

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<sup>[4]</sup>. Bemerkenswert ist, daß

1. ein „Floß“ (Fläche ca.  $10^4 \text{ \AA}^2$ ) aus kristallinem Material existiert, das aus etwa 100 „Superkäfigen“<sup>[2]</sup> 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]

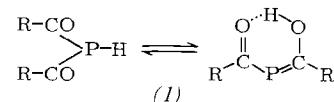
- [1] L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, *Nature* 286, 111 (1980); J. M. Thomas, G. R. Millward, L. A. Bursill, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, im Druck; L. A. Bursill, E. A. Lodge, J. M. Thomas, noch unveröffentlicht.
- [2] J. M. Cowley: *Diffraction Physics*. North-Holland, Amsterdam 1975.
- [3] D. 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerd Becker, Matthias Birkhahn, Werner Massa und Werner Uhl<sup>[\*]</sup>

*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<sup>[1]</sup>. Nach Röntgen-Strukturanalysen an Nickel-bis(dipivaloylphosphid) · DME<sup>[2]</sup> (DME = 1,2-Dimethoxyethan) und an



Aluminium-tris(dibenzoylphosphid)<sup>[3a]</sup> 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.

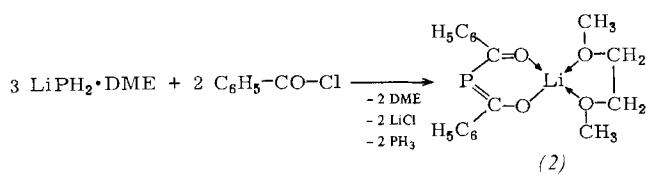
Um das bisher unbekannte Dibenzoylphosphan (1),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , zu synthetisieren, setzten wir Monolithiumphosphid · DME<sup>[4]</sup> mit Benzoylchlorid in DME um. Anstelle des erwarteten Monobenzoylphosphans entstand jedoch unter

[\*] 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.

langamer Phosphan-Entwicklung Lithiumdibenzoylphosphid·DME (2).

Der Reaktionsablauf lässt sich mit der Bildung der Monosubstitutionsverbindung, anschließendem Lithium-Wasserstoff-Austausch und erneuter Umsetzung mit überschüssigem Benzoylchlorid erklären. Das dabei gebildete Dibenzoylphosphan reagiert mit Lithiumphosphid weiter zu (2).



(2) wurde elementaranalytisch sowie NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert.  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz der C—P—C-Gruppe sind wie in ähnlichen Verbindungen<sup>[1b,3]</sup> zu tiefem Feld verschoben<sup>[5]</sup>. Da Molekülgroße und Konstitution wegen zu geringer Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ohne DME-Zusatz nicht ermittelt werden konnten, untersuchten wir (2) röntgen-strukturanalytisch (siehe Abb. 1).

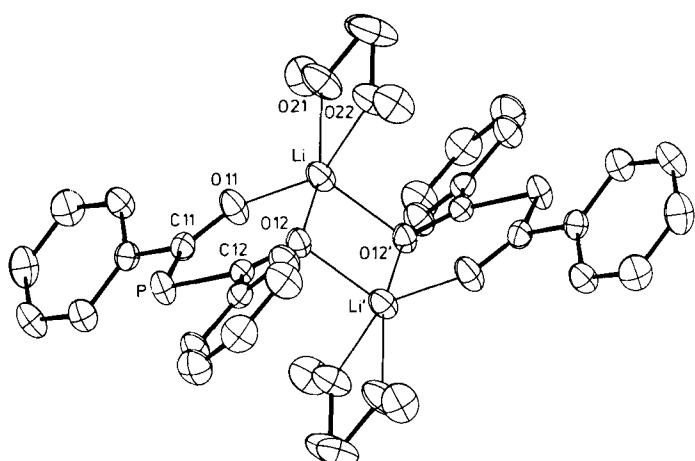


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von dimerem Lithiumdibenzoylphosphid·1,2-Dimethoxyethan. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (2), Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1907.1(7)$ ,  $b = 762.6(7)$ ,  $c = 1259(2)$  pm;  $\beta = 104.5(1)$ ; 4 Formeleinheiten. 1907 unabhängige, beobachtete ( $F > \sigma$ ) Reflexe wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) bei  $-80^\circ\text{C}$  gemessen ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung,  $4^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ) und in üblicher Weise korrigiert;  $R_w = 0.034$ .

(2) liegt als 2-Phospha-1,3-dionat vor; das Lithium-Ion ist an alle Sauerstoffatome der Liganden gebunden. Im Festkörper existieren aber keine Monomere; vielmehr sind zwei Moleküle über die Inversion als kristallographische Symmetrieroberfläche zu einem Dimer verknüpft (Abb. 1). Durch Bindung zu einem weiteren Sauerstoffatom O12' aus der Carbonylgruppe des inversen Dibenzoylphosphid-Ions erhöht sich die Koordinationszahl des Lithiums auf 5; die beiden Lithiumatome des Dimers befinden sich 45 pm oberhalb der Basisflächen von zwei kantenverknüpften, etwas verzerrten quadratischen Pyramiden aus Sauerstoff-Atomen. Obwohl der Li—Li-Abstand (283 pm) kürzer als im Element (304 pm)<sup>[6a]</sup> ist, kann bei einem Kovalenzradius von 134 pm<sup>[6b]</sup> eine Metall-Metall-Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Ähnliche Assoziate beobachtet man auch bei anderen 1,3-Dionaten<sup>[6c]</sup>.

Wie in den Phosphamethincyaninen,  $\lambda^3$ -Phosphorinen<sup>[7]</sup> und Phosphaferrocenen<sup>[8]</sup> wird auch in (2) die dritte Valenz

des Phosphors über partielle Doppelbindungen im konjugierten System abgesättigt. Bindungslängen und -winkel (Tabelle 1) im Dibenzoylphosphid-Ion gleichen denen der Aluminium-Verbindung<sup>[3a]</sup>; lediglich der größere Ionenradius des Lithium-Ions (59 pm)<sup>[9]</sup> führt zur Verlängerung des intramolekularen O11—O12-Abstandes („Biß“) auf 279 pm. Die Längen der von den unterschiedlich koordinierten Sauerstoffatomen O11 und O12 ausgehenden Bindungen unterscheiden sich nur geringfügig. Erwartungsgemäß ist das formal einfach negativ geladene Phosphid-Ion über kürzere Bindungen an Lithium gebunden als das ungeladene DME. Beide Chelatringe sind gewellt; Lithium (72 pm) und Phosphor (11 pm) befinden sich oberhalb der von den Atomen C11, O11, O12 und C12 gebildeten Ebene des sechsgliedrigen Rings.

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter von (2). Zur besseren Übersicht wurden in Abb. 1 die Kohlenstoffatome C2n der Phenylgruppen sowie C8n und C9n des DME-Liganden nicht gekennzeichnet. Atome aus dem inversen Molekül sind mit einem Apostroph bezeichnet.

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
	n = 1	n = 2		
P—C1n	181.5(3)	179.6(3)	C11—P—C12	101.8(1)
C1n—C2n	152.0(4)	151.1(4)	P—C11—O11	128.4(2)
C1n—O1n	125.4(3)	127.4(2)	P—C12—O12	128.4(2)
O1n—Li	194.4(5)	201.5(4)	C11—O11—Li	136.0(2)
O2n—Li	215.2(5)	138.0(4)	C12—O12—Li	132.4(2)
C8n—O2n	140.0(4)	—	O11—Li—O12	89.7(2)
C81—C82	146.8(5)	142.7(5)	O11—Li—O21	89.5(2)
O2n—C9n	141.3(4)	210.4(5)	O12—Li—O22	94.6(2)
Li—O12'	204.4	—	O21—Li—O22	75.6(2)
Li—Li'	283.2	—	O11—Li—O22	147.3(3)
			O12—Li—O21	159.7(3)

### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten müssen unter Reinst-Ar mit getrockneten (Na, LiAlH<sub>4</sub>) Lösungsmitteln durchgeführt werden. – Zu einer auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 14.6 g (104 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml DME tropft man unter Rühren 20.3 g (156 mmol) Monolithiumphosphid·DME in 200 ml DME. Danach wird der Ansatz auf  $+20^\circ\text{C}$  erwärmt und bis zur Beendigung der Phosphan-Entwicklung (ca. 12 h) gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und mit wenig DME gewaschen. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in DME gelöst. Bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisiert 15.1 g (44.7 mmol; 86%) luftstabile, orangefarbene, sechskantige Säulen vom Zers.-Punkt  $308^\circ\text{C}$  (unter Ar) aus.

Eingegangen am 10. März 1980 [Z 563]

- [1] a) G. Becker, *Allg. Prakt. Chem.* 23, 73 (1972); G. Becker, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430, 77 (1977); b) G. Becker, M. Rößler, *ibid.*, im Druck.
- [2] G. Becker, O. Mundt, M. Rößler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] a) G. Becker, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430, 91 (1977); b) G. Becker, O. Mundt, *ibid.* 443, 53 (1978).
- [4] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428, 222 (1977).
- [5]  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$  mit wenig DME):  $\delta = 225$ ,  $^{1}\text{J}_{\text{PC}} = 86.5$  Hz;  $^{31}\text{P}$ -NMR (DME):  $\delta = 64.0$  (Tieffeld).
- [6] a) International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. 3. Kynoch Press, Birmingham 1968, S. 278; b) J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, New York 1972, S. 184; c) R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur: *Metal  $\beta$ -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, London 1978.
- [7] K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forschung* 38, 1 (1973).
- [8] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3537 (1977).
- [9] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* 25, 925 (1969).