

ganden weg von den besetzten μ_3 -Lagen auf eine beginnende C-H-Wechselwirkung zwischen den CO-Liganden und den H-Atomen auf den Seiten geschlossen werden; diese Erscheinung tritt bei den beiden unverbrückten Seiten des Clusters nicht auf. Mit diesen Ergebnissen liegt das bislang beste molekulare Modell für die Chemisorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei hoher Besetzungsdichte an (111)- oder (001)-Oberflächen von Metallen vor.

Eingegangen am 5. April 1991 [Z 4555]

- [1] Repräsentative Übersichtsartikel: E. L. Muetterties, *Angew. Chem.* 90 (1978) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 545; E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91; G. Ertl, *Gazz. Chim. Ital.* 109 (1979) 217.
- [2] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 49.
- [3] D. Braga, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 241.
- [4] P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) C17.
- [5] M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5670.
- [6] M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 883.
- [7] D. Braga, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 449; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2151.
- [8] K. Henrick, M. McPartlin, J. Morris, *Angew. Chem.* 98 (1986) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 853.
- [9] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2509.
- [10] A. G. Orpen, T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 2084.
- [11] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, P. Machin, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 945; C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 383.
- [12] P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, A. Ceriotti, *Adv. Chem. Ser.* 167 (1978) 1.
- [13] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. Raithby, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, K. D. Rouse, J. Allibon, S. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 295.
- [14] D. W. Hart, R. G. Teller, C. Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini, T. F. Koetzle, *Angew. Chem.* 91 (1979) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 80.
- [15] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 224; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2099.
- [16] E. C. Constable, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. N. Pain, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 752.
- [17] Ergiebigere Zugänge zu 1, bei denen wesentlich höhere Ausbeuten des Clusters (> 20%) erzielt werden, sind kürzlich ausgearbeitet worden und erfordern die Thermolyse von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ -Derivaten in Alkoholen: A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, unveröffentlicht.
- [18] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3802.
- [19] Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 1 (CD_2Cl_2 , 295 K) besteht aus zwei (aus-tauschverbreiterten) Signalen für die CO-Liganden bei $\delta = 175.8$ und 192.9, die bei 230 K koaleszieren. Unterhalb dieser Temperatur geben die Spektren komplizierte Austauschprozesse wider, die noch nicht völlig geklärt sind. Es war unmöglich, ein einem statischen Zustand entsprechendes Spektrum selbst bei sehr tiefer Temperatur (bis herab zu 170 K) zu erhalten.
- [20] Kristalldaten für $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}] \cdot 1$ (Neutronenbeugung, 20 K): $\text{C}_{96}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{24}\text{P}_4\text{Os}_{10}$, $M = 3655.5$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 26.641(1)$, $b = 17.234(1)$, $c = 10.428(1)$ Å, $\alpha = 96.701(2)$, $\beta = 100.672(3)$, $\gamma = 86.148(3)$ °, $Z = 2$, $V = 4667.75$ Å 3 , $\rho_{\text{ter}}(20\text{ K}) = 2.600$ g cm $^{-3}$, $\lambda = 1.3150(2)$ Å (Ge-115-Monochromator, thermische Neutronen), $T = 20$ K (Diplex Cryorefrigerator), $\mu = 1.25$ cm $^{-1}$, Kristallgröße ca. $0.15 \times 0.20 \times 0.35$ cm 3 , Vierkreis-Neutronendiffraktometer D19 mit ortsauflösendem Detektor, 8125 Reflexe, davon 4875 unabhängige, 4131 absorptionskorrigierte Reflexe [$I/\sigma(I) > 2.0$] wurden zur Vollmatrix-Verfeinerung der Atomparameter herangezogen, die zuvor, neben denen aus dieser Untersuchung, aus Röntgenbeugungsdaten erhalten worden waren [2] ($R = 0.0897$, $R_w = 0.0941$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] Nach Einbeziehung der Hydrido-H-Atome in das Modell war der höchste Restpeak positiv (etwa ein Fünftel der Höhe eines Peaks für ein C-Atom) und sehr nahe dem Zentrum des Os_8 -Oktäders. Die ^{13}C -NMR-Spektren von 1 aus dem Ansatz, der für die Neutronenbeugungsuntersuchung ver-

wendet wurde, zeigten, daß zu etwa 20 % das Carbododianion 5 vorliegt, das mit 1 als $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ -Salz isomorph ist. Die Restelektronendichte wurde daher einer statistischen Besetzung der Clusterplätze (zu 20%) durch das isostrukturelle Carbododianion zugeschrieben. Die Parameter des Carbido-C-Atoms (Besetzungsgrad 0.2) konnten zufriedenstellend verfeinert werden; den Hydrid-H-Atomen sowie dem fehlgeordneten Carbonylliganden CO82 wurde daher ein Besetzungsgrad von 0.8 zugeordnet.

- [22] Diese Untersuchung zeigt eindrücklich, daß Befunde, die gegen eine Lokalisierung von H-Atomen an der Oberfläche großer Cluster sprechen, nicht als endgültige Beweise gelten können; die Frage nach der exakten Lokalisierung all der H-Atome, die früher interstitiellen tetraedrischen Plätzen zugeordnet worden sind, ist daher neu zu stellen. So können beispielsweise die röntgenstrukturanalytischen Ergebnisse, die zur Annahme führten, der Hydridoligand in $[\text{HOs}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^-$ sei interstitiell, nachträglich durch ein außensitzendes μ_2 -H-Atom, dreifache Fehlordnung des Clusteranions im $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ -Salz und sechsfache Fehlordnung im $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$ -Salz [2] erklärt werden. Bezeichnenderweise liegt im Dihydrid $[\text{H}_2\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]$, früheren Röntgenstrukturanalysen zufolge, eine ähnliche Fehlordnung zweier Carbonylliganden wie in 1 vor, was als Hinweis auf zwei μ_2 -H-Liganden auf der Oberfläche gedeutet wurde (D. Braga, Universität von Bologna, persönliche Mitteilung).
- [23] Berechnet mit dem Molekülgraphik-Programm CHEM-RAY: J. W. Lauher, *J. Mol. Graphics* 8 (1990) 34. Den Osmium-Atomen wurden Kovalenzradien von 1.5 Å zugeordnet, um ein deutlicheres Bild der Liganden an der Oberfläche zu erhalten. Alle anderen Atome sind als Kugeln mit dem van-der-Waals-Radius dargestellt^[8].

Metallzentrierte Kupplung von zwei Carbin- zu einem Alkin-Liganden **

Von Alexander Constantin Filippou*, Walter Grünleitner, Christian Völkl und Paul Kiprof

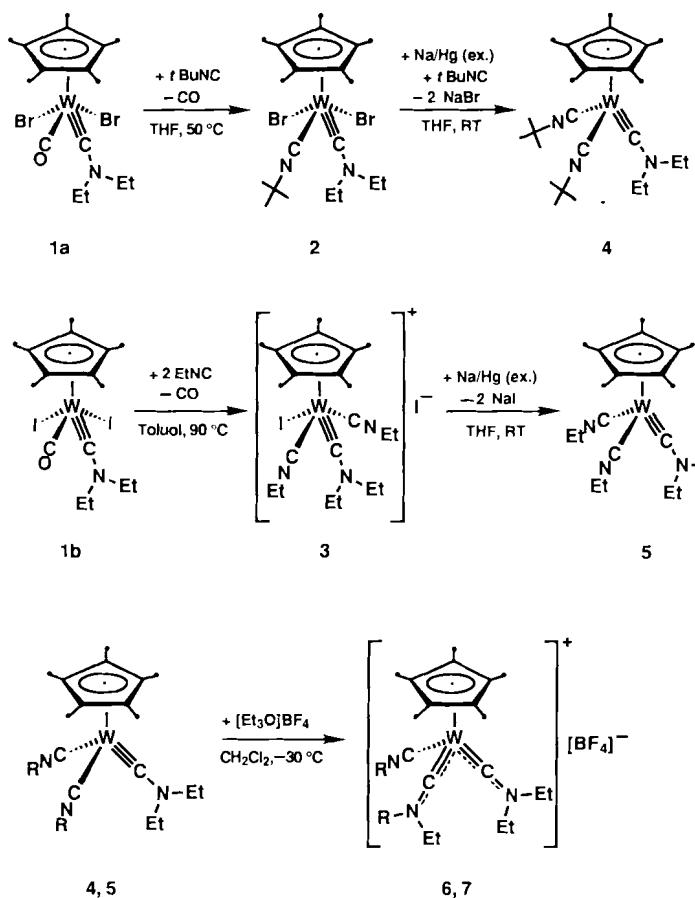
Die Kupplung zweier Carbin- zu einem Acetylen-Liganden gemäß $\text{M}(\text{CH})_2 \rightarrow \text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)$ ist für d^4 -Metallzentren symmetrierlaubt^[1a]. MO-Modellrechnungen^[1b] an den hypothetischen 18e- d^4 -Komplexen $[\text{W}(\text{CH})_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$ und $[\text{W}(\text{CH})_2\text{Cp}(\text{CO})]^+$ ^[2] sagen sogar eine spontane Umlagerung zu den durch weitere Liganden-Anlagerung stabilisierbaren 16e-Acetylen-Komplexen $[\text{W}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$ und $[\text{W}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})\text{Cp}(\text{CO})]^+$ voraus, lassen jedoch auch eine Stabilisierung der Bis(carbin)- relativ zur Alkin-Form durch π -Donor-Substituenten am Carbin-Kohlenstoff erkennen. Einkernige Bis(carbin)-Komplexe sind äußerst rar, werden aber umso häufiger als Zwischenstufen in CC-Kupplungsreaktionen von Carbin- zu Alkin-Komplexen postuliert^[3].

Die Synthese von Bis(carbin)-Komplexen des Wolframs sowie deren selektive Umwandlung in Alkin-Komplexe ist uns jetzt erstmalig gelungen. Sie erfolgt ausgehend von den $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Wolfram-Komplexen 1a und 1b^[4] in drei Schritten (Schema 1): Die Umsetzung von 1a mit $t\text{BuNC}$ führt unter Verdrängung des CO-Liganden zu 2, welches anschließend mit Natriumamalgam in Gegenwart von $t\text{BuNC}$ zum Komplex 4 reduziert wird. Eine ähnliche Reaktionsfolge führt von 1b über 3 zum Ethylisocyanid-Derivat 5. Die Monocarbin-Komplexe 4 und 5 werden schließlich mit $[\text{Et}_3\text{O}]^+\text{BF}_4^-$ selektiv zu den gelben Bis(carbin)-Derivaten 6 bzw. 7 alkyliert.

Nucleophile Reagentien induzieren in 7 die Kupplung der zwei Carbin-Liganden zu einer Alkin-Einheit: So führt die Umsetzung von 7 mit Ethylisocyanid zum W^{II} -Komplex 8

[*] Dr. A. C. Filippou, Dr. W. Grünleitner, Dipl.-Chem. C. Völkl, Dipl.-Chem. P. Kiprof
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und der Leonhard-Lorenz-Stiftung gefördert. Wir danken Prof. W. A. Herrmann und Prof. E. O. Fischer für die Unterstützung unserer Arbeiten und Prof. P. Hofmann für Diskussionen.

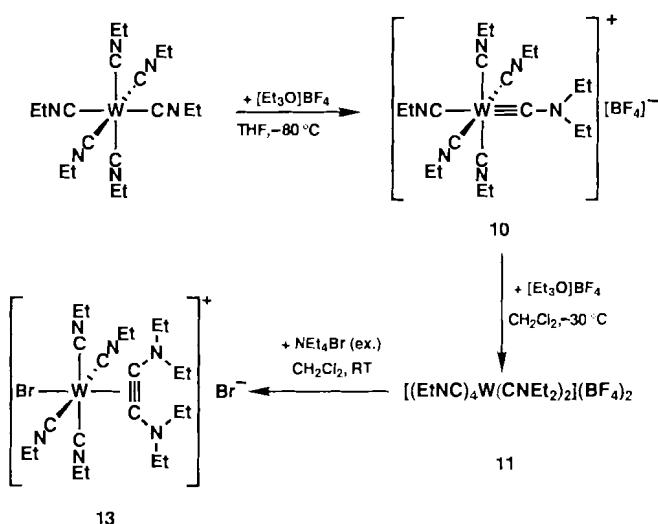


Schema 1. RT = Raumtemperatur, ex. = Überschüß.

(Schema 2). Eine Kupplung der zwei Carbin-Liganden wird auch durch Oxidationsmittel hervorgerufen, wie die Reaktion von 7 mit Br₂ zum W^{IV}-Alkin-Komplex 9 demonstriert (Schema 2).

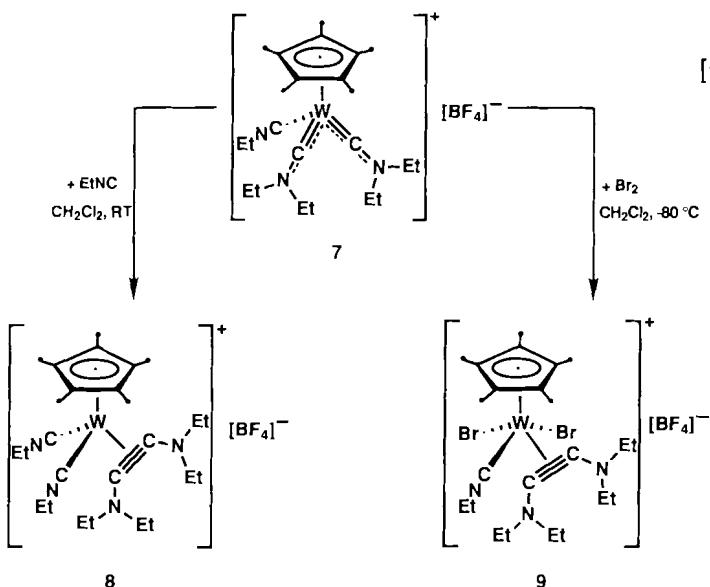
Die Bis(carbin)-Komplexe 6 und 7^[2] sind thermisch ungewöhnlich stabil. So zersetzt sich 6 in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erst nach mehreren Stunden, 7 im festen Zustand erst bei 63 °C. Anders als im Falle ihrer Monocarbin-Vorläufer 4 und 5 treten in den IR-Spektren von 6 und 7 jeweils zwei

charakteristische Absorptionsbanden für die v(CN)-Streckschwingung der Aminocarbin-Liganden bei ca. 1530 und 1600 cm⁻¹ auf (Tabelle 1)^[4]. Ferner findet man im ¹³C-NMR-Spektrum von 6 zwei, in dem von 7 ein charakteristisches Resonanzsignal für die Carbin-C-Atome bei tiefem Feld ($\delta \approx 280$). Die $^1J_{\text{WC}}$ -Kopplungskonstanten liegen in 6 und 7 mit ca. 230 Hz im erwarteten Bereich für eine W-C-Dreifachbindung^[5a]. In den ¹³C-NMR-Spektren der Kupplungsprodukte 8 und 9 werden dagegen Resonanzsignale bei $\delta \approx 200$, beobachtet, die für einen 4e-Alkin-Liganden charakteristisch sind (siehe auch die Alkin-C-Resonanzsignale von 12–14)^[3c, d, 5b]. 11, ein weiterer W^{II}-Bis(carbin)-Komplex, wird bei der Umsetzung des aus [W(CO)₆] zugänglichen Carbin-Komplexes 10^[3e] mit [Et₃O]BF₄ gemäß Schema 3 gebildet (IR-Nachweis). Weitere experimentelle Belege

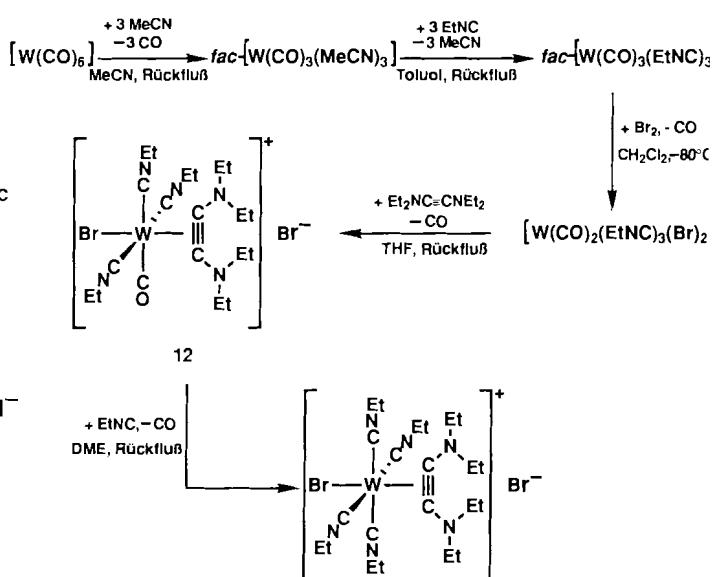


Schema 3.

für die Bildung von 11 sind die nucleophil induzierte Carbin-Carbin-Kupplungsreaktion mit NEt₄Br zum Alkin-Komplex 13 (W^{II}), die unabhängige Synthese von 13 aus W(CO)₆ und Et₂NC≡CNEt₂ (Schema 4) sowie die Einkri-

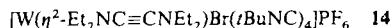


Schema 2.



Schema 4.

stall-Röntgenstrukturanalyse des analogen Kupplungsproduktes **14** (Abb. 1)^[6].



Auffällige Strukturmerkmale von **14**, dem ersten strukturell charakterisierten Komplex des Bis(diethylamino)acetylen, sind die Bindungslängen und -winkel im Alkin-Liganden, welche auf eine starke π -Bindungsdelokalisierung hinweisen^[5b]. Die Koordinationsgeometrie des Kations ist verzerrt oktaedrisch mit vier äquatorialen, zum Bromo-Liganden hin geneigten Isocyanid-Gruppen (Abb. 1).

Diese Ergebnisse erhärten unsere Hypothese^[3c–e], wonach Bis(carbin)-Komplexe die Schlüsselintermediate bei der elektrophil initiierten Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion von elektronenreichen Carbin-Komplexen sowie bei der reduktiven Isocyanid-Isocyanid-Kupplungsreaktion von $[M(RNC)_6X]^{+}$ (X = Halogen) zu Alkin-Komplexen des Typs $[M\{\eta^2-R(H)NC\equiv CN(H)R\}X(RNC)_4]^{+}$ sind. Diesen neuen mechanistischen Erkenntnissen kommt auch im Zusammenhang mit der stöchiometrischen reduktiven Kupplung von CO-Liganden in niedervalenten Niob- und Tantal-Komplexen^[3g] sowie der katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid (Fischer-Tropsch-Synthese)^[7] besondere Bedeutung zu, weil die Voraussetzungen, unter denen solche

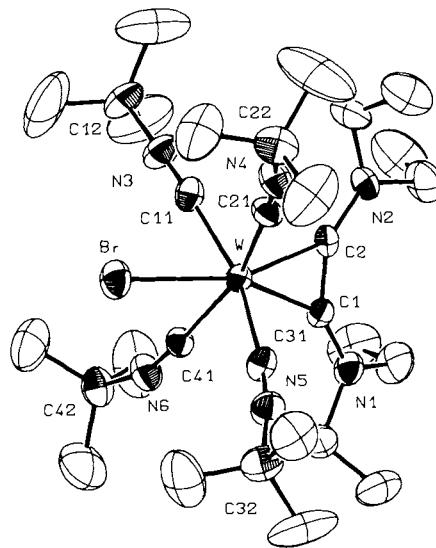


Abb. 1. Struktur des Kations in **14** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W-Br 265.9(1), W-C1 204.6(5), W-C2 203.7(5), C1-C2 137.7(7), C1-N1 132.5(7), C2-N2 133.3(7); Br-W-C11 82.9(2), Br-W-C21 80.4(2), Br-W-C31 81.8(1), Br-W-C41 81.3(1), N1-C1-C2 144.3(5), C1-C2-N2 142.7(5).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2–9** und **11–14** [a].

2: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2134 s (v(C≡NtBu)), 1578 m (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 164.0 (tBuNC), 304.4 (W≡C, ¹ J(W,C) = 219.7 Hz)
3: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2200 w,sh, 2174 s (v(C≡NEt)), 1596 m (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 146.8 (EtNC), 298.3 (W≡C)
4: IR (Pentan): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1926 m, 1811 s (v(C≡NtBu)), 1506 m (v(C=N)); ¹ H-NMR (C ₆ D ₆ , 20 °C): δ = 1.19 (t, 6H, ³ J(H,H) = 7.3 Hz; N(CH ₂ CH ₃) ₂), 1.34 (s, 18H, Me ₃ C), 2.23 (s, 15H, C ₂ Me ₅), 2.70 (q, 4H, ³ J(H,H) = 7.3 Hz; N(CH ₂ CH ₃) ₂); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆ , 20 °C): δ = 221.8 (tBuNC), 258.0 (W≡C); EI-MS (70 eV): <i>m/z</i> 570 ([M + H] ⁺ , Basispeak), 540 ([M - Et] ⁺ , 45%); ([M - Me ₂ C=CH ₂] ⁺), 457 ([M - 2Me ₂ C=CH] ⁺)
5: IR (Pentan): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1915 m, 1823 s (v(C≡NEt)), 1511 m (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆ , 20 °C): δ = 223.9 (EtNC), 257.9 (W≡C)
6: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2157 s (v(C≡NtBu)), 1601 m, 1522 s (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 152.6 (tBuNC), 276.2 (W≡C, ¹ J(W,C) = 233.0 Hz), 278.1 (W≡C, ¹ J(W,C) = 230.4 Hz)
7: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2174 s (v(C≡NEt)), 1610 m, 1539 s (v(C=N)); ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , -80 °C): δ = 1.18 (t, 12H, ³ J(H,H) = 7.3 Hz; 2 \times N(CH ₂ CH ₃) ₂), 1.35 (t, 3H, ³ J(H,H) = 7.3 Hz; CH ₃ CH ₂ NC), 2.06 (s, 15H, C ₂ Me ₅), 3.15 (dq, 4H, ² J(H _A H _A) = 13.4, ³ J(H,H) = 7.3 Hz; 2 \times N(CH _A H _B CH ₃) ₂), 3.31 (dq, 4H, ² J(H _A H _B) = 13.4, ³ J(H,H) = 7.3 Hz; 2 \times N(CH _A H _B CH ₃) ₂), 3.84 (q, 2H, ³ J(H,H) = 7.3 Hz; CH ₃ CH ₂ NC); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , -80 °C): δ = 154.8 (EtNC), 276.2 (W≡C, ¹ J(W,C) = 229.8 Hz); FD-MS (CH ₂ Cl ₂): <i>m/z</i> 542 (M ⁺)
8: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2196 w,sh, 2169 s, 2146 s (v(C≡NEt)), 1629 m, 1579 m (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 147.9, 152.0 (EtNC), 206.6, 210.0 (C≡C); FD-MS (CH ₂ Cl ₂): <i>m/z</i> 597 (M ⁺)
9: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2209 s, 2192 m (v(C≡NEt)), 1647 vs (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , -80 °C): δ = 142.9 (EtNC), 200.2, 207.6 (C≡C); FD-MS (CH ₂ Cl ₂): <i>m/z</i> 700 (M ⁺)
11: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2195 w, 2144 vs, (v(C≡NEt)), 1558 w (v(C=N))
12: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2210 m, 2193 m, sh, 2172 vs, 2141 w, sh (v(C≡NEt)), 1984 s (v(C≡O)), 1661 s (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 143.1 (1 \times EtNC), 145.5 (2 \times EtNC), 185.6 (C≡C), 206.3 (CO)
13: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2198 w, 2145 vs, 2095 w,br (v(C≡NEt)), 1657 m (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 152.0 (EtNC), 186.7 (C≡C); FD-MS (CH ₂ Cl ₂): <i>m/z</i> 651 (M ⁺)
14: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2176 w, 2125 vs, 2055 w,br (v(C≡NtBu)), 1655 m (v(C=N)); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 152.6 (tBuNC), 187.7 (C≡C)

[a] Korrekte Elementaranalysen liegen von allen Verbindungen vor. IR-Spektren in CH₂Cl₂ (wenn nicht anders aufgeführt); ¹H-NMR-Spektren (400 MHz) und ¹³C-NMR-Spektren (100.5 MHz) in CD₂Cl₂ bei 20 °C (wenn nicht anders aufgeführt); Massenspektren: *m/z*-Werte bezogen auf die ¹⁸⁴W- und ⁷⁹Br-Isootope.

Prozesse ablaufen können, jetzt als prinzipiell geklärt gelten dürfen.

Arbeitsvorschriften

- Eine Lösung von 0.28 g (0.47 mmol) **1a** in 50 mL THF wird mit 0.044 g (0.06 mL, 0.53 mmol) tBuNC versetzt und 3 h auf 50 °C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt das Produkt als rotvioletter Feststoff zurück; Ausbeute 0.30 g (98%), *Fp* = 148 °C.
- Eine Lösung von 0.35 g (0.54 mmol) **2** in 50 mL THF wird mit 0.052 g (0.07 mL, 0.62 mmol) tBuNC und 0.40 mL 0.85% (w/w) Na/Hg (1.99 mmol Na) versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man die rote Lösung vom Amalgam und ausgefallenem NaBr ab, engt das Filtrat zur Trockne ein und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch an neutralem Al₂O₃ bei 0 °C. Das Produkt wird mit Pentan/Et₂O (1/1) eluiert; Ausbeute 0.185 g (60%), gelber, mikrokristalliner Feststoff, *Fp* = 35 °C.
- Eine Lösung von 0.13 g (0.25 mmol) **5** in 30 mL CH₂Cl₂ wird bei -78 °C mit einer Lösung von 0.048 g (0.25 mmol) [Et₃O]BF₄ in 5 mL CH₂Cl₂ versetzt, die Reaktionslösung auf -30 °C erwärmt und 2 h gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei -30 °C wird 7 als gelber Feststoff isoliert; Ausbeute 0.16 g (quantitativ), *Fp* = 63 °C (Zers.).
- Eine Lösung von 0.18 g (0.29 mmol) **7** in 25 mL CH₂Cl₂ wird bei -78 °C mit einer Lösung von 0.046 g (0.015 mL, 0.29 mmol) Br₂ in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Die lilafarbene Reaktionslösung wird danach zur Trockne eingeengt und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert; Ausbeute 0.22 g (97%), lilaarbener Feststoff, *Fp* = 135 °C.
- Eine Lösung von 0.36 g (0.51 mmol) **12** in 80 mL DME wird mit 0.031 g (0.042 mL, 0.56 mmol) EtNC versetzt, 5 h unter Rückfluß erhitzt und danach zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus THF/Et₂O umkristallisiert; Ausbeute 0.34 g (91%), lilaarbener Feststoff, *Fp* = 136 °C.

Ein eingegangen am 8. Mai 1991 [Z 4617]

CAS-Registry-Nummern:

- 1a:** 121795-91-3; **1b:** 121795-92-4; **2:** 135004-63-6; **3:** 135004-64-7; **4:** 135004-65-8; **5:** 135004-66-9; **6:** 135004-68-1; **7:** 135004-70-5; **8:** 135004-12-7; **9:** 135004-74-9; **11:** 135004-76-1; **12:** 135004-77-2; **13:** 135004-78-3; **14:** 135004-80-7; **tBuNC:** 7188-38-7; **EtNC:** 624-79-3; **Et₂NC≡CNEt₂:** 5323-13-7; **[W(CO)₂(EtNC)₃Br₂:** 129232-08-2.

[1] a) C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 535; b) P. Hofmann, H. R. Schmidt, unveröffentlicht; H. R. Schmidt, *Dissertation*, Technische Universität München 1988.

[2] Die Carbin-Einheit (CH, CR) wird hier formal (vgl. auch [1a]) als ein neutraler 3e-Donor-Ligand betrachtet; das resultierende d⁵-Wolframzentrum kann in diesen Verbindungen aus elektronischen Gründen nicht zu beiden Carbin-Liganden jeweils zwei dπ-pπ-Rückbindungen bilden: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim 1988, S. 59.

- [3] a) J. Chatt, A. J. L. Pomeiro, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 492; b) G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 580; c) A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1023; *ibid.* 46 (1991) 216; d) A. C. Filippou, *Polyhedron* 9 (1990) 727; e) A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* 393 (1990) C10; f) A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7797; g) R. N. Vrtis, S. J. Lippard, *Isr. J. Chem.* 30 (1990) 331.
- [4] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* 407 (1991) 61.
- [5] a) F. H. Köhler, H. J. Kalder, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 11; b) J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* 29 (1989) 1.
- [6] 14: Rotviolette Stäbchen aus CH_2Cl_2 /Pentan; systematische Auslöschungen: $h00$ ($h = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14); Gitterkonstanten aus einer „least-squares“-Verfeinerung von 15 Reflexen bei hohen Beugungswinkel; $a = 1791.8(2)$, $b = 1489.3(2)$, $c = 1542.0(2)$ pm, $\beta = 90.71(1)$; $V = 4115 \times 10^6$ pm 3 ; Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{BrF}_6\text{N}_6\text{PW}_4$, $M_r = 909.5$, $Z = 4$, $Q_{\text{ber}} = 1.47$ g cm $^{-3}$; $F_{000} = 1824$; Gerät: Syntex P2₁, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Graphitmonochromator; $T = -50 \pm 3$ °C; Meßbereich: $1.0^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$; ω -Scan: Scangeschwindigkeit $0.8-29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; 7787 gemessene Reflexe ($+h, +k, \pm l$); empirische Absorptionskorrektur (10 Reflexe), $\mu = 37.1 \text{ cm}^{-1}$; Strukturlösung: Pattersonmethode, Differenzfouriertechnik; 7235 unabhängige Reflexe, davon 6438 mit $I > 2.0 \sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; 467 Parameter, Vollmatrix, least-squares verfeinert; $R = \sum (|F_0| - |F_c|)/\sum |F_0| = 0.042$; $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2} = 0.041$ ($w = 1/\sigma^2[F_0]$); Shift/err < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; $\Delta e, \text{Å}^{-3} = +0.94, -0.70$; Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet ($d_{\text{C-H}} = 95$ pm) und nicht verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55623, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; b) K. M. Nicholas, *Organometallics* 1 (1982) 1713.

Synthese und Struktur einiger neuer Sodalithe: Lithiumhalogenoberyllphosphate und -arsenate **

Von Thurman E. Gier, William T. A. Harrison und Galen D. Stucky*

Die Anordnung der Atome in der Sodalithstruktur, die zum ersten Mal von *Pauling*^[1] 1930 für das gleichnamige Mineral Sodalith, $\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$, aufgeklärt wurde, ist bemerkenswert variabel. Der Sodalith-Käfig kommt als Baueinheit in den kommerziell wichtigen Zeolithen X, Y und A vor, ist mit solchen Zeolithstrukturen wie „Y hexagonal“^[2] verwandt und kann in weiteren Alumosilicaten vorliegen, deren Aufbau noch unbekannt ist. Seit der ersten Strukturbestimmung fand man auch noch weitere Elemente oder Kombinationen von Elementen, die das Paar Si/Al ersetzen können und zusammen mit Sauerstoff Sodalith-ähnliche Strukturen bilden, in denen Baueinheiten wie $(\text{B}_{12}\text{O}_{24})^{[3]}$, $(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})^{[4]}$, $(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})^{[5]}$, $(\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24})^{[6]}$, $(\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^{[7]}$, $(\text{Be}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24})^{[8]}$, $(\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24})^{[9]}$, $(\text{Ga}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^{[10]}$ und unlängst $(\text{Zn}_6(\text{P},\text{As})_6\text{O}_{24})^{[11]}$ vorliegen können. Auch Elemente auf Extragitter-Plätzen können durch andere ersetzt werden; zumindest einige Plätze im Käfig tolerieren alle Chalcogenide einschließlich Polysulfide und Selenide^[12], die größeren Halogenide^[13, 14] und Oxoanionen wie SO_4^{2-} und WO_4^{2-} ^[5]. Die Natrium-Plätze können vollständig oder teilweise von Li^+ , K^+ , Rb^+ ^[14] oder Ag^+ ^[15] und Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} und Cd^{2+} besetzt sein.

Im Rahmen von Untersuchungen neuer Molekularsiebe und offener Gitterstrukturen, die auf $(\text{MXO}_4)^{\ominus}$ -Gitterbaueinheiten basieren (einschließlich BePO_4^{\ominus} ^[16-18], ZnPO_4^{\ominus} ^[13, 18]

und ZnAsO_4^{\ominus} ^[1, 3]), die dieselbe Nettoladung des Anionengitters aufweisen wie die wohlbekannten Alumosilicate, wurden von uns auch Analoga zu den Zeolithen X, Li-A(BW) und Rho sowie Zinkophosphat- und Zinkoarsenat-Sodalithe dargestellt^[1, 3]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und Struktur neuer Lithiumhalogenoberyllphosphate und -arsenate als weitere Beispiele für Festkörper mit Sodalithstruktur.

Diese Verbindungen wurden durch Hydrothermalsynthese in geschlossenen Goldampullen bei erhöhten Temperaturen und Drücken dargestellt, wobei mikrokristalline, für die Rietveld-Strukturbestimmung geeignete Pulver erhalten wurden; $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$ beispielsweise aus LiBePO_4 und LiBr (siehe *Experimentelles*). Das Beugungsdiagramm dieser Verbindung zeigt eine kubisch-primitive Elementarzelle mit $a = 8.081(2)$ Å. Werden unter den gleichen Bedingungen statt des Bromids LiCl oder LiI umgesetzt, entstehen die entsprechenden Chloro-($a = 8.025(2)$ Å) bzw. Iodophosphate ($a = 8.162(2)$ Å), bei Verwendung von LiBeAsO_4 werden die entsprechenden Chloro-($a = 8.238(2)$ Å) oder Bromoarsenate ($a = 8.286(2)$ Å) gebildet. Das Iodoarsenat konnte nicht auf diese Weise dargestellt werden, da Iodid durch As^5 weitgehend zu freiem Iod oxidiert wurde. Aus bisher nicht bekannten Gründen konnten auch die Hydroxo-Hydrat-Analoga, die bei Alumosilicatstrukturen allgemein bekannt sind, nicht synthetisiert werden.

Nur die Boralith-Sodalithe, z. B. $\text{Zn}_8\text{O}_2(\text{B}_{12}\text{O}_{24})$ ($a = 7.4659(3)$ Å), haben eine kleinere Elementarzelle als diese neuen Phasen, und die entsprechend geringe Größe der Sechsring-„Fenster“ spricht gegen Ionenaustausch. So unterbleibt der Natrium-Lithium-Austausch im Lithiumbromoberyllphosphat (NaNO_3 -Schmelze, 325 °C, 3 d); Silber dagegen tauscht sehr langsam (AgNO_3 -Schmelze, 265 °C, 5 d) unter Vergrößerung der Kantenlänge der Elementarzelle auf 8.350(3) Å aus. Wie vollständig dieser Austausch erfolgt, ist nicht bekannt, aber unter solch drastischen Bedingungen wird die Struktur etwas instabil, wie Spuren von AgBr und Ag_3PO_4 in den Produkten zeigen.

Die nichtlineare optische Aktivität (Second Harmonic Generation; Nd: YAG-Laser) dieser Substanzen wurde bestimmt und ein kleiner, aber scharfer Peak (etwa dreimal so stark wie von Quarz) gefunden, der die ermittelte azentrische Raumgruppe bestätigt.

Die Strukturbestimmung (siehe Abb. 1 und *Experimentelles*) des Sodalith-Gerüsts mit der neuartigen Zusammensetzung $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})^{[21]}$ ergab flächenverknüpfte, gleichmäßig abgestumpfte Oktaeder, die aus regelmäßig angeordneten BeO_4^- und PO_4^{3-} -Tetraedern aufgebaut sind

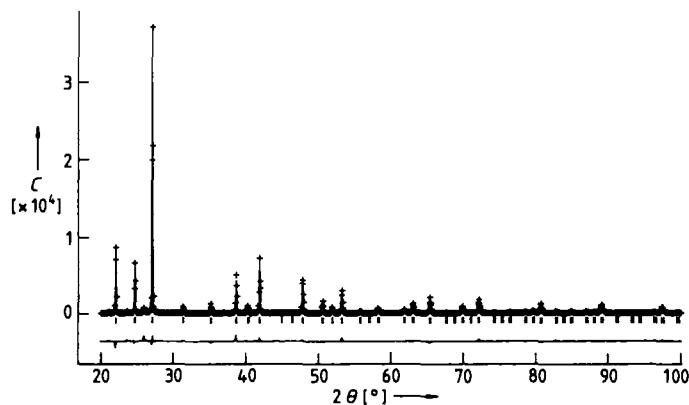


Abb. 1. Strukturbestimmung von $\text{Li}_8\text{Br}_2(\text{Be}_6\text{P}_6\text{O}_{24})$: Endgültige beobachtete (+) und berechnete (-) Profilformen sowie dazugehöriges Differenzspektrum. Erlaubte Reflexlagen sind mit einem senkrechten Strich markiert. $C' = \text{Zählrate}$.

[*] Prof. Dr. G. D. Stucky, T. E. Gier, W. T. A. Harrison
Department of Chemistry, University of California
Santa Barbara, CA 93106-9510 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation durch ein DMR-Stipendium und durch Unterstützung des Quantum Electronic Structures Center gefördert.