

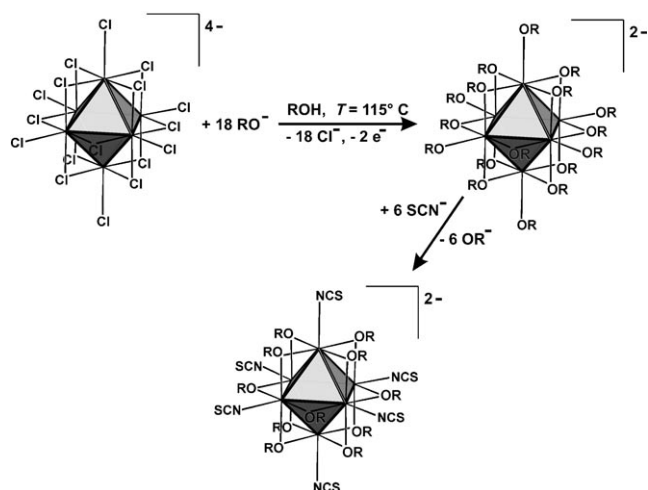
Niob-Alkoholat-Cluster mit oktaedrischem Metallatomgerüst: [K(CH₃OH)₄]₂[Nb₆(OCH₃)₁₈] und [Na([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]₂- [Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆]**

Anke Flemming und Martin Köckerling*

Reduzierte Übergangsmetallhalogenide und -chalkogenide erwecken seit vielen Jahren aufgrund ihrer enormen Strukturvielfalt und ihrer außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften großes Interesse.^[1] Sehr häufig liegen in den Strukturen dieser Verbindungen sechskernige Clustereinheiten mit oktaedrischer Anordnung der Metallatome vor. Sie weisen entweder 8 Liganden über den Oktaederflächen ([M₆X₈]-Typ) oder 12 Liganden über den Oktaederkanten ([M₆X₁₂]-Typ) auf (M = Metall der 3.–8. Nebengruppe des Periodensystems; X = Halogenido- oder Chalkogenidoligand).^[1] Außer einer Vielzahl von Verbindungen, die durch festkörperchemische Hochtemperaturreaktionen gewonnen werden und über Halogenido- oder Chalkogenidobridgen räumlich verknüpfte Clustereinheiten enthalten, existieren Verbindungen mit isolierten Clustereinheiten, die in Lösung durch „Cluster-Exzision“ ausgehend von Festkörperphasen gewonnen werden.^[2] In solchen isolierten Clustereinheiten lassen sich die Liganden auf den *exo*-Positionen des Oktaeders aus Metallatomen durch andere Liganden substituieren, wodurch [M₆X₁₂Y₆]-Einheiten (Xⁱ = innerer, kantenüberbrückender Ligand; Y^a = äußerer, terminal gebundener Ligand)^[3] unterschiedlicher Ladung entstehen. Im Fall von Niobclustern mit Xⁱ = Halogenido sind derartige Komplexteilchen mit Y^a = Cyanido,^[4,5] Isothiocyanato,^[5,6] Azido,^[7] anderen Halogenido,^[8] Nitril,^[9] Wasser^[10] oder Methanol^[11] beschrieben. Die Zahl der Verbindungen, in denen Clusterseinheiten des Typs [Nb₆X₁₂] mit Xⁱ = Cl oder Br isoliert vorliegen, ist groß. Jedoch fehlen entsprechende Verbindungen für Xⁱ = O und F, nicht nur für M = Nb, sondern für alle Metalle der 4. und 5. Nebengruppe des Periodensystems vollständig. Zwar wurden Oxidoniobate mit [Nb₆O₁₂]-Einheiten, die durch Oxidoliganden dreidimensional verknüpft sind, insbesondere von Simon et al. gut untersucht,^[12] jedoch sind Verbindungen, in denen isolierte, mit Nachbareinheiten nur über schwache Wechselwirkungen verknüpfte Cluster mit [M₆O₁₂]-Einheiten vorliegen, unbekannt.^[13]

Wir berichten hier über die ersten beiden Vertreter einer neuen Verbindungsklasse:^[13] reduzierte Alkoholate mit einem Oktaeder aus Niobatomen vom [M₆X₁₂]-Typ. [K(CH₃OH)₄]₂[Nb₆(OCH₃)₁₈] (**1**) und [Na([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]₂·[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆] (**2**) wurden durch Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen,^[14] Elementaranalysen, IR-, FIR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen sowie thermische Analysen charakterisiert.

Beide neuen Clusterverbindungen sind in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Chlorid-basierten Clustern mit Alkoholaten beim Erhitzen in geschlossenen Glasampullen zugänglich. Bei diesen Reaktionen werden sowohl die äußeren als auch die inneren Chloridoliganden vollständig durch Alkoholationen substituiert. Gleichzeitig findet eine Oxidation der Clustereinheit statt (Schema 1).



Schema 1. Umsetzung von Niob-Halogenid-Clustern mit oktaedrischer Metallatommanordnung mit Alkoholationen zu den neuen Niob-Alkoholat-Clustern.

Im Fall von **2** werden in einer anschließenden Substitutionsreaktion die 6 *exo*-Positionen des Clusters mit Isothiocyanatoliganden besetzt. Berichte über die Substitution innerer Liganden an Clustern mit oktaedrischem Metallatomgerüst sind sehr selten.^[2f,13,15] Beide hier vorgestellten Verbindungen enthalten Nb₆-Oktaeder, wie sie in reduzierten Übergangsmetallhalogeniden und -chalkogeniden vorgefunden werden.^[1] Alle Oktaederkanten sind hier von den O-Atomen der Alkoholationen überbrückt, sodass neue [Nb₆(OR)₁₂]⁴⁺-Einheiten vorliegen (**1**: R = CH₃; **2**: R = C₂H₅). Die *exo*-Positionen der Oktaeder aus Niobatomen sind

[*] A. Flemming, Prof. Dr. M. Köckerling
Anorganische Chemie/Festkörperchemie, Universität Rostock
Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6382
E-Mail: Martin.Koeckerling@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/koeckerling/index.htm>

[**] Wir bedanken uns für die Pflege der Röntgengeräte bei Prof. Dr. H. Reinke und für hilfreiche Kommentare bei Prof. Dr. A. Schulz.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805166> zu finden.

mit weiteren Alkoholationen (**1**) bzw. mit Isothiocyanationen (**2**) besetzt. In **1** koordinieren jeweils 3 O-Atome, die über den Kanten zweier gegenüberliegender Flächen des Metallatom-oktaeders angeordnet sind, an je ein Kaliumion, dessen Koordinationssphäre durch die O-Atome von je vier Methanolmolekülen vervollständigt wird. Somit liegen in **1** neutrale zentrosymmetrische $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ -Iontripel vor (Abbildung 1).

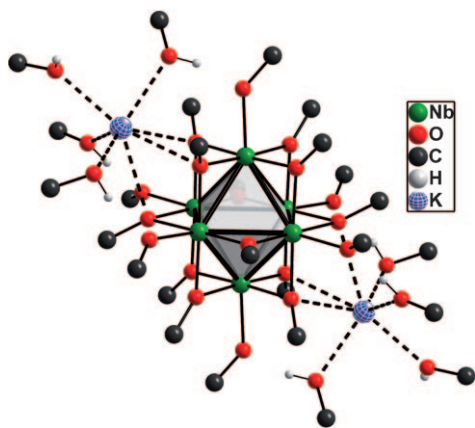


Abbildung 1. Molekülstruktur des Iontripels **1** mit Clusteranion (ohne Methyl-H-Atome, Nb_6 -Oktaeder in Polyederdarstellung).

Die Titelverbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Wie man in Abbildung 2 sieht, sind die molekularen Iontripel im Kristall entlang $[101]$ aufgereiht. Zwischen den Methanolmolekülen benachbarter Iontripel, welche die Kaliumionen umgeben, finden sich kleine $\text{H}\cdots\text{OH}$ -Abstände, die sich aufgrund der $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände (2.549–2.750 Å) als Wasserstoffbrücken interpretieren lassen.

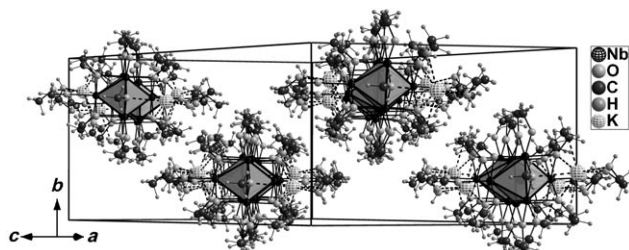


Abbildung 2. Anordnung der isolierten $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ -Iontripel **1** mit Clusteranion im Kristall.

2 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$. In dieser Verbindung wird die Ladung des $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Clusterions mit $\bar{4}$ -Symmetrie (Abbildung 3) durch zwei mit $[18]$ Krone-6 komplexierte Natriumionen kompensiert.

Durch die Kronenether-Komplexierung der Kationen liegen in **2** keine kleinen Abstände zwischen den Kationen und dem Clusteranion vor. Abbildung 4 zeigt die Anordnung der isolierten Ionen in der Elementarzelle. Zusätzlich zu den O-Atomen des Kronenethermoleküls ist an das Natriumion auf beiden Seiten des makrocyclischen Liganden je ein

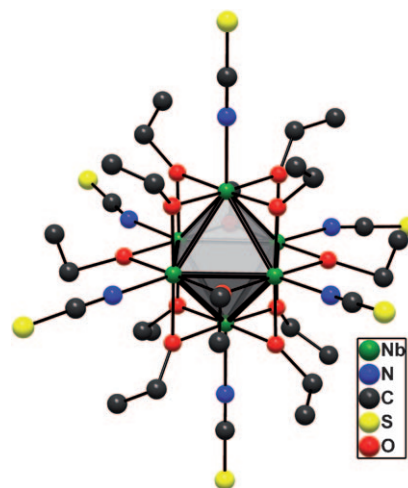


Abbildung 3. Ansicht der Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]^{2-}$ in Kristallen von **2** (ohne H-Atome, Nb_6 -Oktaeder in Polyederdarstellung).

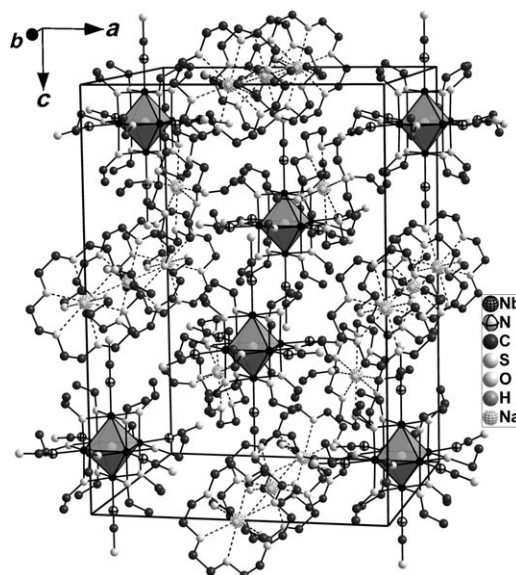


Abbildung 4. Ansicht der Anordnung der Komplexionen in der Elementarzelle von **2**.

Ethanolmolekül koordiniert. $\text{Na}\cdots\text{S}$ -Kontakte werden somit nicht vorgefunden.

Die Strukturparameter der $[\text{Nb}_6\text{O}_{12}]$ -Einheiten beider Verbindungen sind zueinander ähnlich. Die Nb-Nb-Abstände variieren nur geringfügig im Bereich von 2.8655(4) bis 2.8808(4) Å bei einem Mittelwert von 2.873 Å (**1**) bzw. von 2.8497(5) bis 2.8576(5) Å bei einem Mittelwert von 2.855 Å (**2**). Der Mittelwert der Nb-Oⁱ-Abstände in **1** beträgt 2.081 Å und in **2** 2.068 Å. Vergleicht man diese Werte mit denen der $[\text{Nb}_6\text{O}_{12}]$ -Einheiten in reduzierten Oxidoniobaten mit diskreten Metallatomoktaedern, welche die gleiche Zahl an Elektronen im Cluster aufweisen, z. B. in $\text{Mg}_3[\text{Nb}_6\text{O}_{11}]$, $\text{Mn}_3[\text{Nb}_6\text{O}_{11}]$ ^[16] oder auch $\text{Na}_2(\text{Sc}_4\text{Nb}_2)[\text{Nb}_6\text{O}_{12}]_3$ ^[17] so zeigt sich, dass die Nb-Oⁱ-Abstände ähnlich sind, die Nb-Nb-Abstände dagegen im oberen Bereich derjenigen der Oxidoniobate liegen. Hier spiegelt sich der Einfluss der geringeren La-

dungsdichte der Alkoholat-O-Atome im Vergleich zu den Oxidionen der Oxidoniobate auf die Metall-Metall-Bindungsstärke und damit auf die Nb-Nb-Abstände wider. Beim Vergleich der Nb-Nb-Abstände in $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{4+}$ -Einheiten mit $\text{X}^i = \text{Cl}$ und OR wird deutlich, dass diese in den Chloriden erheblich länger sind (in der Größenordnung von 3.02 Å).^[18] Außer der Bindungsstärke kommt bei den Chloriden der Matrixeffekt zum Tragen, der zu längeren Metall-Metall-Bindungen führt.^[19]

Ein Vergleich der Strukturparameter der beiden Titelverbindungen bietet sich auch mit den bisher bekannten Niob-Oxid-Halogenid-Clustern an, die O-Atome auf kantenüberbrückenden Lagen aufweisen.^[20] Während die mittleren Nb-Oⁱ-Abstände ähnlich zu denen der beiden Titelverbindungen sind, z. B. in $\text{Ti}_2[\text{Nb}_6(\text{Cl}^i_8\text{O}^i_4)\text{Cl}^i_6]$ (2.026 Å), variieren die Nb-Nb-Abstände im Bereich von 2.812 bis 2.992 Å, wobei erwartungsgemäß die größeren Abstände für die mit einem Chloratom überbrückten Kanten der stark verzerrten Metallatomoktaeder gefunden werden.^[21]

Interessant ist weiterhin bei dem Vergleich der Titelverbindungen mit den reduzierten Oxidhalogeniden des Niobs, dass in den Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12-m}\text{O}_m]^{(4m)+}$ ab einem Wert von $m = 2$ das ansonsten höchstbesetzte Orbital (Symmetrie a_{2u}) insgesamt antibindenden Charakter aufweist und damit nicht mehr besetzt wird.^[8g, 12a, 22] Somit reduziert sich die Zahl der Cluster-Valenzelektronen bei Auffüllung aller bindenden Orbitale von 16 auf 14, womit das Vorliegen von Dianionen in den Titelverbindungen plausibel ist. Wie die Oxidation der Ausgangsverbindung dabei abläuft, bleibt zunächst unklar. Cluster-Disproportionierungsreaktionen erscheinen möglich, sind aber nicht nachgewiesen. Ähnliche Redoxreaktionen sind in anderen Clustersystemen beobachtet worden.^[1c,n, 15, 23] In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass **2** thermisch recht stabil ist, da bei DSC-Messungen erst oberhalb von ca. 300 °C exotherme Effekte auftreten, die vermutlich auf Zersetzungsreaktionen beruhen. Die DSC-Kurve von **1** dagegen zeigt schon bei ca. 120 °C einen exothermen Peak.

Betrachtet man die beiden Gruppen der bisher bekannten Nb₆-Halogenidcluster mit Alkoholato- oder Isothiocyanatogruppen als Y^a-Funktionen, so zeigt sich, dass beide Titelverbindungen auch in dieser Hinsicht Unikate darstellen, da es von beiden Gruppen bisher nur Vertreter mit 16 Elektronen im Cluster gibt. Die Nb-Y^a-Bindungslängen sind damit mit denen der Titelverbindungen nicht gut vergleichbar. Der Mittelwert der Nb-O^a-Bindungslängen beträgt 2.148 Å in **1**, gegenüber 2.159 Å in $[\text{Na}(222\text{-crypt})]_2[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 7\text{CH}_3\text{OH}$.^[11a] Werden die Y^a-Positionen nicht durch die O-Atome von Alkoholationen, sondern durch die O-Atome neutraler Alkoholmoleküle besetzt, so sind erwartungsgemäß die Nb-O^a-Bindungen länger, z. B. in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (2.252 Å)^[11c] oder in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2.233 Å).^[11e] In **2** beträgt der mittlere Nb-N-Abstand 2.231 Å. In den bisher bekannten Niob-Chlorid-Clusterverbindungen mit Isothiocyanatoliganden vom Typ $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ mit A = K, Rb, NH₄, Cs, Ph₄P liegen die Nb-N-Abstände in einem Bereich von 2.211 bis 2.243 Å.^[5, 6]

Mit den beiden hier vorgestellten neuen Verbindungen wird gezeigt, dass nicht nur die äußeren, sondern auch die

inneren Liganden in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Einheiten substituiert werden können. Es sollte jetzt möglich sein, eine Vielzahl neuer Clusterverbindungen zu synthetisieren, die z. B. andere Pseudohalogenidoliganden an den Xⁱ-Positionen tragen. Auch scheint nun das Ziel greifbar zu sein, mithilfe von di- oder multifunktionellen Liganden neue Strukturen aus vernetzten Clustern zu synthetisieren, die interessante Eigenschaften aufweisen sollten.

Experimentelles

1: $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (100 mg, 74 mmol) wurde mit einem 18-fachen Überschuss an Kaliummethanolat (93.4 mg, 1331 mmol) in Methanol (4 mL) gelöst und 5 Tage lang in einer verschlossenen Glasampulle auf 115 °C erhitzt. Die Lösung wurde filtriert, und das Lösungsmittel wurde entfernt. Durch Aufnehmen in CH_2Cl_2 und anschließende Filtration konnte das Produkt weiter gereinigt werden. Das Lösungsmittel wurde zur Kristallisation wieder durch Methanol ersetzt. Braune Kristalle wurden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur in der Schutzgasbox erhalten. Ausbeute bezogen auf $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$: 61 mg, 57 %.

2: Analog zur Synthese von **1** wurde eine Lösung von $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und Natriummethanolat (95.1 mg, 1398 mmol) in 4 mL Ethanol hergestellt. Zu dem klaren Filtrat wurden 6 Äquivalente (bzgl. eingesetztem $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$) trockenes NaSCN (37.8 mg, 466 mmol) und 2 Äquivalente [18]Krone-6 (41.1 mg, 155 mmol) zugefügt. Dunkelrote Kristalle wurden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhalten. Ausbeute bezogen auf $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$: 132 mg, 77 %.

Weitere Details zu den Synthesen, den Röntgenstruktur- und CHNS-Analysen, den IR-, FIR- und UV/VIS-spektroskopischen Messungen sowie zu den thermischen Untersuchungen können in den Hintergrundinformationen eingesehen werden.

Eingegangen am 22. Oktober 2008,
veränderte Fassung am 17. Dezember 2008
Online veröffentlicht am 19. Februar 2009

Stichwörter: Alkoholate · Clusterverbindungen · Niob · Strukturaufklärung

- [1] a) A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159–183; b) *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithly), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *46*, 1–49; d) C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 933–948; e) A. Simon in *Clusters and Colloids—From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 373–458; f) J. D. Corbett in *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry*, (Hrsg.: E. Parthé), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 27–56; g) J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 575–587; h) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5178–5191; i) F. A. Cotton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1961–1968; j) T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53; k) C. Perrin, S. Cordier, S. Ihmaïne, M. Sergent, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 123–133; l) A. Simon, H.-J. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneider, L. Eyring) Elsevier Science, Amsterdam, **1991**, S. 191–285; m) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93–107; n) T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213–235.
- [2] a) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868–885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840–856; b) J. R. Long, L. S. McCarty, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4603–

- 4616; c) J. R. Long, A. S. Williamson, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 248–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 226–229; d) O. M. Yaghi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4778–4784; e) X. Xie, J. N. Jones, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 522–527; f) C. E. Runyan, Jr., T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7909–7910.
- [3] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–868.
- [4] a) B. Yan, H. Zhou, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818–8822; b) N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3128–3130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3002–3004; c) N. G. Naumov, S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, V. E. Fedorov, C. Perrin, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 503–510.
- [5] a) A. Flemming, A. Bernsdorf, M. Köckerling, *J. Clust. Sci.*, DOI: 10.1007/s10876-008-0217-2; b) N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1359–1367.
- [6] a) N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Chem. Commun.* **2004**, 1126–1127; b) O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 411–416.
- [7] a) H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 921–924; b) O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1377–1381; c) O. Reckeweg, H.-J. Meyer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 920–922.
- [8] a) A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248; b) P. B. Fleming, L. A. Müller, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1–4; c) A. Broll, D. Juza, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 69–79; d) A. Broll, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1970**, *22*, 367–368; e) C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 933–948; f) S. Ihmaïne, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 323–332; g) O. Peña, S. Ihmaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 285–290; h) S. Ihmaïne, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *Physica B* **1990**, *163*, 615–617; i) C. Perrin, S. Cordier, S. Ihmaïne, M. Sergent, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 123–133; j) S. Ihmaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 813–816; k) S. Ihmaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 705–707; l) T. Duraisamy, J. S. Qualls, A. Lachgar, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 227–231; m) A. Nägele, E. Anokhina, J. Sitar, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 139–144.
- [9] A. Flemming, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2309–2315.
- [10] a) M. Vojnovic, N. Brničević, I. Bašić, R. Trojko, M. Miljak, I. D. Desnica-Frankovic, *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 211–225; b) H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 10–22; c) F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1699–1702.
- [11] a) U. Beck, A. Simon, N. Brničević, S. Širac, *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 837–848; b) N. Brničević, F. Mušević, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4532–4535; c) L. F. Piedra-Garza, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8829–8831; d) B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1966**, *11*, 74–75; e) I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 725–732.
- [12] a) J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1463–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1437–1456; b) G. Svensson, J. Köhler, A. Simon in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithly), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1509–1550, zit. Lit.
- [13] Der einzige bisher bekannte oktaedrische M_6 -Cluster, der ausschließlich Methanolatoliganden trägt, ist ein Molybdäncluster vom $[M_6X_8]$ -Typ: a) P. Nannelli, B. P. Block, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2423–2426; b) M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1984**, *3*, 475–478.
- [14] Kristallstrukturanalysen: Röntgen-Beugungsdaten wurden an einem Bruker-Nonius APEX-X8-CCD-Diffraktometer unter Verwendung von MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) gesammelt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97 (Direkte Methoden) gelöst und mit SHELXL-97 verfeinert (Full-matrix-least-squares-Verfeinerungen der F^2 -Daten).^[24] Die Positionen der Hydroxy-H-Atome der Methanolmoleküle wurden der Differenzelektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert. Alle anderen H-Atome wurden auf idealisierten Positionen berechnet und nach einem Reitermodell verfeinert. **1**: braune Kristalle, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), $a = 26.177(2)$, $b = 12.1643(8)$, $c = 19.151(2) \text{ \AA}$, $\beta = 117.315(5)^\circ$, $V = 5418.0(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R1 = 0.0295$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.0747$ (alle Daten), 6183 symmetrieunabhängige Reflexe, 288 Parameter. **2**: dunkelrote Kristalle, tetragonal, $I4/a$ (Nr. 88), $a = 19.0590(6)$, $c = 27.055(2) \text{ \AA}$, $V = 9827.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R1 = 0.0507$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1634$ (alle Daten), 5842 symmetrieunabhängige Reflexe, 265 Parameter. CCDC-697148 (**1**) und -697149 (**2**) enthalten 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 erhältlich.
- [15] J. B. Willems, H. W. Rohm, C. Geers, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197–6203.
- [16] a) B. O. Marinder, *Chem. Scr.* **1977**, *11*, 97–101; b) R. Burnus, J. Köhler, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 536–538.
- [17] S. Cordier, K. Kirakci, B. Fontaine, J.-F. Halet, R. Gautier, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 883–893.
- [18] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 812–816.
- [19] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 56–74.
- [20] a) E. Anokhina, A. Lachgar in *Inorganic Chemistry in Focus III* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 79–104; b) C. Perrin in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1563–1590, zit. Lit.
- [21] E. V. Anokhina, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 538–540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 522–525.
- [22] a) Z. Lin, I. A. Williams, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3277–3287; b) F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J.-Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6199–6207; c) T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372, zit. Lit.
- [23] a) F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198–8200; b) F. Rogel, Dissertation, Iowa State University, Ames, IA **1990**.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 und SHELXL-97, Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.