

primären Alkylgruppen<sup>[16]</sup> und die Addition erfolgt die Umlagerung der Adduktcarbeniumionen. Es ist bemerkenswert, daß ebenso wie bei der kationischen Addition von Isobutan an 1-Alkene<sup>[10]</sup> keine Additionsprodukte mit quartären Kohlenstoffatomen gefunden wurden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Chlorameisensäure-2-ethylhexylester erhalten. Dagegen führten Umsetzungen mit Chlorameisensäureethylester zu oligomeren Produkten.

## Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **3a–c**: Ein Gemisch aus dem jeweiligen Alken – **1a** (1.42 g, 4.2 mmol), **1b** (0.56 g, 5 mmol) oder **1c** (1.56 g, 4.2 mmol) – und Chlorameisensäureisopropylester **2a** (0.7 g, 5 mmol) wurde in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) 5 min bei –15 °C gerührt. Dann wurde Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (1.86 g, 7.5 mmol bei **1a**, 1.24 g, 5 mmol bei **1b** und 2.47 g, 10 mmol bei **1c**) in 1 h bei –15 °C tropfenweise zugegeben und die Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mL Diethylether, 40 mL H<sub>2</sub>O sowie 10proz. HCl zugesetzt, um ausgefallene Aluminiumsalze zu lösen. Die organische Phase wurde abgetrennt und 3 × mit 30 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung von **3a** erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 70–230 mesh, 1.7 × 33 cm) mit Petrolether/Essigester (7:3, 300 mL) und lieferte 0.99 g **3a** (73 %). Gereinigtes **3b** (0.52 g, 67 %) und **3c** (0.90 g, 60 %) wurden durch Kugelrohrdestillation erhalten.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **5** und **7a–c**: Ein Gemisch aus dem jeweiligen Alken – **4**, **6a**, **6b** oder **6c** (5 mmol) – und **2a** (0.7 g, 5 mmol) wurde in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) 5 min bei –15 °C gerührt. Dann wurde ein Gemisch aus Triethylsilan (0.58 g, 5 mmol) und Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (1.24 g, 5 mmol) in 1 h (2 h bei **5**) bei –15 °C tropfenweise zugegeben, es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mL Diethylether, 40 mL H<sub>2</sub>O sowie 10proz. HCl zugesetzt, um ausgefallene Aluminiumsalze zu lösen. Die organische Phase wurde abgetrennt und 3 × mit 30 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Rückstände über Kieselgel 60 mit Pentan eluiert. Verdampfen des Pentans und Kugelrohrdestillation lieferte **5** (0.52 g, 82 %), **7a** (0.50 g, 47 %), **7b** (0.43 g, 55 %) oder **7c** (0.86 g, 72 %).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **8a/b** und **9a/b**: Ein Gemisch von **6d** (0.92 g, 5 mmol) und **2b** (0.68 g, 5 mmol) oder **2c** (0.75 g, 5 mmol) wurde in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) 5 min bei –15 °C gerührt. Dann wurde Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (1.24 g, 5 mmol) wie für **3a–c** beschrieben zugegeben. Die Reaktionsansätze wurden wie beschrieben aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. **8a/b**: 0.79 g (65 %); **9a/b**: 0.89 g (70 %).

Die Produkte wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie identifiziert.

Eingegangen am 7. April,  
ergänzte Fassung am 5. August 1999 [Z13249]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3675–3677

**Stichwörter:** Alkene • Alkylierungen • Carbokationen • Chlorameisensäureester • Fettsäuren

- [1] „Industrial and Laboratory Alkylations“: *ACS Symp. Ser.* **1977**, 55.
- [2] H. Baumann, M. Bühler, H. Focher, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 42–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 41–62.
- [3] *Syntheses of Novel Fatty Acid Derivatives* (Hrsg.: G. Knothe, J. T. P. Derksen), American Oil Chemists Society, Champaign, **1999**.
- [4] D. V. Kinsman in *Fatty Acids in Industry* (Hrsg.: R. W. Johnson, E. Fritz), Marcel Dekker, New York, **1989**, S. 233–276.
- [5] a) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 488–499; b) J. O. Metzger, F. Bangert, *Fat Sci. Technol.* **1995**, 97, 7–9.

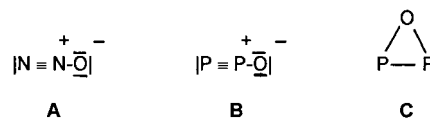
- [6] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 202–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 184–186; b) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1159–1165.
- [7] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1415–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1371–1384.
- [8] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4446–4454; b) H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4454–4459.
- [9] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 938–957.
- [10] a) H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, New York, **1981**, S. 50–58; b) C. D. Nenitzescu in *Carbonium Ions, Vol. II* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1970**, S. 463–520, da S. 504.
- [11] C. Friedel, J. M. Crafts, *Compt. Rend. Seances. Acad. Sci.* **1877**, 84, 1450–1454.
- [12] E. H. J. Rennie, *J. Chem. Soc.* **1882**, 41, 33.
- [13] D. N. Kevill in *The Chemistry of Acyl Halides, Chloroformate Esters and Related Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1972**, S. 425–433.
- [14] G. A. Olah, J. A. Olah in *Carbonium Ions, Vol. II* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1970**, S. 715–782, da S. 765; W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **1979**, 80, 125–311, da S. 172.
- [15] B. B. Snider, D. J. Rodini, M. Karras, T. C. Kirk, E. A. Deutsch, R. Cordova, R. T. Price, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3927–3934.
- [16] G. J. Karabatsos, N. Hsi, S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5649–5651.

## P<sub>2</sub>O, das Phosphoranalogon von N<sub>2</sub>O, als Ligand in einem Vierkerncluster\*\*

Otto J. Scherer,\* Sascha Weigel und  
Gotthelf Wolmershäuser

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Nach der Synthese von [[Cp<sup>R</sup>Ni]<sub>2</sub>(W(CO)<sub>4</sub>)(μ<sub>3</sub>-PO)<sub>2</sub>] **1** (Cp<sup>R</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pr<sub>4</sub>), bei dem erstmals PO, das Gruppenhomologe von NO, koordinativ stabilisiert werden konnte,<sup>[1]</sup> war es ein lohnendes Ziel, zu versuchen, weitere Phosphoranaloge vom N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Typ in der Koordinationssphäre von Übergangsmetall-Komplexfragmenten zu binden. Als besonders aussichtsreich erschien das zu N<sub>2</sub>O **A** iso(valenz)-elektronische 16-VE-Molekül Diphosphormonoxid, P<sub>2</sub>O **B**.



[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. S. Weigel, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[+]</sup>  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Fax: (+49) 631-205-2187  
E-mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de

[+] Kristallstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ gefördert.

$[[\text{Cp}^*\text{Fe}][\text{Cp}''\text{Co}]_2(\text{P}_4)(\text{P})]$  **2** ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{Cp}'' = 1,3\text{-}i\text{Bu}_2\text{C}_3\text{H}_3$ ), ein Cluster, der unter anderem bei der Cothermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$  und  $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{CO})_2]$  gebildet wird,<sup>[2]</sup> läßt sich bereits bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff unter Erweiterung des Clusters zum vierkernigen Komplex **3** oxidieren, der neben dem  $\text{P}_2\text{O}$ - noch zusätzlich einen  $\text{PO}$ -Liganden enthält [Gl. (1)].



**3** bildet braune Kristalle, die kurzzeitig an Luft handhabbar sind und sich in unpolaren Solventien kaum, in Toluol und Dichlormethan gut lösen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3** (ABMXY-Spinsystem)<sup>[3]</sup> findet man für  $\text{P}_\text{A}$  ( $\text{P1}$  in Abbildung 1), das an drei  $\text{L}_\text{M}$ -Fragmente gebunden ist, mit  $\delta = 558.8$  die größte Tieffeldverschiebung. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von  $\text{P}_\text{M}$  ( $\text{P2}$ ) und  $\text{P}_\text{B}$  ( $\text{P3}$ )<sup>[3]</sup> sprechen gegen die „Auftrennung“ des  $\text{P}_2\text{O}$ - in einen  $\mu_3\text{-PO}$ - und einen  $\mu_3\text{-P}$ -Liganden.

Das  $\text{Co}_3\text{FeP}_5$ -Gerüst von **3** (Abbildung 1)<sup>[4]</sup> läßt sich als wannenförmiger Sechsring ( $\text{Co1}, \text{P3}, \text{P2}, \text{Co2}, \text{P5}, \text{P4}$ ) beschreiben, der vom  $\text{P1O1}$ -Liganden überbrückt ist. Von den daraus resultierenden Fünfringen  $\text{P1}, \text{Co1}, \text{P4}, \text{P5}, \text{Co2}$  und  $\text{P1}, \text{Co1}, \text{P3}, \text{P2}, \text{Co2}$  wird letzterer vom 13-VE-Fragment  $\text{Cp}^*\text{Fe1}$  überkappt, während die Phosphoratome des  $\text{P2}, \text{P3}, \text{P4}, \text{P5}$ -Teils des Sechsringes an das 14-VE-Fragment von  $\text{Cp}''\text{Co3}$  koordinativ gebunden sind (Abbildung 1).

Bemerkenswertester Strukturteil bei **3** ist der  $\text{P}_2\text{O}$ -Ligand. Im Unterschied zu  $[(\text{OC})_{15}\text{Ru}_4\text{P}_2\text{O}]$  **4**,<sup>[5]</sup> dessen  $\text{P}_2\text{O}$ -Ligand aus einer  $\mu_6\text{-POP}$ -Brücke besteht, konnte hier erstmals das  $\text{N}_2\text{O}$ -Analogon  $\text{P}_2\text{O}$  koordinativ stabilisiert werden. Freies  $\text{P}_2\text{O}$  **B**, das sich aus  $\text{P}_2$  ( $\text{P}_4$ ) und Ozon herstellen läßt, wurde in einer Matrix IR- und UV/Vis-spektroskopisch charakteri-

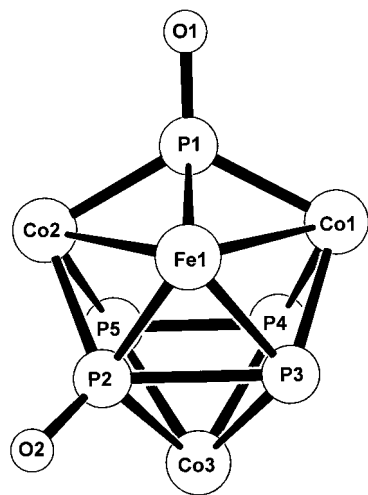


Abbildung 1. Struktur von **3** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind der  $\text{Cp}^*$ - und die  $\text{Cp}''$ -Liganden weggelassen. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{P1-O1}$  1.496(6),  $\text{P2-O2}$  1.509(6),  $\text{P2-P3}$  2.456(3),  $\text{P4-P5}$  2.151(4),  $\text{P2}\cdots\text{P5}$  2.574(3),  $\text{P3}\cdots\text{P4}$  2.560(4),  $\text{Co1-P1}$  2.190(3),  $\text{Co1-P3}$  2.247(3),  $\text{Co1-P4}$  2.232(3),  $\text{Co2-P1}$  2.206(3),  $\text{Co2-P2}$  2.248(3),  $\text{Co2-P5}$  2.245(3),  $\text{Co3-P2}$  2.242(3),  $\text{Co3-P3}$  2.302(3),  $\text{Co3-P4}$  2.280(3),  $\text{Co3-P5}$  2.310(3),  $\text{Fe1-P1}$  2.161(3),  $\text{Fe1-P2}$  2.227(3),  $\text{Fe1-P3}$  2.271(3),  $\text{Co1-Fe1}$  2.7164(17),  $\text{Co2-Fe1}$  2.7215(17),  $\text{Co3}\cdots\text{Fe1}$  3.74,  $\text{Co1}\cdots\text{Co2}$  3.81,  $\text{Co1}\cdots\text{Co3}$  3.71,  $\text{Co2}\cdots\text{Co3}$  3.70;  $\text{P3-P2-P5}$  88.34(11),  $\text{P2-P3-P4}$  84.84(11),  $\text{P3-P4-P5}$  95.78(13),  $\text{P2-P5-P4}$  91.04(12),  $\text{P3-P2-O2}$  127.2 (3).

siert.<sup>[6]</sup> Ab-initio-Rechnungen<sup>[7a,b]</sup> ergaben, daß die lineare Form **B** für  $\text{P}_2\text{O}$  etwas stabiler ist als die Dreiringstruktur **C**.

Während die  $\text{P2-O2}$ -Bindungslänge von **3** mit 1.509(6)  $\text{\AA}$  im  $\mu_4\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-P}_2\text{O}$ -Liganden (Abbildung 1) geringfügig länger als der berechnete Wert von 1.446  $\text{\AA}$  für unkomplexiertes  $\text{P}_2\text{O}$  **B** ist,<sup>[7a]</sup> verlängert sich dessen P-P-Abstand (1.852  $\text{\AA}$  in **B**<sup>[7a]</sup>) durch die jeweils zweifache *side-on*- sowie terminale Koordination ( $\sigma, \sigma, \pi, \pi\text{-P}_2\text{O}$ ) auf 2.456(3)  $\text{\AA}$ ; eine Bindungslänge, die auch bei der intakten P-P-Kante des  $\text{P}_4$ -Tetraeders im Komplex  $[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\eta^2\text{-P}_4)]$  **5** mit 2.46  $\text{\AA}$  gefunden wird.<sup>[8]</sup> Für die energetisch sehr ungünstige, gewinkelte Form von  $\text{P}_2\text{O}$  wurde eine P-P-Bindungslänge von 2.118  $\text{\AA}$  berechnet.<sup>[7a]</sup> Sowohl für den  $\mu_3\text{-PO}$ - ( $\text{P1O1}$  in Abbildung 1) als auch für den  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-P}_2$ -Liganden sind die Längen der Bindungen  $\text{P1-O1}$  mit 1.496(6)  $\text{\AA}$ <sup>[1, 9]</sup> und  $\text{P4-P5}$  mit 2.151(4)  $\text{\AA}$  im Erwartungsbereich (vgl. hiermit die Verbindungen **1** und **6**).<sup>[10, 11]</sup> Die Abstände  $\text{P2}\cdots\text{P5}$  und  $\text{P3}\cdots\text{P4}$  liegen mit 2.574(3) bzw. 2.560(4)  $\text{\AA}$  in einem Grenzbereich,<sup>[2, 11]</sup> der möglicherweise auch durch die Clustergeometrie bedingt wird. Die deutlichen Unterschiede in den P-P-Bindungslängen des Vierecks  $\text{P2-P5}$  (Abbildung 1) und bei den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten<sup>[3]</sup> sowie der Vergleich mit **6** ( $3 \times \text{P}_2$ -Ligand)<sup>[11a]</sup> sprechen gegen das Vorliegen eines *cyclo*- $\text{P}_4\text{O}$ -Liganden bei **3**. Für  $\text{P}_4\text{O}$  weisen Ab-initio-Studien den planaren Fünfring als die stabilste Konformation aus.<sup>[12]</sup> Gegen die „Aufspaltung“ von  $\text{P}_2\text{O}$  in einen  $\mu_3\text{-PO}$ - und einen  $\mu_3\text{-P}$ -Liganden sprechen folgende Argumente: Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen (hier  $\delta = 558.8$  ( $\text{P1}$ ) und 265.1 ( $\text{P2}$ )) sollten sich dann nur geringfügig unterscheiden. Für  $\text{P3}$  als „getrenntem“  $\mu_3\text{-P}$ -Ligand wäre eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung als die von  $\delta = 501.6$  zu erwarten.<sup>[2]</sup> Als weitere Stütze für eine  $\text{P2-P3}$ -Bindung (2.456(3)  $\text{\AA}$  im  $\sigma, \sigma, \pi, \pi$ -Ligand  $\text{P}_2\text{O}$ ) muß die Kopplungskonstante von  $-190.7$  Hz angesehen werden; diese liegt damit in einer Größenordnung, die man auch bei **5** (ca. 180 Hz)<sup>[8]</sup> sowie bei Verbindungen findet, bei denen der *cyclo*- $\text{P}_5$ -Ligand noch zusätzlich *side-on*-koordiniert ist ( $d(\text{P-P}) \approx 2.35$   $\text{\AA}$ ,  $J(\text{P-P}) \approx -200$  Hz).<sup>[2]</sup>

Formal läßt sich das  $\text{Co}_3\text{FeP}_5$ -Gerüst auch von der Molekülstruktur des Komplexes  $[[\text{Cp}^*\text{Co}]_3(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2)(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-P}_2)_2]$  **6**<sup>[11a]</sup> ableiten, bei dem man sich den  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2$ -Liganden durch ein  $\{\text{Cp}^*\text{FeP}(\text{O})\}$ -Fragment ersetzt und einen der  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-P}_2$ -Liganden zu  $\text{P}_2\text{O}$  oxidiert denken muß. Dieses könnte durch eine zusätzliche *side-on*-Koordination zum  $\text{Cp}^*\text{Fe}$ -Fragment den  $\mu_4\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-P}_2\text{O}$ -Liganden von **3** bilden.

Stabile  $\text{N}_2\text{O}$ -Komplexe sind eine Rarität. Für die bei  $-5$   $^\circ\text{C}$  lagerbaren Komplexe vom Typ  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ) wird ein linearer, terminaler  $\text{N}_2\text{O}$ -Ligand vorgeschlagen.<sup>[13]</sup> Über die bei der Bildung von **3** erfolgte Clustererweiterung um ein  $\text{Cp}''\text{Co}$ -Fragment können noch keine Angaben gemacht werden.

### Experimentelles

**3**: 180 mg (0.22 mmol)  $[[\text{Cp}^*\text{Fe}][\text{Cp}''\text{Co}]_2(\text{P}_4)(\text{P})]$  **2**<sup>[2]</sup> wurden in 40 mL Dichlormethan gelöst und 1 min (bei längerem Zutritt von Luft tritt vollständige Zersetzung ein) bei Raumtemperatur an Luft (geöffneter Reaktionskolben) gerührt und anschließend im verschlossenen Reaktionsgefäß 18 h weitergerührt ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand in ca. 5 mL Dichlormethan

gelöst, mit ca. 2 g silyliertem Kieselgel versetzt und im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die Säulenchromatographie (Säule: 8 × 1.0 cm, silyliertes Kieselgel, Petrolether, Wasserkühlung; Petrolether/Diethylether (2/1)) lieferte 52 mg (22 % bezogen auf 2) 3 als dunkelbraune Fraktion. Auf dem Säulenmaterial verblieben größere Mengen eines braunen Rückstandes, der mit keinem gängigen Lösungsmittel eluiert werden konnte.

Eingegangen am 28. April,

veränderte Fassung am 9. August 1999 [Z13325]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3688–3689

**Stichwörter:** Clusterverbindungen • P-Liganden

- [1] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 852–853.
- [2] O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1910–1916.
- [3] Spektroskopische Daten von 3:  $^1\text{H-NMR}$  (200.14 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  des Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{D}_6$  als interner Standard),  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.02 MHz, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 5.79 (s, 1 H), 5.66 (s, 1 H), 5.51 (s, 1 H), 5.32 (s, 1 H), 5.02 (s, 1 H), 4.88 (s, 1 H), 4.78 (s, 1 H), 4.71 (s, 1 H), 4.15 (s, 1 H), 1.86 (s, 15 H), 1.75 (s, 9 H), 1.74 (s, 9 H), 1.70 (s, 9 H), 1.53 (s, 9 H), 1.33 (s, 9 H), 1.22 (s, 9 H);  $^{31}\text{P-NMR}$ : ABMX-Y-Spinsystem ( $P_A = P_1$ ,  $P_B = P_3$ ,  $P_M = P_2$ ,  $P_X = P_5$ ,  $P_Y = P_4$ ),  $\delta$  = 558.8 (s,  $P_A$ ), 501.6 (dd,  $P_B$ ), 265.1 (dd,  $P_M$ ), 120.9 (dd,  $P_X$ ), 99.7 (dd,  $P_Y$ ),  $^1J(P_B P_M) = -190.7$ ,  $^1J(P_X P_Y) = -289.9$ ,  $^2J(P_B P_Y) = 91.6$ ,  $^2J(P_M P_X) = 137.3$  Hz ( $n$  ist wahrscheinlich 2); IR (Pentan):  $\tilde{\nu}(\text{PO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1182 (m, br), 1163 (m, br).
- [4] Kristallstrukturdaten von 3:  $\text{C}_{49}\text{H}_{78}\text{Co}_3\text{FeO}_2\text{P}_5$ ,  $M_r = 1086.60$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.5809(16)$ ,  $b = 21.0882(17)$ ,  $c = 24.391(4)$  Å,  $\beta = 101.825(18)^\circ$ ,  $V = 5326.8(12)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.355$  Mg m $^{-3}$ ,  $T = 293(2)$  K,  $\theta$ -Bereich: 1.96–23.95°, gemessene Reflexe: 51646, unabhängige Reflexe: 8096 ( $R_{\text{int}} = 0.1456$ ),  $R$ -Werte: endgültige  $R$ -Werte ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R_1 = 0.0639$ ,  $wR_2 = 0.1289$ , alle Daten:  $R_1 = 0.1549$ ,  $wR_2 = 0.1481$ . Diffraktometer: Stoe IPDS, Strukturlösung: Direkte Methoden, Programm: SHELXS-97, Verfeinerung: Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$ . Verfeinerungsprogramm: SHELXL-97, Daten/Parameter: 8096/688. Einer der  $\text{Cp}^*$ -Liganden ist rotationsfehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120672“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] W. Wang, G. D. Enright, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12370–12371.
- [6] Z. Mielke, M. Mc Cluskey, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 146–154; M. Mc Cluskey, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2988–2994, zit. Lit.
- [7] a) T. Busch, W. W. Schoeller, *Z. Phys. D* **1989**, 13, 289–294; b) S. A. Jarrett-Sprague, I. H. Hillier, I. R. Gould, *Chem. Phys.* **1990**, 140, 27–33.
- [8] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 403–416.
- [9] W. Wang, A. J. Carty, *New J. Chem.* **1997**, 21, 773–783.
- [10] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137–1155; *Angew. Chem.* **1990**, 29, 1104–1122; K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1–145; O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762.
- [11] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 238–244; b) C. von Hänisch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1494–1498.
- [12] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1991**, 149, 325–331, zit. Lit.
- [13] A. A. Diamantis, G. H. Sparrow, M. R. Snow, T. R. Norman, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 1231–1244, zit. Lit.

## Einbau von magnetischen Nanopartikeln in neue Hybridnetze auf der Basis von Heteropolyanionen und Polyacrylamid\*\*

Cédric R. Mayer, Valérie Cabuil,\* Thierry Lalot und René Thouvenot

Organisch-anorganische Hybridmaterialien haben aufgrund der spezifischen Eigenschaften, die sich aus dem Zusammenwirken der organischen und anorganischen Bestandteile ergeben, in den letzten Jahren zunehmende Beachtung gefunden;<sup>[1]</sup> so sind funktionalisierte Polyanionen für die Entwicklung solcher Materialien von Interesse.<sup>[2]</sup>

Wir stellen im folgenden ein magnetisches Hybridhydrogel vor, das durch Einlagerung dispergierter magnetischer Partikel in ein durch eine metallorganische Spezies vernetztes Polymernetz entsteht. Als Vernetzungsmittel dient eine neue wasserlösliche Vorstufe in Form eines tetrafunktionalierten Polyoxometallats (POMs) der Formel  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSiO})_4]^{4-}$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ).<sup>[3]</sup> Dieses Hybrid besteht aus dem zweifach ungesättigten Polyanion  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  und einem cyclischen Tetrasiloxan  $(\text{RSiO})_4$ , das über vier Si-O-W-Brücken auf die Polyoxometallat-Oberfläche gepropft ist (Abbildung 1).

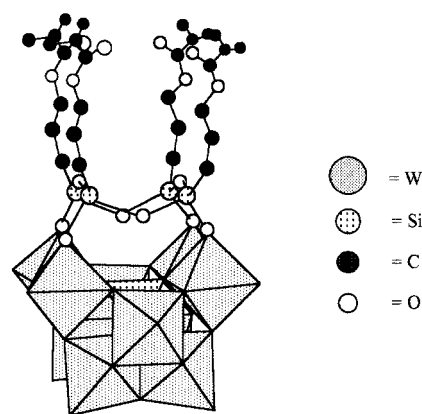


Abbildung 1. Polyederdarstellung der funktionalisierten Polyanions  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSiO})_4]^{4-}$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ).

[\*] Dr. V. Cabuil

UMR 7612, Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées  
équipe Colloïdes Magnétiques  
Université Pierre et Marie Curie, Case 63  
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-44-27-36-75  
E-mail: cabuil@ccr.jussieu.fr

Dr. C. R. Mayer, Dr. R. Thouvenot

ESA 7071, Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires  
Université Pierre et Marie Curie, Case 42  
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. T. Lalot

UMR 7610, Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire  
Université Pierre et Marie Curie, Case 184  
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[\*\*] Die Autoren danken M. Laverge für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, C. Treiner für die Messungen der Oberflächenspannung, J.-C. Bacri, F. Cousin und E. Hasmonay für ihre Hilfe bei den Doppelbrechungsmessungen, D. Talbot für die Herstellung von Nanopartikeln sowie M. Verdaguer und P. Gouzerh für hilfreiche Diskussionen.