

# Molekulare Ausschnitte von Mo/Zn-Hume-Rothery-Phasen: Synthese und Struktur von $[\{Mo(CO)_4\}_4(Zn)_6(\mu-ZnCp^*)_4]^{**}$

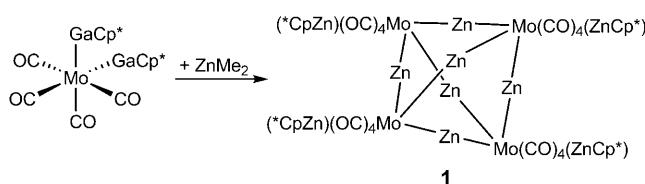
Thomas Cadenbach, Christian Gemel und Roland A. Fischer\*

Zink ist ein wichtiges metallurgisches Element und Bestandteil klassischer Legierungen wie Messing. Mit Übergangsmetallen bildet es zahlreiche binäre und ternäre intermetallische Festkörperverbindungen, deren komplizierte Zusammensetzungen und Strukturen im Konzept der Hume-Rothery-Elektronenphasen beschrieben werden.<sup>[1,2]</sup> Beispielsweise sind die Metallatome der Messingphase  $Cu_5Zn_8$  auf vier verschiedene kristallographische Positionen verteilt, wobei zwei eine ikosaedrische lokale Umgebung aufweisen, während die anderen beiden Positionen von elf- bzw. dreizehneckigen Polyedern niedrigerer Symmetrie umschlossen werden.<sup>[3]</sup> Diese Strukturvielfalt hatte jedoch – bis jetzt – kein Pendant in der Chemie molekularer Zinkverbindungen. Es gibt eine mäßige Zahl von Molekülen mit Übergangsmetall-Zink-Bindungen,<sup>[4,5]</sup> von denen einige sogar „nackte“ Zinkatome als Strukturelement aufweisen.<sup>[6–11]</sup> Allerdings existieren keine homoleptischen Zinkcluster, ausgenommen einer tetraedrischen  $Zn_4$ -Einheit, die in Zeolith X stabilisiert wurde.<sup>[12]</sup> Die geschlossenschalige  $s^2$ -Elektronenkonfiguration zusammen mit der hohen s-p-Aufspaltung der Valenzorbitale von 4 eV benachteiligen stark delokalisierte Zn-Zn-Bindungen mit Zn in der Oxidationsstufe 0.<sup>[13]</sup> Auch ligandenstabilisierte  $Zn_2^{2+}$ -Verbindungen mit Zn in der formalen Oxidationsstufe + I waren bis zur Entdeckung des stabilen Decamethylzinkocens,  $[Cp^*ZnZnCp^*]$  ( $Cp^* = C_5Me_5$ ),<sup>[14,15]</sup> und der anschließenden Synthese von  $[ZnZnL]$  ( $L = \{[(2,6-iPr_2C_6H_3)N(Me)C_2CH]\}$ ) nicht zugänglich.<sup>[16]</sup>

Zink und Gallium sind Nachbarn im Periodensystem und haben vergleichbare Atomvolumina und Elektronegativitäten auf der Allred-Rochow-Skala (1.7 bzw. 1.8). In den vergangenen Jahren haben wir kontinuierlich zur Koordinationschemie molekularer Gallium(I)-Verbindungen wie  $Cp^*Ga$  und  $LGa$  an Übergangsmetallen beigetragen. Unser Fokus lag dabei auf homoleptischen galliumreichen Komplexen und Clustern des Typs  $[T_a(GaR)_b]$  ( $T = \text{Übergangsmetall, } R = Cp^*, L; b > a$ ).<sup>[17–19]</sup> Aus der Sicht eines simplen

Elektronenzählens kann der Zweielektronendonator  $Cp^*Ga$  als Äquivalent zu zwei je ein Elektron liefernden  $ZnCp^*$ -Einheiten oder einem zwei Elektronen liefernden Zinkatom angesehen werden.

Bei der Betrachtung der Synthese von  $[Cp^*ZnZnCp^*]$  aus  $ZnCp^*_2$  und  $ZnEt_2$  unter Berücksichtigung des Sachverhalts, dass Zn und Ga in intermetallischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grad austauschbar sind,<sup>[20]</sup> fragten wir uns, zu welchen Produkten die Umsetzung von  $[T_a(GaCp^*)_b(L)_c]$  mit  $ZnR_2$  ( $R = \text{Me, Et, } Cp^*$ ) führen würde. Hier beschreiben wir das überraschende Produkt der Reaktion des oktaedrischen Molybdän(0)-Komplexes  $[Mo(CO)_4(GaCp^*)_2]$  mit vier Äquivalenten  $ZnMe_2$  in Toluol bei 100 °C (Schema 1). Die



Schema 1. Synthese von Verbindung 1.

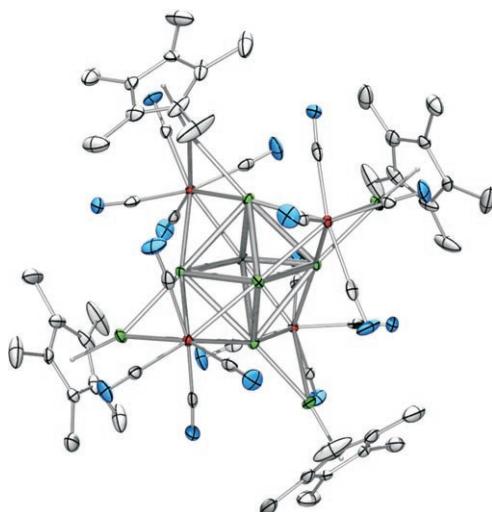
ursprünglich gelbe Reaktionslösung färbte sich innerhalb 1 h dunkelrot. Nach Entfernung aller flüchtigen Stoffe und Kristallisation durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Fluorbenzollösung des Rohprodukts bei Raumtemperatur wurden dunkelrote Einkristalle der Clusterverbindung  $[\{Mo(CO)_4\}_4(Zn)_6(\mu-ZnCp^*)_4]$  (**1**) in reproduzierbaren Ausbeuten von etwa 70 % erhalten.

Der Komplex **1** ist nur schlecht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol oder THF und ist bemerkenswert beständig, wenn er unter Argonatmosphäre, auch ohne Kühlung, gelagert wird. Eine Elementaranalyse sowie AAS schließen das Vorhandensein von Gallium aus und stimmen ausgezeichnet mit dem aus der Verfeinerung der röntgenstrukturanalytischen Daten abgeleiteten Aufbau von **1** überein (Abbildung 1).<sup>[21]</sup> Die Bildung von **1** umfasst eine Reduktion von  $Zn^{II}$  zu  $Zn^I$  und  $Zn^0$  sowie eine Oxidation von  $GaCp^*$  zu einer Mischung von  $Cp^*GaMe_{3-a}$ -Verbindungen und die Bildung von Decamethylfulvalen (NMR-spektroskopisch bestätigt), was insgesamt auf einen Radikalmechanismus hinweist. Ein sehr ähnlicher Austausch von Ga und Zn sowie der Kohlenwasserstoffliganden mit Bildung der gleichen Beiprodukte wird bei der Umsetzung von  $[Mo(GaCp^*)_6]$  mit  $ZnMe_2$  oder  $ZnEt_2$  beobachtet.<sup>[22]</sup> Diese Reaktionen ergeben die mit **1** verwandten ikosaedrischen Mo/Zn-Produkte  $[Mo(ZnCp^*)_3(ZnMe)_9]$  (**2**) und  $[Mo(ZnCp^*)_2(ZnEt)_10]$  (**2-Et**). Wir haben vor kurzem über die Charakte-

[\*] T. Cadenbach, Dr. C. Gemel, Prof. Dr. R. A. Fischer  
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials  
Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr-Universität Bochum  
44870 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4174  
E-Mail: roland.fischer@rub.de

[\*\*] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen, LV. Mitteilung.  
LIV. Mitteilung: T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2008**, DOI: 10.1002/chem.200801328. T.C. bedankt sich beim Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium sowie bei der Research School der Ruhr-Universität für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803449> zu finden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1**, wie sie durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde (thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt). Molybdän rot, Zink grün, Sauerstoff blau, Kohlenstoff grau. Für relevante Atomabstände und Winkel siehe die Hintergrundinformationen.

risierung dieser endohedralem Käfigverbindungen sowie die Aufklärung ihrer außergewöhnlichen Bindungsverhältnisse berichtet.<sup>[22]</sup>

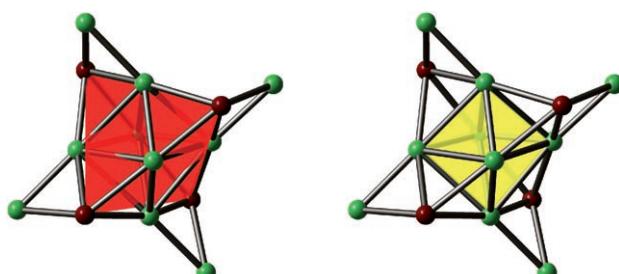
Die Molekülstruktur von **1** im Festkörper ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[21]</sup> Verbindung **1** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}$ . Weitere relevante kristallographische Daten sind in Tabelle S1 zusammengestellt (siehe die Hintergrundinformationen). Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit fast identischer Struktur. Der Cluster kann als Übertetraeder beschrieben werden, das durch vier  $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Einheiten definiert wird (Abbildung 2) und Mo-Mo-Abstände zwischen

zusätzlichen  $\text{ZnCp}^*$ -Liganden, die vier der zwölf Mo-Zn-Bindungen verbrücken, welche jeweils als halbe Kanten des  $\text{Mo}_4$ -Übertetraeders angesehen werden können. Die Zn-Zn-Abstände im  $\text{Zn}_6$ -Oktaeder reichen von 2.6248(7) bis 3.0259(7) Å (durchschnittlich 2.871 Å). Die Zn-Zn-Abstände zwischen den verbrückenden  $\text{ZnCp}^*$ -Liganden und den nur an Metallatome koordinierenden, „nackten“ Zinkatomen betragen 2.5861(7) und 2.6261(7) Å und sind also mit den kleinen Abständen im  $\text{Zn}_6$ -Oktaeder vergleichbar. Insgesamt sind die Zn-Zn-Abstände nur wenig größer als die jeweiligen Zn-Zn-Kontakte in der zinkreichen, dichtest gepackten intermetallischen Festkörperverbindung  $\text{MoZn}_{20.44}$ , die eine ikosaedrische  $\text{MoZn}_{12}$ -Einheit mit Zn-Zn-Abständen von 2.748–2.790 Å aufweist.<sup>[23]</sup>

Im Vergleich dazu ist der Zn-Zn-Abstand im Dimer  $[\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*]$  (2.305 Å) deutlich kürzer, was zweifellos auf das Vorhandensein einer starken, lokalisierten Zn-Zn- $\sigma$ -Bindung zwischen den  $\{\text{Cp}^*\text{Zn}^1\}$ -Einheiten zurückzuführen ist.<sup>[14, 15]</sup> Übergangsmetallkomplexe, die zwei oder mehr Zinkatome in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander aufweisen, zeigen normalerweise keine bedeutenden Zn-Zn-Wechselwirkungen. Ein Beispiel für diese Verbindungsklasse ist  $[(\text{NiCp})_2(\text{ZnCp})_4]$ , in dem Zn-Zn-Abstände von 2.854 und 2.873 Å als nichtbindend besprochen wurden.<sup>[24, 25]</sup>

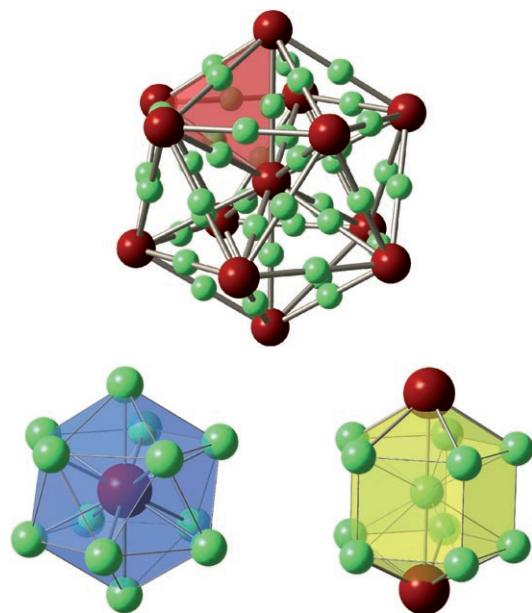
Bemerkenswerterweise sind die Mo-Zn-Abstände mit 2.6640(6)–2.6810(6) Å für  $\text{Mo-ZnCp}^*$  (Durchschnitt 2.6725 Å) fast identisch mit denen zu den „nackten“ Zinkatomen (2.6166(6)–2.7157(6) Å; Durchschnitt 2.6410 Å). Diese Werte sind nah an den Mo-Zn-Abständen von  $\text{MoZn}_{20.44}$  (2.638–2.683 Å).<sup>[23]</sup> Es gibt nur wenige Beispiele für molekulare Mo-Zn-Komplexe, und deren Mo-Zn-Abstände liegen zwischen 2.538(1) und 2.793(3) Å.<sup>[26–28]</sup> Die Mo-C-O-Winkel der vier  $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Fragmente sind alle im Bereich von 176.1(4) bis 178.1(4)°, was sicherlich ausschließt, dass Mo-Zn-Bindungen mit CO-Liganden verbrückt sind. Dies stimmt mit dem Infrarotspektrum von **1** überein, das vier scharfe Absorptionsbanden für terminale CO-Liganden bei 2001, 1970, 1931 und 1908 cm<sup>–1</sup> aufweist.

Offensichtlich gibt es Analogien bezüglich der Koordinationsumgebung der Metallatome von **1** mit der Situation in Mo/Zn-Hume-Rothery-Phasen. Die Zinkatome in  $\text{MoZn}_{20.44}$  besetzen 16 verschiedene Positionen mit Koordinationszahlen von 10 bis 16.<sup>[23]</sup> Die Molybdänatome werden in nur zwei Positionen gefunden, wobei die stärker besetzte eine ikosaedrische Einheit  $\text{MoZn}_{12}$  darstellt. Diese Anordnung wird auch in  $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_6]$  (**2**) angetroffen.<sup>[22]</sup> Stellen Sie sich einen dreidimensionalen polymeren Festkörper vor, das aus (leicht verzerrten)  $\text{Mo}_4\text{Zn}_6$ -Übertetraedern gebildet wird (Abbildung 3, oben). Solch eine Anordnung enthält die Molybdänatome in einer ikosaedrischen  $\text{Zn}_{12}$ -Umgebung (Abbildung 3, unten links), und entsprechend liegen die Zinkatome in einer zweifach überdachten pentagonal-prismatischen  $\text{Zn}_{10}\text{Mo}_2$ -Koordinationsumgebung vor (Abbildung 3, unten rechts). Beides sind auch die Hauptmotive in der Festkörperstruktur von  $\text{MoZn}_{20.44}$ . Es scheint, dass die stark gebundenen CO-Liganden an den  $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Einheiten um den  $\text{Zn}_6$ -Kern ein weiteres Clusterwachstum verhindern und so **1** als einen molekularen „Ausschnitt“ einer polymeren intermetallischen Mo/Zn-Verbindung stabilisieren.



**Abbildung 2.** Das  $\text{Mo}_4$ -Tetraeder (links) und das  $\text{Zn}_6$ -Oktaeder (rechts) in der Molekularstruktur von **1**, wie sie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt wurde.

5.223 und 5.285 Å und perfekte Tetraederwinkel von 60.0° und 109.5° (im Durchschnitt) aufweist. Auf den Kanten des  $\text{Mo}_4$ -Tetraeders befinden sich Zinkatome, die jeweils zwei Molybdänatome fast linear und symmetrisch verbrücken. Diese Situation führt zu einem verzerrten  $\text{Zn}_6$ -Oktaeder, wenn alle Zn-Zn-Kontakte hervorgehoben werden. Die Verzerrung vom idealen Oktaeder ist eine Konsequenz von vier



**Abbildung 3.** Ausschnitt aus einer (imaginären) Mo/Zn-Legierungsstruktur, die aus flächenverknüpften  $\text{Mo}_4\text{Zn}_6$ -Übertetraedern (oben) aufgebaut ist. Die ikosaedrische  $\text{Zn}_{12}$ -Umgebung für die Mo-Atome (unten links) und die zweifach überdachte pentagonal-prismatische  $\text{Zn}_{10}\text{Mo}_2$ -Umgebung (unten rechts) für die Zn-Atome.

Was gibt es über die Elektronenzahl von Molybdän in Verbindung **1** zu sagen?  $\text{ZnCp}^*$  und CO sind Ein- bzw. Zweielektronendonatorliganden, und jedes der „nackten“ Zinkatome trägt zwei 4s-Elektronen für kovalente Bindungen bei, was insgesamt zu 48 Elektronen führt. Somit erhält jedes  $\text{Mo}^0$ -Atom ( $d^6$ ) 12 Elektronen von den Liganden, sodass die 18-Valenzelektronen-Regel perfekt erfüllt ist. Dieser naiven Interpretation zufolge würden die geschlossenschaligen  $\text{Zn}^0$ -Zentren mit  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration, die das  $\text{Zn}_6$ -Oktaeder aufbauen, nur schwache Wechselwirkungen miteinander eingehen. Die Frage allerdings, ob es nicht doch erhebliche kovalente Zn-Zn-Bindungen<sup>[23]</sup> innerhalb des  $\text{Zn}_6$ -Oktaeders gibt, die entweder verschieden oder vergleichbar mit denen im ikosaedrischen  $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$  (**2**) sind, kann erst nach ausführlichen theoretischen Rechnungen beantwortet werden.

Verbindung **1** ist der erste Übergangsmetallcluster, dessen Kern viele Zinkatome in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander enthält, die offensichtlich koordinieren und miteinander wechselwirken. Somit stellt **1** ein molekulares Modell für einen Ausschnitt einer intermetallischen Hume-Rothery-Verbindung dar. Betrachtet man die beiden neuen ligandenstabilisierten Mo/Zn-reichen Moleküle **1** und **2**,<sup>[22]</sup> so zeigt sich das Potenzial der Verbindungen  $[\text{L}_a\text{M}_b(\text{GaCp}^*)_c]$  (Schema 1) als Ausgangsmaterialien für die Synthese zu **1** und **2** ähnlicher Produkte, die molekulare Koordinations- und Clusterverbindungen mit intermetallischen Festkörpern verbinden.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung von Standard-Schlenk- und Gloveboxtechniken in einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor Verwendung getrocknet und mit Argon gesättigt.  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{GaCp}^*)_2]$  wurde nach der Vorschrift in Lit. [29] hergestellt.

**1:** Eine Lösung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{GaCp}^*)_2]$  (0.500 g, 0.809 mmol) in Toluol (4 mL) wurde mit einer  $\text{ZnMe}_2$ -Lösung in Toluol (2 M, 1.70 mL, 3.4 mmol, 4.2 Äquiv. bezogen auf **1**) bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h auf 100°C erwärmt, wobei sich eine dunkelrote Lösung bildete. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit kaltem *n*-Hexan gewaschen ( $2 \times 3$  mL) und in Fluorbenzol gelöst. Umkristallisieren durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in diese Fluorbenzollösung lieferte wohlgeformte Nadeln. Ausbeute: 0.283 g (69%). C, H, Zn-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{O}_{16}\text{Mo}_2\text{Zn}_{10}$ : C 33.19, H 2.98, Zn 32.26; gef.: C 32.89, H 3.11, Zn 33.11.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.10$  ppm (s,  $\text{ZnCp}^*$ ).  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 111.2$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 10.0 ppm ( $\text{C}_3\text{Me}_5$ ). IR (Nujol):  $\nu = 2001, 1970, 1931, 1908 \text{ cm}^{-1}$  (vs, CO).

Eingegangen am 16. Juli 2008

Online veröffentlicht am 8. Oktober 2008

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Gallium · Koordinationschemie · Molybdän · Zink

- [1] H. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electron States in Crystals*, North Holland, Amsterdam, **1962**.
- [2] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* Oxford University Press, London, **1936**.
- [3] J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan, W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1412.
- [4] M. Ohashi, K. Matsubara, H. Suzuki, *Organometallics* **2007**, *26*, 2330, zit. Lit.
- [5] Y. Wang, B. Quillian, C. S. Wannere, P. Wei, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2007**, *26*, 3054.
- [6] J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4562.
- [7] T. Heumann, H. W. Schleicher, H. Venker, *Z. Metallk.* **1969**, *60*, 438.
- [8] J. M. Burlitch, A. Ferrari, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 563.
- [9] M. J. Mays, A. T. T. Hsieh, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2648.
- [10] P. H. M. Budzelaar, H. J. Alberts-Jansen, J. Boersma, G. J. M. Van der Kerk, *Polyhedron* **1982**, *1*, 563.
- [11] C. M. Fafard, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2007**, 4465.
- [12] S. Zhen, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6493.
- [13] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, DC, **1971**.
- [14] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. Del Rio, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693.
- [15] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136. b) E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6626–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6526–6536.
- [16] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944.
- [17] T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636.
- [18] C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2003**, *22*, 2705.
- [19] T. Cadenbach, C. Gemel, D. Zacher, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3438.

- [20] P. Viklund, C. Svensson, S. Hull, S. I. Simak, P. Berastegui, U. Haussermann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5143.
- [21] Kristallstrukturbestimmung von **1** (Oxford Excalibur 2 Diffraktometer): Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97 vorgenommen.<sup>[30,31]</sup>  $C_{50}H_{60}Mo_4O_{16}Zn_{10}$ ,  $M = 2026.50$ , tetragonal, Raumgruppe  $P\bar{4}$ ,  $a = 18.0444(1)$ ,  $c = 10.0674(2)$  Å,  $V = 3277.95(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.053$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 105(2)$  K,  $F(000) = 1984$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 4.381$  mm<sup>-1</sup>, 26852 gemessene Reflexe, 7596 einzigartig ( $R_{\text{int.}} = 0.0532$ ), 389 Parameter,  $R_1 = 0.0440$  (alle Daten),  $wR_2 = 0.0369$  (alle Daten), GOF = 0.768. CCDC-694697 (**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.
- [22] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150.
- [23] T. Nasch, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 95. Zusätzlich ist anzumerken, dass der Atomradius von Zn 1.33 Å beträgt. Beobachtete Zn-Zn-Abstände von ca. 2.62 Å (das entspricht dem kleinsten Abstand im Zn<sub>6</sub>-Oktaeder) und Abstände von 2.59–2.63 Å der Cp\*Zn-Einheiten zu den „nackten“ Zn-Atomen sind also im Bereich bindender Abstände. Bemerkenswerterweise findet sich der Mo<sub>4</sub>Zn<sub>6</sub> Kern von **1** als Strukturmotiv in der Festkörperstruktur der Legierung wieder.
- [24] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. Van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1985**, *4*, 680.
- [25] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. Van der Kerk, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 329.
- [26] J. S. Denis, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5427.
- [27] D. E. Crotty, E. R. Corey, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 920.
- [28] D. E. Crotty, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2346.
- [29] P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stamm, H.-G. Stamm, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462.
- [30] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.