

## Zintl-Anionen

### $[\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]^{4-}$ – ein Polyanion mit einer planaren $\text{Pb}_5$ -Einheit\*\*

Li Yong, Stephan D. Hoffmann, Thomas F. Fässler,\*  
Sebastian Riedel und Martin Kaupp\*

Professor Arndt Simon zum 65. Geburtstag gewidmet

Homoatomare Polyeder  $\text{E}_n^{x-}$  der schwereren Elemente der Gruppe 14 werden als Zintl-Ionen bezeichnet. Obwohl die Synthese und Charakterisierung der Zintl-Ionen in Lösung bis in das 19. Jahrhundert zurückreicht,<sup>[1]</sup> sind nur wenige Salze mit homoatomaren Zintl-Ionen aus Lösung isoliert worden.<sup>[2a]</sup> Ihre Zahl ist vergleichsweise klein zur großen Vielfalt der Cluster von Hauptgruppenelementen, die in den Zintl-Phasen beobachtet werden.<sup>[2b,c]</sup> In Lösung existieren zwei gangbare Synthesewege, um diese Polyanionen zu

erzeugen, entweder durch die Extraktion von festen Phasen<sup>[3a]</sup> oder durch direkte Umsetzung von Hauptgruppenmetallen in einem geeigneten Lösungsmittel.<sup>[3b-e]</sup> Mit diesen beiden Methoden wurden Salze homoatomarer Polyeder mit tetraedrischer Struktur,  $[\text{Sn}_4]^{4-}$ ,<sup>[4]</sup> trigonal-bipyramidalen Struktur,  $[\text{E}_5]^{2-}$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ),<sup>[5]</sup> und einfach überdachter, quadratisch antiprismatischer oder dreifach überdachter, trigonal prismaförmiger Struktur,  $[\text{E}_9]^{x-}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $x = 2, 3, 4$ ),<sup>[2a,3,6]</sup> isoliert und strukturell charakterisiert. Unter diesen homoatomaren Polyanionen stoßen insbesondere die häufig auftretenden neunatomigen Polyeder  $[\text{E}_9]^{x-}$  auf großes Interesse,<sup>[7]</sup> da sie leicht synthetisierbar sind und möglicherweise zu ligandfreien Nanomaterialien führen. Anders aufgebaute Zintl-Cluster von Elementen der Gruppe 14, die durch Übergangsmetalle stabilisiert sind, wurden in den letzten Jahren in nur wenigen Fällen beschrieben. Oktaedrische Cluster  $[\text{E}_6]^{2-}$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) liegen in  $[\text{E}_6\{\text{M}(\text{CO})_3\}_6]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) vor und entstehen durch die Reaktion von  $\text{K}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$  mit  $\text{GeI}_2$  und  $\text{SnCl}_2$ .<sup>[8]</sup> Ein *cyclo*- $\text{Sn}_6^{12-}$ -Cluster wird im  $[\text{Sn}_6\{\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\}_2]^{2-}$ -Ion beobachtet, in welchem der  $\text{Sn}_6$ -Ring in Sesselkonformation als  $\eta^3$ -Ligand der beiden Nb-Atome oberhalb und unterhalb des Rings fungiert.<sup>[9]</sup> Die bemerkenswerte Bildung des  $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Ions, in dem sich das Pt-Atom im Zentrum des *closo*-ikosaedrischen  $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Clusters befindet,<sup>[10]</sup> belegt, dass in Lösung Cluster anderer Größe aus  $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Ionen gebildet werden. Wir berichten hier über die Bildung einer neuen planaren *cyclo*- $[\text{Pb}_5]^{4-}$ -Einheit im komplexen  $[\{(\text{OC})_3\text{Mo}\}\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}]^{4-}$ -Ion (**1**), wobei das *cyclo*- $[\text{Pb}_5]^{4-}$  in einzigartiger Weise als  $\eta^5$ -Ligand beider  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmente fungiert.

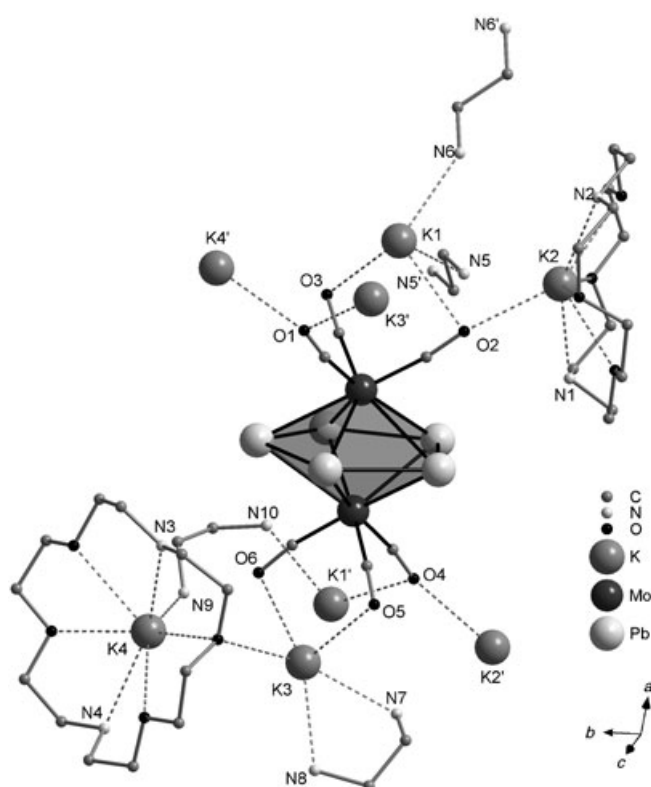
Die Umsetzung einer Lösung von  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  in Ethylendiamin (en) mit  $[\text{MesMo}(\text{CO})_3]$  ( $\text{Mes} = 1,3,5$ -Trimethylbenzol) führt in Gegenwart von  $[\text{2.2.2}]\text{-crypt}^{[11]}$  zu den Additionsprodukten  $[\eta^4\text{-Pb}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^{4-}$ <sup>[12]</sup> und  $[\eta^5\text{-Pb}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^{4-}$ .<sup>[13]</sup> Durch die Verwendung von  $[\text{2.2}]\text{-crypt}$  (Diaza[18]Krone-6) anstelle des häufig verwendeten  $[\text{2.2.2}]\text{-crypt}$  wurde  $\text{K}_2[\text{K}([\text{2.2}]\text{-crypt})_2][\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2](\text{en})_3$  in akzeptabler und reproduzierbarer Ausbeute von ca. 40% erhalten. Durch vorsichtiges Überschieben der Reaktionsmischung mit Toluol wurden schwarze luftempfindliche Kristalle erhalten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> geeignet waren. Mit den vier  $\text{K}^+$ -Ionen pro Clustereinheit ergibt sich für das Clusteranion eine Ladung von 4–. Bemerkenswert ist, dass zwei  $\text{K}^+$ -Ionen nicht von Kronenethern koordiniert sind (Abbildung 1), obwohl vier Äquivalente des  $[\text{2.2}]\text{-Kryptanten}$  eingesetzt wurden. Diese beiden  $\text{K}^+$ -Ionen koordinieren an Stickstoffatome von Ethylendiamin- und  $[\text{2.2}]\text{-crypt}$ -Molekülen sowie an die Sauerstoffatome der Carbonylliganden. Die einmal gebildeten Kristalle sind in gängigen Lösungsmitteln (en, DMF, THF, DMSO und Toluol) unlöslich.

Das Anion **1** enthält einen fünfgliedrigen Ring aus Pb-Atomen in planarer Konformation (Abbildung 2) und weist  $\text{C}_{5v}$ -Symmetrie auf, wenn die CO-Gruppen nicht berücksichtigt werden. Die fünf Winkel des  $\text{Pb}_5$ -Rings sind jeweils fast identisch mit dem Idealwinkel von  $108^\circ$ , und die Winkelsumme von  $540^\circ$  stimmt exakt mit der eines planaren Pentagons überein. Die fünf Pb-Pb-Abstände im Ring liegen in einem engen Bereich von 3.014 bis 3.065 Å und damit an der unteren Grenze von Pb-Pb-Abständen, wie sie in anderen homoato-

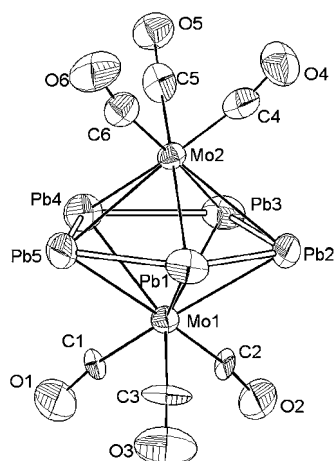
[\*] Dr. L. Yong, Dr. S. D. Hoffmann, Prof. Dr. T. F. Fässler  
Department Chemie  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2891-3186  
E-mail: thomas.faessler@lrz.tum.de

S. Riedel, Prof. Dr. M. Kaupp  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-7135  
E-mail: kaupp@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1072) für die finanzielle Unterstützung.



**Abbildung 1.** Detail aus der Struktur, das die Konnektivität der Atome im Komplex  $K_2[K([2.2]\text{-crypt})][Pb_5\{Mo(CO)_3\}_2](en)_3$  zeigt. Die K-N- und K-O-Abstände sind in der Fußnote [22] zusammengefasst.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur des  $closo-[Pb_5\{Mo(CO)_3\}_2]^{4-}$ -Ions in **1** (thermische Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pb1-Pb2 3.0186(4), Pb1-Pb5 3.0138(4), Pb2-Pb3 3.0647(4), Pb3-Pb4 3.0569(4), Pb4-Pb5 3.0507(4), Mo1-Pb1 3.0762(6), Mo1-Pb2 3.0133(6), Mo1-Pb3 3.0646(6), Mo1-Pb4 3.0393(6), Mo1-Pb5 3.0012(6), Mo2-Pb1 3.0402(6), Mo2-Pb2 3.0582(6), Mo2-Pb3 3.0343(6), Mo2-Pb4 3.0320(6), Mo2-Pb5 3.0929(7); Pb1-Pb2-Pb3, 108.57(1) Pb2-Pb3-Pb4 106.84(1), Pb3-Pb4-Pb5 107.95(1), Pb4-Pb5-Pb1 108.25(1), Pb5-Pb1-Pb2 108.15(1). Weitere Abstände und Winkel sind im Text und in Fußnote [22] zusammengefasst.

maren Zintl-Ionen (z. B.  $[Pb_9]^{4-}$  3.076–3.544 Å,<sup>[3e,15]</sup>  $[Pb_9]^{3-}$  3.022–3.259 Å,<sup>[16]</sup>  $Pb_5^{2-}$  3.075–3.319 Å<sup>[5]</sup>) und durch Übergangsmetalle stabilisierten Zintl-Ionen (z. B.  $[\eta^4-Pb_9Cr(CO)_3]^{4-}$  3.031–3.403 Å,<sup>[17]</sup>  $[\eta^4-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$  3.033–3.329 Å,<sup>[12]</sup>  $[\eta^5-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$  3.055–3.416 Å<sup>[13]</sup>) beobachtet werden. Mit einem Mittelwert von 3.041 Å sind die Pb-Pb-Abstände in diesem *cyclo*- $Pb_5^{4-}$  größer als bei einem typischen Diplumban wie  $Ph_3Pb-PbPh_3$  mit 2.844(4) Å.<sup>[18]</sup> Die Zunahme der Bindungslänge ist für ein solch hochgeladenes Anion zu erwarten. Andererseits sind die Bindungen kürzer als im ungeladenen Diplumbylen  $R_2Pb=PbR_2$  (3.188 Å)<sup>[19]</sup> oder im Hexaarylcyclotriplumban  $(PbR_2)_3$  (3.184 Å).<sup>[20]</sup> Zusätzlich ist anzumerken, dass das hochgeladene *cyclo*- $Sb_5^{5-}$  in  $[Li(NH_3)_4][Li_2(NH_3)_2Sb_5] \cdot 2NH_3$  in einer *envelope*-Konformation (Cyclopentan-artig) vorliegt.<sup>[21]</sup>

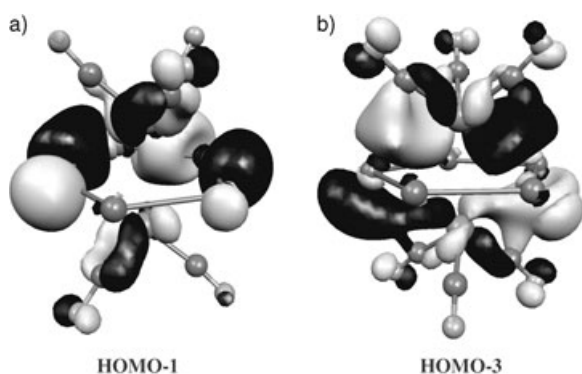
Wie Abbildung 2 zeigt, bindet der  $Pb_5$ -Ring in **1** im  $\eta^5$ -Modus an zwei  $Mo(CO)_3$ -Fragmente. Anders als beim zweifach überdachten, quadratisch-antiprismatischen *closo*- $[\eta^5-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$ -Ion, in dem das Mo-Atom eine Ecke des Antiprismas besetzt und die beobachteten Mo-Pb-Bindungen stark voneinander abweichen (2.962–3.241 Å),<sup>[13]</sup> liegen die Mo-Pb-Bindungslängen in **1** in einem relativ engen Bereich (3.001–3.093 Å) und ähneln eher den Bindungslängen im  $[\eta^4-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$ -Ion (2.985–3.084 Å).<sup>[12]</sup> Die Mo-C-Abstände sind im Anion **1** geringfügig größer (1.917(7)–1.961(7) Å) als die im  $[\eta^5-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$ -Ion (1.874–1.934 Å) und ähneln ebenfalls denen im  $[\eta^4-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$ -Ion (1.926–1.950 Å). Die mittlere C-O-Bindungslänge in **1** (1.195 Å) liegt zwischen den Bindungslängen in  $[\eta^4-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$  (1.184 Å) und in  $[\eta^5-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$  (1.225 Å). Die Mo-C-O-Winkel in **1** weichen mit Werten zwischen 169.8(7)° und 172.1(6)° von der Linearität ab.

Die  $\{Pb_5Mo_2\}$ -Kerneinheit von **1** kann auch als pentagonale Bipyramide beschrieben werden, in der die beiden Mo-Atome die Spitzen besetzen und der Mo-Mo-Vektor senkrecht auf der Mitte des  $Pb_5$ -Ringes steht. Der Mo-Mo-Abstand ist mit 3.2156(8) Å deutlich größer als in der metallorganischen Verbindung  $[Mo_2(CO)_{10}]^{2-}$  (3.123 Å).<sup>[23a]</sup> oder in  $[(C_5H_5)Mo(\eta^5-As_5)Mo(C_5H_5)]$  (2.764 Å).<sup>[23b]</sup>

Gemäß den Wade-Regeln sollte das *closo*- $[Pb_5Mo_2]^{4-}$  ein Polyeder mit 7 Ecken und 16 Elektronen sein. Auf Grundlage des Isolobalkonzeptes kann  $Mo(CO)_3$  als ein Nullelektronenfragment betrachtet werden und erfüllt daher die Elektronenzählregeln für *closo*- $[\eta^4-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$  und *closo*- $[\eta^5-Pb_9Mo(CO)_3]^{4-}$ . Werden die Pb-Atome als Ecken gezählt, die mit zwei Elektronen pro Atom zum Polyedergerüst beitragen, dann ist Cluster **1** entsprechend den Wade-Regeln ein Polyeder mit 14 ( $5 \times 2 + 4$ ) anstelle der zu erwartenden 16 ( $7 \times 2 + 2$ ) Elektronen. Unter der Annahme, dass der  $Pb_5$ -Ring als  $\pi$ -Ligand an einem neutralen  $Mo(CO)_3$ -Fragment fungiert, wäre das  $[Pb_5]^{4-}$ -Ion als ein antiaromatisches System anzusehen. Das Anion **1** kann dann als ein Analogon zu anderen  $4\pi$ -Systemen wie  $[(C_4H_4)Fe(CO)_3]$  betrachtet werden.<sup>[24]</sup>

Nach B3LYP-Dichtefunktionalrechnungen<sup>[25]</sup> für das freie  $[Pb_5Mo(CO)_3]^{4-}$ -Ion mit den aus der Kristallstrukturanalyse entnommenen Strukturparametern, und nach Rechnungen mit je einer Punktladung von +0.5 an den acht nächsten  $K^+$ -Positionen, liegt eine kleine HOMO-LUMO-Lücke von

0.81 eV bzw. 0.45 eV vor. Die Grenzorbitale zeigen eine beträchtliche Rückbindung des tetraanionischen  $\text{Pb}_5$ -Fragments in die tiefliegenden leeren Orbitale eines neutralen  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragments. Die höchsten besetzten Molekülorbitale eines planaren  $\text{Pb}_5^{4-}$ -Ion liegen entweder in der Ebene (gemischter Charakter aus  $\sigma$ -Pb-Pb-Bindungen und freien Elektronenpaaren) oder senkrecht dazu (mit  $\pi$ -Pb-Pb-Charakter). Im Komplex sind beide Arten von Molekülorbitalen stark an der  $\pi$ -Rückbindung zu den beiden  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmenten beteiligt. Jeweils ein Beispiel für beide Fälle ist in Abbildung 3 gezeigt. Während das HOMO-1 (und das nahezu



**Abbildung 3.** Isoflächen (+/−0.03 a.u.) zweier repräsentativer Grenzorbitale des  $[\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]^{4-}$ -Ions. a) HOMO-1 (bildet zusammen mit dem HOMO ein nahezu entartetes Paar); man beachte die Pb-Pb- $\sigma$ -Bindung, das freie Elektronenpaar am Pb und den  $\pi$ -Charakter der Pb-Mo-Bindung. b) HOMO-3 (bildet zusammen mit dem HOMO-2 ein nahezu entartetes Paar); man beachte die Pb-Pb- $\pi$ -Bindung und den  $\pi$ -Charakter der Pb-Mo-Bindung.

energiegleiche HOMO) hauptsächlich Orbitale mit ursprünglichem  $\sigma$ -Charakter innerhalb des  $\text{Pb}_5$ -Ringes aufweist, beschreibt das HOMO-3 (und das nahezu energiegleiche HOMO-2) eher ein  $\pi$ -Orbital mit Bezug auf die Pb-Pb-Bindungen und die Ligand-Metall-Bindungen. Beide Bindungsarten übertragen Ladung in die  $\pi$ -artigen Molekülorbitale der  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmente. In der Tat haben die fünf höchstliegenden besetzten Molekülorbitale des Komplexes  $\text{Pb}_5^{4-} \rightarrow \text{Mo}(\text{CO})_3$   $\pi$ -Bindungscharakter, und nur das HOMO-6 hat  $\sigma$ -Bindungsanteile zwischen den Fragmenten. Das LUMO hat im Wesentlichen Carbonylsauerstoff-Charakter.

Die natürliche Populationsanalyse<sup>[25a]</sup> des freien Tetraanions ergibt eine mittlere Ladung von −1.43 für jedes  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragment und belässt 1.13 zusätzliche Elektronen auf dem  $\text{Pb}_5$ -Ring. Durch Hinzufügen der Punktladungen wird der Ladungstransfer weiter verstärkt auf −1.8 pro  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragment mit einem Restbetrag von −0.4 für den  $\text{Pb}_5$ -Ring. Die Bindungsordnungen nach Wiberg und NAO (Daten sind nicht angegeben) sowie die natürliche Bindungsorbitalanalyse sind im Wesentlichen konsistent mit dem Bild von Einfachbindungen zwischen den Pb-Atomen und partiellen Bindungen zwischen Pb- und Mo-Atomen. Zudem verstärkt die  $\pi$ -Rückbindung die Mo-C-Bindungen (mit partiellem Mehrfachbindungscharakter) und schwächt erwartungsgemäß die C-O-Bindungen. Im Allgemeinen verstärkt die Berücksichtigung der Ladung der Kationen diese Ein-

flüsse der Rückbindung. Der beträchtliche Transfer von Ladung in die  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheiten ist mit den relativ langen C-O- und relativ kurzen Mo-C-Bindungen in Einklang. Die Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF; nicht gezeigt) bestätigt den relativ großen Ladungsübertrag vom zentralen Fünfring zu den  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmenten. Der formale Transfer jeweils eines Elektrons von der  $\text{Pb}_5^{4-}$ -Einheit zu den beiden  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmenten führt zu einer aromatischen  $2\pi$ - $\text{Pb}_5^{2-}$ -Einheit. Als Alternative ist eine dreidimensionale Aromatizität des  $[\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]^{4-}$ -Ions vorstellbar.

Zwar sind bereits einige wenige Tetrel-Fünfringe in Zintl-Phasen bekannt (z. B. in  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,<sup>[26]</sup>  $\text{Li}_8\text{MgSi}_6$ ,<sup>[27]</sup>  $\text{Na}_8\text{BaPb}_6$  und  $\text{Na}_8\text{EuSn}_6$ <sup>[28]</sup>), hier wurde jedoch erstmals eine Verbindung mit planarem  $\text{Pb}_5$ -Ring aus Lösung isoliert. Anders als bei Zintl-Phasen, in denen der Ladungstransfer von der elektropositiven zur elektronegativen Komponente nur formaler Natur ist, kann zu Recht angenommen werden, dass Salze von Zintl-Ionen, die aus Lösung isoliert werden, ionischen Charakter haben.

Die Bildung des Anions **1** belegt, dass in den  $\text{Pb}_9^{4-}$ -Lösungen mehrere Spezies im Gleichgewicht stehen und Redoxprozesse zwischen diesen Spezies ablaufen können. Da die  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren der  $\text{Pb}_9^{4-}$ -Zintl-Ionen in  $\text{NH}_3$  als Lösungsmittel nur ein Signal zeigen, ist anzunehmen, dass der neunatomige Cluster nach Aktivierung durch Übergangsmetalle fragmentiert und wächst.

## Experimentelles

Das Anion **1** wurde unter Argon in einer Handschuhbox oder in einer Schlenk-Anlage synthetisiert. Toluol (Merck) und Ethylendiamin (Merck) wurden über  $\text{K}/\text{CaH}_2$  (Fluka) getrocknet, destilliert und entgast. Die binäre Phase der formalen Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  wurde durch eine Hochtemperaturreaktion (350 °C) ausgehend von elementarem Kalium und Blei im Verhältnis 4:9 hergestellt.  $[\text{MesMo}(\text{CO})_3]$  wurde durch Rückflusserhitzen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (Alfa Inorganics) in einem Überschuss Mesitylen unter Stickstoff als Schutzgas synthetisiert.<sup>[29]</sup>

$\text{K}_4\text{Pb}_9$  (100 mg, 0.049 mmol) und [2.2]-crypt (52 mg, 0.196 mmol) wurden in einem Schlenk-Gefäß A mit ca. 1 mL Ethylendiamin versetzt und 5 min gerührt, bis eine dunkelbraune Lösung entstanden war. In einem Schlenk-Gefäß B wurde  $[\text{MesMo}(\text{CO})_3]$  (15 mg, 0.049 mmol) mit ca. 2 mL Toluol versetzt, wobei eine gelbe Lösung entstand. Die Lösung im Schlenk-Gefäß A wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit der Lösung im Schlenk-Gefäß B versetzt. Die erhaltene Mischung wurde weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt, bis eine rotbraune Lösung entstanden war. Nach Filtration wurde das Filtrat mit Toluol (2 mL) überschichtet. Innerhalb von 48 h fielen dunkelbraune Kristalle von  $[\text{K}([2.2]\text{-crypt})_2\text{K}_2[\text{Pb}_5\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2(\text{en})_3]]$  in einer Ausbeute von 46 mg (ca. 41 % bezogen auf  $\text{K}_4\text{Pb}_9$ ) aus.

Das IR-Spektrum (KBr) von **1** zeigt eine bathochrome Verschiebung der charakteristischen C-O-Streckschwingungen gegenüber  $[\text{MesMo}(\text{CO})_3]$ :  $\tilde{\nu} = 1889$  (vw, sh), 1878 (w), 1737  $\text{cm}^{-1}$  (vs, br). Gemäß quantitativer EDX-Analyse der erhaltenen Kristalle liegen K, Mo und Pb ungefähr in dem zu erwartenden Verhältnis vor.

Eingegangen am 18. Oktober 2004

Online veröffentlicht am 2. März 2005

**Stichwörter:** Blei · Clusterverbindungen · Kronenverbindungen · Molybdän · Zintl-Anionen



- [1] a) A. Joannis, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795; b) eine Übersicht über metallorganisch substituierte Cluster: A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 664; c) S. Yao, Y. Xiong, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6202.
- [2] a) Eine aktuelle Übersicht hierzu: T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 347; b) Polyeder von Elementen der Gruppe 14 in Zintl-Phasen: H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 29; c) S. M. Kauzlarich, *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH, New York, **1996**.
- [3] a) E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1; b) C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557; c) F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1299; d) T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 543; e) T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339.
- [4] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 383.
- [5] a) P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903; b) J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4078; c) M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 37.
- [6] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860.
- [7] a) H. G. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carrillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. J. Grin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2359; b) L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245; c) C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 338; d) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4161; e) A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3213; f) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5789; g) C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1992; h) L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1977.
- [8] a) P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, G. Renner, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1664; b) G. Renner, P. Kircher, G. Huttner, P. Rutsch, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 973.
- [9] B. Kesanli, J. Fetting, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2300.
- [10] a) E. N. Esenturk, J. Fetting, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2132; b) T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242.
- [11] [2.2]-crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan, [2.2]-crypt = 4,13-Diaza[18]Krone-6 = 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan.
- [12] J. Campbell, H. P. A. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 86.
- [13] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, eingereicht.
- [14] Einkristalle von **1** wurden auf Glaskapillaren fixiert. Die Strukturlösung (SHELXS-97) und -verfeinerung (SHELXL-97) erfolgte mit Direkten Methoden und der Methode kleinster Fehlerquadrate gegen  $F^2$  für alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Auslenkungsparametern. Kristallgröße:  $0.5 \times 0.4 \times 0.2$  mm. Zellkonstanten bei 120 K:  $a = 10.662(1)$ ,  $b = 13.639(1)$ ,  $c = 22.598(1)$  Å,  $\alpha = 95.573(1)$ ,  $\beta = 96.283(1)$ ,  $\gamma = 108.553(1)^\circ$ ,  $V = 3066.0(1)$  Å<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P\bar{1}$  (No. 2),  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.445$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 14.404$  mm<sup>-1</sup>; Datensammlung: Nonius Kappa CCD-Goniometer und Röntgengenerator Nonius FR591; Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 25.42$ ; 61 472 gemessene Reflexe, 11 222 unabhängige Reflexe;  $R_{\text{int}} = 0.063$ ,  $R_1 = 0.033$  und  $wR_2 = 0.085$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.039$  und  $wR_2 = 0.089$  für alle Daten. CCDC-252717 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [15] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5798.
- [16] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [17] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937.
- [18] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 92.
- [19] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524.
- [20] F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10172.
- [21] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1512.
- [22] Bindungslängen [Å] und Winkel [°] im *closio*-[Pb<sub>5</sub>[Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>-Ion (**1**): Mo1-C1 1.929(6), Mo1-C2 1.920(6), Mo1-C3 1.961(7), C1-O1 1.193(8), C2-O2 1.220(8), C3-O3 1.168(9), Mo2-C4 1.917(8), Mo2-C5 1.928(7), Mo2-C6 1.925(7), C4-O4 1.202(9), C5-O5 1.195(9), C6-O6 1.194(9), Mo1-Mo2 3.215(1), K1-N5 2.923(8), K1-N6 2.890(6), K1-O2 2.912(6), K1-O3 3.048(6), K1-O'4 2.813(6), K2-N1 2.948(7), K2-N2 2.927(6), K2-O2 2.766(1), K2-O7 2.958(5), K2-O8 2.981(5), K2-O9 2.985(6), K2-O10 2.817(5), K2-O'4 2.903(6), K3-N7 2.776(8), K3-N8 2.948(7), K3-O5 2.879(6), K3-O6 2.913(6), K3-O11 2.756(6), K3-O'1 2.769(1), K4-N3 2.942(7), K4-N4 2.907(8), K4-N9 2.880(7), K4-O11 3.210(6), K4-O12 2.831(5), K4-O13 2.912(6), K4-O14 2.931(6), K4-O'1 2.912(6); Varianz der Abstände  $d(K-N_{\text{en}})$  2.776(8)–2.948(7),  $d(K-N_{\text{Crypt}})$  2.907(8)–2.948(7),  $d(K-O_{\text{Crypt}})$  2.756(6)–2.985(6),  $d(K-O_{\text{CO}})$  2.766(5)–3.048(6); O1-C1-Mo1 170.6(6), O3-C3-Mo1 169.8(7), O2-C2-Mo1 172.1(6), Mo2-C4-O4 172.0(6), Mo2-C5-O5 171.1(6), Mo2-C6-O6 170.0(6). Alle K-O-Abstände liegen im Bereich anderer beobachteter K-O<sub>CO</sub>-Abstände in Verbindungen, die [K(Kronenether)] als komplexe Einheit enthalten.<sup>[30]</sup>
- [23] a) L. B. Handy, J. K. Ruff, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7312; b) A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4727; c) eine Übersicht über cyclische Liganden der Elemente der Gruppe 15: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1104.
- [24] a) G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 131; b) eine aktuelle Übersicht über die Chemie des (Cyclobutadien)eisentricarbonyls: D. Seyferth, *Organometallics* **2003**, 22, 2.
- [25] a) Das Programm Gaussian98<sup>[25b]</sup> wurde mit dem B3LYP-Hybridfunktional<sup>[25c]</sup> für die Rechnungen verwendet. Die Mo-<sup>[25d]</sup> und Pb-Atome<sup>[25e]</sup> wurden durch quasirelativistische „Small-Core“-Pseudopotentiale mit 6s5p3d- und 6s6p4d-Valenzbasisätzen beschrieben. Für die C- und O-Atome wurde der DZP-Basisatz nach Dunning verwendet.<sup>[25f]</sup> Die natürliche Populationsanalyse (NPA)<sup>[25g]</sup> verwendet die in Gaussian98 integrierten Routinen, und die graphische Darstellung der Orbitale erfolgte mit dem Programm Molekel.<sup>[25h]</sup> b) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; C. Lee, W. Yang,

- R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200; d) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123; e) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563; f) T. H. Dunning, P. J. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory, Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**; g) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735; h) siehe z.B.: S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, 54, 766.
- [26] a) R. Nesper, H. G. von Schnering, J. Curda, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3576; b) H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 1033.
- [27] R. Nesper, J. Curda, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* **1986**, 62, 199.
- [28] I. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6490.
- [29] E. L. Muetterities, J. R. Bleeke, A. C. Sievert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 178, 197.
- [30] a) C. Borgmann, C. Limberg, L. Zsolnai, K. Heinze, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 473; b) J. W. Freeman, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 33; c) C. P. Horwitz, E. M. Holt, C. P. Brock, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8136; d) G. Tripepi, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593, 354; e) C. Borgmann, C. Limberg, S. Cunsakis, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 349; f) D. G. Gusev, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13138.