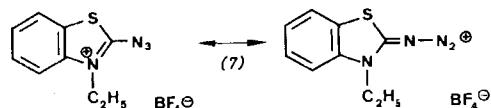


Tabelle 1. Aus (3) und (5) in CH_2Cl_2 synthetisierte Diazoniumverbindungen (4) und Diazooverbindungen (6).

Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C] Solvens	Bedin- gungen	IR (KBr) [cm ⁻¹] [c]	¹ H-NMR [d]	MS	Lit.	¹³ C-NMR [d]
	(4a)	90–92	130 (Zers.) CH_3COOH	8 h, 20 °C [a]	2205 6.55 (dd, H-4), 6.70 (d, $J=1.8$, H-6), 6.9 (br., 2OH), 7.98 (d, $J=9.0$, H-3), DMSO	136 (M^+), 108, 80		86.5 (S, m, C-2), 103.0 (D, d, C-4), 113.0 (D, d, C-6), 132.9 (D, C-3), 167.9 (S, d, C-5), 171.4 (S, d, d, C-1), DMSO
	(4b)	53–55	194–196 (Zers.) CH_3COOH	5–6 h, 20 °C	2210, 2230 2.58 (s, 2CH ₃), 6.4 (br., OH), 6.9 (s, H-2, 6), DMSO	148 (M^+), 120, 107, 91, 77		21.7 (Q, m, C-7, 8), 103.9 (S, m, C-4), 121.7 (D, m, C-2, 6), 151.9 (S, q, C-3, 5), 172.3 (S, t, C-1), D ₂ O
	(4c)	57–58	140–144 (Zers.) <i>i</i> PrOH oder CH_3COOH	8 h, 20 °C	2160, 2200 6.92 (d, $J=9.5$, H-2), 6.95 (br., OH), 7.5–7.8 (m, H-5, 6, 7), 8.29 (d, m, H-8), 8.53 (d, $J=9.5$, H-3), DMSO	170 (M^+), 142, 114		
	(6a)	87–88	158 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß [b]	2160 3.3 (s), CDCl ₃	182 (M^+), 154, 97, 69	[4]	28.5 (Q, s, C-7, 8), 71.7 (S, br., C-5), 150.6 (S, m, C-2), 158.2 (S, q, C-4, 6), CDCl ₃
	(6b)	73–75	148 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß	2130 7.55 (s), CDCl ₃	172 (M^+), 144, 88	[3]	70.0 (S, C-2), 122.2 (D, C-5, 6), 134.8 (D, C-4, 7), 137.2 (S, C-8, 9), 182.2 (S, C-1, 3), CD ₃ NO ₂
	(6c)	78–80	108 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß	2150, 2200 1.1 (s, 2CH ₃), 2.4 (S, 2CH ₂), CDCl ₃	166 (M^+), 151, 138, 108, 95		28.3 (Q, m, C-7, 8), 31.1 (S, m, C-5), 50.6 (T, m, C-4, 6), 83.5 (S, m, C-2), 189.7 (S, t, C-1, 3), CDCl ₃
	(6d)	62–64	88–90 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß	2180 1.76 (s, 2CH ₃), CDCl ₃	170 (M^+), 155	[3]	27.2 (Q, C-7, 8), 67.2 (S, C-5), 108.0 (S, C-2), 159.2 (S, C-4, 6), DMSO

[a] Im Dunkeln. [b] In CHCl_3 . [c] (4): $\nu(-\text{N}=\text{N}_2)$; (6): $\nu(-\text{N}_2)$. [d] δ -Werte, J [Hz]; S (Singulett), D (Dublett), T (Triplet), Q (Quadruplett); Kopplungen über eine Bindung; s, d, t, q, ..., m: Kopplungen über zwei und mehr Bindungen.

dobenzothiazoliumsalzen, z. B. (7), übertragen^[4,5]. (7) gehört wie (2) zu den reaktiven, aber stabilen heterosubstituierten (Azidomethylen)ammoniumsalzen.



Arbeitsvorschrift

(4): 10 mmol (3) werden zu einer Lösung von 12 mmol (2) in 100 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach 5–8 h Rühren bei Raumtemperatur fällt das Salz (4) aus.

(6): 10 mmol (5) werden zu einer Lösung von 12 mmol (2) in 100 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach 4 h Rückflußkochen unter Rühren zieht man das Lösungsmittel größtenteils ab, setzt Ether zu, filtriert (Papierfilter) und dampft ein. Nach Verreiben des ölichen Rückstands mit 2-Propanol wird (6) isoliert und getrocknet.

Eingegangen am 21. März 1980 [Z 548]

[1] D. Van Broeck, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 355 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 333 (1979).

[2] H. G. Viehe, P. George, Chimia 29, 209 (1975).

[3] M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 733 (1967).

[4] F. F. Blicke, H. C. Godt, Jr., J. Am. Chem. Soc. 76, 2798 (1954).

[5] H. Balli, F. Kersting, Justus Liebigs Ann. Chem. 647, 11 (1961); H. Balli, R. Löw, V. Müller, H. Rempfle, A. Sezen-Gezgin, Helv. Chim. Acta 61, 97, 104, 108 (1978).

Amorphe Zeolithe

Von John M. Thomas und Leslie A. Bursill^[*]

Neben den kristallinen Zeolithen gibt es die weniger bekannten fehlgeordneten (quasikristallinen oder semiamorphen) Zeolithe, die ebenfalls potentiell wertvolle Eigenschaften haben. Diese Varianten lassen sich allerdings nur schwierig charakterisieren; außerdem ist schwer erklärbar, daß sie trotz mangelnder Fernordnung ausgeprägte Kationenaustauschereigenschaften haben. Wir untersuchten diese beiden Probleme mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie.

Wir konnten bereits zeigen^[1], daß die Direktabbildung der Zeolithstruktur trotz der Strahlenempfindlichkeit des Materials bis zu einer Auflösung von nahezu 3 Å möglich ist; geprüft wurden kristalline Zeolithe wie Na-A, Na-X, Na-Y und ZSM5. Während der Untersuchung wurden diese Zeolithe nach und nach amorph; dieser Befund ermöglicht es, sowohl den Ablauf des Prozesses als auch die unterschiedlichen Grade der Quasikristallinität durch Direktabbildung zu analysieren^[2,3].

Abbildung 1 ist eine hochauflöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines dehydratisierten Na-A-Zeolith-Kristalls (idealisierte Formel $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$), der sich offen-

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. L. A. Bursill [**]

Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EP (England)

[**] Ständige Adresse: Department of Physics, University of Melbourne
(Australien).

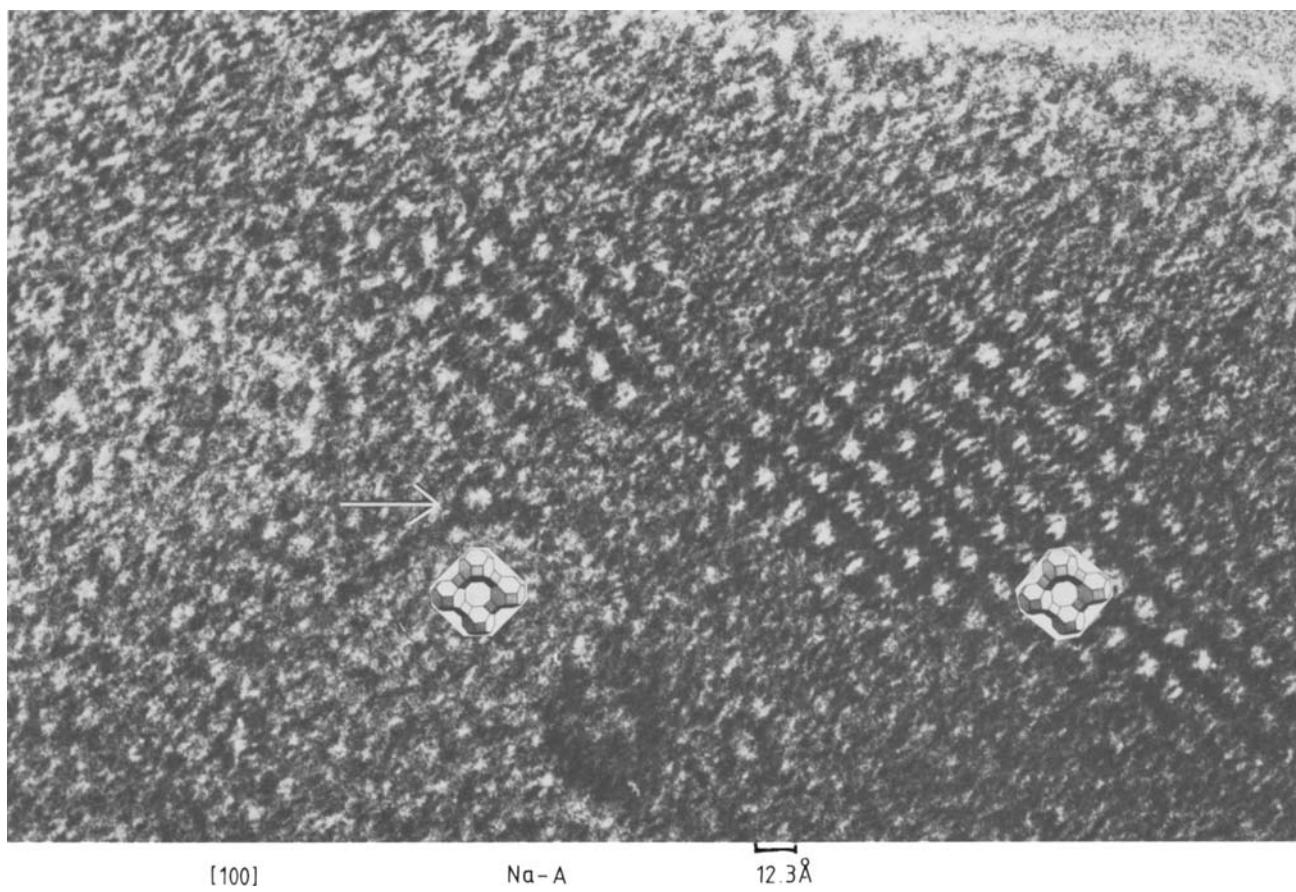


Abb. 1. Hochauflöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines dünnen Films ($<40 \text{ \AA}$) aus quasikristallinem Zeolith A. Einzelheiten siehe Text.

sichtlich in die amorphe Form umgewandelt hat^[4]. Bemerkenswert ist, daß

1. ein „Floß“ (Fläche ca. 10^4 \AA^2) aus kristallinem Material existiert, das aus etwa 100 „Superkäfigen“^[2] besteht und von praktisch amorphem Aluminosilicat umgeben ist,
2. ein kleineres „Floß“ (Fläche ca. $3 \times 10^3 \text{ \AA}^2$) von weniger geordnetem Material existiert, das aus etwa 30 Superkäfigen besteht, vom größeren „Floß“ unabhängig ist und ebenfalls von amorphem Material umgeben ist,
3. einige isolierte Superkäfige – auf einen zeigt der Pfeil – vor dem amorphen Hintergrund identifiziert werden können.

Demnach läßt sich vorstellen, wie amorphe Zeolithe ihre Kationenaustauschereigenschaften weitgehend behalten können: Selbst wenn Cluster von Sodalith-Käfigen (die den Superkäfig umgeben, siehe kleine Zeichnung) vom Mutterkristall abgetrennt werden, wobei eine Struktur mit unterbrochener Fernordnung entsteht, haben diese Fragmente von Elementarzellen immer noch die wichtigsten Strukturrelemente, die den Ionen austausch ermöglichen.

Die hochauflösende Elektronenmikroskopie dürfte zur Charakterisierung von mikrokristallinen und amorphen Zeolithen besonders vorteilhaft sein, da sich die individuellen Einheiten – in diesem Fall die Kubooktaeder – leicht erkennen lassen.

Eingegangen am 13. Juni 1980 [Z 566]

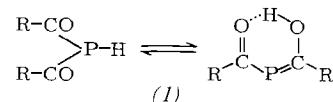
- [1] L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, *Nature* 286, 111 (1980); J. M. Thomas, G. R. Millward, L. A. Bursill, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, im Druck; L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, noch unveröffentlicht.
- [2] J. M. Cowley: *Diffraction Physics*. North-Holland, Amsterdam 1975.
- [3] D. A. Jefferson, G. R. Millward, J. M. Thomas, *Acta Crystallogr. A* 32, 823 (1976); J. M. Thomas, D. A. Jefferson, *Endeavour* (New Ser.) 2, 127 (1978).
- [4] R. M. Barrer: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Catalysts*. Academic Press, New York 1978.

Lithiumdibenzoylphosphid · 1,2-Dimethoxyethan, ein neues 2-Phospha-1,3-dionat^[**]

Von Gerd Becker, Matthias Birkhahn, Werner Massa und Werner Uhl^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher synthetisierten Diacylphosphane (1), $R = \text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, zeigen eine bemerkenswerte Keto-Enol-Tautomerie und gleichen in ihren Eigenschaften den 1,3-Diketonen^[1]. Nach Röntgen-Strukturanalysen an Nickel-bis(dipivaloylphosphid) · DME^[2] (DME = 1,2-Dimethoxyethan) und an



Aluminium-tris(dibenzoylphosphid)^[3a] bleibt diese Ähnlichkeit auch in den 2-Phospha-1,3-dionaten erhalten; die Metall-Ionen sind nicht an die Phosphoratomme, sondern in Chelatringen an die Sauerstoffatome der Anionen koordiniert.

Um das bisher unbekannte Dibenzoylphosphan (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, zu synthetisieren, setzten wir Monolithiumphosphid · DME^[4] mit Benzoylchlorid in DME um. Anstelle des erwarteten Monobenzoylphosphans entstand jedoch unter

[*] Prof. Dr. G. Becker, M. Birkhahn, Dr. W. Massa, Dipl.-Chem. W. Uhl
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] 14. Mitteilung über Acyl- und Alkylenphosphane. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: G. Becker, W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.