

- Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 439–447.
- [6] a) B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1624–1626; b) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1825–1850; c) R. Köster, G. Seidel, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1107–1114; d) B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, J. Süß, W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1320–1324; e) B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, W. Milius, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1349–1352.
- [7] a) J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1076; b) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187; c) W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1405–1407; d) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177–185.
- [8] S. Kerschl, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1047–1049.
- [9] a) B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1374–1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1370–1372; b) B. Wrackmeyer, S. Kundler, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1361–1370; c) B. Wrackmeyer, S. Kundler, W. Milius, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 333–342.
- [10] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1563–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1500–1501.

Ein neuartiger großporiger, metallorganischer Zeotyp**

David M. L. Goodgame,* David A. Grachvogel und David J. Williams*

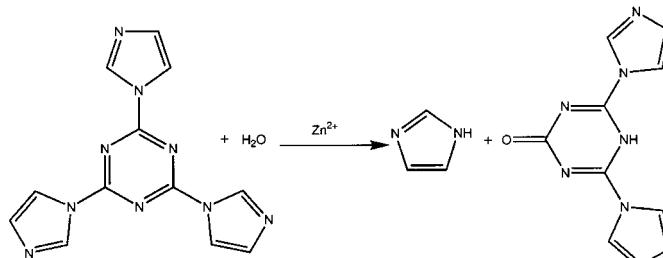
Die große Bedeutung von Zeolithen für die Industrie, vor allem für die Petrochemie, ist der Grund für das anhaltende Interesse an Synthesen und Anwendungen von neuartigen Zeolithtypen und ähnlichen mikroporösen Materialien (Zeotypen). Für künftige Untersuchungen besonders interessant ist der Einbau von redoxaktiven Metallen in die Gerüste derartiger Materialien, um neuartige Heterogenkatalysatorsysteme^[1] sowie Zeotype zu erhalten, die aus Metallzentren und organischen Liganden bestehen, über koordinative Bindungen zusammengehalten werden und mikroporöse Gerüste bilden.^[2] Auf diese Weise werden zumindest prinzipiell maßgeschneiderte Gerüste möglich, was zu besserer Kontrolle von Porengrößen und -formen führen und ebenfalls den Einbau vieler verschiedener Metallionen ermöglichen sollte, entweder als Teil des Gerüsts oder in Form einer im Gerüst enthaltenen katalytisch aktiven Einheit (Flaschenschiff-Konzept). Das Einführen von Merkmalen, die es ermöglichen, katalytische Reaktionen enantioselektiv durchzuführen, ist ebenfalls ein sehr wünschenswertes, gleichwohl anspruchsvolles Ziel.

[*] Prof. D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, Prof. D. J. Williams
Chemistry Department
Imperial College of Science, Technology and Medicine
London SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-594-5804
E-mail: d.goodgame@ic.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) unterstützt. Wir danken dem Intercollegiate Research Service (London) für die Möglichkeit, das Festkörper-NMR-Spektrometer nutzen zu dürfen.

Einige handfeste Probleme können die Entwicklung neuartiger nützlicher, metallorganischer Zeotype allerdings beeinträchtigen. Dazu zählen unter anderem: a) die unter Katalysebedingungen, die für effiziente Katalyse- und Trennoperationen nötig sein könnten, potentiell instabile organische Matrix und b) die Neigung flexibler Gerüste, große kastenförmige Hohlräume „selbst“ zu füllen, und c) die Vermeidung solcher Hohlräume durch mehrfache räumliche gegenseitige Durchdringung des Gerüsts.^[3] Weiterhin könnten die Hohlräume größtenteils oder vollständig von Gegenionen und/oder Solvensmolekülen besetzt sein. Allerdings ist dies dann kein Problem, wenn die Solvensmoleküle ohne beträchtliche Strukturveränderungen, die zum Verlust der Porosität des Zeotyps führen würden, entfernt werden können. Wir berichten hier über einen neuartigen großporigen, metallorganischen Zeotyp, bei dem die meisten dieser Probleme zumindest größtenteils nicht auftreten.

Mischt man Zinkbromid und 2,4,6-Tri(1-imidazolyl)-1,3,5-triazin (timt) bei Raumtemperatur in äquimolaren Mengen in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) bildete sich ein farbloser, kristalliner Feststoff. Die Kristallstrukturanalyse^[4] ergab, daß timt bei der Reaktion zu 4,6-Di(1-imidazolyl)-1,3,5-triazin-2-on (Hdimto) umgesetzt wurde (Schema 1), das in deprotonierter Form mit Zinkionen den Komplex $[\text{Zn}(\text{dimto})_2]_n \cdot x\text{DMF}$ **1** bildet. Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn statt Zinkbromid Zinkchlorid oder Zinkiodid verwendet wurde.



Schema 1. Metallkatalysierte Umsetzung von timt zu dimto.

Das dimto-Anion fungiert als dreizähniger Ligand, der über die beiden Imidazolstickstoff- sowie das Carbonylsauerstoffatom an die Metallionen gebunden ist (Abbildung 1). Diese Einheiten lagern sich zu nahezu planaren Bändern zusammen, die einen Winkel von 79° zueinander bilden und über die Zinkzentren verknüpft sind. Die dimto-Liganden eines Bandes liegen abgesehen von einer Abweichung von 0.19 \AA in einer Ebene und ebenso das an das Sauerstoffatom dieser Einheit gebundene Zinkion, während die an die Stickstoffzentren gebundenen um 0.42 \AA ober- und unterhalb der Ebene liegen. Jedes Zinkzentrum ist D_{2h} -symmetrisch umgeben, wobei die Zn-O- sowie die Zn-N-Abstände $2.116(5)$ bzw. $2.138(5)\text{ \AA}$ betragen. Die Winkelabweichungen von der Oktaedersymmetrie sind kleiner als 1° . Ungewöhnlich ist der Zn-O-C-Winkel von 180° .^[5]

Das in Abbildung 1 gezeigte Strukturmotiv ist in drei Raumrichtungen ausgedehnt, so daß eine kontinuierliche Reihe von kastenartigen Einheiten entsteht (Abbildung 2). Die Zn-Zn-Abstände entlang des äquatorialen Gürtels jedes

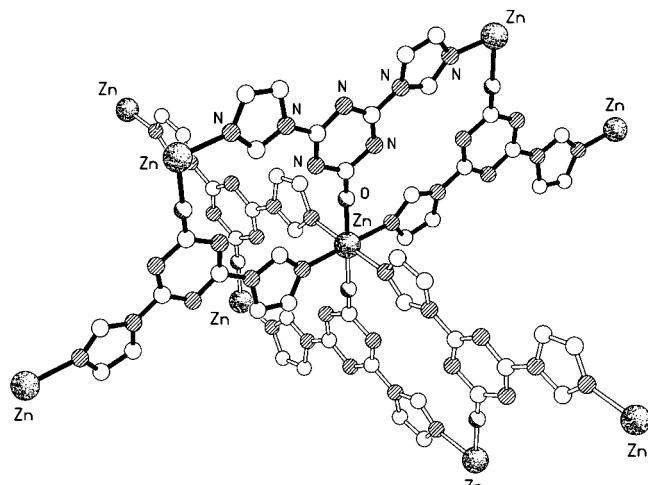


Abbildung 1. Teilansicht der Struktur von **1** unter genauer Wiedergabe der Umgebung eines der Zinkzentren. Erkennbar ist, daß sich zwei, etwa senkrecht zueinander stehende Segmente der Ligandbänder kreuzen.

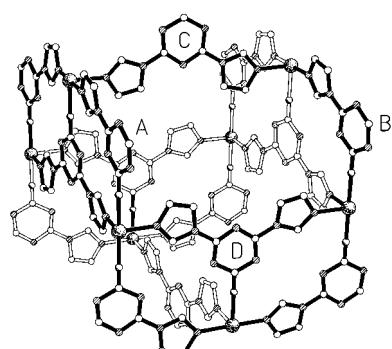


Abbildung 2. Eine der kastenförmigen Einheiten, die zum dreidimensionalen Gerüst von **1** führen.

Kastens betragen 13.08 \AA , wobei die Zn-Zn-Vektoren Winkel von 79 und 101° miteinander bilden (siehe oben). Jede Einheit enthält Hohlräume, die miteinander verbunden sind, so daß entlang aller drei Raumrichtungen Sinuskurven-artige Kanäle entstehen. Die Öffnungen dieser Kanäle werden von den Liganden begrenzt, die die in Abbildung 2 mit A–D bezeichneten Triazinringe enthalten. Verwendet man die van-der-Waals-Radien, so beträgt die Größe der Kanalöffnung ungefähr $9.6 \times 5.5 \text{ \AA}^2$. In Abbildung 3 ist eine Ansicht der porösen Struktur entlang der kristallographischen 101 -Richtung gezeigt. Ein besonders wichtiges Merkmal dieses Materials ist das Fehlen von Gegenionen in den Poren, da das Gerüst keine Ladungen aufweist.

Wegen der großen Öffnungen im $[\text{Zn(dimto)}_2]_n$ -Gerüst verliert die Verbindung zumindest einige der enthaltenen DMF-Solvensemoleküle, wenn der Feststoff aus der Lösung entfernt wird. Daher ist es schwer, das DMF/Zn-Verhältnis der Kristallstruktur- oder Elementaranalysen reproduzierbar und präzise zu entnehmen.

Thermogravimetrischen (TGA) Messungen zufolge ist das DMF/Zn-Verhältnis typischerweise 6 , und bei ca. 170°C sind keine Solvensmoleküle mehr im Feststoff enthalten. Das solvensfreie Gerüst ist bis ca. 300°C stabil, bei höheren Temperaturen zersetzt es sich allmählich. Bei Raumtemperatur können die DMF-Moleküle leicht aus dem Feststoff

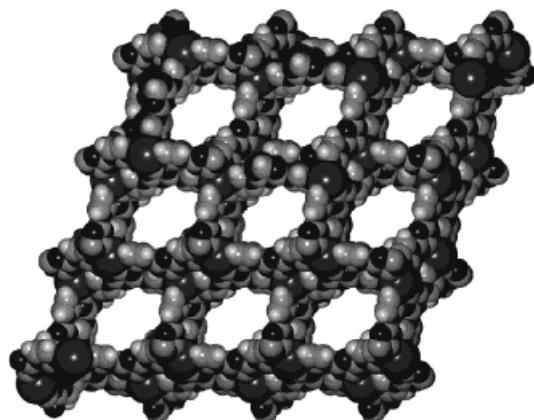


Abbildung 3. Kalottenmodell-Darstellung der Struktur von **1**. Gut zu sehen sind die großen Poren, die sich durch die Struktur ziehen.

entfernt werden, indem man ihn mit einem flüchtigeren, aus kleinen Molekülen bestehenden Solvens – etwa Acetonitril – mischt und den Feststoff nach dem Austausch von DMF gegen Acetonitrilmoleküle abfiltriert und nun einfach durch Anlegen von Vakuum das solvensfreie Acetonitril entfernt. Röntgenpulverdiagrammen des solvensfreien, durch Desolvatisierung bei Raumtemperatur erhaltenen Produkts zufolge verändert sich die Struktur des Feststoffs nicht signifikant. Auch nach dem thermischen Entfernen von weniger flüchtigen Gastmolekülen wie DMF bei ca. 140°C scheint das Gerüst im wesentlichen unverändert zu sein.^[6]

Die Hohlräume und die zugänglichen Kanäle von **1** sind ausreichend groß, um Gastmoleküle aufnehmen zu können, was wir derzeit intensiv untersuchen. Da das Gerüst des Wirts $[\text{Zn(dimto)}_2]_n$ diamagnetisch ist, kann der Einschluß von Gastmolekülen durch die besonders geeignete MAS-NMR-Spektroskopie untersucht werden. In Abbildung 4 sind die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren des solvensfreien Gerüsts sowie Spektren von sonst analogen Proben gezeigt, die DMF und Ethanol enthalten.

Diese Art von großporigen metallorganischen Zeotypen ist nicht nur mit Zinktionen als Verbindungsgliedern herstellbar, wir konnten auch eine analoge Verbindung mit Mangan(II)-Ionen herstellen und strukturell charakterisieren, was die Leichtigkeit zeigt, mit der potentiell redoxaktive Metallzentren in Gerüste dieser Art eingebaut werden. Dies, die Größe der Hohlraumöffnungen sowie die Art der „Hohlraumwände“ sind die wesentlichen Unterschiede zu den aus Alumosilikaten bestehenden Zeolithen, und die Abwesenheit von Gegenionen sowie die gute thermische Stabilität machen dieses und ähnliche Materialien zu interessanten Verbindungen für potentielle Verwendungen bei Katalysereaktionen und Trennverfahren.

Experimentelles

Große, farblose Kristalle von **1** bildeten sich in zwei Tagen in einer Lösung von Zinkbromid (45 mg, 0.2 mmol) und tmt (56 mg, 0.2 mol) in DMF (4 mL). Die auf tmt bezogene Ausbeute betrug 70 %. Wurden die Kristalle der Mutterlauge entnommen, verloren sie einen Teil des enthaltenen DMF-Solvenses. Die Festkörper-CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 75.5 MHz (7.05 T) auf einem Bruker-MSL-300-Spektrometer unter Verwendung eines Standard-Bruker-MAS-Probenkopfes mit Doppelrotations-

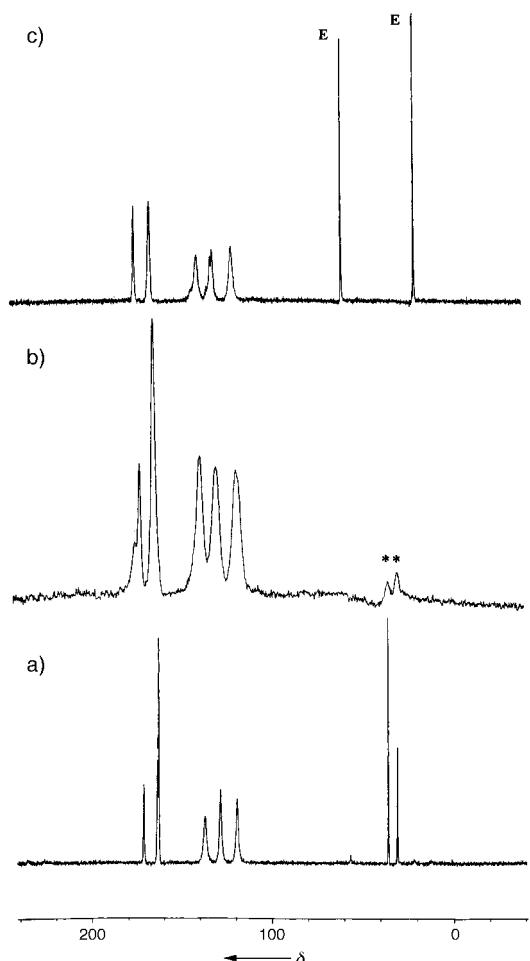


Abbildung 4. ¹³C-MAS-NMR-Spektren von a) **1** (die Signale bei $\delta = 30.57$, 35.49 sowie 163.25 stammen von DMF-Molekülen), b) **1** nach nahezu vollständiger Desolvatisierung (die mit einem Stern gekennzeichneten Signale stammen von kleinen DMF-Restmengen) und c) ethanolhaltigem **1** (die vom eingeschlossenen Ethanol stammenden Signale sind mit E bezeichnet).

mechanismus aufgenommen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur von in Form polykristalliner Pulver vorliegenden, in Zirconiarotoren (äußerer Durchmesser 7 mm) befindlichen Proben und MAS-Frequenzen zwischen 4 und 5 kHz aufgenommen – die Stabilitäten waren besser als ca. ± 10 Hz. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen sind relativ zu Tetramethylsilan angegeben.

Eingegangen am 20. Juli 1998 [Z12178]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 153–156

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Mikroporosität • Supramolekulare Chemie • Zeolithanaloga • Zink

[1] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1190–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163.

[2] a) C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1431–1434, zit. Lit. b) Nachdem wir diese Arbeit eingereicht hatten, erschien eine Veröffentlichung von Yaghi und Mitarbeitern, in der sie ein mikroporöses Gerüst beschreiben, das aus über 1,4-Benzoldicarboxylat-Ionen gebundenen Zinkionen besteht: H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.

[3] Umfassende Übersicht über gegenseitige Durchdringungen von Gerüststrukturen: S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.

[4] Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{18}H_{12}N_{14}O_2Zn \cdot 6C_3H_7NO$, $M_r = 960.36$, durchsichtige Oktaeder, $0.30 \times 0.23 \times 0.20$ mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Fddd*, $a = 16.638(5)$, $b = 20.198(3)$, $c = 26.273(3)$ Å, $V = 8829(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.445$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 1.400$ mm⁻¹, $F(000) = 4032$. Siemens-P4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung, ω -Scans, $T = 293$ K. Von 1650 unabhängigen Reflexen ($2\theta \leq 120^\circ$) galten 1156 als beobachtet ($I_o > 2\sigma(I_o)$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und mit isotropen thermischen Versetzungsparametern $U(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(C)$ nach einem Reitermodell verfeinert. Die Verfeinering mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen F^2 lieferte die abschließenden Gütefaktoren $R_1 = 0.0767$ sowie $wR_2 = 0.2143$. Die Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-5.03-Programmpaket durchgeführt. Die im Gerüst enthaltenen DMF-Moleküle waren zufällig in den Kanälen der Struktur verteilt, den schwachen, diffusen Restelektronendichtheitsignalen konnten keine sinnvollen Atomlagen zugeordnet werden. Der Betrag von ca. sechs DMF-Molekülen pro Zinkion, der in der empirischen Formal angegeben ist, wurde aus den TGA-Messungen abgeleitet, und die Werte der berechneten Dichte, des Absorptionskoeffizienten μ sowie von $F(000)$ sind damit in Einklang. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102315“ 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).

[5] Eine Suche in der im April 1998 veröffentlichten Ausgabe der Cambridge-Kristallstrukturdatenbank ergab, daß es bei einer Gesamtzahl von 1787 Strukturen nur drei andere gibt, in der linear angeordnete M-O-C-Gruppen enthalten sind.
[6] Ein wesentlicher Teil des Pulverdiagramms der aufgeheizten Probe besteht aus einem „amorphen Hügel“, dennoch sind die wichtigsten Linien der Wirtstruktur deutlich sichtbar.

Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen über eine neuartige, radikalische Kondensationsreaktion**

James M. Tanko* und Mitra Sadeghipour

Man ist sich in zunehmendem Maße bewußt, daß es wichtig ist, neue chemische Reaktionen und Prozesse unter Vermeidung des Einsatzes oder der Bildung von toxischen und/oder potentiell umweltschädigenden Verbindungen zu entwickeln. Wir berichten im folgenden über eine neue Reaktion, in der eine C-H-Bindung eines Kohlenwasserstoffs durch die Übertragung einer Allylgruppe in eine C-C-Bindung überführt wird ($R-\text{H} \rightarrow R-\text{C}-\text{C}=\text{C}$). Dieser Prozeß ist insbesondere deshalb von besonderem Interesse, da er (anders als bei anderen Reaktionen dieser Art) in einem einzigen Schritt

[*] Prof. J. M. Tanko, M. Sadeghipour
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, VA 24061-0212 (USA)
Fax: (+1) 540-231-3255
E-mail: jtanko@vt.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9524986) gefördert.