

128.50 (C3), 145.16 (C5); MS (70 eV): m/z 234 (M^+ , 18%), 219 (46), 205 (70), 191 (100), 164 (59); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2920, 1650, 1510, 1450, 1280, UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 284.2 (3.2), 221.0 (4.6), 196.5 (4.7); gelbes Öl.
6b: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.3–1.5 (m, 8 H; CH₂), 2.8 (m, 4 H; CH₂-C2), 3.50 (s, 6 H; OCH₃); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 19.48, 24.38, 32.65 (CH₂), 52.05 (OCH₃), 111.52 (C3), 116.51 (C2), 167.25 (C=O); MS (70 eV): m/z 265 (M^+ , 6%), 234 (39), 166 (24), 122 (8), 59 (100); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3440, 3100, 3000, 1845, 1740, 1535; UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 260 (3.3), 196 (4.8); braunes Öl.
8: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.52 (s, 12 H; OCH₃), 4.70 (s, 8 H; CH₂); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 35.89 (CH₂), 53.06 (OCH₃), 112.15 (C2), 118.42 (C1), 169.24 (C=O); MS (70 eV): m/z 416 (M^+ , 0.1%), 264 (1.4), 208 (2), 206 (78), 109 (34), 67 (100); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3050, 3020, 1810, 1745, 1480; UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 281 (4.4), 209 (4.9); braunes Öl.

Eingegangen am 8. Oktober 1991 [Z 4958]

- [1] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S. 30–32; S. M. Rosenfeld, K. A. Choe in *Cyclophanes*, Vol. I (Hrsg. P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York/London, 1983, S. 311–357; W. W. Paudler, M. D. Bezoari in *Cyclophanes*, Vol. II (Hrsg. P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York/London, 1983, 359–440.
- [2] F. Müller, J. Mattay, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1352–1353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1336–1337.
- [3] J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233–252; H. Tomioka, D. Kobayashi, A. Hashimoto, S. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4685–4688; P. Clawson, P. M. Lunn, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1990**, 153–157, *ibid.* **1990**, 159–162.
- [4] Azirin- und Azallenyl-Radikalkationen wurden von Prof. Dr. E. U. Würthwein mit einem ab-initio-Versfahren (UMP 2/6-31G*-Basisatz) berechnet, wofür wir herzlich danken. Nach diesen Berechnungen sind Azirin-Radikalkationen nicht stabil und öffnen spontan zu linearen 2-Azaallenyl-Radikalkationen.
- [5] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab, H. J. Sturm, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1307–1323.
- [6] Bei der Direkteinstrahlung in die schwachen Absorptionsbanden der Azirine werden überwiegend die Reaktionspartner angeregt: A. Orahotav, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2626–2633.
- [7] E. M. Beccalii, L. Majori, A. Marchesini, C. Torricelli, *Chem. Lett.* **1980**, 659–662.
- [8] S. Fujita, T. Kawaguti, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1119–1120; J. F. Haley, Jr., S. M. Rosenfeld, P. M. Keehn, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1379–1386; W. Flitsch, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1895–1903.
- [9] W. W. Paudler, E. A. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4468–4470.
- [10] G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3557–3559; F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2077–2082; A. Hassner, F. W. Fowler, *ibid.* **1968**, *90*, 2869–2875.
- [11] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme, Stuttgart, 1981, S. 69–70.
- [12] A. Albini, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2985–2993.

Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ – ein Sodalith mit einem Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst**

Von Wolfgang Schnick* und Jan Lücke

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

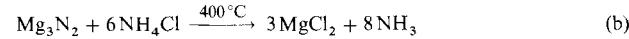
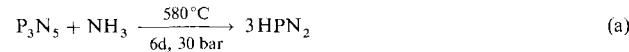
Zeolithe haben in den vergangenen Jahren zunehmend Verwendung als Katalysatoren, Molekularsiebe, Adsorbentien oder Ionenaustauscher gefunden. Die nützlichen Eigenschaften dieser Alumosilicate beruhen dabei vor allem auf der charakteristischen Topologie ihrer Tetraeder-Grundgerüststrukturen der allgemeinen Zusammensetzung TO₂ (T = Al, Si)^[1]. Anstelle von Aluminium und Silicium können auch eine Vielzahl anderer Elemente wie B, P, Fe, Cr, Sb, As, Ga,

[*] Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. J. Lücke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

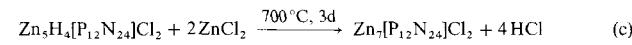
[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Ge, Ti, Zr und Hf in das Kationen-Teilgitter der Zeolithe eingebaut werden^[1, 2]. Durch diese Modifizierungen lassen sich die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe für bestimmte Reaktionen gezielt verändern^[2]. Über den Austausch von Elementen des Anionen-Teilgitters liegen dagegen bislang kaum gesicherte Erkenntnisse vor. Dabei sollte der Ersatz von Sauerstoff gegen andere elektronegative Elemente, z. B. Stickstoff, eine vielversprechende Möglichkeit zur Modifizierung der Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse sein.

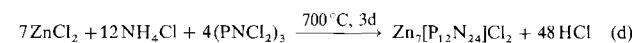
Kürzlich gelang uns die Reindarstellung von kristallinem HPN₂ durch Ammonolyse von P₃N₅ in dickwandigen Quarzampullen unter Druck [Gl. (a)], wobei das benötigte NH₃ in situ durch eine räumlich getrennte Umsetzung von Mg₃N₂ mit NH₄Cl erzeugt wurde [Gl. (b)]^[3].



Die Strukturuntersuchung^[3] ergab eine dem β -Cristobalit isostere [PN₂]⁻-Teilstruktur, wie sie bereits in LiPN₂ gefunden worden ist^[4]. Aufgrund der strukturreichen Ähnlichkeit dieser Phosphor(v)-nitride mit Silicaten erschien es uns möglich, auch Zeolith-analoge P-N-Grundgerüste aufzubauen. Dieses gelang, als wir das bei der HPN₂-Darstellung eingesetzte Mg₃N₂ gegen Zn₃N₂ austauschten. Wir erhielten in quantitativer Umsetzung^[5] eine neue Verbindung der Zusammensetzung Zn₅H₄[P₁₂N₂₄]Cl₂. Analog HPN₂ war ebenfalls ein Phosphor(v)-nitrid mit einem molaren Verhältnis P:N = 1:2 entstanden, gleichzeitig wurde jedoch Zink über das unter den gegebenen Bedingungen flüchtige ZnCl₂ in den entstehenden Festkörper eingebaut. Ein vollständiger Austausch der Wasserstoffatome im erhaltenen Produkt gelang anschließend durch Umsetzung mit ZnCl₂ unter Freisetzung von HCl [Gl. (c)].



Die Titelverbindung Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ lässt sich aber auch überraschend einfach durch Umsetzung der wohlfeilen Edukte NH₄Cl, ZnCl₂ und (PNCl₂)₃ darstellen [Gl. (d)].



Bei allen Umsetzungen fiel Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ in Form eines feinkristallinen und farblosen Pulvers an, welches in Wasser oder Säuren unlöslich ist. Erst in einem speziellen Autoklavensystem^[6] gelang der Aufschluß von Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ in verdünnter Schwefelsäure (190 °C, 10 bar, 2 d; das Phosphor(v)-nitrid hydrolysiert dabei zu Ammoniumhydrogenphosphat).

Das Pulverdiagramm der Titelverbindung lässt sich kubisch indizieren; die Ähnlichkeit zu dem des Sodalith Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl₂ ist auffallend^[7]. Die Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ auf der Basis von Pulverdiffraktometer-Daten^[8] bestätigte die vermutete Analogie^[9]. Demnach bauen Phosphor und Stickstoff eine Sodalith-analoge Raumnetzstruktur eckenverknüpfter PN₂-Tetraeder auf (Abb. 1). Die P-N-Bindung ist mit 163.6(7) pm ähnlich lang wie in LiPN₂ (164.5(7) pm)^[14]. Auch der gefun-

dene P-N-P-Bindungswinkel ($125.8(4)^\circ$) stimmt mit dem entsprechenden Wert in LiPN_2 ($123.6(8)^\circ$) fast überein^[4]. Diese Befunde sind in Einklang mit der topologischen Ähnlichkeit zwischen der β -Cristobalit-analogen P-N-Teilstruktur in LiPN_2 und dem hier gefundenen P-N-Gerüst: In beiden Fällen liegen Raumnetzstrukturen allseitig über gemeinsame Ecken verknüpfster PN_4 -Tetraeder vor. Während allerdings in der β -Cristobalit-Variante (LiPN_2) ausschließlich dreidimensional verknüpfte $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Ringe auftreten, findet man beim Sodalith-Gerüst daneben auch $[\text{P}_4\text{N}_4]$ -Ringe. Beide Ringsorten gemeinsam bilden hier gekappte Oktaeder (β -Käfige), welche die typischen Baueinheiten des Sodalith-Typs sind (Abb. 1). Im Zentrum der β -Käfige befindet sich

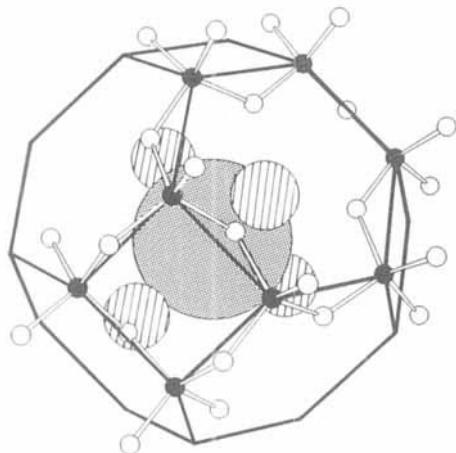


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$. Das Sodalith-analoge $[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ -Gerüst ist aus $[\text{P}_4\text{N}_4]$ - und $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Ringen aufgebaut (P-N 163.6(7) pm). Im Zentrum der β -Käfige befindet sich jeweils ein Cl^- -Ion, welches tetraedrisch von Zn^{2+} -Ionen umgeben ist (Zn-Cl 259.6(2) pm). Die Zn^{2+} -Ionen sind verzerrt tetraedrisch von einem Cl^- -Ion und drei N-Atomen koordiniert (Zn-N 196.0(8) pm). P: schwarz, N: weiß, Cl: grau, Zn: gestreift. Die Größe von Zn und Cl entspricht den jeweiligen Ionenradien.

jeweils ein Cl^- -Ion, welches tetraedrisch von Zn^{2+} -Ionen koordiniert ist. Die Metall-Kationen selbst weisen neben dem Zn-Cl-Kontakt (259.6(2) pm) jeweils drei Kontakte zu Stickstoff-Atomen des P-N-Gerüstes auf (Zn-N : 196.0(8) pm). Die Zn^{2+} -Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Kontaktabstände entsprechen jeweils der Summe der Ionenradien^[10]. Gemäß der Zusammensetzung $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ ^[5] tritt bei der Titelverbindung im Vergleich zu $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ eine statistische Fehlbesetzung der Zn-Position (Besetzungsgrad: 7/8) auf. Ein Teil der Zn^{2+} -Ionen kann jedoch durch jeweils zwei Protonen ersetzt werden. Der hier beschriebene P-N-Sodalith hat eine Phasenbreite im Bereich von $\text{Zn}_{(7-x)}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ ($0 \leq x \leq 2$). Mit steigendem Zinkgehalt wird dabei eine kontinuierliche Zunahme der Gitterkonstanten beobachtet. Analog Gleichung (d) gelang es auch, anstelle von Zink andere Metalle wie Co, Ni, Yb in den P-N-Sodalith einzubauen.

Eingegangen am 11. Juli 1991 [Z 4789]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

P_3N_5 , 12136-91-3; NH_4Cl , 12125-02-9; Zn_3N_2 , 128579-03-3; $\text{Zn}_5\text{H}_4[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$, 136952-78-8; ZnCl_2 , 7646-85-7; $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$, 136952-79-9; $(\text{PNCl}_2)_3$, 940-71-6.

[1] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *8*, 149.

[2] W. Höllerich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226.

[3] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[4] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 19.

[5] Zur Elementaranalyse wurden die erhaltenen Produkte aufgeschlossen. Anschließend wurden Zink komplexometrisch mit EDTA, Phosphor photometrisch als Molybdovanadatophosphat, Stickstoff photometrisch als Indophenol und Chlorid argentometrisch bestimmt. Parallel dazu wurde die Zusammensetzung im Festkörper durch energiedispersiv und wellenlängendiffusiv Röntgenmikroanalyse (EDX: Zn, P, Cl bzw. WDX: Abwesenheit von O) überprüft. Das Vorliegen von Wasserstoff (als N-H-Gruppen) wurde IR-spektroskopisch überprüft.

[6] Vgl. O. Buresch, H. G. von Schnering, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, *319*, 418.

[7] I. Hassan, H. D. Grundy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 6.

[8] $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$: $I\bar{4}3m$, $a = 824.21(1)$ pm, $Z = 1$, Stoe-Stadi-P-Transmissions-Pulverdiffraktometer, $\text{Cu}_{K\alpha_1}$ -Strahlung, Germanium-Monochromator, linearer ortsempfindlicher Zähler (Stoe-Mini-PSD), Röhrenmessung, Anzahl Datenpunkte: 5451, Meßbereich: $10^\circ \leq 2\theta \leq 119^\circ$, Gesamtmeßzeit: 12 h, Anzahl beobachteter Reflexe: 57, Anzahl verfeinerter Ortsparameter: 3, Anzahl Temperaturparameter: 4, Rietveld-Verfeinerung: $R_{wp} = 0.0848$, $R_I = 0.076$, $GOF = 4.0$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55611, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] Die P-Atome in $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ nehmen die gleichen Positionen wie Al und Si in $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ ein. Die Struktur des P-N-Sodalith lässt sich in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$, einer klassengleichen Obergruppe ($k2$) von $P\bar{4}3n$, der Raumgruppe des Na-Sodalith beschreiben. $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ kristallisiert somit in einer Defektkvariante des $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_2$ -Typs, vgl. V. I. Ponomarev, D. M. Kheiker, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1970**, *15*, 918.

[10] a) W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1** (1987) 59; b) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1987**, S. 313.

Drastische Reaktivitätsunterschiede von Alkoxido- und Aryloxidorhenium-Komplexen bei Insertionsreaktionen**

Von Robert D. Simpson und Robert G. Bergman*

Da immer deutlicher wird, wie wichtig Komplexe mit Metall-Sauerstoff-Einfachbindungen als Intermediate bei der metallkatalysierten Funktionalisierung von Olefinen und der Hydrierung von CO-Gruppen sind, nimmt auch die Zahl der Untersuchungen zur Synthese und Chemie solcher Komplexe ständig zu^[11]. Wir berichten nun über neue oktaedrische Aryloxido- und Alkoxidorhenium-Komplexe mit dem Metall in niedrigen Oxidationsstufen, die extreme Unterschiede in den Mechanismen der Reaktionen der M-O-Bindungen aufweisen. Im Gegensatz zu den anionischen Wollfram-Analoga reagieren unsere neutralen Aryloxidorhenium-Komplexe nur sehr langsam mit CS_2 und anderen Elektrophilen und dann nur, wenn im ersten Schritt ein anderer Ligand abgespalten wird. Analoge Reaktionen neutraler (nichtfluorierter) Alkoxido-Komplexe dagegen erfordern offenbar nicht die Erzeugung einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum. CO_2 und CS_2 reagieren außergewöhnlich schnell, selbst bei so tiefen Temperaturen wie -40°C , und kinetische Untersuchungen zeigen, daß das Elektrophil direkt am Sauerstoffatom des Alkoxido-Liganden angreift.

Setzt man *fac,cis*-[Re(CH_3)(CO)₃(PPh₃)₂] **1** mit *p*-Kresol im Molverhältnis 1:1.5 in Benzol bei 45°C um, so entstehen in 74% Ausbeute der Kresolato-Komplex **2a** (Abb. 1^[12]) und Methan (Schema 1). Die Triphenylphosphan-Liganden von **2a** können leicht durch sterisch weniger anspruchsvolle

[*] Prof. R. G. Bergman, R. D. Simpson
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (Grant Nr. GM-25459) gefördert. R. D. S. dankt für ein Squibb-Stipendium (1990–1991). Wir danken Prof. Milton Orchin für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.