

plausibel: Im ersten Schritt reagiert **1** mit zwei Äquivalenten Titanatetrachlorid zu **5**. Dies zerfällt dann sehr schnell in einer  $S_N1$ -Reaktion zu **3** und einem Äquivalent  $\text{PhBCl}_2$ . Das entstandene  $\text{PhBCl}_2$  setzt sich mit einem weiteren Äquivalent **5** zu **4** um, wobei zwei Äquivalente Titanatetrachlorid frei werden, die wiederum mit **1** reagieren.

Die Struktur von Verbindung **3** lässt sich als ein geometrischer Körper beschreiben, dessen Oberfläche aus vier gebogenen, nicht regelmäßigen Vierecken besteht, oder als ein  $\text{N}(2)\text{-N}(3)\text{-Ti}(1)\text{-Ti}(2)$ -Tetraeder, das an der Kante  $\text{N}(2)\text{-N}(3)$  von einem Boratom und an der Kante  $\text{Ti}(1)\text{-Ti}(2)$  von einem Stickstoffatom überbrückt ist. Ursache für diese nicht planare Konformation sind starke intramolekulare  $\text{Ti-N}$ -Wechselwirkungen [ $\text{Ti}(1)\text{-N}(3)$  213.0(3),  $\text{Ti}(2)\text{-N}(2)$  213.5(3) pm], die bei Berücksichtigung der THF-Liganden zu einer verzerrt oktaedrischen Umgebung der Titanatome führen. Die Längen der  $\text{Ti-N}$ -Bindungen zum dreifach koordinierten Stickstoffatom [ $\text{Ti}(1)\text{-N}(1)$  188.9(3),  $\text{Ti}(2)\text{-N}(1)$  186.3(3) pm] ähneln der in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  [187.9(3) pm] [9]. Kürzere  $\text{Ti-N}$ -Bindungen liegen in den Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}=\text{TiCl}_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$  [172.0(2) pm] [10] und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{Cl})=\text{N}t\text{Bu} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$  [169.6(4) pm] [11] vor. Die  $\text{Ti-N}$ -Bindungen zu den vierfach koordinierten Stickstoffatomen sind deutlich länger [ $\text{Ti}(1)\text{-N}(2)$  212.8(3),  $\text{Ti}(2)\text{-N}(3)$  214.1(3) pm].

Verbindung **5** lässt sich am besten als ein Bicyclo-[3.1.1]heptan-Analogon beschreiben. Die Titanatome sind unterschiedlich koordiniert. Während  $\text{Ti}(1)$  verzerrt tetragonal pyramidal umgeben ist, liegt  $\text{Ti}(2)$  verzerrt oktaedrisch umgeben vor [intramolekulare  $\text{Ti}(2)\text{-N}(2)$ -Wechselwirkung (244.4 pm)]. Die übrigen  $\text{Ti-N}$ -Bindungslängen (Mittel 210.2 pm) entsprechen denen in  $[\text{Ph}_2\text{P}\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{TiCl}_2\text{-}\{\text{NPPH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  [12] (Mittel 210.3 pm). Ähnliche  $\text{Ti-Cl}$ -Abstände wie in **5** (Mittel 222.1 pm) findet man in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  [13] (Mittel 227.1 pm).

Das Bor-Stickstoff-Gerüst von **1** wird durch die Titanatome in **5** nur wenig beeinflusst, wie ein Vergleich der Strukturen von **5** und **1** [14] zeigt: Die B-N-Abstände werden im Mittel nur 2.9 pm größer. Dagegen unterscheiden sich die  $\text{Ti-Ti}$ -Abstände von **3** und **5** signifikant [273.6(1) bzw. 326.4(2) pm]. Als Erklärung könnten die verschiedenen langen Brücken in **3** ( $\text{N-B-N}$ ) und **5** ( $\text{N-B-N-B-N}$ ) dienen. **5** lässt sich nur als kristalliner Feststoff unter inerten Bedingungen längere Zeit lagern. In Lösung ist es im Gegensatz zu **3** sehr instabil und zerfällt innerhalb von 2–3 min zu **3** und **4**.

### Experimentelles

**3:** Zu einer Lösung von 2.05 g (5.0 mmol) **1** in 40 mL  $\text{CHCl}_3$  tropft man 0.95 g (5.0 mmol)  $\text{TiCl}_4$  in 20 mL  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur. Die Suspension wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den rotbraunen Niederschlag ab. Anschließend wird das Pulver mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Man erhält 0.99 g (2.4 mmol, 49%) **3** und 0.84 g (2.4 mmol, 49%) **4**. – 3: Zersetzungspunkt: 135°C. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu} = 2955\text{vs}, 2925\text{vs}, 2854\text{vs}, 1461\text{s}, 1377\text{s}, 721\text{m cm}^{-1}$ . – Befriedigende C,H,N,Cl-Analyse. –  $^{11}\text{B-NMR}$  (80.21 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{OEt}_2 \cdot \text{BF}_3$  ext.):  $\delta = 24.1$  (s). –  $^1\text{H-NMR}$  (250.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , TMS ext.):  $\delta = 7.5$  (m, Ph, 5H), 4.5 (s, Me, 3H), 3.6 (s, Me, 6H). – EI-MS:  $m/z$  413 ( $M^+$ , 14%).

**5:** Zu einer Suspension von 2.05 g (5.0 mmol) **1** in 40 mL Hexan tropft man bei Raumtemperatur 1.90 g (10.0 mmol)  $\text{TiCl}_4$  in 20 mL Hexan. Die Reaktionslösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und schließlich heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen bei –25°C neben einem rotbraunen Feststoff gelbe Kristalle von **5** aus. Die Kristalle werden aussortiert. Ausbeute: 0.50 g (0.88 mmol, 17%). – Zersetzungspunkt: 105°C. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu} = 1660\text{m}, 1498\text{m}, 1456\text{vs}, 1378\text{vs}, 1262\text{s}, 1181\text{s}, 1111\text{s}, 988\text{s}, 702\text{s}, 518\text{vs cm}^{-1}$ . – Befriedigende C,H,N,Cl-Analyse. –  $^{11}\text{B-NMR}$  (80.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{OEt}_2 \cdot \text{BF}_3$ ):  $\delta = 2.2$  (s). –  $^1\text{H-NMR}$  (250.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 7.3$  (m, Ph, 5H), 3.8 (s, Me, 6H), 2.7 (s, Me, 3H).

Eingegangen am 21. August 1991 [Z 4881]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. Stock, E. Pohland, *Chem. Ber.* **1926**, 59, 2215–2223.
- [2] D. Fest, C. D. Habben, A. Meller, G. M. Sheldrick, D. Stalke, F. Pauer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 703–706.
- [3] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 485–487.
- [4] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1724–1725.
- [5] H. Nöth, M. J. Sprague, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 11–22.
- [6] H. Nöth, W. Tin Hof, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3806–3817.
- [7] a) Kristallstrukturanalyse von **3**·2 THF: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1588.9(3)$ ,  $b = 903.1(1)$ ,  $c = 1814.7(4)$  pm,  $\beta = 102.30(1)^\circ$ ,  $V = 2.5442(13)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.45$  Mg m<sup>–3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.06$  mm<sup>–1</sup>, 7440 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , 2776 beobachtete Reflexe mit  $|F| > 3\sigma(|F_0|)$  zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet.  $R = 0.039$  ( $wR = 0.046$ , Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$ ). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55828, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **5**: Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 879.4(1)$ ,  $b = 2288.0(4)$ ,  $c = 1183.9(1)$  pm,  $\beta = 91.52(1)^\circ$ ,  $V = 2.3811(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.59$  Mg m<sup>–3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.35$  mm<sup>–1</sup>, 5412 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , semiempirische Absorptionskorrektur, 4930 beobachtete Reflexe mit  $|F| > 3\sigma(|F_0|)$  zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet.  $R = 0.029$  ( $wR = 0.030$ , Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$ ) [7b].
- [9] Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 21–26.
- [10] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 712–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 669.
- [11] Y. Bai, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [12] M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2173–2177.
- [13] Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1173.2(1)$ ,  $b = 1360.8(1)$ ,  $c = 3209.0(2)$  pm,  $\beta = 91.33(2)^\circ$ ,  $V = 5.122(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.06$  Mg m<sup>–3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.14$  mm<sup>–1</sup>, 7967 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur, 4148 beobachtete Reflexe mit  $|F| > 3\sigma(|F_0|)$  zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet.  $R = 0.077$  ( $wR = 0.074$ , Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006 F^2$ ) [7b].

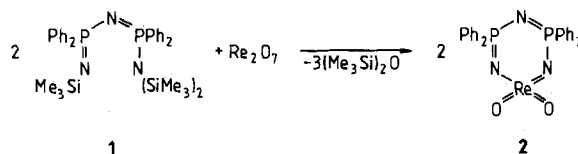
## Cyclophosphazenenmetalloxide, eine neue Verbindungsklasse, und Modellverbindungen für Polymerisationen von Phosphazenen\*\*

Von Reinhard Hasselbring, Herbert W. Roesky\* und Mathias Noltemeyer

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclometallaphosphazene<sup>[1]</sup> sind von Bedeutung, da sie Vorstufen für interessante Polymere<sup>[2]</sup> sind und sich die niederkoordinierten Metallatome an Cycloadditionen beteiligen können<sup>[3]</sup>. Dabei sollten aus kinetischen Gründen die Polymere frei von Halogenatomen sein. Dies könnte man erreichen, wenn man Phosphazenen- mit Metalloxid-Bausteinen kombiniert.

Die Reaktion des acyclischen, vollständig silylierten Phosphazens **1**<sup>[4]</sup> mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  führt unter Siloxanabspaltung zum ersten Cyclophosphazenenmetalloxid **2**. Da sich **2** nur in pola-

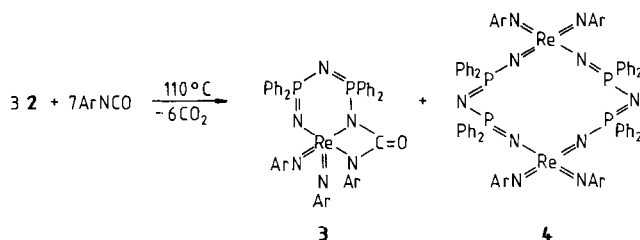


[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, R. Hasselbring, Dr. M. Noltemeyer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammanstraße 4, W-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Pyridin, Acetonitril oder Wasser beim Erhitzen unter Zersetzung löst, kann durch NMR-Spektroskopie lediglich die Abwesenheit von Silylprotonen festgestellt werden. Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektrum bestätigen jedoch die Zusammensetzung von **2**. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung luft- und wasserstabil.

Setzt man **2** mit ArNCO (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl) im Überschuß um, so erhält man ein Produktgemisch, das die Cyclophosphazenenmetallimide **3** und **4** enthält. Aus Toluol/*n*-Hexan kristallisiert bei  $-25^{\circ}\text{C}$  zunächst **3** in tiefroten Nadeln aus, nach ca. drei Wochen **4** in orangen Prismen. Wäh-



rend die Kristalle von **4** für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse tauglich waren, konnten geeignete Einkristalle von **3** erst aus Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 1 gezeigt.

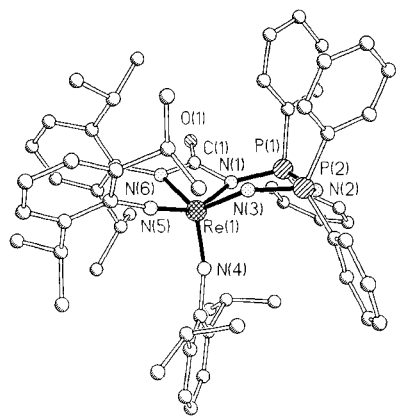


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [5]. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $^{\circ}$ : Re(1)-N(1) 219.9(3), Re(1)-N(3) 186.2(3), Re(1)-N(4) 174.2(3), Re(1)-N(5) 176.2(3), Re(1)-N(6) 204.8(3), P(1)-N(1) 163.8(3), P(1)-N(2) 159.5(4), P(2)-N(2) 160.1(4), P(2)-N(3) 161.7(3), N(1)-C(1) 137.6(5), N(6)-C(1) 138.0(5), O(1)-C(1) 121.3(5); N(1)-Re(1)-N(3) 86.1(1), N(1)-Re(1)-N(4) 94.9(1), N(3)-Re(1)-N(4) 110.6(1), N(1)-Re(1)-N(5) 150.2(1), N(3)-Re(1)-N(5) 100.8(1), N(4)-Re(1)-N(5) 109.3(1), N(1)-Re(1)-N(6) 61.0(1), N(3)-Re(1)-N(6) 127.4(1), N(4)-Re(1)-N(6) 112.0(2), N(5)-Re(1)-N(6) 93.0(1), N(1)-P(1)-N(2) 109.7(2), N(2)-P(2)-N(3) 117.9(2), Re(1)-N(1)-P(1) 131.8(2), P(1)-N(2)-P(2) 120.8(2), Re(1)-N(3)-P(2) 132.7(2).

Durch die [2 + 2]-Cycloaddition des Isocyanats an die ReN-Doppelbindung von **2** (oder **5**) ergibt sich in **3** am Rhenium eine verzerrte, quadratisch pyramidale Anordnung der Liganden. Eine sonst mögliche Planarität des sechsgliedrigen Ringes wird dadurch aufgehoben (mittlere Abweichung von der Ebene: 20 pm). Die Bindungslänge zwischen Re(1) und N(1) liegt mit 219.9 pm im Bereich einer koordinativen Bindung<sup>[6]</sup>; alle übrigen Bindungen innerhalb des Ringsystems sind kürzer als Einfach- und länger als Doppel-

bindungen. N(1) und N(6) können auch als Donoratome eines unsymmetrischen Re<sup>(VII)</sup>-Ureatokomplexes aufgefaßt werden<sup>[7]</sup>.

Im nur in sehr geringen Mengen isolierten Dimetallatetraimidophosphazen **4** (Abb. 2)<sup>[8]</sup> sind die Re-Zentren annähernd tetraedrisch koordiniert und der zwölfgliedrige Ring ist gewellt<sup>[9]</sup>. Wir nehmen an, daß **4** über eine [2 + 2]-Dimerisierung von **5** (über **6**) entsteht.

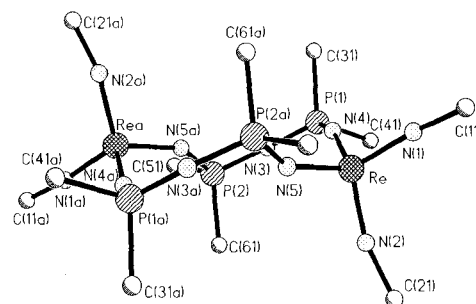
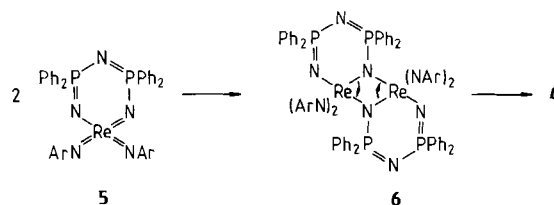


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (von den Arylgruppen sind nur die direkt gebundenen C-Atome gezeigt). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $^{\circ}$ : Re-N(1) 174.5(4), Re-N(2) 174.3(5), Re-N(4) 183.2(6), Re-N(5) 184.0(6), P(1)-N(3) 157.7(4), P(1)-N(4) 159.0(7), P(2)-N(3) 158.4(6), N(5)-P(2a) 159.8(7), N(1)-Re-N(2) 110.9(2), N(1)-Re-N(4) 107.8(3), N(2)-Re-N(4) 112.3(3), N(1)-Re-N(5) 110.0(3), N(2)-Re-N(5) 106.7(3), N(4)-Re-N(5) 109.1(3), N(3)-P(1)-N(4) 120.5(3), P(1)-N(3)-P(2) 139.1(5), Re-N(4)-P(1) 159.6(4), Re-N(5)-P(2a) 147.9(3), N(3)-P(2)-N(5a) 117.0(3).

Hinsichtlich Struktur und Mechanismus ist der Vergleich mit den gut untersuchten  $\lambda^5$ -Azaphospholen interessant. Dort bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer (was wir bei Cyclometallaphosphazenen bisher nicht feststellen konnten), und es sind [2 + 2]-Cycloadditionen von Ketonen und Aldehyden möglich. Ringsysteme wie **4** sind aber unbekannt<sup>[10]</sup>.

Daß bereits **2** als zwölfgliedriger Ring vorliegt, ist unwahrscheinlich, da das Massenspektrum keine Hinweise darauf gibt. **4** hingegen ist massenspektrometrisch klar von **3** zu unterscheiden. Es erscheint allerdings plausibel, daß **2** im Festkörper dimer (analog **6**) vorliegt, da auch das erste Cyclotriazaphosphorinmetalloxid  $[\text{N}=\text{PPh}_2-\text{N}=\text{C}(\text{4-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=\text{ReO}_2]_2$  nach einer Einkristall-Strukturuntersuchung ein Dimer ist<sup>[11]</sup>.

Die Polymerisation von  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  verläuft in Gegenwart von Lewis-Säuren zum entsprechenden Polymer. Man kann dabei die Bildung eines Phosphonium-Ions annehmen, welches wie das Rheniumatom in **5** die Cycloaddition initiiert<sup>[12]</sup>. Sollte sich herausstellen, daß die [2 + 2]-Selbstad-



dition zu noch größeren Molekülen fortgesetzt wird, könnte man von einem neuartigen Polymerisationsmechanismus bei Cyclophosphazenen sprechen.

**2:** 4.0 g (6.3 mmol) **1** in 30 mL THF werden zu 1.5 g (3.1 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , gelöst in 30 mL THF, getropft. Nach 5–6 h fällt das erste feinpulverige, weiße Produkt aus der sich dunkel färbenden Lösung aus. Man läßt weitere 2 d bei Raumtemperatur rühren, filtriert den Feststoff ab und wäscht ihn mit etwas THF: Ausbeute: 2.5 g (63%). FP = 240 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (80.13 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , TMS ext.):  $\delta$  = 7.0–8.0 (m); IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1438 m, 1270 s, 1214 s, 1135 s, 1129 vs, 1110 s, 935 s (Re = O), 920 s (Re = O), 721 m, 705 m, 692 m, 575 m, 532 s, 500 m; MS (70 eV):  $m/z$  631 ( $M^+$ , 100%,  $^{187}\text{Re}$ ).

**3 und 4:** 0.4 g (0.63 mmol) **2** werden mit 1 mL  $\text{ArNCO}$  (Überschuß) in 5 mL Toluol unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung 16 h zum Rückfluß erhitzt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei 80 °C entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus Toluol/*n*-Hexan bei -25 °C umkristallisiert. Ausbeute an **3**: 0.35 g (48%); FP = 234 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (250.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS ext.):  $\delta$  = 0.6 (d, 12H), 0.8 (d, 6H), 0.9 (d, 12H), 1.1 (d, 6H), 3.5 (m, 6H), 6.8–8.0 (m, 29H);  $^{31}\text{P-NMR}$  (101.246 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  = 17.2 (d), 18.2 (d); IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1671 vs, 1256 s, 1198 s, 1120 s, 1056 s; MS (70 eV):  $m/z$  1152 ( $M^+$ , 5%,  $^{187}\text{Re}$ ), 949 ( $M^+ - \text{ArNCO}$ , 100%). Ausbeute an **4**: ca. 5 mg; FP = 270 °C; MS (70 eV):  $m/z$  1898 ( $M^+$ , 100%,  $^{187}\text{Re}$ ).

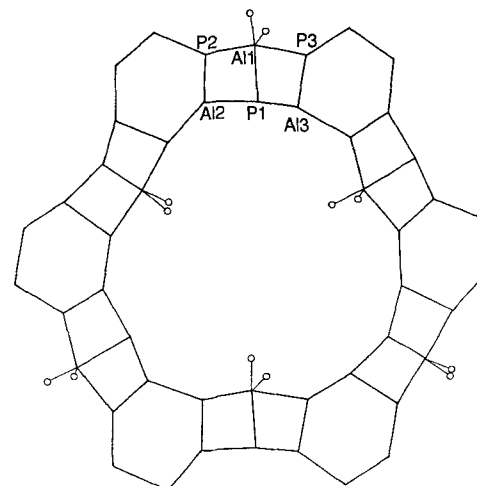
Eingegangen am 4. Dezember 1991 [Z 5052]

- [1] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 447–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 477–478; H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H.-G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 847–849; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032–4035; K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, H. W. Roesky, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 421–423.
- [2] H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480–481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493.
- [3] G. Hogarth, P. C. Konidaris, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 149–152; R. S. Pilato, C. E. Housmekerides, P. Jernakoff, D. Rubin, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2333–2341; W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2791–2794.
- [4] R. Hasselbring, H. W. Roesky, M. Rietzel, M. Noltemeyer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, im Druck.
- [5] a)  $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Re} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M_r = 1193.4$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 2083.6(4)$ ,  $b = 1257.5(3)$ ,  $c = 2301.5(5)$  pm,  $\beta = 98.67(3)^\circ$ ;  $V = 5.962(3) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.330 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.162 \text{ mm}^{-1}$ , 15935 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , semiempirische Absorptionskorrektur, 7018 beobachtete Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet.  $R = 0.033$  ( $wR = 0.037$ , Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$ ). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56045, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] W. A. Herrmann, D. W. Marz, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 285–303.
- [7] W. A. Herrmann, G. Wechselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489–496. Die Strukturen der in diesem Beitrag erwähnten Additionsprodukte mit Isocyanaten sind nicht sicher bewiesen.
- [8]  $\text{C}_{96}\text{H}_{108}\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Re}_2 \cdot 2 \text{ Toluol}$ ,  $M_r = 2082.5$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1281.1(3)$ ,  $b = 1505.8(3)$ ,  $c = 1524.5(3)$  pm,  $\alpha = 70.67(3)^\circ$ ,  $\beta = 65.36(3)^\circ$ ,  $\gamma = 87.74(3)^\circ$ ;  $V = 2.506(1) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.38 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.56 \text{ mm}^{-1}$ , 8314 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , semiempirische Absorptionskorrektur, 5783 beobachtete Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet.  $R = 0.040$  ( $wR = 0.046$ , Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$ ). Siehe auch [5b].
- [9] **4** ist nicht planar. Es findet jedoch ein nahezu vollständiger Bindungslängenausgleich statt, so daß die Formulierung von Einfach- und Doppelbindungen willkürlich erfolgt, um den formalen Oxidationsstufen Rechnung zu tragen.
- [10] W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, T. von Criegern, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 55–69; A. Schmidpeter, H. Tautz, F. Schreiber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 211–231; R. O. Day, R. R. Holmes, H. Tautz, J. H. Weinmaier, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1222–1229.
- [11] R. Hasselbring, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse. Die endocyclische  $\text{ReN}$ -Bindung der  $\text{Re}_2\text{N}_2$ -Einheit ist 203 pm lang. Der  $\text{ReN}$ -Abstand der unbeeinflusst bleibt, beträgt 183 pm. Diese Werte zeigen, daß die Bindungsverlängerung bis zum Bindungsbruch graduell von Faktoren wie z.B. den Additionspartnern oder den Substituenten am Re abhängen.
- [12] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**, Kapitel 15; R. O. Day, A. Schmidpeter, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3696–3699.

## Reversible Tieftemperatur-Strukturumwandlung in hydratisiertem, porösem Aluminiumphosphat VPI-5: Festkörper-NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen\*\*

Von João Rocha, Wacław Kolodziejcki, Ian Gameson und Jacek Klinowski\*

Die über Sauerstoffatome verbundenen Aluminium- und Phosphoratome bilden das charakteristische, aus 18gliedrigen Ringen bestehende Kanalsystem des Aluminiumphosphat-Molekularsiebs VPI-5 (Schema 1)<sup>[1, 2]</sup>. VPI-5 zählt mit einem Porendurchmesser von 1.2 nm zu den extrem weitporigen Molekularsieben und ist damit besonders zur Trennung großer Moleküle und zum katalytischen Cracken hochmolekularer Erdölfraktionen geeignet. Inzwischen wur-



Schema 1. Ein zweidimensionaler Ausschnitt der Gerüststruktur von hydratisiertem VPI-5 (Raumgruppe  $P6_3$ ). Blickrichtung längs der [001]-Achse nach McCusker et al. [6]. Die Aluminium- und Phosphoratome, die durch Sauerstoffatome verknüpft sind (zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt), bilden die Ecken der gezeigten Vielecke. Die Atomlagen P2 und P3 sowie Al2 und Al3 sind nicht äquivalent. An allen P-Lagen sowie an den Lagen Al2 und Al3 sind die Atome tetraedrisch koordiniert. An der Al1-Position sind sie oktaedrisch koordiniert wegen der Bindung zu vier verbrückenden Sauerstoffatomen und zwei Wassermolekülen. Weitere Kristallwasser-Moleküle sind nicht dargestellt.

den viele Anstrengungen unternommen, die Kristallstruktur von VPI-5 in allen Einzelheiten aufzuklären<sup>[3–6]</sup>. Die Ergebnisse der jüngsten Verfeinerungen der Röntgenbeugungsdaten in der Raumgruppe  $P6_3$  durch McCusker et al.<sup>[6]</sup> stimmen völlig mit Ergebnissen aus  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren überein<sup>[7–9]</sup>. Neuere NMR-Untersuchungen von hydratisiertem VPI-5 mit Rotation der Probe um zwei Achsen (double-rotation NMR) ergaben zwei Signale für tetraedrisch koordiniertes und ein Signal für oktaedrisch koordiniertes Al im Intensitätsverhältnis von 1:1:1<sup>[10]</sup>. Die Signale der tetraedrisch koordinierten Al-Atome sind in den gewöhnlichen  $^{27}\text{Al}$ -MAS(magic angle spinning)-NMR-Spektren nicht aufgelöst. Daher ist es von Interesse festzustellen, ob sich die Quadrupolwechselwirkungs-Parameter der beiden Al-Typen ausreichend voneinander unterscheiden, um Quadrupol-Nutations-NMR-Untersuchungen mit den Proben erfolgreich durchführen zu können<sup>[11]</sup>. Dazu haben wir

[\*] Dr. J. Klinowski, Dr. J. Rocha, Dr. W. Kolodziejcki, Dr. I. Gameson  
Department of Chemistry, University of Cambridge  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Unilever Research, Port Sunlight, und der Universität von Aveiro gefördert. Heyong He danken wir für die Probe.