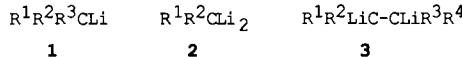


- (Ag_{K_2} , $2\theta_{\max} = 48^\circ$), 1013 symmetricunabhängige Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$, $R = 0.073$, $R_w = 0.090$; $\text{Rb}_4\text{Te}_6\text{Se}_{12}$: 7246 gemessene Reflexe (Ag_{K_2} , $2\theta_{\max} = 48^\circ$), 880 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$, $R = 0.044$, $R_w = 0.062$; $\text{Cs}_4\text{Te}_6\text{S}_{13}$: 14430 gemessene Reflexe (Mo_{K_2} , $2\theta_{\max} = 60^\circ$), 1464 symmetricunabhängige Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$, $R = 0.045$, $R_w = 0.059$; $\text{Cs}_4\text{Te}_6\text{Se}_{13}$: 19761 gemessene Reflexe (Mo_{K_2} , $2\theta_{\max} = 60^\circ$), 17113 symmetricunabhängige Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$, $R = 0.039$, $R_w = 0.052$. 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-56879, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] W. Bronger, M. Spangenberg, *J. Less. Common Met.* **1980**, *76*, 73.
- [5] W. Bronger, H.-J. Miessen, P. Müller, R. Neugröschen, *J. Less Common. Met.* **1985**, *105*, 303.
- [6] W. Bronger, H.-J. Miessen, R. Neugröschen, D. Schmitz, M. Spangenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *525*, 41.
- [7] W. Bronger, T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 74.
- [8] W. Bronger, M. Loevenich, D. Schmitz, T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 91.
- [9] V. I. Spitzin, S. V. Kryntchikov, M. S. Grigoriev, A. F. Kuzina, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 136.
- [10] S. V. Kryntchikov, A. F. Kuzina, V. I. Spitzin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 153.
- [11] B. E. Bursten, F. A. Cotton, G. G. Stanley, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 132.
- [12] W. Bronger, J. Fleischhauer, H. Marzi, G. Raabe, W. Schleker, T. Schuster, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 29.
- [13] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [14] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 295.
- [15] C. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, A. Le Traon, *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 197.
- [16] W. Bronger, H.-J. Miessen, *J. Less Common Met.* **1982**, *83*, 29.

Reduktion geminaler Dihalogencyclopropane mit Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl; Cyclopropylderivate von Dilithiomethan und 1,2-Dilithioethan sowie Rückschlüsse auf die intermediären Lithium-Carbenoide

Von Cornelis P. Vlaar und Gerhard W. Klumpp*

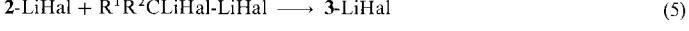
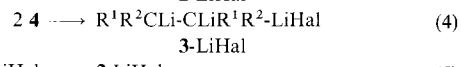
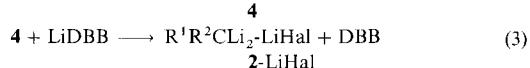
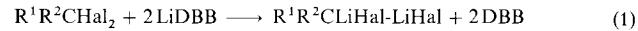
Der Vielfalt gewöhnlicher Alkyllithiumverbindungen **1**^[1], darunter auch 1, *n*-Dilithioalkane ($n \geq 4$), und ihrer ausführlich untersuchten Chemie stehen nur wenige geminale (**2**) und vicinale Dilithiumverbindungen (**3**) gegenüber, deren Chemie noch weitgehend eine terra incognita ist^[2]. Als Folge der Coulomb-Abstoßung erwartet man für **2** und **3** erhöhte Energien^[3]. Dementsprechend findet man erschwerte Bil-



dung^[4] und sehr leichte Zersetzung^[5]. Die Zugänglichkeit von **2** und **3** unterliegt außerdem einer gravierenden methodischen Beschränkung: Die gangbarste Route zu Organolithiumverbindungen, $\text{RHal} \rightarrow \text{RLi}$, ist für diese Verbindungen zweistufig, und nur selten kann die Weiterreaktion zu **2** und **3** der im ersten Schritt gebildeten Halogenlithiumverbindungen mit der α - bzw. β -Eliminierung von LiHal konkurrieren^[6]. Die Reduktion geminaler Dihalogenide mit vier Äquivalenten Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl (LiDBB) bei ca. -80°C (Schema 1) kann zu Verbindungen vom Typ **2** (**2**-LiHal [Gl. (3)]) und **3** führen. **3**-LiHal entsteht durch Dimerisierung von **4** [Gl. (4)] oder Reaktion von $\text{R}^1\text{R}^2\text{CLIHal-LiHal}$

* Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs. C. P. Vlaar
Scheikundig Laboratorium Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

Hal mit **2**-LiHal [Gl. (5)]. Unsere bisherigen Studien fortführend^[7] haben wir nun 7,7-Dihalogennorcarane (**5a,b**) und ähnliche Verbindungen dieser Reaktion unterworfen. Dabei wurde neben den erwarteten Verbindungen **7** und **8** eine neue Verbindung vom Typ **3**, **9**-LiCl, gefunden. Als Derivat des labilen Cyclopropylmethyllithiums^[8] ist **9**-LiCl auffallend stabil. Aus der Abhängigkeit des Verhältnisses (**7** + **8**):**9** von den Reaktionsbedingungen konnten erstmals Rückschlüsse auf die Aggregation von Carbenoiden $\text{R}^1\text{R}^2\text{CLIHal-LiHal}$ [Schema 1, Gl. (1)] gezogen werden.



Schema 1. DBB = 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl. Strukturen der hier angeführten Verbindungen sind unbekannt. Modifikation von Organolithiumverbindungen durch Lithiumhalogenid steht jedoch außer Zweifel [7c, 13, 16]. Dies soll hier und im Text durch Zufügung von -LiHal (dem keine stöchiometrische Bedeutung zukommt) zu den Bruttoformeln und Verbindungsnummern oder durch Umschreibungen wie „Lithiumverbindungen des Typs“ zum Ausdruck gebracht werden. Einige mutmaßliche Strukturen werden im folgenden diskutiert.

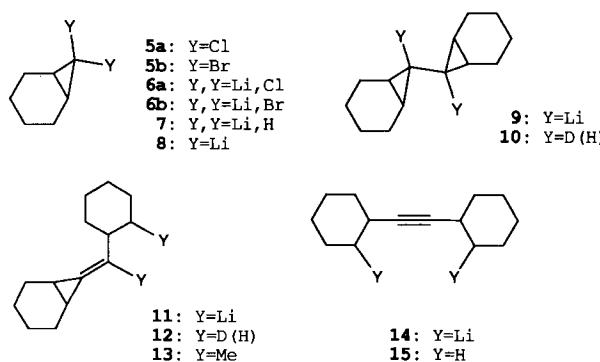
Zu 0.2 mmol **5a** (**5b**) in 10 mL Ether fügte man bei -95°C unter Rühren aus einer Spritze 2 mL einer 0.45-molare Lösung von LiDBB in THF. Dabei ließ man das Reagens langsam entlang der auf -95°C gehaltenen Innenseite des Reaktionsgefäßes in die Lösung des Substrats fließen. Man hielt 5 min auf der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur, wonach man die Reaktion durch Zufügen von MeOD beendete. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde gaschromatographisch analysiert. Aufgrund ihrer Deuterolyse(Protolyse)produkte (7-Deuterio- und 7,7-Dideuterionorcaran sowie **10** und **12**^[9]) identifizierte man Lithiumverbindungen

Tabelle 1. LiDBB-Reduktion von **5a** und **5b**. Ausbeuten [%] an Lithiumverbindungen der Typen **7–9** sowie an sonstigen Verbindungen aufgrund gaschromatographischer Analyse (innerer Standard: *n*-Decan) nach Deuterolyse [a].

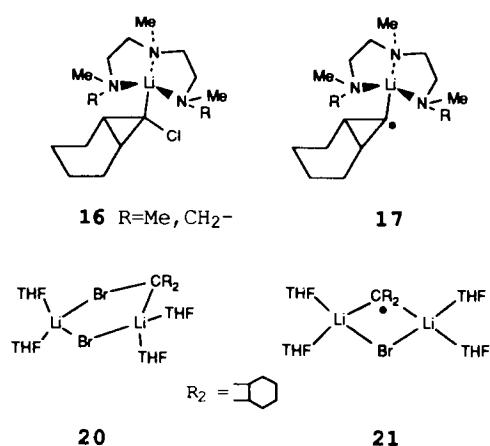
Ver. 5a,b	T [$^\circ\text{C}$]	Additiv [b]	7 [c]	8 [c]	9 [d]	sonstige Verb., Ausb. [%]
such Y						
1	Cl	-95		1 [e]	9	6a , 50
2	Cl	-75		6 [e]	71	
3	Cl	-75	5 [f] TMEDA [g]	14 [e]	50	
4	Cl	-65	5 [f] PMDTA [h]	31 ± 3	6 ± 3	13
5	Cl	-65	2 [f] TMTAN [i]	52 ± 3	9 ± 3	15
6	Cl	-40 [j]		8 [e]	72	
7	Cl	-30		14 [e]	60	
8	Cl	-75		0	39 [k]	10 ($Y = \text{H}$), 11 [l]; 13 , 7
9	Cl	0		11 [e]	11	11 , 58
10	Cl	25 [m]		1 < [e]	0	12 ($Y = \text{H}$), 11; 15 , 48
11	Br	-95		25	8	25
12	Br	-95	5 [f] TMEDA [g]	40 ± 3	8 ± 3	2
13	Br	-95 [n]		24	55	1 <

[a] Alle nachweisbaren Komponenten werden angegeben. Der Verbleib der in den Materialbilanzen fehlenden Stoffmengen ist unbekannt. [b] Zusammen mit **5a,b** vorgelegt. [c] Aus dem durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Verhältnis von 7,7-Dideuterio- und 7-Deuterionorcaran. [d] $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, daß nur dideuteriertes Material vorlag. [e] Summe von **7** und **8**. Deuteriumverteilung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht genau ermittelbar. [f] Äquivalente, bezogen auf **5a** (**5b**). [g] TMEDA: *N,N,N',N'*-Tetramethylthylethyleniamin. [h] PMDTA: *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethyleniamin. [i] TMTAN: *N,N,N',N''*-Trimethyltriazaacyclonanon. [j] Nach der üblichen Reaktionsdauer wurde auf -90°C gekühlt und eine gekühlte Lösung von $t\text{BuCl}$ in THF zugefügt bis die Farbe von Blau nach Rot umschlug. Danach wurde deuterolysiert. [k] Es wurde Dimethylsulfat zugefügt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde wäßrig aufgearbeitet. Ausbeute an 7,7-Dimethyl-7,7-dinorcaran. [l] Herkunft unbekannt. [m] Nach 2.5 h mit MeOH versetzt. [n] Inverse Addition. Eine Lösung von **5b** wurde zu acht Äquivalenten LiDBB getropft.

der Typen 7, 8 und 9. Daneben fand man die Lithiumverbindung 11, die sich beim Erwärmen aus 9 bildet, sowie das Alkin 15^[11], das über 14 aus 11 entsteht. Die Tabelle enthält die Resultate.

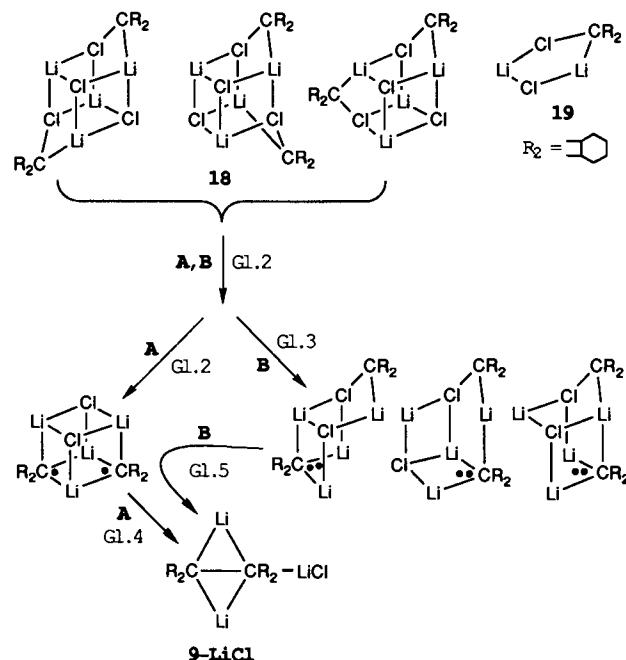


Versuch 1 zeigt, daß aus 5a zuerst das Carbenoid 6a-LiCl gebildet wird und daß dieses bei -95°C nur sehr langsam mit LiDBB weiterreagiert. Bei -75°C (Versuch 2) wird 6a-LiCl dagegen völlig in ein Gemisch von Lithiumverbindungen der Typen 7, 8 und 9 umgesetzt [$(7 + 8):9 \approx 1:12$]. Legt man zusammen mit 5a die mehrzähnigen Stickstoff-Lewis-Basen TMEDA, PMDTA oder TMTAN (Abkürzung siehe Fußnoten [gl]–[i] in Tabelle 1) vor (Versuche 3–5), invertiert das Verhältnis $(7 + 8):9$ bis zu einem Wert von ca. 4:1 ($7:8 \approx 5:1$). In der Aktivitätsreihenfolge TMEDA < PMDTA < TMTAN spalten diese Lewis-Basen Aggregate von Organolithiumverbindungen^[12]. Die einfachste Deutung ihres Einflusses auf das Verhältnis $(7 + 8):9$ bestünde daher in der Annahme, daß in Gegenwart von PMDTA und TMTAN Komplexe 16 des monomeren Carbenoids 6a durch LiDBB zu den entsprechenden α -Lithioradikalen 17 reduziert werden. Dominierende Reaktion von 17 ist Wasser-



stoffatom-Abstraktion zu Lithiumverbindungen des Typs 7. Nur in unterordnetem Maße führt LiDBB-Reduktion von 17 zu Dilithiumverbindungen des Typs 8. Als einfache Aggregate von 6a-LiCl, die in Abwesenheit von PMDTA und TMTAN (Versuche 2(6) und 7–9) überwiegend zu 9-LiCl (und, in Versuchen 9 und 10, zu 11 und 14) führen können, stellen wir Dimere der Struktur 18 (Schema 2) zur Diskussion. Der Vorschlag gründet sich auf folgende Annahmen: 1) 6a-LiCl hat Struktur 19, die der für $\text{CH}_2\text{LiF-LiF}$ errechneten gleicht^[13]. 2) Entsprechend der weitverbreiteten strukturellen Beziehung zwischen Li_2X_2 und Li_4X_4 -Systemen ($\text{X} = \text{C}, \text{O}, \text{Hal}$)^[14] entsteht aus 2×19 das Aggregat 18. In Versuch 6 vernichtete man vor der Deuterolyse unumgesetz-

tes LiDBB durch Zugabe von $t\text{BuCl}$. Die Zusammensetzung des Produktgemisches änderte sich dadurch nicht (vgl. Versuch 2). Diese Beobachtung schließt aus, daß die Reaktion mit dem vierten Äquivalent LiDBB erst nach der Zugabe des ersten Äquivalents Elektrophil erfolgt. Als mögliche Wege für die Transformation von 18 in 9-LiCl werden daher die in Schema 2 gezeigten Prozesse A [Schema 1, Gl. (2), (4)] und B [Schema 1, Gl. (2), (3), (5)] vorgeschlagen.^[15]



Schema 2. Die zweifellos vorliegende Komplexierung von Lithium durch THF ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Der Wiedergabe von 9-LiCl liegt die für 3 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{SiMe}_3$) gefundene Struktur zugrunde (Sekiguchi et al. [4b]).

Während sich Cyclopropylmethyllithium bereits bei -70°C in 4-Lithiobuten umlagert^[8], ist 9-LiCl bei dieser Temperatur persistent. Wie Versuch 7 zeigt, ist es selbst bei -30°C in THF einige Minuten stabil. Die Gründe der langsameren Ringöffnung von 9-LiCl sind unbekannt, könnten aber mit den Bindungsverhältnissen in (aggregierten) 1,2-Dilithioethan-Derivaten zusammenhängen^[13b]. Bei 0°C ist 9-LiCl nach 5 min weitgehend in 11-LiCl umgelagert (Versuch 9, siehe auch die Bildung von 13 in Versuch 8). Wenn längere Zeit auf 25°C gehalten wird (Versuch 10), isoliert man schließlich 12 und das Alkin 15 im Verhältnis 1:5.

In den Versuchen 11 und 12 wurde anteilmäßig viel mehr 7 + 8 erhalten als in den Versuchen 2 und 3. Dies legt nahe, daß die weniger stabilen^[16] α -Bromlithiumverbindungen 5b-LiBr (mögliche Struktur in THF: 20, siehe [13]) in geringerem Maße als ihre Chlor-Analoga 5a-LiCl zur Aggregation neigen. Eine Stütze unserer Hypothese, daß Verbindungen 7 und 8 aus monomeren Carbenoid-Vorläufern entstehen, liefert Versuch 13. Zufügen von 5b zu einem Überschuß an LiDBB dürfte dazu führen, daß 20, bevor es zur Dimerisierung kommt, durch Reduktion zum α -Lithioradikal 21 abgefangen wird. Letzteres ist wahrscheinlich stabiler und daher weniger aggressiv als 17. Neben dem Produkt der Wasserstoffatom-Abstraktion, 7-LiBr, bildet es überwiegend die Dilithiumverbindung 8-LiCl.

Einige andere geminale Dihalogencyclopropane wurden unter den Bedingungen von Versuch 2(11) untersucht. Aus den Deuterolyse-Resultaten kann geschlossen werden, daß aus 8,8-Dichlorbicyclo[5.1.0]octan Homologe von 7-LiCl, 8-LiCl und 9-LiCl in Ausbeuten von 8, 22 bzw. 31 % entstehen.

1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan dürfte zu einem Carbenoid mit starker sterischer Hinderung und geringer Tendenz zur Dimerisierung führen. Dementsprechend bilde te es nur Spuren (<1 %) an 1,2-Dilithioethan-Derivat. Nach Aufarbeitung mit Dimethylsulfat wurden Pentamethylcyclopropan (20 %) und Hexamethylcyclopropan (47 %) erhalten. Aus unerfindlichen Gründen wurde bisher aus 1,1-Dibromcyclopropan nach Aufarbeitung mit Trimethylzinnchlorid als einziges Produkt Cyclopropyltrimethylzinn (20 %) isoliert. Bei Umsetzung eines 1:1-Gemisches von 1,1-Dibromcyclopropan und **5a** wurde jedoch unter anderem das **9** entsprechende 7-Lithio-7-(1-Lithiocyclopropyl)norcaran erhalten.

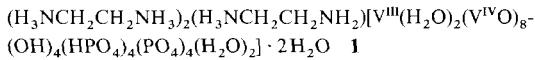
Eingegangen am 26. Oktober 1992 [Z 5648]

- [1] J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 43; B. J. Wakefield, *The Chemistry of Lithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1974**.
- [2] a) Übersicht: A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1–61.
b) Für **2** siehe auch Literaturübersicht in [3a].
- [3] a) N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1146–1151. b) Siehe aber: A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *ibid.* **1981**, *103*, 4996–5002; A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 353–357.
- [4] a) Zur erschwerten (oder unvollständigen) Bildung von **2** siehe J. R. Baran, Jr., R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9415–9416; H. Kawa, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1664–1665.
b) Relativ leicht bilden sich Verbindungen **3** nur unter dem Einfluß carbionenstabilisierender Faktoren (I. Sethson, D. Johnels, T. Lejon, U. Edlund, B. Wind, A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 953–955, zit. Lit.; A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid.* **1989**, *111*, 3748–3750; I. Murata, T. Nakawaza, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1647–1650; A.-D. Schlüter, H. Huber, G. Szemies, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 406–407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 404–405) oder bei der Addition von Lithium an olefinische Doppelbindungen, bei der die Ringspannung erniedrigt wird (C. P. Vlaar, unveröffentlicht). Zur Darstellung der Stammverbindung $H_2LiC-ClLiH_2$ durch Addition von Lithium an Ethylen bei $-180^\circ C$ muß extrem reaktiver Lithiumdampf eingesetzt werden (N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1100–1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1083–1084).
- [5] LiH-Eliminierung aus **2**: Lit. [2a], S. 28f; LiH-Eliminierung aus **3**: [7a]. Etherspaltung durch **2**, siehe [7b] und [7d].
- [6] Beispieleweise P. M. Warner, S.-C. Chang, N. J. Koszewski, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2605–2606.
- [7] a) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 514–515; b) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5237–5240; c) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 438–440; d) C. P. Vlaar, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2951–2952.
- [8] T. Lansbury, V. A. Pattison, W. A. Clement, J. D. Sidler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2247–2251.
- [9] Authentisches **10** ($Y = H$) wurde durch oxidative Kupplung von *exo*-7-Lithionorcaran mit $CuBr_2$ dargestellt. 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 1.75$ (m, 4H), 1.52 (m, 4H), 1.12 (m, 8H), 0.51 (m, 4H), 0.42 (m, 2H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 25.04$, 23.56, 21.49, 14.88. (Aus *endo*-7-Lithionorcaran entstand auf die gleiche Weise das *endo,endo*-Diastereomer von **10**.) Authentisches **12** ($Y = H$) erhielt man aus dem Addukt von 7-Lithio-7-trimethylsilylnorcaran und Cyclohexan-carbaldehyd durch Behandlung mit $tBuOK$ [10]. 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 5.63$ (d, $^3J(H,H) = 7$ Hz, 1H), 2.12 (m, 1H), 1.8–1.1 (m, 20H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 129.93$, 123.16, 40.35, 32.96, 26.15, 26.12, 26.08, 23.26, 23.11, 21.38, 21.09, 12.83, 11.36.
- [10] T. Hiyama, A. Kanakura, Y. Morizawa, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1279–1280.
- [11] K. M. Nicholas, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4999–5001. 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 2.30$ (m, 2H), 1.72 (m, 8H), 1.36 (m, 12H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 84.37$, 33.07, 28.89, 26.14, 25.84.
- [12] Siehe z.B.: G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6190–6198.
- [13] C. Rohde, T. Clark, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 882–884.
- [14] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [15] 7,7'-Binorcaryliden reagierte unter unseren Versuchsbedingungen nicht mit LiDBB zu **9**.
- [16] J. Villiéras, M. Rambaud, B. Kirschleger, R. Tarhouni, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 837–843.

Ein aus Oktaedern, quadratischen Pyramiden und Tetraedern aufgebauter Festkörper mit Vanadiumphosphat-Gerüst und einem Hohlraumdurchmesser von 18.4 \AA^{**}

Von Victoria Soghomonian, Qin Chen,
Robert C. Haushalter* und Jon Zubieta*

Das aktuelle Interesse an der Chemie von Vanadiumoxid-phosphat(V-P-O)-Verbindungen spiegelt die katalytische Bedeutung des V-P-O-Systems^[1,2] und die erstaunliche Strukturvielfalt der Netzwerke aus miteinander verknüpften Vanadium- und Phosphorpolyedern, die in diesen Verbindungen vorliegen^[3–10], wider. Diese strukturelle Vielfalt resultiert zum Teil daraus, daß Vanadium-Sauerstoff-Verbindungen tetraedrische, quadratisch-pyramidal oder oktaedrische Koordinationspolyeder bilden können, die sich durch Kondensation über gemeinsame Sauerstoffatome zu größeren Aggregaten zusammenlagern^[11]. Unser Ziel war die Herstellung von Feststoffen mit V-P-O-Gerüst, die organische Gastmoleküle einschließen, um große Hohlräume oder Kanäle zu erzeugen; diese sollen – nach Entfernen des Templaats durch Ionenaustausch oder thermische Methoden – großen- und formselektiv Substratmoleküle sorbieren^[12]. Um Materialien mit voneinander getrennten polaren und nichtpolaren Hohlräumen zu enthalten^[13], haben wir hydrophobe/hydrophile Wechselwirkungen genutzt. Darüber hinaus wurden Stellen mit niederwertigem Vanadium in das V-P-O-Netzwerk eingeführt, um die Polarität des Gerüsts zu verringern und der bei $MO(PO_4)_2$ -Netzwerken so häufigen Tendenz zur Bildung lamellarer Rückgratkettten^[14] entgegenzuwirken. Bei unseren Experimenten gelang uns die Isolierung der neuartigen V-P-O-Phase **1**.



Die Hydrothermalreaktion von V_2O_5 , metallischem Vanadium, Ethylendiamin, Methylphosphonsäure und Phosphorsäure ergab blaue Kristalle von **1** in 80 % Ausbeute^[15]. Die Kristallstrukturanalyse von **1**^[16] ergab eine komplexe dreidimensionale Struktur mit großen Hohlräumen, die von den organischen Kationen besetzt sind (Abb. 1). Verbindung **1** ist aus eckenverknüpften quadratischen V^{IV} -Pyramiden, V^{III} -Oktaedern^[17] sowie PO_4^{3-} - und HPO_4^{2-} -Tetraedern aufgebaut und weist mehrere der bei V-P-O-Phasen häufig zu findenden Strukturelemente auf. Zwei Arten von zweierkennigen V^{IV} -Einheiten kommen im lamellaren V-P-O-Gerüst vor: $[V_2(\mu_2-PO_4)_2]$ - und $[V_2(\mu-OH)(\mu_2-PO_4)]$ -Gruppen^[18]. Diese Strukturelemente alternieren innerhalb der V-P-O-Ebenen; dadurch sind die (V-O-V)-Einheiten voneinander isoliert und bilden keine bei V-P-O-Phasen häufiger beobachtbaren (V-O-V)_n-Ketten.

Die Kristallstruktur ist aus gewellten Schichten aufgebaut. Diese Schichten bestehen aus quadratischen V^{IV} -Pyramiden sowie HPO_4^{2-} - und PO_4^{3-} -Tetraedern mit gemeinsamen Ecken (Verbrückung über eine μ_2 -OH-Gruppe) und sind untereinander über V^{III} -Oktaeder verknüpft. Die Grundbausteine der Schichten sind Ringe aus acht Polyedern, und zwar aus

[*] Prof. J. Zubieta, V. Soghomonian, Dr. Q. Chen

Department of Chemistry

Syracuse University

Syracuse, NY 13244 (USA)

Dr. R. C. Haushalter

NEC Research Institute

4 Independence Way

Princeton, NJ 08540 (USA)

[**] Die Arbeit an der Syracuse University wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9119910 für J. Z.) gefördert.