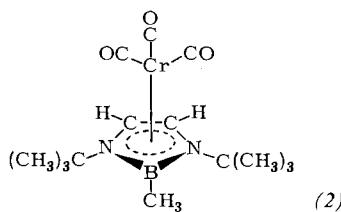


Durch Umsetzung von (1a) mit  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$  in Dioxan bei  $85^\circ C$  entsteht (2) mit 91% Ausbeute; (1a) kann auch im Überschuß ohne weiteres Lösungsmittel verwendet werden, was jedoch die Produktausbeute nicht erhöht. (2) kristallisiert in gelben Nadeln, die in Ethern löslich sind. Die luftbeständigen Kristalle zersetzen sich oberhalb ca.  $170^\circ C$ .



Im Massenspektrum von (2) treten neben dem Molekül-Ion bei  $m/e=330$  ( $I_{rel}$  14.5 %) als charakteristische Fragmente  $LCrCO^+$  (7.2) [ $L=(1a)$ ],  $LCr^+$  (100) sowie der freie Heterocyclozus selbst (21.4) auf. Erstaunlich erscheint die Stabilität des vollständig decarbonylierten Fragments  $LCr^+$ . – Entsprechend der lokalen Symmetrie  $C_3v$  der  $Cr(CO)_3$ -Gruppe findet man im IR-Spektrum von (2) zwei sehr starke vCO-Banden bei  $1929$  und  $1813\text{ cm}^{-1}$ , die das Diazaborolin (1a) als sehr starken Donorliganden ausweisen. Die Schwingungen des koordinierten und des freien Diazaborolins unterscheiden sich nicht wesentlich; nur die der  $C=C$ -Doppelbindung in (1a) zuzuordnende Bande bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  ist an (2) nicht mehr zu beobachten. – In Übereinstimmung mit dem Befund, daß zunehmendes Donorvermögen des aromatischen Liganden in  $(ar)Cr(CO)_3$  eine stärkere Entschirmung der C-Atome in den Carbonylgruppen bewirkt<sup>[31]</sup>, ist  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$  bei (2) mit 234.6 ppm (Tabelle 1) gegenüber  $Cr(CO)_6$  mit 212.5 ppm<sup>[32]</sup> deutlich tieffeldverschoben. Die Ligandenstärke von (1a) entspricht somit der des Mesitylens in  $(\pi\text{-Mesitylen})Cr(CO)_3$  mit  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})=235.1\text{ ppm}$ <sup>[4]</sup>.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten [a] von (1a) und (2).

	(1a)	(2)
$^{11}\text{B-NMR}$ , $\delta$ [ppm] rel. $BF_3\text{-OEt}_2$ (in $\text{CDCl}_3$ )		
	26.2	18.3 [5]
$^1\text{H-NMR}$ , $\delta$ [ppm] rel. TMS (in $\text{CDCl}_3$ )		
CH	6.16 (2)	6.05 (2)
<i>t</i> Bu	1.43 (18)	1.46 (18)
Me	0.73 (3)	1.10 (3) [6]
$^{13}\text{C-NMR}$ , $\delta$ [ppm] rel. TMS (in $\text{CDCl}_3$ )		
C(Ring)	111.5	89.8
$C(CH_3)_3$	52.5	56.9
$C(CH_3)_3$	22	31
CO	—	234.6

[a] Positive Vorzeichen bedeuten Tieffeldverschiebung gegen den Standard.

### (1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl- $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolin)tri-carbonylchrom (2)

2.26 g (8.7 mmol)  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$  und 5.82 g (30.0 mmol) (1a) werden in 80 ml getrocknetem,  $N_2$ -gesättigtem Dioxan unter Luftausschluß 6 h auf  $85^\circ C$  erhitzt. Um freigesetztes Acetonitril aus dem Gleichgewicht zu entfernen, wird es wiederholt in eine Kühlzelle abgezogen. Die braungelbe Reaktionslösung wird heiß filtriert und auf  $10^\circ C$  abgekühlt. Der so erhaltene Niederschlag wird abgetrennt und mit Petrolether ( $K_p=40\text{--}60^\circ C$ ) gewaschen. Extraktion mit Ether ergibt weiteres (2), insgesamt 2.56 g (91 %). Die Zusammensetzung des Produkts wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

Eingegangen am 13. Januar 1977 [Z 648]

[1] a) J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* 51, C1 (1973);  
b) L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* 86, 519 (1974); *Angew. Chem.*

Int. Ed. Engl. 13, 467 (1974); G. Schmid, J. Schulze, *Chem. Ber.*, im Druck.

- [2] J. Kroner, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 71, 165 (1974); K. Niedenzu, J. S. Merriam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406, 251 (1974).
- [3] G. M. Bodner, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* 13, 1335 (1974).
- [4] B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 2012.
- [5] Vgl. G. Schmid, *Chem. Ber.* 103, 528 (1970); H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, *ibid.* 102, 95 (1969); H. Nöth, W. Regnet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 352, 1 (1967).
- [6] Vgl. W. Siebert, K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 434 (1976).

### $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , neue Schichtverbindungen mit Anionenaustausch- und Quellvermögen

Von Hanns-Peter Boehm, Johann Steinle und Carmen Vieweger<sup>[\*]</sup>

Schichtstrukturen mit negativ geladenen Schichten und dazwischen austauschbaren Kationen sind gut bekannt. Häufig zeigen sie eindimensionales innerkristallines Quellvermögen<sup>[1]</sup>. Hingegen wurden – abgesehen von den Graptitsalzen – nur selten Verbindungen mit Schichtkationen und austauschfähigen Anionen beschrieben<sup>[2]</sup>. Die unbefriedigend gedeutete Beobachtung<sup>[3]</sup>, daß sich Zinkoxid bei Besprühen mit einer alkoholischen Lösung von Chrom(III)-nitrat rosa verfärbt, veranlaßte uns, die Reaktion von  $ZnO$  mit Lösungen von  $Cr^{III}$ -Salzen zu untersuchen. Wir erhielten dabei eine neue Schichtverbindung, in der austauschbare Anionen zwischen brucitähnlichen Schichten eingelagert sind.

$ZnO$  setzt sich mit wässrigen Lösungen von Hexaaqua-chrom(III)- oder Tetraquadichlorochrom(III)-Ionen bei Raumtemperatur in wenigen Tagen, bei  $60$  bis  $80^\circ C$  in wenigen Stunden zu einem voluminösen, grau- bis rosavioletten Bodenkörper um, der ein charakteristisches Röntgen-Pulverdiagramm aufweist. Bei Chromüberschluß sind die Reflexe von  $ZnO$  nach Reaktionsende nicht mehr zu erkennen.

Die Analyse der bei  $110^\circ C$  getrockneten Produkte ergab die Summenformel  $\text{Zn}_2\text{CrO}_3\text{X} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  oder  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ). Da das Auftreten von  $\text{O}^{2-}$  unter den Herstellungsbedingungen unwahrscheinlich ist, schreiben wir den neuen Verbindungen in Analogie zu  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+\text{X}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[2a]</sup> die Formel  $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]^+\text{X}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu. Ihre grauviolette Farbe ist damit in Einklang zu bringen, daß  $\text{Cr}^{3+}$  in brucitähnlichen Schichten oktaedrisch von  $\text{OH}^-$  umgeben ist. Die für die  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ -Verbindungen nachgewiesene Koordinationszahl 7 der Ca-Ionen<sup>[4]</sup> erscheint für die kleineren Zn-Ionen wenig wahrscheinlich, letztere besetzen vermutlich Oktaeder- oder Tetraederlücken der Hydroxid-Doppelschichten.

Die Reflexe der linienarmen Röntgen-Pulverdiagramme ( $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung) ließen sich als (001)-Reflexe und verbreiterte (hk)-Kreuzgitterinterferenzen eines turbostratisch gestörten Schichtengitters indizieren. Die Schichtabstände (in  $c$ -Richtung) sind vom eingelagerten Anion abhängig (vgl. Tabelle 1). Die (hk)-Reflexe wurden als (11), (20), (30) und (22) eines zweidimensionalen Gitters hexagonaler Symmetrie mit  $a_0=0.536\text{ nm}$  indiziert. Das entspricht den Durchmessern von zwei  $\text{OH}^-$  innerhalb einer dichten Dreieckspackung. Die Äquivalentfläche pro Schichtladung ist mit  $0.249\text{ nm}^2$  sehr ähnlich wie in den Glimmern. Manche Präparate ließen schwache und diffuse (hkl)-Reflexe erkennen. Aus den pyknometrisch bestimmten Dichten ergibt sich eine Formeleinheit pro Elementarzelle, die in  $c$ -Richtung zwei Hydroxidschichten und

[\*] Prof. Dr. H. P. Boehm, C. Vieweger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Dr. J. Steinle  
jetzt: AEG-Telefunken AG, D-4788 Warstein 2

eine Anionenschicht enthält. Die Röntgendiffektionen sind nur wenig geringer als die mit den Biltzschen Rauminkrementen<sup>[5]</sup> für die Bestandteile berechneten Dichten. Versuche, die feinteiligen Niederschläge (spezifische Oberfläche 5 bis 22 m<sup>2</sup>/g) zu besser kristallisierten Substanzen zu altern, blieben erfolglos.

Das zunächst bei Raumtemperatur luftgetrocknete Chlorid hatte einen geringfügig größeren Schichtabstand (0.776 nm), der bei 110°C irreversibel auf den in Tabelle 1 angegebenen Wert schrumpfte (Gewichtsverlust 11.49%, entsprechend 2.27 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit). Das Nitrat veränderte den Schichtabstand beim Trocknen nicht, verlor aber dennoch bei 110°C irreversibel 4.32 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit.

Die Anionen X<sup>-</sup> der Verbindungen sind austauschbar. So konnten bei Einwirkung von 2 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung auf das Chlorid die Cl<sup>-</sup>-Ionen nach 1 h quantitativ in der Lösung nachgewiesen werden (nach 15 min bei 60°C); der Schichtabstand des Reaktionsproduktes entsprach dem des direkt synthetisierten Nitrats. Vollständiger Austausch wurde auch mit Lösungen von NaF, NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erreicht; mit NaClO<sub>4</sub> erfolgte im ersten Schritt nur 50proz. Anionenaustausch. Analog tauschte das Nitrat mit einer 1 M NaCl-Lösung im ersten Schritt die Ionen nur zu 90 % aus, mit Bromid zu 52 % und mit Iodid zu 41 %. Besonders große Schichtabstände wurden nach Behandlung mit Natriumalkylsulfaten gemessen (Tabelle 1). Bei wiederholten Experimenten traten hier Abweichungen in der letzten Stelle der angegebenen Werte auf. Diese Erscheinung, die auf zusätzlicher Einlagerung von Wasser oder auf Unregelmäßigkeiten in der Konformation der Alkylketten<sup>[6]</sup> beruhen kann, wurde auch bei n-Alkylammonium-Schichtsilikaten beobachtet<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Schichtabstände der Verbindungen [Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>·2H<sub>2</sub>O.

X <sup>-</sup>	d [nm]	X <sup>-</sup>	d [nm]
F <sup>-</sup>	0.751	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.11
Cl <sup>-</sup>	0.773	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.37
Br <sup>-</sup>	0.785	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.615
I <sup>-</sup>	0.840	n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.80
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.762	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.89
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.888	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.26
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.180		
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.180		
1/2 HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.090		

Die Verbindungen mit anorganischen Zwischenschicht-Anionen zeigen in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln keine eindimensionale Quellung. Hingegen fanden wir bei den Verbindungen mit X<sup>-</sup> = Alkylsulfat eindimensionale Quellung unter n-Alkylalkoholen oder -aminen (Tabelle 2). Dieses Verhalten ist dem der Alkylammonium-Schichtsilikate analog<sup>[1, 7]</sup>; der Schichtabstand bei Einlagerung von Dodecylsulfat und Dodecanol entspricht recht genau dem für Alkyl-doppelschichten berechneten Wert von 4.13 nm.

Tabelle 2. Quellung von [Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·nH<sub>2</sub>O in n-Alkanolen und n-Dodecylamin.

Quellungsmittel	d [nm]	Quellungsmittel	d [nm]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	2.83	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	4.11
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2.92	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> OH	4.24
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	3.08	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	4.49
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	3.37		
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH	3.82	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub>	4.17

Versuche zur Herstellung ähnlicher Schichtverbindungen des gleichen Typs, in denen Zn<sup>2+</sup> und Cr<sup>3+</sup> durch andere zwei- und dreiwertige Kationen ersetzt sind, führten bisher nur im System CuO/Cr<sup>III</sup>-Salz zum Erfolg.

### Arbeitsvorschriften

2 bis 3 g ZnO werden mit wenig Wasser zu einem glatten Brei verrührt, zu dem man 10 ml einer ca. 1 M Chromsalzlösung (pH ≈ 4) gibt. Die entfärbte Lösung wird nach 1 d durch frische Lösung ersetzt. Nach zweimaliger Wiederholung wird die Lösung auch innerhalb 14 d nicht mehr entfärbt. Der abfiltrierte Bodenkörper wird mit Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Für den Ionenaustausch werden 250 mg der Cl<sup>-</sup>- oder NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-haltigen Substanz mit 10 ml 1 N, 2 N oder 5 N Alkalimetallsalz-Lösungen geschüttelt. Nach bestimmter Zeit wird in einem aliquoten Teil der Lösung Cl<sup>-</sup> potentiometrisch titriert. Falls erforderlich, erneuert man die Austauschlösung.

Eingegangen am 19. Januar 1977 [Z 654]

- [1] Ar. Weiß, Angew. Chem. 75, 113 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 134 (1963); Clays Clay Miner. 10, 191 (1963).
- [2] a) W. Feitknecht, H. W. Buser, Helv. Chim. Acta 34, 128 (1951); b) R. Allmann, Chimia 24, 99 (1970).
- [3] S. R. Morrison, J.-P. Bonelle, J. Catal. 25, 416 (1972).
- [4] R. Allmann, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1968, 140.
- [5] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. L. Voss, Leipzig 1934.
- [6] G. Lagaly, Ar. Weiß, Angew. Chem. 83, 580 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 558 (1971); G. Lagaly, S. Fitz, Ar. Weiß, Clays Clay Miner. 23, 45 (1975).
- [7] Ar. Weiß, G. Lagaly, Kolloid-Z. Z. Polym. 216/217, 356 (1967); G. Lagaly, Angew. Chem. 88, 628 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 575 (1976).

### Steuerung der Additionsrichtung bei der nickel-katalysierten 2:1-Mischoligomerisierung von Butadien mit Monoolefinen durch Variation der Störung im Monoolefin<sup>[\*\*]</sup>

Von Paul Heimbach, Achim Roloff und Hartmut Schenkluhn<sup>[\*]</sup>

Die Bildung unterschiedlicher Produkte in Abhängigkeit von der Art der Liganden am Katalysator (Ligandensteuerung) wird bei metall-katalysierten Prozessen vielfach beobachtet, beispielsweise bei der Cyclooligomerisierung von Butadien<sup>[1]</sup>, bei der Propen-Dimerisierung an Ni-Katalysatoren<sup>[2]</sup> und bei der Oxosynthese an Rh-Katalysatoren<sup>[3]</sup>. Um eine entsprechende Substratsteuerung untersuchen zu können, braucht man Systeme, die keiner Ligandensteuerung unterliegen. Für die Mischoligomerisierung von Butadien mit Propylen an Nickel-Katalysatoren fanden wir<sup>[4]</sup>, daß die Additionsrichtung bei Einschub des Monoolefins in die Metall-Allyl-Bindung von der Natur zusätzlicher Liganden unabhängig ist<sup>[5]</sup>. Eine Störung (St) im Monoolefin durch Einführung eines Substituenten (1) oder durch Substitution eines sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatoms durch Stickstoff (2) beeinflußt jedoch die Additionsrichtung (Abb. 1).

Als monoolefinische Partner des Butadiens haben wir die in Abbildung 1 aufgeführten Substrate eingesetzt. Man erkennt aus Tabelle 1 die Abhängigkeit der Additionsrichtung von

[\*] Prof. Dr. P. Heimbach [+], Dr. A. Roloff, Dr. H. Schenkluhn  
Universität Essen – Gesamthochschule, Fachbereich Chemie  
Postfach 6843, D-4300 Essen 1  
und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Steuerung metall-katalysierter Reaktionen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: F. Brille, P. Heimbach, H. Schenkluhn, noch unveröffentlicht. – Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.