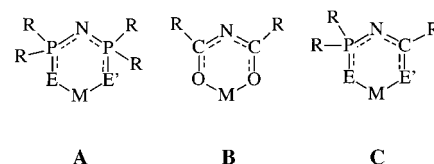
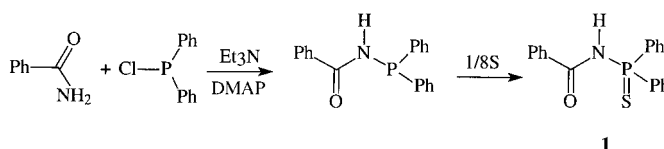


- [7] D. M. Roddick, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1989**, *8*, 324.
- [8] Kristallstrukturdaten von **1** ($\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{PtP}_2\text{Si}$): $0.10 \times 0.15 \times 0.10$ mm, tetragonal, Raumgruppe $P2_1c$, $a = 22.0264(3)$, $c = 14.2660(2)$ Å, $V = 6947.3(1)$ Å³, $Z = 8$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 41.69$ cm⁻¹, $T = 158$ K. Von 28993 gesammelten Daten ($2\theta \leq 46.5^\circ$) waren 3551 unabhängig und wurden in der Verfeinerung von 334 Variablen verwendet. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisationsseffekten korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde aber nicht durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden als idealisierte Beiträge behandelt, außer H(36), das isotrop lokalisiert und verfeinert wurde. $R(F) = 0.029$; $R(wF) = 0.029$. Max./min. Werte in der letzten Differenzkarte $0.55/-0.57$ e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102839“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] F. Ozawa, T. Hikida, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2844.
- [10] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [11] C. L. Gillis, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2543.
- [12] M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125.
- [13] a) R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917; b) R. H. Heyn, Dissertation, University of California, San Diego, CA, **1992**.
- [14] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411.
- [15] a) M. D. Fryzuk, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Organometallics*, **1984**, *3*, 185; b) R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203.
- [16] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [17] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439.



N-Systeme stabilisieren auch Metallzentren mit ungewöhnlichen Geometrien, z. B. quadratisch-planar umgebenes Sn^{II} .^[2] Gemischte Systeme (C) sind ebenfalls möglich (Schmidpeter und Groeger berichteten^[3, 4] über die Synthese von Thioharnstoffderivaten ($\text{E} = \text{E}' = \text{S}$)). Damit können die Ringgeometrien gemischter Kohlenstoff/Phosphor-Ringe untersucht sowie die Synthese „wahrer“ Heterocyclus, d. h. von Heterocyclusen mit lauter unterschiedlichen Ringatomen, entwickelt werden.

Wir synthetisierten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{Ph}$ **1** durch eine einfache P-N-Bindungsbildende Reaktion zwischen Benzamid und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ in Gegenwart von Et_3N und katalytischen Mengen von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und die anschließende Oxidation des P^{III} -Zentrums mit Schwefel in einer Eintopfsynthese (Schema 1). Die Verwendung von DMAP als Katalysator führt bei Reaktionen mit relativ wenig sauren N-H-Protonen zu besseren Ausbeuten. Die Ausbeute wurde ferner dadurch verbessert, daß $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ im Überschuß eingesetzt wurde. Dieses bereitet bei der Aufarbeitung keine Probleme, da es in Lösung bleibt.



Schema 1. Eintopfsynthese von **1**.

Die Struktur von **1**^[5] im Kristall (Abb. 1) zeigt eine *gauche*-Konformation der $\text{P}=\text{S}$ - und der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe (S-P-C-O -„Torsions“winkel 56°), wobei die Moleküle über $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H-N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (N-O 285, H-O 190 pm,

Der erste sechsgliedrige „wahre“ Heterocyclus – durch Wasserstoffbrücken unterstützte Leiterbildung in einem KOCNPS-Ring**

Tuan Q. Ly, Alexandra M. Z. Slawin und J. Derek Woollins*

In letzter Zeit war man bezüglich der Synthese und strukturellen Charakterisierung von $\text{MEE}'(\text{PR})_2\text{N}$ -Ringsystemen (**A**; $\text{E}, \text{E}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) sehr aktiv.^[1] Diese Metallocyclen können als Verwandte der intensiver untersuchten Acetylacetonato-Komplexe betrachtet werden. Sie können jedoch zusätzlich nichtplanare Ringe mit im Vergleich zu den Kohlenstoffsubstituenten in β -Diketonaten **B** sterisch anspruchsvolleren R-Gruppen am Phosphoratom bilden. Wegen dieses Unterschieds sind die phosphorhaltigen Systeme zur Metallspeziation und -trennung geeignet. Die $\text{ME}_2(\text{PR})_2$ -

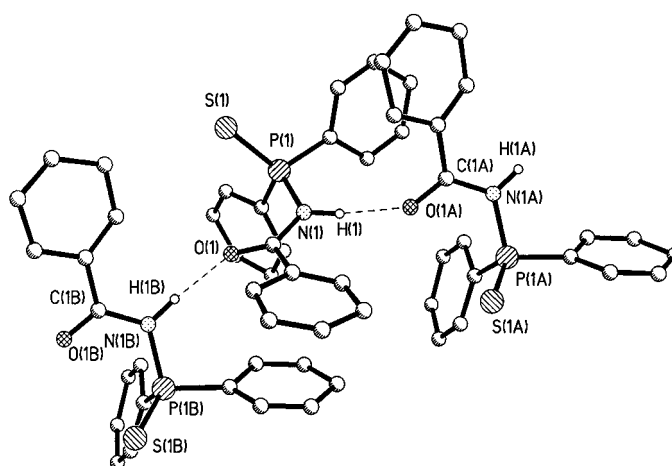


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Gezeigt ist ein Teil der über Wasserstoffbrücken gebundenen Kette. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: P(1)-S(1) 194.1(6), P(1)-N(1) 172(1), C(1)-N(1) 136(2), C(1)-O(1) 122(2); S(1)-P(1)-N(1) 115.1(4), P(1)-N(1)-C(1) 120.0(1), N(1)-C(1)-O(1) 120(2).

[*] Prof. J. D. Woollins, Dr. T. Q. Ly, Dr. A. M. Z. Slawin
Department of Chemistry, Loughborough University
Loughborough, LE11 3TU (Großbritannien)
Fax: (+44) 1509-223925
E-mail: J.D.Woollins@lboro.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom JREI gefördert.

N-H-O 172.5°) zu Ketten gepackt sind. Die Konformation des Systems ist der von $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})i\text{Pr}_2$ ^[6] sehr ähnlich, unterscheidet sich aber deutlich von der von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$,^[7] das in Form von Dimeren kristallisiert. Die O- und S-Atome in **1** sind mit einem O-S-Abstand von 340 pm günstig zur Koordination von Metallionen angeordnet.

1 wurde mit KOtBu in THF behandelt und gab nach dem Aufarbeiten $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{Ph}]$ **2** als weißen Feststoff. Beim Umkristallisieren von **2** aus Methanol bildete sich $2 \cdot \text{MeOH}$, das erste Beispiel für einen sechsgliedrigen „wahren“ Heterocyclus. Die Kristallstrukturanalyse^[8] von $2 \cdot \text{MeOH}$ (Abb. 2) ergab, daß das Kaliumatom durch das Sauerstoff-

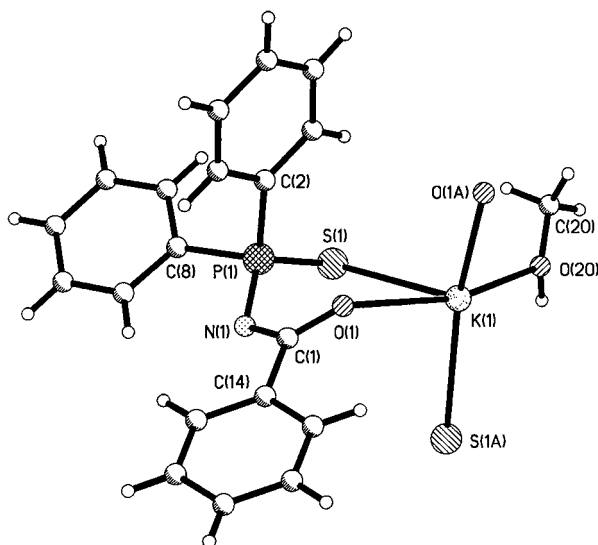


Abb. 2. Struktur von $2 \cdot \text{MeOH}$ im Kristall. Gezeigt ist insbesondere die Koordinationsumgebung des Kaliumatoms. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: K(1)-O(1) 266.9(3), K(1)-S(1) 324.4(2), K(1)-O(1A) 268.7(3), K(1)-S(1A) 328.6(2), P(1)-S(1) 195.0(2), P(1)-N(1) 161.8(4), C(1)-N(1) 133.2(6), C(1)-O(1) 124.1(5); O(1)-K(1)-O(1A) 79.1(1), O(1)-K(1)-O(20) 159.6(1), O(1)-K(1)-S(1) 75.1(1), O(1A)-K(1)-S(1) 112.6(8), O(20)-K(1)-S(1) 85.4(1), O(1)-K(1)-S(1A) 102.1(1), O(20)-K(1)-S(1A) 79.2(1), S(1)-K(1)-S(1A) 77.8(4), K(1)-S(1)-P(1) 97.1(1), S(1)-P(1)-N(1) 118.4(1), P(1)-N(1)-C(1) 119.6(3), N(1)-C(1)-O(1) 125.7(4), C(1)-O(1)-K(1) 128.7(3).

atom von Methanol, das Sauerstoffatom und das Schwefelatom des Chelatliganden sowie das Sauerstoffatom des darüberliegenden und das Schwefelatom des darunterliegenden Liganden koordiniert wird, wodurch sich eine Leiterstruktur bildet. Der sechsgliedrige KSPNCO-Ring nimmt eine Pseudo-Bootkonformation mit P(1) am „Bug“ und O(1) am „Heck“ an (die maximale Abweichung von der mittleren O(1)-C(1)-N(1)-P(1)-Ebene beträgt 3 pm für C(1) und die von der mittleren P(1)-S(1)-K(1)-O(1)-Ebene 9 pm für P(1), wobei die Ebenen um 129° gegeneinander geneigt sind). In $2 \cdot \text{MeOH}$ sind die P-S- und C-O-Bindungen länger als die in **1**, während die P-N- und C-N-Bindungen etwas kürzer sind. Dies ist mit der stärkeren Delokalisierung im π -System infolge der Deprotonierung völlig vereinbar. Diese Beschreibung wird durch die IR-Spektren gestützt, in denen sowohl $\tilde{\nu}(\text{CO})$ als auch $\tilde{\nu}(\text{PS})$ von **2** bei niedrigerer Frequenz auftreten. Die P-N-C-Winkel in **1** und $2 \cdot \text{MeOH}$ weisen die Werte für eine fast perfekt trigonale Struktur auf, während die

P-N-P-Winkel in $[\text{R}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{R}_2]^-$ -Systemen^[11] im allgemeinen größer als 120° sind. Wie bereits erwähnt, koordinieren die S- und O-Atome des anionischen Liganden gleichzeitig Kaliumatomen benachbarter Moleküle, so daß sich eine Leiterstruktur aus abwechselnd K_2S_2 - und K_2O_2 -Ringen ergibt. Die planaren Ringe sind infolge der verschiedenen Chalcogenatome unterschiedlich groß. So beträgt im K_2S_2 -Ring der S-S-Abstand 410 pm und der K-K-Abstand 508 pm,^[9] und im K_2O_2 -Ring betragen die O-O- und K-K-Abstände 340 bzw. 413 pm. Die K_2S_2 - und K_2O_2 -Ringe sind um 70° gegeneinander verdreht. Ein System aus Wasserstoffbrückenbindungen in der Kette, das aus O-H...N-Wechselwirkungen zwischen Methanol und dem Ring besteht (O(20)-N(1') 295, H(20)-N(1') 199 pm, O-H-N 168°) verläuft entlang der Kettenränder, wodurch die Leiterbildung begünstigt wird (Abb. 3); möglicherweise ist diese Wasserstoffbrückenbindung sogar für die Organisation der Moleküle zu einer Kettenstruktur notwendig. Es gibt eine weitere schwache K...C-Wechselwirkung zwischen einem der Arylringe und den Kaliumatomen (K-C(3A) 347, K-C(4A) 348 pm), wodurch sich die effektive Koordinationszahl des Metallions erhöht – ähnliches wurde bei $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ festgestellt.^[9]

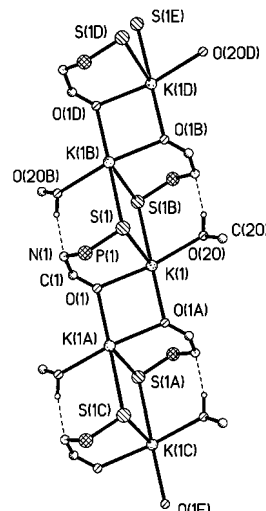


Abb. 3. Leiterbildung in den unendlichen Ketten aus abwechselnd K_2S_2 - und K_2O_2 -Ringen in der Struktur von $2 \cdot \text{MeOH}$ im Kristall. Ausgewählte Winkel [°]: K-S-K 102.1(1), S-K-S 77.9(1), K-O-K 100.9(1), O-K-O 79.1(1).

Experimentelles

$\text{PhC}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$: Eine Lösung von $\text{PhC}(\text{O})\text{NH}_2$ (3.2 g, 7.7 mmol) in THF (150 mL) wurde mit Et_3N (3.9 mL, 30 mmol), DMAP (Dimethylaminopyridin; 200 mg, 20 mmol) und unverdünntem Ph_2PCl (5 mL, 27.9 mmol) versetzt und die Lösung 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde S_8 (1.78 g, 55.7 mmol) zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur 14 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Das gebildete weiße Pulver wurde mit Et_2O (200 mL) verrieben. Ausbeute: 6.43 g (34 %). Schmp. 186–190 °C; ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 56$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3159\text{m}$ (NH), 3060w, 1651vs (CO), 1454vs (CN), 880w, 832m (PN), 636vs cm^{-1} (PS); FAB-MS: m/z : 361 $[\text{MH}+\text{Na}]^+$, 337 $[\text{MH}+\text{H}]^+$; Elementaranalyse (%): gef.: C 67.25, H 4.54, N 4.02; ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NOPS}$: C 67.64, H 4.78, N 4.15.

$\text{K}[\text{PhC}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ **2**: Eine Lösung von $\text{PhC}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ (1 g, 2.96 mmol) und KOtBu (0.57 g, 5.12 mmol) in THF (60 mL) wurde 30 min gerührt. Die Lösung wurde durch Celite filtriert und dann zur Trockene eingengt, wobei 1.1 g (100 %) weißes Pulver erhalten wurden. Elementaranalyse (%): gef.: C 60.34, H 4.12, N 3.45; ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NOPSK}$: C 60.78, H 4.03, N 3.73. Die Umkristallisation dieser Verbindung aus Methanol lieferte $2 \cdot \text{MeOH}$. Schmp. 286–290 °C; ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 44$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1588\text{m}$ (CN), 1519vs (CO), 895m (PN), 838s (PN), 627s (PS), 612s cm^{-1} (PS); FAB-MS: m/z : 399 $[\text{MH}+\text{Na}]^+$, 377 $[\text{MH}+\text{H}]^+$.

Eingegangen am 7. April 1998 [Z11698]

Stichwörter: Heterocyclen • Kalium • Koordinationschemie • Leiterstrukturen • Strukturaufklärung

- [1] J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2893–2901.
 [2] R. Cea-Olivares, J. Novosad, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, V. Garcia-Montalvo, G. Espinosa-Perez, P. G. Y. Garcia, *Chem. Commun.* **1996**, 519–520.
 [3] A. Schmidpeter, H. Groeger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3052–3062.
 [4] H. Groeger, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3216–3224.
 [5] Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen $0.11 \times 0.11 \times 0.03$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$, $a=894.2(8)$, $b=1994(2)$, $c=974(2)$ pm, $\beta=100.3(1)^\circ$, $V=1708(4) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}}=1.32$ g cm⁻³, Cu_{K α} -Strahlung, $\lambda=154.178$ pm, ω -Scan, $T=291$ K, 2815 gemessene, 2634 unabhängige und 962 beobachtete Reflexe ($I > 1.5\sigma(I)$), Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$) 0.49/1.00, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F mit dem Programm teXsan, 209 verfeinerte Parameter, $R=0.116$, $R_w=0.085$, max./min. Restelektronendichte $0.54/-0.48$ e Å⁻³.^[8b]
 [6] D. Cupertino, R. W. Keyte, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2695–2697.
 [7] H. Noth, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1491–1498.
 [8] a) Kristallstrukturanalyse von **2**·MeOH: Kristallabmessungen $0.15 \times 0.15 \times 0.15$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$, $a=813.49(3)$, $b=1202.05(4)$, $c=2099.54(7)$ pm, $\beta=91.705(1)^\circ$, $V=2052(1) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}}=1.32$ g cm⁻³, Mo_{K α} -Strahlung $\lambda=71.069$ pm, SMART-System, Datensammlung in 0.3°-Schnitten, $T=291$ K, 8793 gemessene, 3033 unabhängige und 2984 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), semiempirische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$) 0.62/1.00, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 mit dem Programm SHELXTL, 239 verfeinerte Parameter, $R=0.0516$, $R_w=0.1198$, max./min. Restelektronendichte $0.63/-0.76$ e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101341“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [9] In K[Ph₂P(S)NP(S)Ph₂] ist das Kaliumion formal vierfach koordiniert und erhöht seine Koordinationszahl durch die Wechselwirkung mit zwei Phenylringen auf sechs, wobei die K-K- und S-S-Abstände 469 bzw. 447 pm betragen: A. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 421–422.

Modellierung der Adsorption von Benzol in Lithiozeolithen durch Berechnung der chemischen Verschiebung von ⁷Li**

Dewey H. Barich, Teng Xu, Jinhua Zhang und James F. Haw*

Zeolithe, bei denen einige Kationen gegen Kationen anderer Metalle ausgetauscht wurden, sind wichtige Adsorbentien und Katalysatoren. Im allgemeinen wird die NMR-Spektroskopie genutzt, um die Struktur und die Dynamik der

Komplexe zu bestimmen, die sich aus den Adsorbaten und den Metallkationen in Zeolithen bilden; solche Untersuchungen konzentrieren sich aber meist auf die Spins von ²H- oder ¹³C-Kernen der organischen Spezies. Zwar wurden auch adsorbatinduzierte Änderungen der chemischen Verschiebung an ¹³³Cs-Kernen in Zeolithen festgestellt,^[1] aber ¹³³Cs hat einen außergewöhnlich großen Bereich der chemischen Verschiebung und ist daher nicht sehr repräsentativ. Lithium hingegen weist nur einen recht kleinen Bereich der chemischen Verschiebung auf. Falls die chemische Verschiebung des ⁷Li- (oder des ⁶Li-)Kerns empfindlich auf die Komplexbildung durch ein Adsorbat reagiert, so könnte dieser Effekt sehr nützlich sein, vor allem, wenn Quadrupol-Effekte entweder ignoriert werden können (wie dies für den zentralen Übergang von ⁷Li bei nicht zu starken Magnetfeldern gilt) oder von der chemischen Verschiebung getrennt werden können.^[2]

Abbildung 1 gibt die ⁷Li-NMR-Spektren des Zeoliths LiZSM-5 unter Bedingungen des „magic angle spinning“ (MAS) wieder. Die Spektren deuten auf eine nahezu

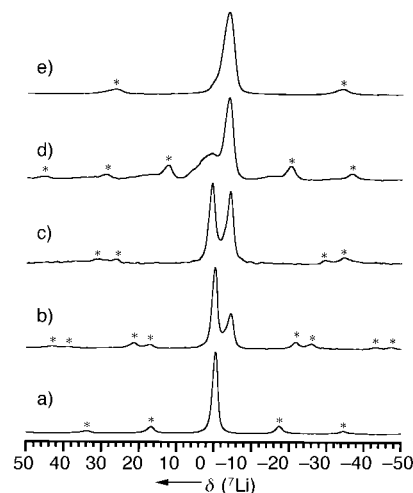


Abb. 1. ⁷Li-MAS-NMR-Spektren (116.5 MHz) von LiZSM-5 bei verschiedenen Benzolbelegungen (Rotationsseitenbanden sind durch Sterne markiert): a) 0.0, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.9, e) 2.0 Äquivalent.

quantitative „Titration“ der ⁷Li-Resonanz mit 0.9 Äquivalenten Benzol hin. Die isotrope Verschiebung des ⁷Li-Kerns im evakuierten Zeolith beträgt bei 298 K $\delta = -0.2$, bei Adsorption von Benzol verändert sich dieser Wert abrupt zu $\delta = -3.5$ ($\Delta\delta = -3.3$). Die Spektren deuten auf einen langsamen Platzwechsel des Benzolmoleküls zwischen verschiedenen Metallkationen hin. An der mit nur 0.6 Äquivalenten Benzol beladenen Probe wurden ⁷Li-MAS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen: Die beiden isotropen Signale koaleszierten bei ca. 493 K (nicht gezeigt).

Bei der Belegung von ZSM-5-Zeolithen mit aromatischen Adsorbaten wie *p*-Xylol wurden bereits früher Veränderungen in der chemischen Verschiebung der ²⁹Si-Kerne festgestellt, da die Beladung eine Phasenumwandlung zwischen verschiedenen Polymorphen verursacht.^[3] Wir wendeten hier theoretische Methoden an, um zu zeigen, daß die in Abbildung 1 gezeigten Veränderungen der chemischen Verschiebung von ⁷Li tatsächlich auf die Bildung von 1:1-Komplexen

[*] Prof. J. F. Haw, D. H. Barich, Dr. T. Xu, J. Zhang
 Department of Chemistry, Texas A&M University
 P.O. Box 300012, College Station, TX 77842–3012 (USA)
 Fax: (+1) 409-845-7638
 E-mail: haw@chemvx.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9528959) unterstützt.