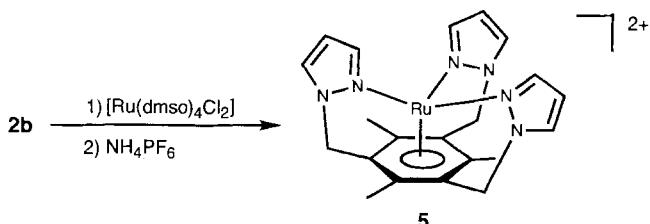
Wir beschäftigen uns mit der Synthese und Charakterisierung einer umfangreichen Klasse von Verbindungen des Strukturtyps **1** aus einem Benzol- oder einem anderen Arenring, an dem über diverse Brücken unterschiedliche heterocyclische Ringe geknüpft sind. Diese polyheteroarylsubstituierten Arene weisen unterschiedliche Arten der Übergangsmetallkoordination auf<sup>[8]</sup>. Vor kurzem berichteten wir<sup>[9]</sup> über die Synthese von Poly(pyrazol-1-ylmethyl)benzol-Derivaten, unter anderem auch über die 1,3,5-Tri(pyrazol-1-ylmethyl)benzol-Derivate **2a, b**, und wir vermuteten, daß solche Verbindungen sich gut als dreizähnige Chelatliganden, wie in **3**, eignen oder sogar das Metallatom unter zusätzlicher Koordination durch den Benzolring,

\* Dr. P. J. Steel, C. M. Hartshorn  
Department of Chemistry  
University of Canterbury  
Christchurch (Neuseeland)  
Telefax: Int. + 64/3/3642110  
E-mail: p.steel@chem.canterbury.ac.nz



wie in **4**, einschließen könnten. Wir berichten nun über die erfolgreiche Verwirklichung dieser zweiten Koordinationsart.

Die Reaktion von **2b**, das man leicht in zwei Schritten aus Mesitylen erhält<sup>[10]</sup>, mit  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2]$  in Ethanol/Wasser unter Rückfluß lieferte ein Produkt, das in 42 % Ausbeute als Hexafluorophosphat isoliert wurde (Schema 1). Um für eine



Schema 1. Synthese von **5**.

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, mußten wir mehrere Gegenionen ausprobieren, und nur mit dem Tetrachlorozincat als Anion erhielten wir Einkristalle<sup>[10]</sup>.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations **5**<sup>[11, 12]</sup> in perspektivischer Darstellung. Man sieht deutlich, wie der Ligand das Rutheniumatom so einschließt, daß es in diesem 18-Elektronen-System gleichzeitig von drei Pyrazol-Stickstoffatomen

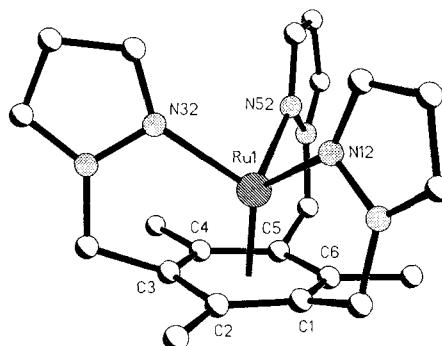


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ru1-N12 2.107(8), Ru1-N32 2.091(8), Ru1-N52 2.094(8), Ru1-C1 2.103(9), Ru1-C2 2.186(9), Ru1-C3 2.096(9), Ru1-C4 2.156(9), Ru1-C5 2.083(9), Ru1-C6 2.149(9); N12-Ru1-N32 96.7(3), N12-Ru1-N52 94.5(3), N32-Ru1-N52 92.6(3).

chelatartig und vom Benzolring  $\pi$ -koordiniert ist. Das Kation hat annähernd  $C_{3v}$ -Geometrie mit einer verzerrt oktaedrischen Rutheniumumgebung. Der Benzolring ist meßbar zu einer Sesselkonformation verzerrt, in der die Pyrazolylmethyl-substituierten Kohlenstoffatome zum Rutheniumatom hin verschoben sind (im Mittel um 0.029 Å aus der Ebene heraus). Während die drei Methylsubstituenten (mit einer maximalen Abweichung von 0.069 Å) in der Ebene des Benzolrings liegen, sind die drei Methylenkohlenstoffatome um im Mittel 0.470 Å merklich aus ihr verschoben. Dies alles zeigt eine deutliche Pyramidalisierung der aromatischen Kohlenstoffatome an. Notwendigerweise hat die Struktur eine eher ekliptische als gestaffelte Klavierhocker-Form.

Eine Suche in der CCDC-Datenbank nach Ru( $\eta^6$ -aren)-Strukturen mit drei zusätzlichen Stickstoffliganden am Ruthenium ergab fünf verwandte Strukturen mit  $B(pz)_4^{113}$ ,  $(pzH)_2pz^{114}$ ,  $(PhNH^-)_3^{115}$ ,  $(MeCN)_3^{116}$  und  $pyCH_2N(Me)CH_2CH_2py^{117}$  als zusätzlichen Liganden ( $pz$  = Pyrazolyl,  $py$  = Pyridin). Außerdem wurde erst kürzlich über die Strukturen von zwei Ruthenium-*p*-Cymen-Komplexen mit Tripyrazolylborat- bzw. Tripyrazolylmethanligand berichtet<sup>117</sup>. Aber in keiner dieser Verbindungen ist eines der Stickstoffatome mit dem Benzolring verbunden. Der auffallendste Unterschied zwischen diesen Strukturen und der Struktur von **5** ist der Abstand des Rutheniumatoms vom Arenring: In **5** beträgt er 1.579 Å zum gedachten Zentrum des Benzolrings, während er in den anderen Verbindungen mit 1.67–1.70 Å deutlich größer ist. Diese Tatsache weist auf eine starke Metall-Aren-Wechselwirkung in **5** hin, die durch die mehrfache Chelatisierung zweifellos noch verstärkt wird. In den in der Literatur beschriebenen Strukturen<sup>16, 13–17</sup> sind die N-Ru-N-Winkel im allgemeinen spitz, während sie in **5** durch die interne Verknüpfung mit dem Benzolring mit 92.6° bis 96.7° stumpf sind.

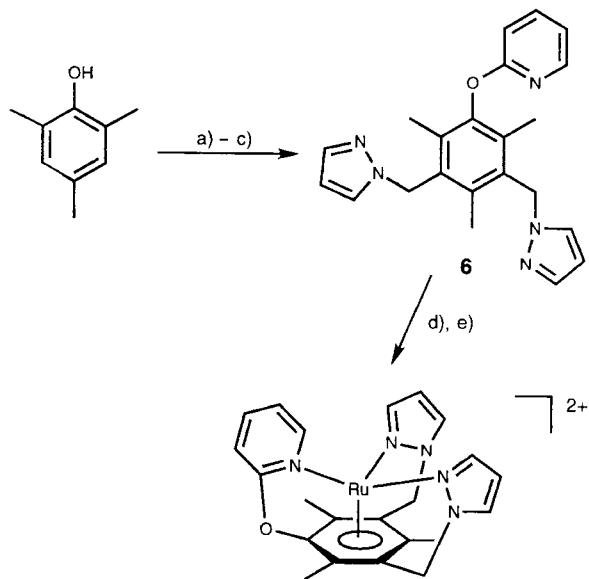
Aus der Ähnlichkeit der spektroskopischen und elektrochemischen<sup>118</sup> Eigenschaften von **5** mit denen von Ru( $\eta^6$ -Aren)-Komplexen mit zusätzlichen Stickstoffdonoren<sup>16, 14, 17, 19</sup> schließen wir, daß die Struktur von **5** in Lösung erhalten bleibt. Besonders die starken Hochfeldverschiebungen der Signale der aromatischen Kohlenstoffatome im NMR-Spektrum (ca. 30 ppm) belegen klar deren Koordination an das Rutheniumatom.

Nachdem wir somit grundsätzlich gezeigt haben, daß diese Liganden ein Rutheniumatom einschließen können, untersuchen wir derzeit die Komplexierung anderer Metallatome. Außerdem synthetisieren wir Cöalentenranden mit anderen Heterocyclen und Brückenelementen. Wir haben zum Beispiel den weniger symmetrischen Liganden **6** mit einer 2-Pyridoxygruppe aus 2,4,6-Trimethylphenol in einer Reaktionssequenz aus Heteroarylierung<sup>18</sup>, doppelter Brommethylierung<sup>120</sup> und Phasen-transfer-katalysierter Alkylierung<sup>121</sup> mit Pyrazol hergestellt (Schema 2). Dieses Cöalentenrat reagiert mit [Ru(dmso)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] zu einem zu **5** analogen Komplex (Schema 2).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir neuartige metallorganische Verbindungen vorgestellt haben, die sich von einer neuen Ligandenklasse, den Cöalentenranden, ableiten. Diese können Metallionen durch simultane  $\eta^6$ -Aren- und dreizähnige Chelatkoordination komplexieren.

### Experimentelles

**5:** Eine äquimolare Mischung aus **2b** und [Ru(dmso)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] wurde 12 h in Ethanol/Wasser (3/1) unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Ethanol unter reduziertem Druck erhielt man das Chlorid von **5** (hochauflöstes MS:  $[C_{22}H_{24}N_8^{35}Cl^{102}Ru]^{+}$  ber. 497.0795, gef. 497.0801). Dieses wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und zum Filtrat Ammoniumhexafluorophosphat gegeben. Dabei fiel das PF<sub>6</sub>-Salz von **5** als blaß gelbgrüner Niederschlag in 42% Ausbeute an. Schmp. > 250 °C (Zers.). UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} cm^{-1}$ ]) = 222 (11200),



Schema 2. Synthese und Komplexierung von **6**. a) 2-Brompyridin/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Δ, b) CH<sub>2</sub>O/HBr, c) Pyrazol/NaOH/NBu<sub>4</sub>OH, d) [Ru(dmso)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], e) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

344 (625); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.19 (s, 9 H), 5.48 (s, 6 H), 6.70 (t, 3 H), 7.69 (d, 3 H), 8.12 (d, 3 H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 13.0 (CH<sub>3</sub>), 51.6 (CH<sub>2</sub>), 100.6 (C2,4,6), 109.2 (C1,3,5), 109.6 (C4'), 135.1 (C5'), 140.7 (C3'). Mit Zinkchlorid (2 Äquiv.) und Salzsäure erhielt man analog innerhalb einiger Wochen das ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Salz von **5** als für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. C,H,N-Analyse für  $C_{21}H_{24}N_6Ru \cdot ZnCl_4 \cdot 2H_2O$ : ber. C 35.79, H 4.00, N 11.92; gef. C 35.60, H 3.91, N 11.83.

6: a) Eine Mischung aus 2,4,6-Trimethylphenol (2 Äquiv.), 2-Brompyridin (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.) wurde unter Röhren 8 h auf 220–230 °C erhitzt. Anschließend wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die Extrakte wurden vereinigt und mit Natronlauge gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhielt man 2,4,6-Trimethyl(2-pyridoxy)benzol in 62% Ausbeute. b) Eine Mischung aus 2,4,6-Trimethyl(2-pyridoxy)benzol (1 Äquiv.), Paraformaldehyd (4 Äquiv.) und 40proz. Bromwasserstoffsäure wurde 14 d in Essigsäure unter Rückfluß gekocht, wobei jeden zweiten Tag weitere Bromwasserstoffsäure zugegeben wurde. Danach wurde die Lösung in Wasser gegossen, der Feststoff abfiltriert und aus Petrolether umkristallisiert. Man erhielt 3,5-Bis(brommethyl)-2,4,6-trimethyl(2-pyridoxy)benzol in 29% Ausbeute. Schmp. 160–161 °C. C,H,N-Analyse für  $C_{16}H_{18}Br_2NO$ : ber. C 48.15, H 4.29, N 3.51; gef. C 48.57, H 4.28, N 3.44. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.18 (s, 6 H), 2.47 (s, 3 H), 4.59 (s, 4 H), 6.90 (d, 1 H), 6.95 (t, 1 H), 7.69 (t, 1 H), 8.11 (d, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.79, 14.92, 29.71, 109.96, 117.84, 131.73, 133.52, 134.26, 139.56, 147.75, 148.53, 162.95. c) Eine Mischung aus 3,5-Bis(brommethyl)-2,4,6-trimethyl(2-pyridoxy)benzol (1 Äquiv.), Pyrazol (2 Äquiv.) und Tetrabutylammoniumhydroxid wurde 18 h unter Rückfluß in einem Benzol/Natronlauge-Gemisch gekocht. Danach wurde die Benzolphase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck einkonzentriert. Das so erhaltene Rohprodukt lieferte nach dem Umkristallisieren aus Petrolether das Pyridoxybenzol **6** als farblosen Feststoff in 58% Ausbeute. Schmp. 127 °C. Elementaranalyse für  $C_{22}H_{24}N_8O$ : ber. C 70.76, H 6.21, N 18.75; gef. C 70.51, H 6.05, N 18.66. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.15 (s, 6 H), 2.27 (s, 3 H), 5.43 (s, 4 H), 6.20 (t, 2 H), 6.94 (d, 1 H), 6.95 (t, 1 H), 7.09 (d, 2 H), 7.53 (d, 2 H), 7.70 (t, 1 H), 8.10 (d, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.24, 15.58, 50.42, 105.33, 110.07, 117.86, 127.85, 131.36, 132.52, 135.55, 139.22, 139.53, 147.67, 148.88, 162.88.

Eingegangen am 19. April 1996 [Z 9053]

**Stichworte:** Arenkomplexe · Chelatliganden · Rutheniumverbindungen

- [1] A. Shaver in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 245.
- [2] S. Trofimienko, *Prog. Inorg. Chem.* 1986, **34**, 115–210; *Chem. Rev.* 1993, **93**, 943–980; G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* 1995, **42**, 291–393; N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* 1995, **43**, 419–531.
- [3] S. Trofimienko, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, **89**, 3170–3177, 6288–6294.
- [4] P. K. Byers, A. J. Carty, R. T. Honeyman, *Adv. Organomet. Chem.* 1992, **34**, 1–65; T. Astley, J. M. Gulbis, M. A. Hitchman, E. R. T. Tieckink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995, 509–515; D. L. Reger, J. E. Collins, R. Layland, R. D. Adams, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 1372–1376, zit. Lit.

- [5] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 691; M. A. Bennett in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 549.
- [6] Z. Shirin, R. Mukherjee, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 465–469.
- [7] Wir schlagen Cœlenterat als Name für diesen Ligandentypus und Cœlenterat für seine Metallkomplexe vor; nach der Tierart *Phylum Cœlenterata* (griechisch: „hohler Bauch“). Wir danken Dr. J. A. Gerrard für den Namensvorschlag.
- [8] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [9] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* 1995, 48, 1587–1599.
- [10] Wir danken Prof. D. A. House für diesen Tip.
- [11] Kristallstrukturanalyse von  $C_{21}H_{24}N_6Ru \cdot ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ :  $M = 722.75$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.330(2)$ ,  $b = 11.557(3)$ ,  $c = 12.835(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 114.86(2)$ ,  $\beta = 102.61(2)$ ,  $\gamma = 93.59(2)^\circ$ ,  $V = 1336.0(5) \text{ \AA}^3$ ,  $F(000) = 728$ ,  $\rho_{\text{ber.}} (Z = 2) = 1.797 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.90 \text{ mm}^{-1}$ ; ungefähre Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.29 \times 0.06 \text{ mm}^3$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$ ,  $Mo_K\gamma$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $\omega$ -Scans,  $T = -85^\circ\text{C}$ , 4303 gemessene, davon 4078 unabhängige Reflexe, LP-Korrektur, keine Absorptionskorrektur, Patterson-Methode/Fourier-Synthese (SHELXS). Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate gegen alle  $F^2$  (SHELXL93), 338 Parameter, H-Atome auf berechneten Lagen, konformativ Orientierung der Methylwasserstoffatome aus wiederholten Fourier-Synthesen bestimmt, Restelektronendichte  $< 1.6 \text{ e \AA}^{-3}$ , GOF 0.92,  $wR$  (alle Reflexe) = 0.156, konventioneller  $R$ -Wert [2571 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.061. Die kristallographischen Daten (außer Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-115“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [12] Die Struktur wird durch ein komplexes Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, an denen auch das Tetrachlorozincat-Ion und die drei Kristallwassermoleküle, eins davon über zwei Lagen fehlgeordnet, beteiligt sind.
- [13] R. J. Restivo, G. Ferguson, D. J. O'Sullivan, F. J. Lalor, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 3046–3052.
- [14] D. Carmona, J. Ferrer, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, M. L. Jimeno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1463–1476.
- [15] G. C. Martin, G. J. Palenik, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2027–2030.
- [16] W. Luginbühl, P. Zbinden, P. A. Pittet, T. Armbruster, H.-B. Bürgi, A. E. Merbach, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2350–2355.
- [17] S. Bhambri, D. A. Tocher, *Polyhedron* 1996, 15, 2763–2770.
- [18] In Acetonitril zeigt 5 nur eine Reihe von irreversiblen Reduktionen, die bei  $-0.91 \text{ V}$  (gegen SCE) beginnen, aber keine nachweisbare Oxidation innerhalb des in Acetonitril zugänglichen Meßbereichs. Ru( $\eta^5$ -benzol)-Komplexe mit dreizähnigen Stickstoffliganden verhalten sich ähnlich [6]. Wir danken Dr. A. J. Downard für die Messungen.
- [19] M. Stebler-Rothlisberger, A. Ludi, *Polyhedron* 1986, 5, 1217–1221.
- [20] A. W. van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 1262–1263.
- [21] A. J. Downard, G. E. Honey, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3733–3737.

mat-Ionen<sup>[2]</sup>. Daneben spielt das Alter der Lösung eine Rolle<sup>[3]</sup> sowie die Gesamtconzentration (in hochverdünnten Lösungen findet keine Aggregation statt). Untersuchungen von wäßrigen Wolframatlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert sind wegen der teilweise sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung schwierig durchzuführen und häufig auch schwer interpretierbar. Deshalb ist man heute noch darauf angewiesen, Kristallstrukturuntersuchungen an isolierbaren Verbindungen durchzuführen, um z. B. durch  $^1\text{H}$ -,  $^{183}\text{W}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopische Studien<sup>[4, 5]</sup> Rückschlüsse auf den Lösungszustand ziehen zu können. Anders als bei Polymolybdaten<sup>[6]</sup> wurde der Einfluß der in Wolframatlösungen anwesenden anorganischen Gegenionen bisher sehr wenig untersucht. Wir haben festgestellt, daß der Kationeneinfluß sehr groß sein kann, zumindest bei Feststoffen, die aus den Lösungen kristallisieren<sup>[7]</sup>. Es gibt auch deutliche Anzeichen dafür, daß die Art der Kationen die Reaktionsabläufe in Lösung wesentlich beeinflußt. So geben  $^{183}\text{W}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in Gegenwart von  $\text{Li}^+$  einen Hinweis darauf, daß Kationen die Protonierung von Polyoxometallaten (durch Blockieren von Sauerstoffatomen) und damit auch die Kondensationsvorgänge unterschiedlich beeinflussen<sup>[5]</sup>.

Kürzlich haben wir über Synthese und Struktur des Natriumhexawolframat  $\text{Na}_5\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  1 berichtet<sup>[8]</sup>. Es wurde versucht, das entsprechende Kaliumsalz mit einer analog angesetzten Lösung herzustellen; anstelle von Natriummonowolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde Kaliummonowolframat  $\text{K}_2\text{WO}_4$  verwendet. Auf diese Weise konnte kein Kaliumhexawolframat(vi) isoliert werden. Aus der Lösung wurden nach etwa einjährigem Stehen Kristalle erhalten, deren Schwingungsspektren denen des Natriumhexawolframat zwar ähnelten, aber doch einige Abweichungen aufwiesen (Abb. 1). IR-Spektren eignen sich gut zur Identifizierung von Polyoxoanionen, weil die Anionen unterschiedlichen Typs nahezu unbeeinflußt von

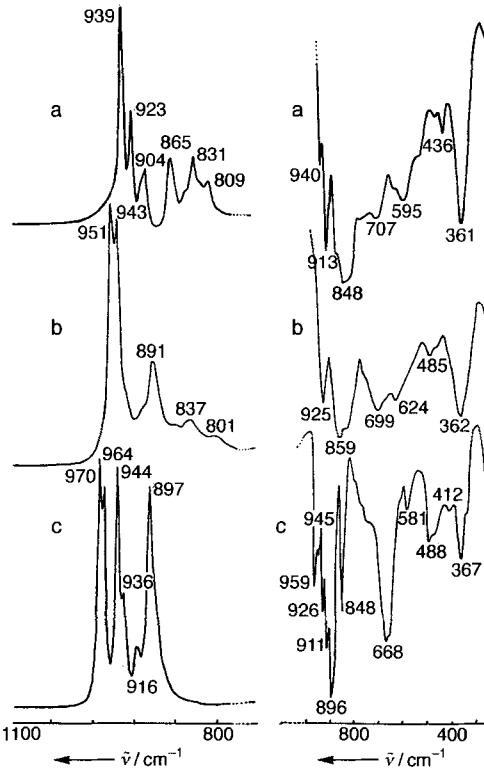


Abb. 1. IR- und Raman-Spektren von a)  $\text{Na}_5\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  1, b)  $\text{KHW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  2 und c)  $\text{Na}_6\text{W}_2\text{O}_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (im Bereich der W-O-Schwingungsbanden); links Raman-, rechts IR-Spektren.

## $\text{K}_7\text{HW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – ein neuartiges Isopolyoxowolframat(vi)\*\*

Joachim Fuchs, Rosemarie Palm und Hans Hartl\*

Beim Ansäuern einer wäßrigen Wolframatlösung finden Additions- (Aufweitung der tetraedrischen zur oktaedrischen Koordination von W) und Kondensationsreaktionen statt, die zur Bildung höhermolekularer Isopolywolframat-Ionen führen<sup>[1]</sup>, von denen neun Typen bekannt sind. Welcher Strukturtyp entsteht, hängt hauptsächlich vom Ansäuерungsgrad ab, d.h. vom molaren Verhältnis von Protonen zu Monowolfra-

[\*] Prof. Dr. H. Hartl, Prof. Dr. J. Fuchs, R. Palm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. +30/8382424

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