

Aktivierungsentropie der Isomerisierung von *cis*-Hexenol resultiert möglicherweise aus einem Ionenpaar-ähnlichen Übergangszustand, in dem eine positiv geladene Allylgruppe deutlich von der Perrhenat-Einheit getrennt ist. Die Ursache für diese stärkere Ladungstrennung ist unklar. Bei einem cyclohexanähnlichen Übergangszustand (Schema 1) wäre die *trans*-axiale Wechselwirkung zwischen einem Oxoliganden und dem Propylsubstituenten der wandernden Allylgruppe beim *cis*-Isomer stärker und würde hier zu einer stärkeren Ladungstrennung führen. Ob ein Oxoligand voluminös genug ist für einen derartigen sterischen Effekt, ist allerdings nicht sicher. Derzeit werden Modellrechnungen durchgeführt, um dies zu klären.^[11] Zwar zieht die größere thermodynamische Stabilität des *trans*-Alkohols im Vergleich mit der des *cis*-Isomers (ca. 1.5 kcal mol⁻¹) dem Hammond-Postulat zufolge eine relative Absenkung der Gibbs-Energie des Übergangszustands nach sich, doch reicht dies nicht aus, um die Befunde zu erklären. Interessant ist ein Vergleich mit der thermischen Umlagerung von Allylthernen in der Gasphase:^[12] Hier wird ein ähnlicher Mechanismus mit einer Allylwanderung postuliert, und das *cis*-Produkt wird ebenfalls deutlich langsamer gebildet als das *trans*-Isomer.

Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Charbardes et al. vorgeschlagenen Modell, das allerdings hinsichtlich recht geringfügiger Änderungen der Ladungsverteilung im cyclischen Übergangszustand und deren Einflüsse auf die Selektivität modifiziert werden muß. Es scheint, daß der Typ der Bindung zwischen dem Allyl- und dem Perrhenium-Fragment im Übergangszustand zwischen den Extremen ionisch-kovalent und fast vollständig ionisch variieren kann.^[13] Im Hinblick auf die sehr hohe Aktivität der hier vorgestellten Rheniumkatalysatoren unter milden Bedingungen bieten weitere Modifikationen der Ligandensphäre (durch Verwendung isolobaler Liganden wie Imidogruppen) die Aussicht, den Katalysator und damit auch die Selektivität bei Umlagerungen des hier beschriebenen Typs noch besser kontrollieren zu können.

Eingegangen am 8. November 1996 [Z 9773]

Stichworte: Allylalkohole · Homogene Katalyse · Isomerisierungen · O-Liganden · Rhenium

- [1] a) P. Charbardes, E. Kuntz, J. Varagnat, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1775; b) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1992**, S. 19.
- [2] a) T. Hosogai, Y. Fujita, Y. Ninagawa, T. Nishida, *Chem. Lett.* **1982**, 357; b) S. Matsubara, T. Okazoe, K. Oshima, K. Takai, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 844.
- [3] a) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1501; b) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 267.
- [4] C. Y. Lorber, I. Pauls, J. A. Osborn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 755.
- [5] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448.
- [6] M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 149.
- [7] T. Schoop, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Organometallics* **1993**, *12*, 571.
- [8] In diesem Fall wurde ein vollständiges Gleichgewicht der drei Isomere nicht ganz erreicht, da der isomere *cis*-Alkohol noch weit von der Gleichgewichtskonzentration entfernt ist. Das Verhältnis der Konzentration des *trans*-Isomers zu der von Hex-1-en-3-ol bleibt nach 10 min im wesentlichen konstant und entspricht dem Wert im Gleichgewicht.
- [9] Siehe auch J. M. Brégeault, B. El Ali, J. Martin, C. Martin, F. Derdar, G. Bugli, M. Delamar, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 37.
- [10] K. Narasaki, H. Kusama, Y. Hiyashi, *Chem. Lett.* **1991**, 1413.
- [11] A. Dedieu, S. Bellemin-Laponnaz, J. P. Le Ny, J. A. Osborn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] E. S. Lewis, J. T. Hill, E. R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 662.
- [13] Siehe auch D. M. T. Chan, W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1424.

Ein Zinn(II)-phosphat mit einer offenen Gerüststruktur: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}_{0.5} [\text{Sn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}]^{-*}$

Srinivasan Natarajan, Martin P. Atfield und Anthony K. Cheetham*

Die mikroporösen Aluminophosphate, deren erstes Beispiel 1982 von Flanigan et al. beschrieben wurde,^[1] regten zur Synthese anderer Phosphatverbindungen mit offenen Gerüststrukturen an. Neuere Beispiele für diese Strukturen sind das Aluminophosphat DAF-1 (zwei 12-Ring-Kanalsysteme),^[2] das Gallophosphat Cloverit (20gliedrige Ringöffnung)^[3] sowie eine Reihe von Zink-^[4] und Indiumphosphaten.^[5, 6] Außerdem ist die Chemie des Molybdäns und Vanadiums zur Synthese einer Vielzahl ähnlicher Materialien mit interessanten Strukturen genutzt worden.^[7–10] Heute weiß man, daß man über die Reaktionsbedingungen, wie die Gelzusammensetzung, das strukturdireigierende Agens und die Temperatur, die Synthese neuer Verbindungen dieses Strukturtyps steuern kann. Bei unseren Bemühungen, neue Materialien mit offener Gerüststruktur zu synthetisieren, untersuchen wir zur Zeit das System Zinn-Phosphor.

In Aluminosilicaten kann ein geringer Teil der Gerüstatome durch Zinn ersetzt werden.^[11–14] Diese Materialien werden als Adsorber,^[11] Ionenleiter^[12] und Katalysatoren^[13] verwendet. Es gibt viele dichte Zinnphosphate,^[15–21] von denen die meisten Sn^{IV} ^[15–17] und nur wenige Sn^{II} ^[18–21] enthalten. Eine auf Zinnphosphat basierende offene Gerüststruktur ist uns nicht bekannt. Die Synthese eines solchen Netzwerks mit Zinn in der Oxidationsstufe +II ist aufgrund des freien Elektronenpaares von Sn^{II} eine Herausforderung. Verbindungen mit Sn^{II} bilden häufig Schichtstrukturen, in denen das freie Elektronenpaar senkrecht zu den Schichten orientiert ist. Dreidimensionale, offene Gerüststrukturen mit Sn^{II} könnten als Katalysatoren interessant sein, da Sn^{II} in chemischen Reaktionen als Redoxzentrum oder als Base fungieren kann. Außerdem sind offene Gerüststrukturen stabiler und ermöglichen einen besseren Zutritt für Gastmoleküle als Schichtmaterialien, die nach der Synthese häufig eine Behandlung wie „Pillaring“ benötigen, um Stabilität und Zugänglichkeit zu steigern. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten Verbindung, die ein offenes, auf Zinnphosphat basierendes Gerüst hat und als *en*-SnPO-1 bezeichnet wird.

Das farblose *en*-SnPO-1 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnna* (siehe Experimentelles). Die Struktur besteht aus einem Netzwerk von streng alternierenden SnO_3 - und PO_4 -Einheiten, die über alle Ecken verknüpft sind. Die pyramidalen SnO_3 - und die tetraedrischen PO_4 -Einheiten bilden ein Gerüst der Formel $[\text{Sn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}]^{-}$. Die Ladungsneutralität wird durch Einbau des organischen Templaats Ethylenediamin (en) in seiner diprotonierten Form erreicht: Pro Netzwerk-Formeleinheit liegen 0.5 $[\text{H}_2\text{en}]^{2+}$ -Ionen vor.

Die asymmetrische Einheit von *en*-SnPO-1 enthält 21 Nicht-Wasserstoffatome (Abb. 1a). Das Gerüst ist aus Käfigen aufgebaut, die vier 8-Ringe (4-Ring) enthalten, durch deren Verknüpfung vier Seiten eines Würfels gebildet werden. Die anderen beiden Seiten des Würfels bestehen aus einem 6-Ring und zwei kantenverknüpften 4-Ringen (Abb. 1b). Die protonierten Ethy-

[*] Prof. Dr. A. K. Cheetham, Dr. S. Natarajan, Dr. M. P. Atfield
Materials Research Laboratory
University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)
Telefax: Int. +805/893-8797
E-mail: Cheetham@mrl.ucsb.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (MRSEC-Programm, DMR 9632716) gefördert.

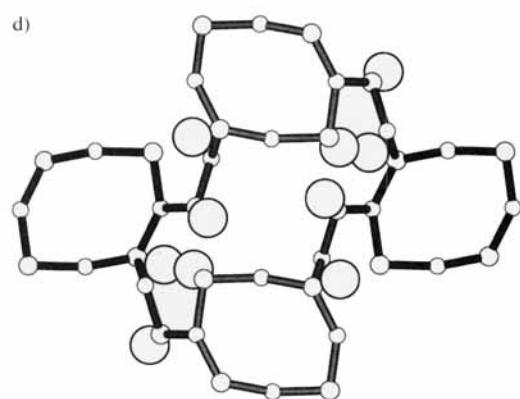
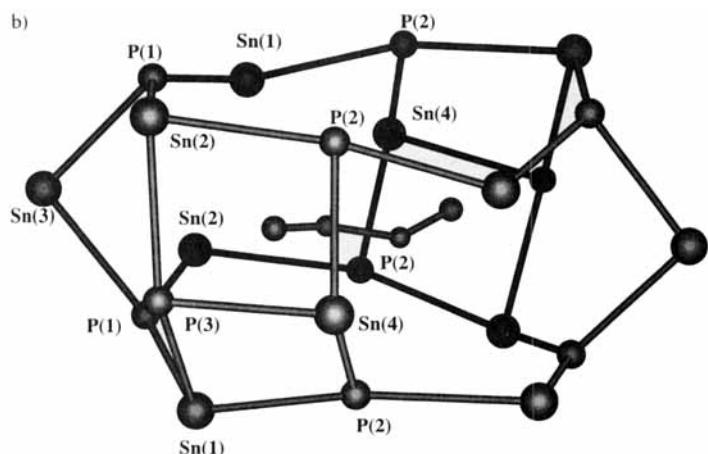
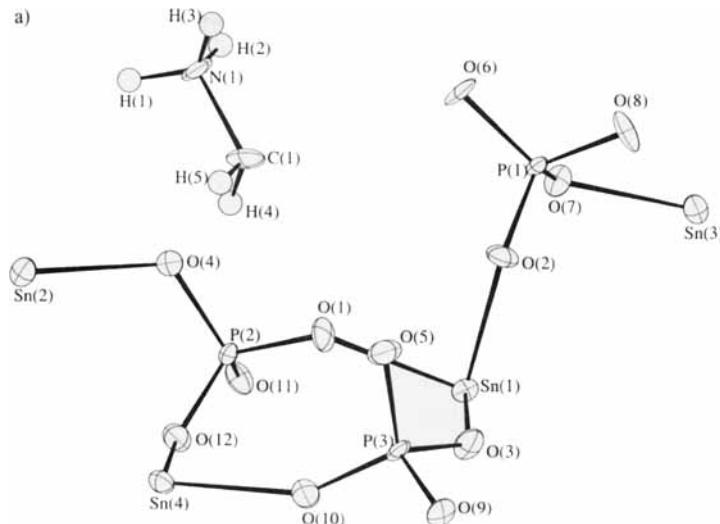


Abb. 1. a) Die asymmetrische Einheit von *en*-SnPO-1. b) Die grundlegende Baueinheit mit den 8-, 6- und 4-Ringen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Sn- und P-Atome gezeigt. c) Darstellung der 8-Ring-Kanäle und die Verknüpfung von zwei Kanälen (große Kugeln = Sn, kleine Kugeln = P). d) Der zusammengepreßte 20-Ring mit den freien Elektronenpaaren der Sn^{II}-Atome als große Kugeln. Die 8-Ringe rechts und links liegen in einer Ebene, die oben und unten in einer anderen.

lendiaminmoleküle befinden sich im Inneren dieses Käfigs auf einer zweizähliglen, entlang der *c*-Achse verlaufenden Drehachse. Die Käfige sind zu 8-Ring-Kanälen gestapelt und alternierend um 90° gegeneinander verdreht (Abb. 1c). Durch die Verknüpfung von vier Kanälen entsteht ein weiterer Kanal, der zusammengepreßte 20-Ringe enthält (Abb. 1d). Diese Ringe sind in einem Winkel von 90° zueinander gestapelt und erschweren somit den Durchtritt durch die Kanäle. Der zentrale Überlappungsbereich des 20-Ring-Kanals erscheint in einer Projektion entlang der *a*-Achse als 8-Ring-Kanal (Abb. 2). Die 8-Ring-Kanäle verlaufen ebenfalls entlang *a* (Abb. 2) und haben Weiten von 8.5 × 4.8 Å (längste und kürzeste Atom-Atom-Abstände, ohne van-der-Waals-Radien).

Alle Sn-Atome sind von drei O-Atomen koordiniert und besetzen die Spitze einer trigonalen Pyramide; das nicht beobachtete freie Elektronenpaar nimmt vermutlich die vierte Ecke eines Tetraeders ein. So wie die Templatmoleküle den 8-Ring-Kanal besetzen, so füllt das freie Elektronenpaar den Raum in dem zusammengepreßten 20-Ring-Kanal aus (Abb. 1d, 2) und macht ihn damit für Gastmoleküle unzugänglich.

Alle SnO-Bindungslängen liegen zwischen 2.077 und 2.206 Å (gemittelt 2.12 Å), die O-Sn-O-Bindungswinkel zwischen 78.73 und 94.05° (gemittelt 87.12°). Die Werte sind typisch für dreifach koordiniertes Sn^{II} und stimmen ausgezeichnet mit denen früher beschriebener Zinnphosphate überein.^[18–21] Die P-O-Abstände erstrecken sich von 1.515 bis 1.546 Å (gemittelt 1.530 Å) und die O-P-O-Winkel von 106.86 bis 112.44° (gemittelt 109.5°). Diese Werte ähneln P-O-Abständen und O-P-O-Winkel in vielen der bekannten Alumino- und Gallophosphate.^[1, 2, 22, 23]

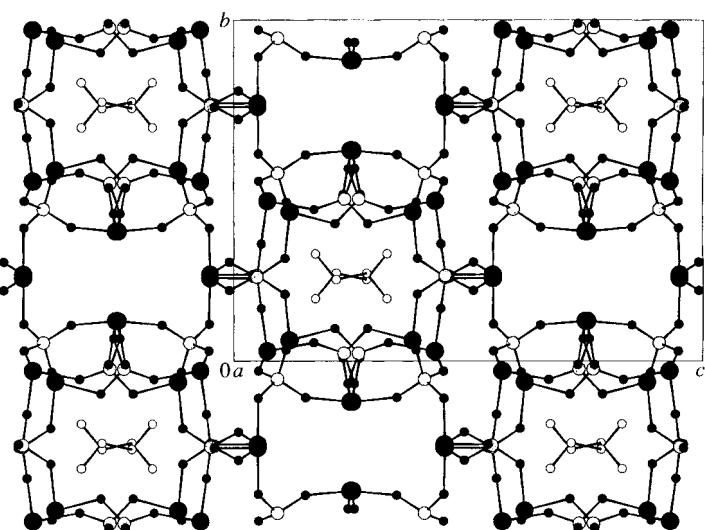


Abb. 2. Struktur von *en*-SnPO-1 (Blickrichtung entlang der *a*-Achse). Die H₂-Ionen befinden sich im Innern der 8-Ring-Kanäle, gezeigt sind jeweils zwei Ionen (ohne Wasserstoffatome). Die zusammengepreßten 20-Ring-Kanäle sind, abgesehen von den freien Elektronenpaaren der Sn^{II}-Atom unbesetzt.

Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) von *en*-SnPO-1 wurde in Gegenwart von Sauerstoff von Raumtemperatur bis 700 °C durchgeführt. Es trat nur ein einziger Gewichtsverlust bei 390–450 °C auf. Er entspricht etwa 5% der Gesamtmasse der Probe und kann direkt mit dem Zerfall der eingeschlossenen

Templatverbindung Ethylen diamin (ber. 4.2%) korreliert werden. Die Pulver-Röntgenbeugungsdaten der zersetzenen Probe deuten auf eine schlecht kristalline Phase hin, wobei alle Reflexe der kristallinen Phase $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS: 35–28) vorhanden sind; wahrscheinlich liegt auch eine amorphe Phase mit einem Sn:P-Verhältnis von >4:3 vor.

Wir konnten also ein Zinnphosphat mit offener Gerüststruktur synthetisieren; es ist uns aber noch nicht gelungen, das organische Templat thermisch zu entfernen, um ein mikroporöses Material zu erhalten. Wir werden dies nun mit schonenderen, chemischen Techniken, z. B. Soxhlet-Extraktion, versuchen. Erste Ergebnisse weiterer Versuche zur Chemie der Zinnphosphate deuten darauf hin, daß sich unter hydrothermalen Bedingungen und in Gegenwart strukturdirezierender Agentien verwandte Strukturen bilden.

Experimentelles

Die Titelverbindung wurde aus einem Zinnphosphatgel synthetisiert, das Ethylen diamin (en) als strukturdirezierendes Agens enthielt. Zinn(II)-oxalat (Aldrich), Phosphorsäure (85 Gew.-%, Aldrich), Ethylen diamin (Aldrich) und Wasser wurden im Verhältnis 1.0:1.0:1.0:55 gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Die Mischung wurde in einem PTFE-ausgekleideten, Autoklaven aus rostfreiem Stahl (Parr, USA) verschlossen und zwei Tage unter autogenem Druck auf 160 °C erhitzt. Das überwiegend aus farblosen Kristallen bestehende Produkt wurde abfiltriert und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Ein geeigneter nadelförmiger Einkristall ($0.025 \times 0.025 \times 0.15 \text{ mm}^3$) wurde unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4-MACH-Vierkreisdiffraktometer mit einer rotierenden Rigaku-Anode ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen innerhalb des 20-Bereichs 43.0–60.8° bestimmt. Kristallstrukturdaten für en-SnPO₄: orthorhombisch, Raumgruppe $Pnna$ (Nr. 56 Nicht-Standardgruppe), $a = 9.7876(7)$, $b = 15.0686(10)$, $c = 20.8523(19) \text{ \AA}$, $V = 3078.18(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $M_r = 790.73(1)$ und $\rho_{\text{ber.}} = 3.412(1)$. Die Datensammlung erfolgte bei 25 °C mit ω -20-Scan und Scanweiten von $\Delta\omega = (1.0 + 0.15 \tan\theta)^\circ$, die auf beiden Seiten zur Untergundmessung um 25% ausgedehnt wurden. 3799 Reflexe wurden im 2θ-Bereich von 1–144° gesammelt. Mittelung ergab 2819 symmetrieeinabhängige Reflexe ($R_{\text{merg.}} = 3.75$), von denen 2304 mit $I > 3\sigma(I)$ als beobachtet gewertet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [24] und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Für 211 Variablen wurden endgültige Werte von $R = 3.98$, $R_w = 4.56$ und $S = 1.4$ erhalten. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit der DIFABS-Rechenroutine und ergab eine minimale und eine maximale Korrektur von 0.78 bzw. 1.83. Die Wasserstoffatome der H₂en-Ionen wurden geometrisch positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert. Die endgültige Elektronendichtheckarte zeigte ein Minimum und ein Maximum von –1.39 bzw. 1.70 e Å^{-3} . Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen $|F|$ wurde mit dem Programm Paket CRYSTAL [25] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können bei dem Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405960 angefordert werden.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z 9721]

Stichworte: Mikroporosität · Offene Gerüststrukturen · Phosphor · Strukturbestimmung

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. C. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [2] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 633.
- [3] M. Esterman, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [4] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 243, zit. Lit.
- [5] A. M. Chippindale, S. J. Brech, A. R. Cowley, W. M. Simpson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2259.
- [6] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 96.
- [7] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, *246*, 1289.
- [8] H. E. King, Jr., R. C. Haushalter, L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 154.
- [9] D. Rio, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 422.
- [10] T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 416.
- [11] E. W. Corcoran, Jr., D. E. W. Vaughan, US-A **1993**, 5192 519.
- [12] I. G. K. Anderson, E. K. Anderson, N. Knudsen, E. Skou, *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 89.
- [13] G. K. Skeels, E. M. Flanigan, *Stud. Surf. Sci. Catal. A* **1989**, *49*, 331.

- [14] N. K. Mal, V. Ramaswamy, B. Rakshe, A. V. Ramaswamy, *Abstr. Pap. 11th Int. Zeolite Conf.* (Seoul), **1996**.
- [15] A. Serghini, R. Brochy, R. Olazcuaga, P. Gravereau, *Mater. Lett.* **1995**, *22*, 149.
- [16] P. M. Torres, P. O. Pastor, E. R. Castellon, A. J. Lopez, A. A. G. Tomlinson, *J. Solid State Chem.* **1991**, *94*, 368; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1183.
- [17] A. D. Stefanis, G. Perez, A. A. G. Tomlinson, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 959.
- [18] M. Mathew, L. W. Schroeder, T. H. Jordan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 1812; T. H. Jordan, B. Dickens, L. W. Schroeder, W. E. Brown, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2251.
- [19] L. W. Schroeder, E. Prince, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 3309; T. H. Jordan, L. W. Schroeder, B. Dickens, W. E. Brown, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1810.
- [20] A. F. Brendt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 529.
- [21] R. C. McDonald, K. Eriks, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1237.
- [22] M. P. Attfield, R. E. Morris, E. Gutierrez Puebla, A. Monge Bravo, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 843.
- [23] A. M. Chippindale, S. Natarajan, R. H. Jones, J. M. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 18.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**; *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [25] D. J. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS User Guide*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1985**.

Zirconocen-Benzin-vermittelte intramolekulare Kupplung eines Bis(alkinyl)phosphans, ein Weg zu mono- und tricyclischen 1,2-Dihydrophospheten**

Laurence Dupuis, Nadine Pirio, Philippe Meunier,* Alain Igau, Bruno Donnadieu und Jean-Pierre Majoral*

Während der letzten Jahre ist Zirconocen viel Aufmerksamkeit zuteil geworden,^[1] da sie auf ganz unterschiedliche Weise an Kupplungsreaktionen und Insertionen beteiligt sein können. Dies gilt in besonderem Maße für das „Zirconocen-synthon“ [Cp_2Zr]. Es vermittelt intramolekulare Kupplungen von Alkinylgruppen unter Bildung cyclischer Systeme,^[2] Kupplungen von Diinen, wobei Zirconacyclen-haltige Cumulene entstehen,^[3] und Spaltungen der zentralen C-C-Einfachbindung von Butadiinen.^[3, 4] Auch sind Insertionen von Acetylenen in Zirconocen-Benzin bekannt,^[5] Reaktionen zwischen Dialkinyl-Derivaten und Zirconocen-Arin-Komplexen unseres Wissens jedoch noch nicht.

Wir stellen hier eine intramolekulare Kupplung unter Beteiligung des Dialkinylphosphans $t\text{BuP}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2$ und Zirconocen-Benzin vor, die einen Weg zu ungewöhnlichen, Zirconium-komplex-haltigen 1,2-Dihydrophospheten eröffnet. Einer dieser Komplexe erwies sich als geeignetes Reagens zur Synthese eines tricyclischen Stilbens und ebenso zur Herstellung eines 1,2-Dihydrophosphets mit exocyclischer C-C-Doppelbindung.

[*] Prof. P. Meunier, L. Dupuis, Dr. N. Pirio
Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (LESO UMR 5632)
Université de Bourgogne, Faculté des Sciences Gabriel
6 Boulevard Gabriel, F-21000 Dijon (Frankreich)
Telefax: Int. + 380 39 61 00
E-mail: organometa@satie.u-bourgogne.fr

Dr. J.-P. Majoral, Dr. A. Igau, B. Donnadieu
Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 561 55 3003
E-mail: majoral@lectoul.lcc-toulouse.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS (Frankreich) unterstützt.