

**Stichwörter:** Homogene Katalyse • Niob • N-Liganden • Polymerisationen

## Materielle Organisationsformen: ein anorganisches Superfulleren und Keplerat auf Molybdänsauerstoffbasis

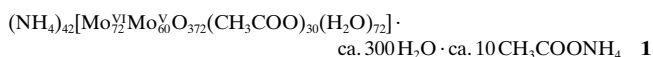
Achim Müller,\* Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge,  
Marc Schmidtman und Frank Peters

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

- [1] a) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 127, 144–187; b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255–270; c) R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 85–93; d) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170.
- [2] a) W. P. Kretschmer, S. I. Troyanov, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, 17, 284–286; b) H. Vanderheijden, B. Hessen, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1112–1113; c) S. Thiel, G. Erker, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 201–207; d) J. Christoffers, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4715–4716.
- [3] a) J. Jaffart, C. Nayral, R. Choukroun, R. Mathieu, M. Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 425–428; b) K. Hakala, B. Löfgren, M. Polamo, M. Leskelä, *Macromol. Rapid. Comm.* **1997**, 18, 635–638; c) D. M. Antonelli, A. Leins, J. F. Stryker, *Organometallics* **1997**, 16, 2500–2502; d) K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, 14, 2633–2640; e) G. C. Bazan, S. J. Donnelly, G. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2671–2672; f) S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, 14, 2627–2629.
- [4] a) D. Y. Dawson, J. Arnold, *Organometallics* **1997**, 16, 1111–1113; b) D. Y. Dawson, H. Brandt, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9797–9798.
- [5] J. B. Hartung, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1990**, 9, 1414–1417.
- [6] U. Rosenthal, C. Nauck, P. Arndt, S. Pulst, W. Baumann, V. V. Burlakov, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 81–87.
- [7] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, 111–118.
- [8] Strukturanalysen von **5** und **6**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrate-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung: XP (Siemens). – **5**: Kristallabmessungen  $0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , orangefarbene Prismen, Raumgruppe  $P2_1$ , monoklin,  $a = 18.500(2)$ ,  $b = 11.376(1)$ ,  $c = 18.905(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118.38(1)^\circ$ ,  $V = 3500.5(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.216 \text{ g cm}^{-3}$ , 10535 gemessene, 10360 unabhängige Reflexe, davon 6543 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.046$ ,  $wR^2 = 0.110$  (alle Daten), 685 Parameter. – **6**: Kristallabmessungen  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , rote Prismen, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , triklin,  $a = 12.420(2)$ ,  $b = 16.994(2)$ ,  $c = 17.934(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77.12(1)$ ,  $\beta = 74.72(1)$ ,  $\gamma = 71.75(1)^\circ$ ,  $V = 3426.8(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.385 \text{ g cm}^{-3}$ , 10273 gemessene, 10273 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 8046 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.054$ ,  $wR^2 = 0.174$  (alle Daten), 785 Parameter. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no CCDC-101948 (**5**) und CCDC-101949 (**6**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (FAX: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *Organometallics* **1994**, 13, 2235–2243; b) R. Gomez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2607–2608; c) R. Gomez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *Chem. Commun.* **1996**, 939–946; d) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623–3626; e) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015–10031; f) R. E. von H. Spence, J. D. Parks, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, S. J. Rettig, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1337–1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1230–1232; g) R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3830–3831.
- [10] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, S1–S19.
- [11] Verbindung **6** ist beispielsweise 8 h bei  $80^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  ohne nennenswerte Zersetzung stabil (NMR-Experiment).

Die Kenntnis der Verknüpfungsregeln für ausgewählte Baueinheiten ermöglicht es in ausgewiesenen speziellen Fällen, eine enorme Vielfalt von Strukturen aufzubauen. Dies gilt vor allem für den Fall, daß ein Basissatz graduell unterschiedlicher Baueinheiten zur Verfügung steht, den man zur Variation der Verknüpfungsart gewissermaßen „durchstimmen“ kann. Von zentraler Bedeutung ist hierbei, daß sich die Basiseinheiten zu solch größeren Fragmenten verknüpfen lassen, die in Folgeprozessen erneut verschiedenartig aggregieren können.<sup>[1]</sup> Es ist sicher nicht nur interessant, mesoskopische (oder nanostrukturierte) und makroskopische Gebilde mit vielfältiger Funktionalität herzustellen, sondern auch solche von ästhetischer Schönheit. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß sowohl auf molekularer als auch auf makroskopischer Ebene bestimmte Strukturen, z.B. sphärische Gebilde aus Fünfecken und Sechsecken – offensichtlich einem allgemeinen Organisationsprinzip folgend – wiederkehren. Hier soll nun über ein anorganisches Superfulleren, eine molekulare Riesenkugel mit integriertem (einbeschriebenem) Ikosaeder, d.h. ein Keplerat (siehe unten), mit mehr als 500 Atomen und der höchsten Euklidischen Symmetrie berichtet werden. Es handelt sich hierbei um eine Spezies, die sich aus 12  $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Polyoxomolybdat-Fragmenten mit fünfzähliger Symmetrie zusammensetzt. Die Bildung der Fragmente und ihre Anordnung werden durch die von uns in verschiedene Riesencuster eingebaute, zentrale pentagonal-bipyramidale  $\{\text{MoO}_7\}$ -Gruppen induziert.<sup>[2]</sup>

Reduziert man in wässriger Lösung vorliegendes Ammoniummolybdat zu Verbindungen mit mittleren Werten des  $[\text{Mo}^{\text{VI}}]/[\text{Mo}^{\text{VI}}]$ -Verhältnisses (bei hohen Werten tritt zwingend die direkte Verknüpfung von  $\{\text{Mo}_5\}$ -Gruppen ein,<sup>[3]</sup> bei niedrigen die Bildung von „Molybdänblau“<sup>[2, 4]</sup>) bei pH-Werten, bei denen sowohl die „Anwesenheit“ von pentagonal-bipyridinalen  $\{\text{MoO}_7\}$ -Einheiten gegeben ist, als auch durch die Gegenwart des zweizähligen Acetatliganden in hoher Konzentration „diskrete“  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OOCCH}_3)_2\}$ - bzw.  $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten stabilisiert werden, bildet sich das sphärische, in Lösung stabile Anion **1a**, das als Salz **1** in kristalliner Form isoliert werden kann (im folgenden handelt es sich um  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Zentren, falls keine Oxidationsstufen angegeben werden).



Das Salz **1** wurde elementaranalytisch (einschließlich cerimetrischer Titration zur Bestimmung der Zahl der  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, M. Schmidtman, Dipl.-Chem. F. Peters  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Fax: (+49) 521-106-6003  
E-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de

Zentren), thermo-gravimetrisch (zur Bestimmung des (Kristall-) Wassergehaltes), durch Bindungswertsummen (BVS)-Rechnungen<sup>[5]</sup> (zur Ermittlung der Lage der H<sub>2</sub>O-Zentren sowie der Unterscheidung zwischen den Mo<sup>VI</sup>- und den Mo<sup>V</sup>-Zentren), spektroskopisch (IR-, Raman-, UV/Vis- und NIR-Spektroskopie) und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.<sup>[6]</sup>

Die Verbindung **1** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}$ .<sup>[6]</sup> Der {Mo<sub>132</sub>}-Cluster **1a** setzt sich derart aus 12 {Mo<sub>11</sub>}-Fragmenten des Typs {(Mo)Mo<sub>5</sub>}{Mo<sub>1</sub>}<sup>V</sup> (Abb. 1 und 2) mit zentraler pentagonal-bipyramidaler {MoO<sub>7</sub>}-Einheit zusammen, daß im resultierenden kugelförmigen Gebilde die fünfzähligen Drehachsen erhalten bleiben und insgesamt Ikosaedersymmetrie mit den weiteren relevanten C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Achsen vorliegt (Abb. 1 und 2). Die zentrale {MoO<sub>7</sub>}-

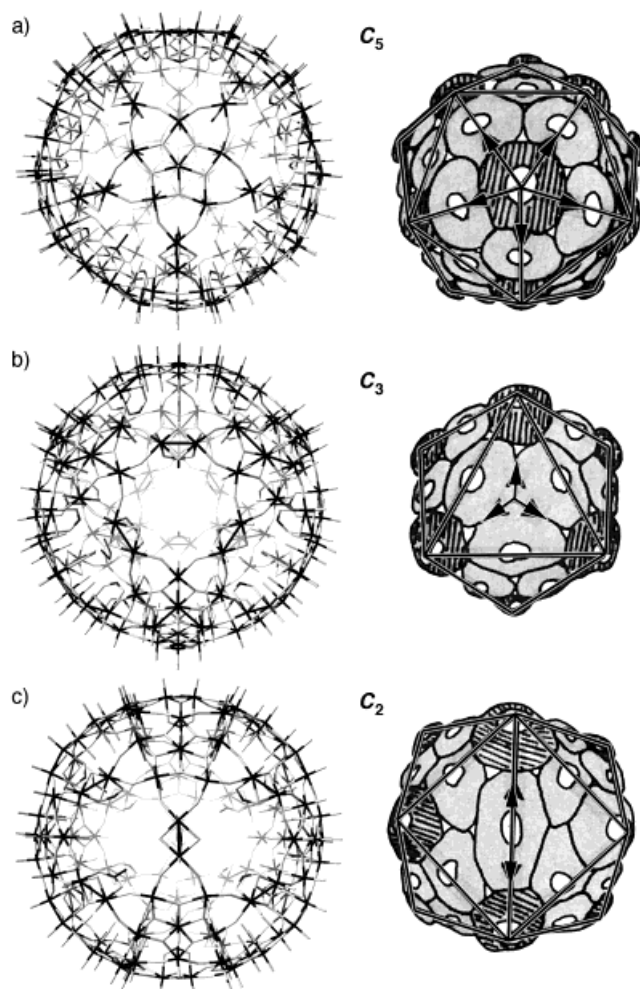


Abb. 1. Veranschaulichung der Struktur von **1a** in Blickrichtung einer fünf- (a), einer drei- (b) und einer zweizähligen Achse (c); wegen der Komplexität und des sphärischen Aufbaus wurde eine vereinfachte „Wireframe“-Darstellung gewählt. Zum Vergleich ist jeweils rechts der schematische Aufbau eines ikosaedrischen  $T=3$ -Viruscapsids (siehe unten) mit 20 hexagonalen und 12 pentagonalen Capsomeren in den entsprechenden Blickrichtungen angegeben. Die C<sub>5</sub>-Achsen gehen in beiden Fällen durch die Zentren der (pentagonalen) Einheiten (schraffiert) (a), die C<sub>3</sub>-Achsen durch die Mitte von drei Einheiten (b) und die C<sub>2</sub>-Achsen durch das Zentrum einer Einheit. (Die Virusmodell Darstellung wurde aus Lit. [10c] übernommen.) Die Zentren der pentagonalen {(Mo)Mo<sub>5</sub>}-Einheiten liegen wie die der pentagonalen Capsomere auf den 12 Ecken des Ikosaeders (siehe Abb. 2).

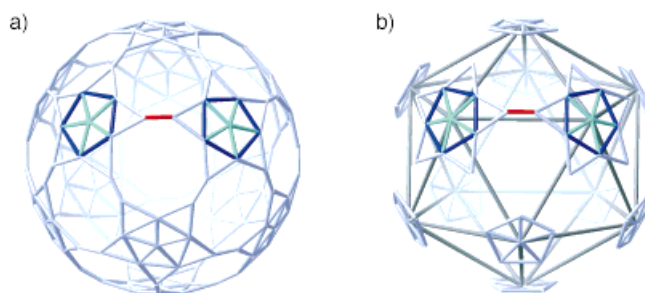


Abb. 2. Veranschaulichung des aus 132 Mo-Atomen aufgespannten Fragmentes von **1a** unter Betonung der kugelförmigen Struktur (a) sowie Verdeutlichung des Bezuges zu dem zugrundeliegenden Ikosaeder mit aufgesetzten {(Mo)Mo<sub>5</sub>}-Pentagonen auf den 12 Ecken (b). Zwei über eine Mo<sup>V</sup>-Mo<sup>V</sup>-Brücke (rot) verbundene {Mo<sub>11</sub>}-Einheiten ({(Mo)Mo<sub>5</sub>}{Mo<sub>1</sub>}<sup>V</sup>) mit den darin enthaltenen {(Mo)Mo<sub>5</sub>}-Einheiten (blau, hellblau) sind exemplarisch dargestellt. Die äußeren Spitzen einer {Mo<sub>11</sub>}-Einheit werden jeweils durch die zu den Mo<sup>V</sup>-Mo<sup>V</sup>-Brücken gehörenden Mo-Zentren gebildet.

Einheit ist mit fünf {MoO<sub>6</sub>}-Oktaedern jeweils kantenverknüpft, wobei zwei von diesen mit jeweils einem Mo<sup>V</sup>-Zentrum der angrenzenden fünf {Mo<sub>2</sub>}<sup>V</sup>-Einheiten verbunden sind. Die zugrundeliegende sphärische Gestalt von **1a** wird in Abb. 2a betont, wobei die 12 Ecken eines durch die Mo-Zentren der pentagonalen {MoO<sub>7</sub>}-Bipyramiden aufgespannten Ikosaeders ziemlich genau auf einer Kugeloberfläche liegen. Insgesamt werden also die 12 {(Mo)Mo<sub>5</sub>}-Einheiten des Mo<sub>132</sub>-Typ-Clusters durch 30, durch zweizählige Acetatliganden stabilisierte {Mo<sub>2</sub>}<sup>V</sup>-Einheiten verbrückt (Abb. 2b). Die entsprechende Schreibweise von **1a** ist [{Mo<sub>2</sub>}<sup>V</sup>O<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]<sub>30</sub> {(Mo)Mo<sub>5</sub>O<sub>21</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>12</sub>}<sup>42-</sup>, wobei die 30 „klassischen“ {Mo<sub>2</sub>}<sup>V</sup>-Hanteln (Mo-Mo 2.6 Å) ein dem C<sub>60</sub>-Fulleren<sup>[7]</sup> ähnliches Polyeder mit voller Ikosaedersymmetrie aufspannen (Abb. 3). Hierbei handelt es sich um ein gekapptes Ikosaeder mit 12 regelmäßigen Fünfecken und 20 trigonalen Sechsecken. (Im Inneren der Kugelschale, die übrigens auch für die supramolekulare Chemie interessant ist, ließen sich aufgrund der Fehlernungen nur einige H<sub>2</sub>O-Moleküle röntgenstrukturanalytisch lokalisieren.) Bemerkenswert ist, daß die Anionen **1a**, bei denen alle O-Atome der 132 Mo-O<sub>term</sub>-Gruppen auf der Außenoberfläche der Kugelschale liegen und entsprechend die *trans*-ständigen H<sub>2</sub>O-Liganden der 72 Mo<sup>VI</sup>-Zentren zum Zentrum hinweisen, im Kristall eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden (Abb. 4).

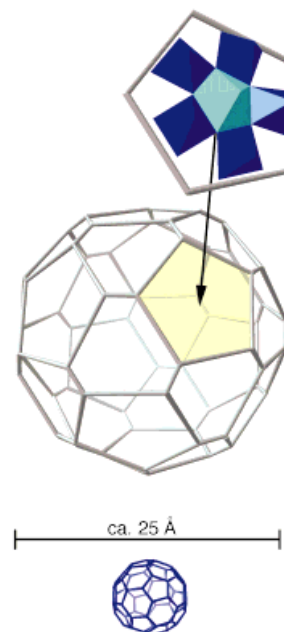


Abb. 3. Struktur des ikosaedrischen {Mo<sub>2</sub>}<sub>30</sub>-Gerüsts aus 12 regelmäßigen Fünfecken und 20 trigonalen Sechsecken mit einer exemplarisch aufgesetzten strukturierten Pentagonfläche {(Mo)Mo<sub>5</sub>} in Polyederdarstellung sowie Bezug zum im gleichen Maßstab dargestellten C<sub>60</sub>-Fulleren.

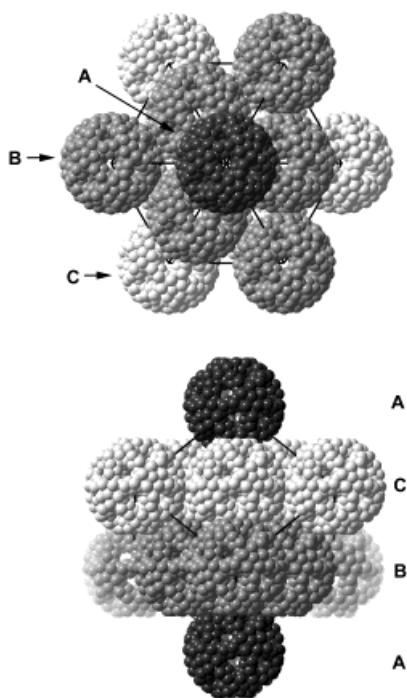


Abb. 4. Darstellung der Packung von **1a** im Kristallverband (raumfüllende Darstellung mit Blickrichtung entlang [111] (oben) sowie senkrecht hierzu (unten)). Die sphärischen Anionen mit den auf der Oberfläche befindlichen O-Atomen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung (Schichtfolge ABCA...). Die Länge einer Kante der in die Darstellung projizierten Elementarzelle beträgt 46.06 Å.<sup>[15]</sup>

Das Anion **1a** gehört in der Kategorientafel von Robin und Day für gemischtvalente Spezies<sup>[8]</sup> zum Typ I, was sich unabhängig von der Kenntnis der Lokalisierung der Mo<sup>V</sup>- und Mo<sup>VI</sup>-Zentren unmittelbar auch anhand der rotbraunen Farbe sowie der Bande bei 450 nm zeigt.

Im aktuellen Zusammenhang sollte der erkennbare topologische Bezug zu den Strukturen der sphärischen Proteinhüllen (Capside) von ikosaederförmigen Viren hergestellt werden. Diese setzen sich – ähnlich den hier vorliegenden Verhältnissen – so aus Untereinheiten zusammen, daß – entsprechend den sich auf die Entwürfe des Architekten Buckminster Fuller für geodätische Kuppeln beziehenden Regeln von Caspar und Klug – eine sphärische Hülle mit ikosaedrischer Symmetrie bevorzugt wird.<sup>[7a, 9, 10a]</sup> Im vorliegenden Fall sind die Zentren der 12 {(Mo)Mo<sub>5</sub>}-Pentagone (mit den (12 × 5) MoO<sub>6</sub>-Untereinheiten) wie auch die der 12 Pentagon-Capsomere der Viren (mit (12 × 5) Proteinmonomeren) auf den Ecken eines Ikosaeders platziert. Die entsprechende Partialstruktur von **1a** entspricht also topologisch der des einfachen Satelliten-Tabak-Nekrose-Virus (STNV) mit seinen 60 Untereinheiten<sup>[9, 10d,e]</sup> (Abb. 5). Der wesentliche Unterschied zum Virus besteht darin, daß im Polyoxometallat **1a** die Gestalt durch kovalente Bindungen zwischen den Untereinheiten gebildet wird. Besonders bemerkenswert ist, daß der hier beschriebene Cluster trotz der großen Zahl an Atomen eine ikosaedrische Struktur aufweist.<sup>[11]</sup> Sicherlich ein Novum in der Geschichte der Chemie! Da hätten wohl Platon und Kepler aber auch Heisenberg ihre Freude gehabt.

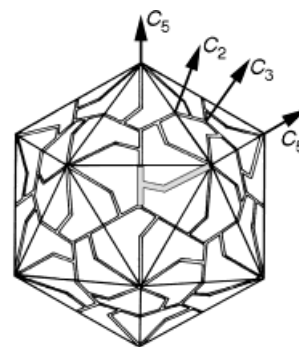


Abb. 5. Darstellung der Packung der 60 von nur einem Gen kodierten Untereinheiten des T=1-Satelliten-Tabak-Nekrose-Virus.<sup>[10d]</sup> Die Verknüpfungszentren der 60 Untereinheiten liegen auf den fünf-, drei- und zweizähligen Drehachsen (siehe auch Abb. 1).

Es kann als sicher angenommen werden, daß die Vielfalt der Verknüpfungsmöglichkeiten von Molybdat-Fragmenten noch längst nicht ausgeschöpft ist und daß man im offenen System sogar zu makroskopischen – d. h. der Sinneswahrnehmung direkt zugänglichen – Strukturen gelangen kann. Im besonderen stellt sich hier auch die Frage nach einer möglichen Wachstumsgrenze für sehr große molekulare Gebilde, die sich durch Selbstaggregation aus Untereinheiten bilden, speziell solcher mit hoher z. B. kugelförmiger Symmetrie. Topologische Untersuchungen wären auch im Zusammenhang mit C-Fullerenen,<sup>[12]</sup> aber auch mit bekannten Fuller-Käfigen in Festkörperstrukturen<sup>[13]</sup> von Interesse. Diesbezüglich ist auch der formale Vergleich von **1a** mit dem Keplerschen Schalenmodell des Kosmos interessant. In seinem Opus *Mysterium Cosmographicum*<sup>[14]</sup> beschreibt er seine Vorstellungen von der Planetenbewegung. Den fünf Platonischen Körpern werden von Kepler visionär sechs kugelförmige Schalen zugeordnet, auf denen sich die (damals bekannten) Planeten bewegen, wobei die Abstandsverhältnisse durch die ineinander geschachtelten Platonischen Körper mit den sie umgebenden Kugelschalen dargestellt werden. Im Fall von **1a** läßt sich entsprechend in der Kugelschale aus den 132 terminalen O-Atomen das Ikosaeder erkennen, dessen Ecken durch die 12 (Mo)Mo<sub>5</sub>-Pentagone (Abb. 2b) besetzt sind. Wir schlagen daher für **1a**, dessen systematischer Name sehr unhandlich wäre, die Bezeichnung „Keplerat“ vor.

Wir sind sicher, daß **1a** aufgrund seiner großen Stabilität in Lösung, seiner Käfigstruktur mit der Möglichkeit, Spezies in den Hohlraum einzubringen und auszutauschen, aber auch Veränderungen an der Hülle vornehmen zu können (z. B. um letztere zu verknüpfen oder Heteroatome einzubauen) zur Entwicklung einer Keplerat-Chemie führen wird. Für die relevante Festkörperchemie kommt hinzu, Nucleationen und Strukturbildungsprozesse an großen kugelförmigen Gebilden verfolgen zu können, unter anderem um bei den resultierenden Festkörperstrukturen mit Fuller-Käfigen nach Kepler-artigen Schalenaufbauprinzipien zu suchen.<sup>[13]</sup> Darüber hinaus ist davon auszugehen, daß in Zukunft auch die gezielte Synthese hoch komplexer Gebilde mit gewünschter Funktionalität auf der Basis von Metall-Sauerstoff-Fragmenten möglich sein wird.

## Experimentelles

Eine Lösung von 5.6 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4.5 mmol) und 12.5 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (162.2 mmol) in 250 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit 0.8 g  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (6.1 mmol) versetzt und 10 min gerührt (Farbwechsel nach Blaugrün). Anschließend werden 83 mL 50proz.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zugegeben. Die nunmehr grüne Reaktionslösung wird ohne Rühren im offenen 500-mL-Erlenmeyer-Kolben bei 20 °C stehengelassen (Abzug; langsamer Farbwechsel nach Dunkelbraun). Nach 4 d werden die ausgefallenen rotbraunen Kristalle von **1** über eine Glasfritte (D2) abgesaugt, mehrfach mit 90proz. Ethanol, Ethanol und schließlich Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 3.3 g (52 % bezogen auf eingesetztes Molybdat).

Charakteristische IR-Banden für die Basisclusterschwingungen zur irreduziblen Darstellung  $F_{1u}$  gehörend (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} = 1626$  (m,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 1546 (m,  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{COO})$ ), 1440 (sh) und 1407 (m) ( $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\tilde{\nu}_s(\text{COO})$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$ ), 969 (m) und 936 (w-m) ( $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O})$ ), 853 (m), 792 (s), 723 (s), 628 (w), 567  $\text{cm}^{-1}$  (s); charakteristische Raman-Banden zur irreduziblen Darstellung  $A_{1g}$  (die signifikant intensivsten) und  $H_g$  gehörend (KBr-Preßling, Anregung bei  $\lambda_e = 1064$  nm; 1000–200  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 953$  (w), 935 (w) und 875 (s) ( $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O})$ ), ca. 845 (sh), 374 (m-s), 314 (m), 212  $\text{cm}^{-1}$  (w); Vis/NIR ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ ):  $\lambda = 450$ , 260 (sh), 215 nm (Banden des KBr-Preßlings bei Messung in Transmission bei gleicher Wellenlänge).

Eingegangen am 1. Juli 1998 [Z12077]

**Stichwörter:** Cluster • Fullerene • Käfigverbindungen • Polyoxometallate • Supramolekulare Chemie

- [1] a) Nach unserer Ansicht sind folgende Bedingungen für die Bildung molekularer Komplexität (Wachstum über mehrere Reaktionsschritte) unter Eintopfbedingungen günstig: 1) das Vorhandensein verknüpfbarer Teilchen oder Baueinheiten mit der grundsätzlichen Möglichkeit der Bildung von Teilchen großer Freier Enthalpie mit der Konsequenz, daß damit der Grund für eine große negative Reaktionsenthalpie (z.B. durch die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen) gegeben ist; 2) die Möglichkeit einer einfachen Veränderung der Struktur der Baueinheiten, des Einbaus von Heteroatomen, der Bildung von größeren und darüber hinaus verschiedenartig übertragbaren Fragmenten (vor allem mit energetisch niedrig liegenden, unbesetzten Molekülorbitalen), der Steuerung der Strukturbildung durch Template, der Erzeugung von Defekten in Zwischenprodukten (mit der Konsequenz, daß dies zu veränderten Verknüpfungsarten führt), Elektronen verschiedenartig zu lokalisieren und zu delokalisieren sowie der Ladungsvariation und -kontrolle (z.B. durch Protonierung, Elektronentransfer und Substitution von Baueinheiten). b) Ein neuartiger (Polyoxometallat-) Nucleations-Wachstumsprozeß wurde sogar innerhalb eines ringförmigen Clusterhohlraums entdeckt: A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Nature*, im Druck. Aspekte molekular begrenzten Wachstums wurden kürzlich diskutiert; P. Ball, *Nature* **1998**, 395, 745–748.
- [2] Siehe: A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239–271.
- [3] A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, F. Peters, M. Schmidtman, P. Kögerler, M. J. Koop, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1000–1006; A. Müller, S. Dillinger, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Plass, A. Stammler, R. C. Haushalter, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 1301–1306; M. I. Khan, J. Zubietta, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 1–149; H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 209–224.
- [4] A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, *Chem. Commun.* **1998**, 1501–1502, zit. Lit.
- [5] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1–30.
- [6] Raumgruppe  $Fm\bar{3}$ ;  $a = 46.0576(14)$  Å,  $V = 97702(5)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ; Strukturlösung mit Direkten Methoden,  $R = 0.0883$  für 3445 unabhängige Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ); Siemens-axs-SMART-Diffraktometer (94920 Reflexe erhalten bei 158 K aus 1271 Aufnahmen, die jeweils 0.3° in  $\omega$  abdecken,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ). Die Kristalle wurden direkt aus der Reaktionslösung entnommen und sofort vermessen, um einen Kristallwasserverlust zu vermeiden, wobei die Messungen mehrerer individueller Kristalle zum gleichen Ergebnis führten. Eine ungewöhnliche Koordination einer zusätzlichen Acetatgruppe anstelle eines Wasserliganden an den  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten, die auch bei einer ähnlichen Verbindung festgestellt wurde, kann wegen der vorliegenden Fehlordnung nicht vollständig ausgeschlossen werden; diese Koordination ist allerdings in keinem Fall für die Strukturbildung erforderlich. (Es gibt keine Koordination dieses Typs im entsprechenden  $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Cluster, der Formiat- statt Acetatliganden enthält.) Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-96 gelöst und mit dem Programm SHELXL-93 verfeinert (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1996** bzw. **1993**). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410097 angefordert werden.
- [7] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163; b) *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, Weinheim, **1993**; c) *Von Fuller bis zu Fullerenen, Beispiele einer interdisziplinären Forschung* (Hrsg.: W. Krätschmer, H. Schuster), Vieweg, Braunschweig, **1996**.
- [8] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247–422.
- [9] Ikosaederförmige Viren zeichnen sich durch ein 60fach in identischer Weise gepacktes fundamentales Strukturmotiv aus, das pentagonalen und hexagonalen, aus Proteinen bestehenden Capsomeren zugeordnet werden kann (Abb. 1). Ein Beispiel für den einfachsten Fall ist das Satelliten-Tabak-Nekrose-Virus (Abb. 5), bei dem 12 pentagonale Capsomere mit 60 nur von einem Gen kodierten Protomeren (Untereinheiten) auf den 12 Ecken platziert sind. Bei den größeren („normalen“) Ikosaeder-Viren – z.B. solchen mit 180 Untereinheiten – weist das 60fach wiederkehrende Motiv auch nichtäquivalente Untereinheiten auf. Nach Caspar und Klug<sup>[10a,b]</sup> lassen sich aber die dreieckigen Flächen eines Ikosaeders in eine ganze Zahl von gleichseitigen Dreiecken – übrigens fundamentale Gebilde Platons und Keplers – so aufteilen, daß ein Ikosadeltaeder (das gekappte Ikosaeder z.B. ist ein solcher Körper) mit lokalen Symmetrieelementen zusätzlich zu denen der exakten Ikosaedersymmetrie entsteht. Damit können entsprechend Caspar und Klugs ursprünglichen Voraussagen<sup>[10a,b]</sup> in einem Ikosaedervirus mehr als 60 Untereinheiten bzw. Protomere untergebracht werden. Die Zahl der Untereinheiten in einem entsprechenden Ikosadeltaeder beträgt  $60T$  ( $T = h^2 + hk + k^2$  ist die für Virusarchitekturen wichtige Triangulationszahl;  $h$  und  $k$  sind ganze Zahlen<sup>[10a,d,bl]</sup>), wobei z.B. ein Viruskörper mit  $T = 3$  (Abb. 1) dann 180 ( $= 3 \times 60$ ) Untereinheiten aufweist (für  $h = k = 1$ ). Für das nur 10 nm große Satelliten-Tabak-Nekrose-Virus, sowie das Fragment **1a** mit den 60  $[\text{MoO}_6]$ -Untereinheiten der 12  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Pentagone ist  $T = 1$  ( $h = 1, k = 0$ ), für eine bekannte, topologisch ähnliche, „riesige“ geodätische Kuppel von Fuller ist  $T = 36$ <sup>[10a]</sup> (Literatur zum Gesamtkomplex: siehe Lit. [10]).
- [10] a) D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, **1992**; siehe auch: A. Müller, C. Beugholt, *Nature* **1996**, 383, 296–297; b) B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molekularbiologie der Zelle*, VCH, Weinheim, **1990**; c) B. D. Davis, R. Dulbecco, H. N. Eisen, H. S. Ginsberg, *Microbiology*, Harper, Philadelphia, **1980**, S. 869; d) „The Structure of Satellite Tobacco Necrosis Virus“: L. Liljas, B. Strandberg in *Biological Macromolecules and Assemblies, Vol. I, Virus Structures* (Hrsg.: F. A. Jurnak, A. McPherson), Wiley, New York, **1984**, S. 97–119; e) L. Liljas, T. Unge, T. A. Jones, K. Fridborg, S. Lövgren, U. Skoglund, B. Strandberg, *J. Mol. Biol.* **1982**, 159, 93–108; f) S. C. Harrison, *Trends Biochem. Sci.* **1984**, 345–351; g) H. G. Schlegel, *Allgemeine Mikrobiologie*, Thieme, Stuttgart, **1992**; h) D. L. D. Caspar, A. Klug, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1962**, 27, 1–24; M. Kemp, *Nature* **1998**, 396, 123.
- [11] Hieraus folgt das Vorhandensein der fünffach entarteten irreduziblen Darstellung  $H_g$  (F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1990**), z.B. mit der Konsequenz eines relativ bandenarmen IR- und Raman-Spektrums.
- [12] G. Brinkmann, A. W. M. Dress, *J. Algorithms.* **1997**, 23, 345–358.

- [13] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 843–846.  
 [14] J. Kepler, *Mysterium Cosmographicum* **1596**; siehe auch: M. Kemp, *Nature* **1998**, *393*, 123.  
 [15] Es besteht darüber hinaus eine weitere, wenn auch nur vage Beziehung zu Keplers Vermutung von 1611, daß es keine Packung von Sphären gibt, die dichter ist als die flächenzentrierte kubische, die z. B. bei kristallinem **1** auftritt – eine Vermutung, die erst jetzt bestätigt werden konnte; N. J. A. Sloane, *Nature* **1998**, *395*, 435–436.

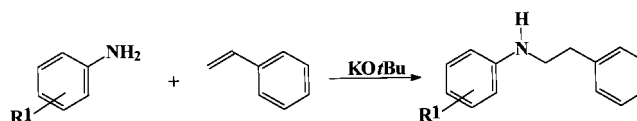
## Basenkatalysierte Synthese von *N*-(2-Arylethyl)anilinen und basenvermittelte Dominosynthese von 2,3-Dihydroindolen\*\*

Matthias Beller,\* Claudia Breindl, Thomas H. Riermeier, Martin Eichberger† und Harald Trauthwein

Professor Klaus Kühlein zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Hydroaminierung von Olefinen zu Aminen ist die hinsichtlich Atomökonomie effizienteste und synthetisch eleganteste Methode zur Herstellung von Aminen.<sup>[1]</sup> Von besonderem Interesse sind Hydroaminierungen von Styrolen zu 2-(Arylethyl)aminen, da diese Substanzklasse von großer Bedeutung als Pharmaleitstruktur für Psychodysleptika, starke Analgetika, Analeptika, Antihistaminika und Anorektika ist.<sup>[2]</sup> Zu den zahlreichen Pharmaprodukten, die eine  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ -Struktureinheit aufweisen, gehören beispielsweise Fentanyl, Fenfluramin, Dimetinden und Doxapram. Trotz der grundsätzlichen Vorteile von Hydroaminierungen – wie Preis, Verfügbarkeit der Edukte und Vermeidung von Abfallstoffen – sind nur wenige basenkatalysierte<sup>[3]</sup> und in jüngerer Zeit metallkatalysierte Aminierungen<sup>[4]</sup> von aromatischen Olefinen bekannt geworden. Wir haben daher untersucht, inwieweit bis dato nicht eingesetzte Basen die Hydroaminierung von Styrol und funktionalisierten Styrolen katalysieren. Darüber hinaus galt unser Interesse der Anwendung von Hydroaminierungen als Teil von neuen Dominoprozessen.<sup>[5]</sup>

Zunächst waren wir an der Umsetzung von substituierten Anilinen mit Styrol zu *N*-(2-Phenethyl)anilinen interessiert (Schema 1), da die Produkte vergleichsweise einfach zu



Schema 1. Basenkatalysierte Hydroaminierung von Styrol mit substituierten Anilinen.

interessanten Heterocyclen weiterreagieren können.<sup>[6]</sup> Auch sind *N*-(2-Phenethyl)aniline als Pharmaka – z. B. Tromaril, das entzündungshemmende Wirkung aufweist – von aktueller Bedeutung. Basenkatalysierte Umsetzungen von Anilin und Styrol wurden bereits von Wegeler und Pieper<sup>[3a]</sup> sowie von Schlott et al.<sup>[3c]</sup> untersucht. Während unter den „typischen“ Reaktionsbedingungen (5–10 Mol-% *n*BuLi oder Lithiumamid; THF, Rückfluß) basenkatalysierter Hydroaminierungen von Styrol mit aliphatischen Aminen keinerlei Reaktionen auftreten, erhält man in Gegenwart von 5–15 Mol-% Natrium bei 180–185 °C einen Umsatz an Anilin von 70%. Mit  $\beta$ -Methylstyrol bildet sich das Hydroaminierungsprodukt unter diesen Reaktionsbedingungen nur in 10% Ausbeute.

Als Modellsystem für den Einsatz alternativer Basenkatalysatoren untersuchten wir die Umsetzung von Styrol mit Anilin genauer (Tabelle 1). Dabei wurde eine 1:1-Mischung der Ausgangsverbindungen in einem Ace-Druck-

Tabelle 1. Variation des Basenkatalysators bei der Reaktion von Styrol **2** mit Anilin **1**.<sup>[a]</sup>

Nr.	Base	Kat. [Mol-%]	<i>T</i> [°C]	Amin: Olefin	Ausb. <sup>[b]</sup> [%]
1	<i>n</i> BuLi	10	100	1:1	–
2	<i>n</i> BuLi/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10/10	120	1:1	69
3	KOtBu	10	120	1:1	85
4	LiOtBu	10	100	1:1	–
5	NaOtBu	10	100	1:1	–
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	100	1:1	–
7	KOtBu	10	120	5:1	99
8	KOtBu	5	120	2:1	96

[a] Alle Reaktionen wurden in Ace-Druckrohren durchgeführt; Lösungsmittel THF; Reaktionszeit 20 h. [b] Ermittelt durch GC-Analyse mit Hexadecan als internem Standard.

rohr in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel in Gegenwart von 10 Mol-% eines Basenkatalysators bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Nach einigen Stunden kühlte man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ab und brach sie durch die Zugabe von Wasser ab.

In Übereinstimmung mit Literaturergebnissen<sup>[3c]</sup> tritt in Gegenwart von 5–10 Mol-% *n*BuLi oder Lithiumamid in THF unter Rückfluß keine Umsetzung der Edukte ein. Selbst die Durchführung der Reaktion bei 120 °C Reaktionstemperatur unter Druck führte zu keiner Produktbildung (Tabelle 1, Nr. 1). Es ist anzunehmen, daß die im Vergleich zu aliphatischen Amiden geringere Nucleophilie der Lithiumanilide für einen Angriff auf die Doppelbindung des Styrols nicht mehr ausreicht. Wir verfolgten daher das Konzept, in situ ionischere und damit reaktivere Kaliumanilide herzustellen,

[\*] Prof. M. Beller  
 Institut für Organische Katalyseforschung (IfOK)  
 an der Universität Rostock e.V.  
 Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock  
 Fax: (+49) 381-4669324  
 E-mail: Matthias.Beller@ifok.uni-rostock.de

C. Breindl  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie  
 der Technische Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
 Fax: (+49) 89-289-13473

Dr. T. H. Riermeier, Dr. H. Trauthwein  
 Aventis Research and Technologies  
 Industriepark Höchst G830, D-65926 Frankfurt

[\*\*] Anti-Markownikow-Funktionalisierungen von ungesättigten Verbindungen, 4. Mitteilung. Wir danken Dr. J. Herwig (Celanese) für hilfreiche Diskussionen und Ratschläge. – 3. Mitteilung: M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359.