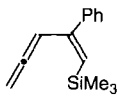
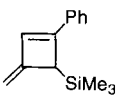
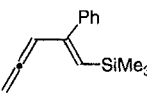
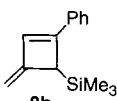
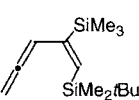
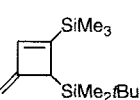
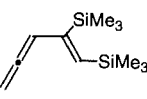
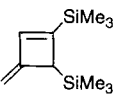
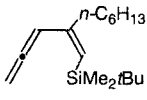
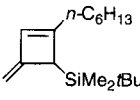


Tabelle 1. Irreversible elektrocyclische Ringschlußreaktionen von Vinylallen 7 in Xylol bei ca. 145 °C.

7	t [h]	8	Ausbeute [%]
	2		99
	2		90
	15		95
	12		98
	21		85

ist^[5d], während es auf dem direkten Weg aus **5** nur in mäßiger Ausbeute entsteht.

Es ist von großem Interesse, die Ursache für diesen Einfluß der Silylgruppe aufzuklären. Daher wurde zum Vergleich mit **7d** und **7e** das an C-5 mit einer *tert*-Butyl- anstatt der Silylgruppe substituierte Vinylallen **9** ebenfalls in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Da selbst nach 17 Stunden kein Alkyldicyclobuten nachzuweisen war, scheint es unwahrscheinlich, daß der elektrocyclische Ringschluß durch den sterischen Einfluß der Silylgruppe erleichtert wird. Darüber hinaus begünstigt der Silylrest an C-4 die Elektrocyclisierung nicht. Die silylsubstituierten Alkyldicyclobutene **8** enthalten zwei C-C-Doppelbindungen, und die C-5-Silylgruppe ist zu beiden allylständig. Da Hyperkonjugation (σ - π -Konjugation) die Energie des π -Systems eines Allylsilans erhöhen soll^[9], ist es auch schwierig, die Stabilisierung von **8** durch einen elektronischen Einfluß der Silylgruppe zu erklären.

Auch wenn die Ursache noch ungeklärt ist, zeigen die vorliegenden experimentellen Befunde, daß die Einführung von Silylresten einen signifikanten Einfluß auf die thermische elektrocyclische Ringschlußreaktion von Vinylallen hat. Exakte theoretische Studien zur Ursache dieses durch Silylsubstituenten hervorgerufenen Effektes werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

7a, b, d, f: Synthese gemäß Lit. [6].

8a: Eine Lösung von **7a** (200 mg, 0.83 mmol) in Xylol (3 mL) wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde eingengt und der Rück-

stand durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (Hexan) gereinigt. Die Ausbeute betrug 190 mg (95%) **8a** (als Öl). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.00 (s, 9H), 1.71 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 3.19 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 7.15–7.40 (m, 5H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = -1.2, 19.6, 20.3, 38.9, 117.2, 123.9, 125.5, 127.2, 128.1, 133.5, 135.0, 147.6; C₁₆H₂₂Si: ber.: C 79.27, H 9.15%; gef.: C 79.53, H 9.14%.

Eingegangen am 16. Februar 1995 [Z 7720]

Stichworte: Cyclobutene · Elektrocyclische Reaktionen · Silyl-Effekt · Vinylallene

- [1] A. R. Bassindale, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley Interscience, Chichester, **1989**, S. 893.
- [2] E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1989**.
- [3] a) T. Durst, L. Breau in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 675; b) S. Niwayama, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1251, zit. Lit.
- [4] a) H. Hopf, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 732; b) H. Hopf, F. T. Lenich, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3461; c) D. J. Pasto, S.-H. Yang, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3544; d) F. Toda, P. Garratt, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1685, zit. Lit.
- [5] a) E. Gil-Av, J. Herling, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1; b) H. Hopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1975**, 23, 235; c) R. Schneider, H. Siegel, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1812; d) D. J. Pasto, W. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4028.
- [6] M. Murakami, H. Amii, N. Takizawa, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, 12, 4223.
- [7] Eine andere einfache und irreversible Cyclisierung eines Vinylallens wurde kürzlich bei Retinoiden beschrieben: J. G. Rey, J. Rodriguez, A. R. de Lera, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6293.
- [8] Vinylallene ohne Substituent an C-4 liefern komplexe Gemische nicht trennbarer Produkte.
- [9] a) C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, 49; b) J. C. Giordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6544; c) J. Yoshida, T. Murata, S. Isoe, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3373; d) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1627.

Synthese und Röntgen-Pulverstrukturanalyse eines porösen Uranylphenylphosphonats mit eindimensionalen, von hydrophoben Bereichen umgebenen Kanälen**

Damodara M. Poojary, Daniel Grohol und Abraham Clearfield*

Man kennt heute eine Reihe von Metallphosphonaten, die im Hinblick auf ihre Anwendungsmöglichkeiten als Katalysatoren, Sorbentien, Ionentauscher, in der Intercalations-Chemie usw. untersucht worden sind. Diese Verbindungen liegen als einkernige Komplexe^[1, 2], eindimensionale Strukturen^[3, 4] oder Schichtstrukturen^[5–7] vor. Dabei sind die Schichtstrukturen besonders interessant, da die Anordnung der organischen Gruppen auf beiden Seiten der Metallphosphonatschichten spezifische Reaktionen des obigen Typs besonders fördern sollte^[7, 8]. Metallphosphonate zeigten weitere vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, als poröse Arten ähnlich den Zeolithen entdeckt wurden: Aluminium-^[9] und Kupfermethylphosphonat^[10] bestehen aus anorganischen Gerüststrukturen und eindimensiona-

[*] Prof. Dr. A. Clearfield, Dr. D. M. Poojary, D. Grohol
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)
Telefax: Int. + 409/845-2370
E-mail: Clearf@acxrd.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-907715) und der Robert A. Welch Foundation (A673) gefördert.

len Kanälen ähnlich denen in Zeolithen. In ihnen sind die Methylgruppen zur Mitte der Kanäle gerichtet und erzeugen dadurch hydrophobe Kanäle. Wir berichten nun über die Struktur des Uranylphenylphosphonats $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}^{[11]}$, die ebenfalls eindimensionale Poren aufweist, in der jedoch die Phenylgruppen an der äußeren Peripherie der isolierten Kanäle angeordnet sind und die Sauerstoffatome der Uranyleinheiten das Innere der Kanäle auskleiden.

Die Röntgen-Pulverbeugungsdaten wurden mit einem Rigaku-Diffraktometer ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, 50 kV, 180 mA) im Step-Scan-Modus aufgenommen. Das Beugungsmuster wurde nach der Ito-Methode^[12] indiziert. Die systematischen Auslöschungen paßten zu den Raumgruppen $P6/mcc$ und $P6cc$. Die Wahl der zentrischen Raumgruppe für die Verfeinerung wurde durch deren erfolgreichen Verlauf bestätigt. Die integralen Intensitäten wurden aus dem Profil bestimmt, und aus 74 eindeutig indizierten Reflexen wurde ein Patterson-Plot berechnet, der die Position des Uranatoms lieferte. Differenz-Fourier-Karten, die nach einer Verfeinerung mit chemischen „Constraints“ berechnet wurden, lieferten die Koordinaten der Phosphoratome und sämtlicher Sauerstoffatome. Dieses Strukturmodell wurde anschließend für die Rietveld-Verfeinerung in das Programmpaket GSAS^[13] eingegeben. Die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen konnten dann mit Hilfe weiterer Fourier-Analysen lokalisiert werden. Die Strukturverfeinerung ergab außerdem zwei Positionen für Kristallwasser. O(W1) befindet sich in der Mitte des Kanals und ist über eine Wasserstoffbrückenbindung (2.39 Å) mit O(W2) verbunden. Da die symmetrieäquivalenten Positionen für O(W2) nur 1.6 Å voneinander entfernt sind, kann diese Position nur teilbesetzt werden. Der Besetzungsfaktor verfeinerte entsprechend zu einem Wert von annähernd 0.5, womit sich ein Gesamtkristallwassergehalt von 0.67 Moläquiv. ergab. Dieser Wert entspricht auch dem Wasserverlust von 2.7%, der thermogravimetrisch bestimmt wurde. Dieser geringe Kristallwassergehalt ist wahrscheinlich auf die Deformationsenergie zurückzuführen, die durch die Krümmung der Kanäle erzeugt wird. Die kristallographischen Daten sind in Lit.^[14] und Tabelle 1 zusammengefaßt. Abbildung 1 zeigt das beobachtete und das berechnete Pulverdiffraktogramm.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für das Uranylphenylphosphonat $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	U_{iso} [Å ²]
U1	−0.0523(1)	0.2504(1)	0	0.062(2)
P1	0.1093(6)	0.3490(6)	0.0	0.033(8)
O1	−0.067(1)	0.321(1)	0	0.022(7)
O2	−0.036(1)	0.173(1)	0.0	0.022
O3	0.062(1)	0.315(1)	0.177(1)	0.022
O4	0.170(1)	0.332(1)	0.0	0.022
C1	0.145(1)	0.444(1)	0.0	0.035(6)
C2	0.218(1)	0.496(1)	0.0	0.035
C3	0.246(1)	0.568(1)	0.0	0.035
C4	0.200(1)	0.595(1)	0.0	0.035
C5	0.131(1)	0.552(1)	0.0	0.035
C6	0.104(1)	0.479(1)	0.0	0.035
O(W1)	0.0	0.0	0.25	0.05(1)
O(W2)	−0.054	0.03	0.0	0.05

Das Koordinationspolyeder des Uranatoms und die Bezeichnung der Atome sind in Abbildung 2 oben dargestellt. Abbildung 2 unten zeigt einen Blick auf die Struktur in Richtung der *c*-Achse. Die Struktur ist porös mit eindimensionalen Kanälen, die parallel zur *c*-Achse verlaufen. Das anorganische Gerüst bildet uniform die Kanalwände, verbindet jedoch benachbarte

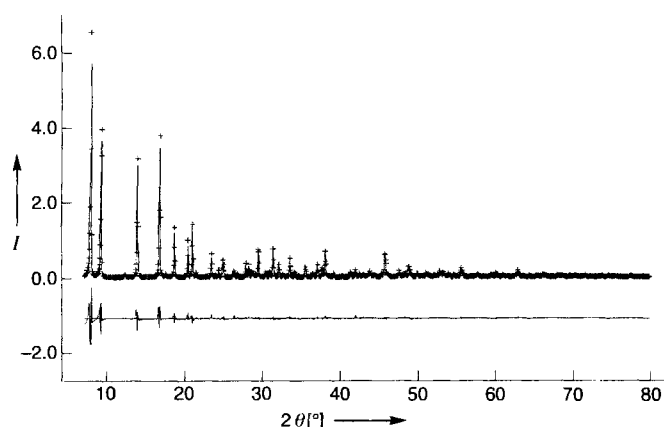


Abb. 1. Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenbeugungs-Diffraktogramm (Intensitäten *I* in Einheiten von 10^4 Zählern gegen 2θ) für die Rietveld-Verfeinerung. Unten: Differenzkurve mit derselben Intensitätsskala. Der erste Reflex (100) bei 18.8 Å wurde in den abschließenden Rietveld-Plot nicht aufgenommen.

Kanäle nicht. Dies unterscheidet diese Struktur von denen des Kupfer-^[10] und des Aluminiummethylphosphonats^[9], die dreidimensionale Gerüststrukturen aufweisen. Die Poren in der vorliegenden Struktur bestehen aus Ringen, die jeweils von sechs U-, sechs P- und zwölf O-Atomen gebildet werden. Der Abstand zwischen benachbarten Uranatomen im Ring beträgt ca. 6.1 Å. Alle Ringatome außer einem Phosphonatsauerstoffatom (O3) liegen auf einer Spiegelebene bei $z = 0$ und $1/2$. Die Uranatome

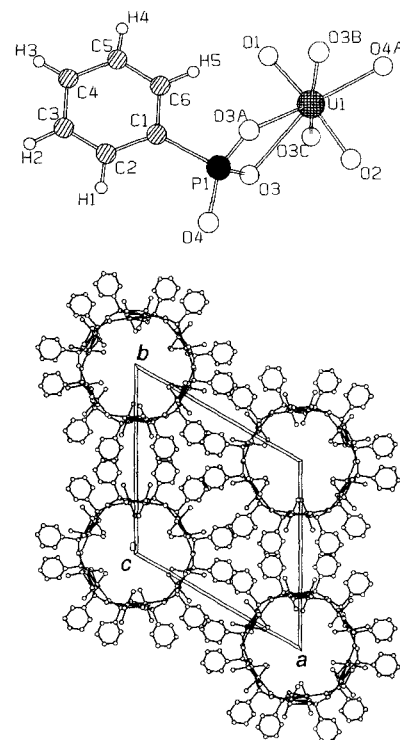


Abb. 2. Oben: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$, der das Koordinationspolyeder des Metallatoms und die Atombezeichnungen zeigt. Die Positionen der Wasserstoffatome am Benzolring wurden berechnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: U-O(Uranyl)_{metl.} 1.81(2), U-O3 und U-O3A 2.51(1), U-O3B und U-O3C 2.30(1), U-O4 2.15(1), P-O_{metl.} 1.55(1), P-C 1.82(1); O-P-O_{metl.} 110(1). Unten: Blick in Richtung der *c*-Achse; die eindimensionalen Poren, die durch hydrophobe Bereiche separiert werden, sind gut zu erkennen. Die Kristallwasserpositionen sind nicht eingezeichnet.

sind nach Art einer Zickzackkette entlang der Kanalwand angeordnet, wobei der Metall-Metall-Abstand in *c*-Richtung ca. 4.1 Å beträgt. Ein Teil der O3-Atome koordiniert die Metallatome chelatisierend, der andere entlang der *c*-Achse verbrückend. Dies führt entlang der Kanalwände zu Doppelketten mit alternierenden viergliedrigen Ringen: Einer besteht aus zwei Uranatomen und zwei Sauerstoffatomen, der andere aus zwei Sauerstoffatomen, einem Uranatom und einem Phosphoratom. Diese Doppelketten sind über die Phosphonatsauerstoffatome O4 in der *a*-Richtung verbunden (Abb. 3). Diese Art der Metall-

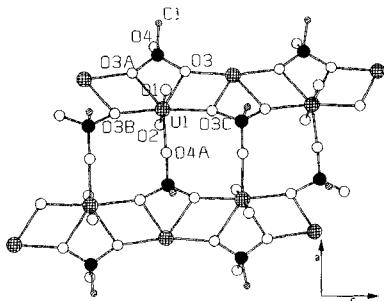


Abb. 3. Anordnung der Uranylphosphonat-Doppelketten entlang der Porenwände.

Phosphonat-Verknüpfung ist verblüffend ähnlich zu der in $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{Cl})^{[15]}$, obwohl letztere Verbindung eine Schichtstruktur aufweist, bei der die organischen Gruppen unter- und oberhalb der Schicht angeordnet sind. Die Koordinationsgeometrie um das Uranatom entspricht einer pentagonalen Bipyramide, in der die Phosphonatsauerstoffatome die Grundfläche bilden und die Uranylsauerstoffatome (O1 und O2) die axialen Positionen einnehmen. Dabei ist ein Uranylsauerstoffatom in Richtung des Kanalmittelpunktes gerichtet. Die Phenylgruppen sind an der Außenwand des Kanals angeordnet und werden durch Stapelwechselwirkungen zusammengehalten^[16]. Dadurch entstehen isolierte Kanäle, deren Anordnung durch diese Packungskräfte bestimmt ist.

Der Abstand der sich im Ring gegenüberliegenden Uranatome ist 12.2 Å. Da eines der beiden Uranylsauerstoffatome (O2) in derselben Ringebene angeordnet ist und etwa in Richtung der Kanalmitte zeigt, ist der Durchmesser des Kanals um zwei U=O-Bindungslängen reduziert. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und des van-der-Waals-Radius von Sauerstoff (1.4 Å) ergibt sich ein berechneter Kanaldurchmesser von ca. 7.3 Å. Die Verbindung ist bis zu einer Temperatur von 350 °C stabil. Die *d*-Werte der dehydratisierten Verbindung sind nahezu identisch mit denen der Ausgangsverbindung, was die poröse Struktur belegt. Untersuchungen zum Intercalationsverhalten und zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

5.0 g Uranylnitrat-Hexahydrat (10.0 mmol) wurden in 160 mL destilliertem Wasser gelöst und filtriert. Zu der Lösung wurden 1.75 mL 50proz. HF (60 mmol) gegeben. Phenylphosphonsäure (2.37 g, 15.0 mmol) wurde in 160 mL Wasser gelöst und zu der Uranylnitratlösung gegeben. Die Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf 350 mL verdünnt und auf 90 °C erhitzt. Nach 1–2 h begann ein gelbes Pulver auszufallen, das nach 5 h abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K min⁻¹ im Sauerstoffstrom durchgeführt. Bis 150 °C betrug der Gewichts-

verlust 2.7 und bis 500 °C 19.5%. Elementaranalyse: gef.: P 6.13, C 17.51, H 1.67; ber. für $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot 0.67 \text{H}_2\text{O}$: P 7.07, C 16.44, H 1.46.

Eingegangen am 1. März 1995 [Z 7749]

Stichworte: Mikroporosität · Phosphonate · Strukturaufklärung · Uranylphenylphosphonate

- [1] E. T. Clark, P. R. Rudolf, A. E. Martell, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 164, 59.
- [2] P. R. Rudolf, E. T. Clark, A. E. Martell, A. Clearfield, *J. Coord. Chem.* **1985**, 14, 139.
- [3] B. Bujoli, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 582.
- [4] D. M. Poojary, Y. P. Zhang, B. Zhang, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 822.
- [5] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1113; D. M. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell III, A. Clearfield, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, 49, 996; K. J. Martin, P. J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 1.
- [6] G. Cao, H. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 420.
- [7] Ein Zirconiumphosphitdiphosphonat mit Säulen-Schichtstruktur und Zwischenschichtporosität ist ebenfalls bekannt: G. Alberti, U. Costantino, F. Marzocchi, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1357.
- [8] M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1168.
- [9] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2335.
- [10] J. L. Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4885.
- [11] In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Molverhältnis der Reaktanten, Lösungsmittel) konnte eine Vielzahl von Uranylphenylphosphonat-Phasen isoliert und charakterisiert werden. Die Strukturen von $\text{UO}_2[(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und einem Ethanoladdukt, $\text{UO}_2[\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sind durch lineare Ketten gekennzeichnet. Strukturuntersuchungen an zwei orthorhombischen Phasen werden derzeit durchgeführt.
- [12] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [13] A. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS. Generalized Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, **1988**.
- [14] Kristallographische Daten: Scan-Breite (2θ) 3–80°, Schrittweite 0.01°. Zählzeit 10 s, rotierende Kupferanode ($\text{CuK}\alpha$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{UP} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$, $M = 438$, Raumgruppe $P6/mcc$ (Nr. 192), $a = 21.827(2)$, $c = 7.0796(8)$ Å, $V = 2921$ Å³, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.98$ g cm⁻³, $T = 23$ °C. Zahl der berücksichtigten Reflexe ($K_{\text{h1}} + K_{\text{h2}}$): 676; Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe $N_{\text{un.}}$: 20; gemittelte Abstände [Å], die zur Einschränkung der Bindungslängen in der Verfeinerung dienen: P–O 1.53(2), U–O_{Uranyl} 1.80(2), O–O (PO_4) 2.55(2), P–C 1.80(2), C–C 1.38; 28 Strukturparameter, 11 Profilparameter, $R_{\text{wp}} = 0.177$, $R_p = 0.12$, $R_F = 0.05$, $R_{\text{exp}} = 0.04$ (siehe Lit. [13] für Definitionen).
- [15] D. M. Poojary, D. Grohol, A. Clearfield, *J. Phys. Chem. Solids*, im Druck.
- [16] Die Benzolringe sind derart um die sechszählige Achse angeordnet, daß sich drei Ringe in einer Ebene bei $z=0$, die drei anderen in einer bei $z=\frac{1}{2}$ befinden und umgekehrt. Jeder Ring hat zwei nächste Nachbarringe, die jeweils um $c/2$ gegen ihn verschoben sind. Die Wechselwirkungen zwischen Benzolringen des gleichen Kanals finden zwischen C2 und C3 statt (C2–C2' 3.78, C3–C3' 3.9 Å), während bei benachbarten Kanälen die Atome C4 und C5 wechselwirken (C4–C4' 3.5, C5–C5' 3.6, C4–C5' 3.8, C5–C4' 3.8 Å). Die C6-Atome benachbarter Benzolringe sind weiter voneinander entfernt, um einem der Uranylsauerstoffatome (O1) Platz zu machen.

Berichtigung

Im Aufsatz „Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren“ von H.-H. Brintzinger et al. (*Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1283) müssen in der linken Spalte von S. 1276 einige Literaturstellen korrigiert werden: Im ersten Abschnitt, 8. Zeile, muß Lit. [95b] in [125], in der 3. Zeile des zweiten Abschnitts Lit. [140, 141 b, 143 b] in [142, 143 b, 147] und in der 11. Zeile dieses Abschnitts Lit. [213, 217] in [214, 217] geändert werden. Darüber hinaus ist der bei den Versuchen zu Abb. 10 verwendete Katalysator $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, und die Reaktortemperatur betrug 70 °C.