

einer 150-Watt-Quecksilber-Hochdrucklampe in einem Duran-Ringreaktor. Nach 14 d bei 20°C war 7 zu 40% umgesetzt und ein einziges Produkt entstanden, das sich durch lediglich drei Linien im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum [(50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.54, 35.48 (C<sub>sec.</sub>), 55.06 (C<sub>quart.</sub>)] als das erwünschte [4.5]Coronan 8 (Fp = 186–188°C)<sup>[8]</sup> zu erkennen gab. Es ist das zweite [m.n]Coronan überhaupt<sup>[3]</sup> und hat laut Kraftfeldrechnung<sup>[4]</sup> S<sub>4</sub>-Symmetrie. Nichtbindende Wechselwirkungen scheinen dadurch minimiert zu werden, daß durch eine schwache Faltung des Zentralrings (θ = 11.0°) die peripheren Ringe paarweise gegeneinander verschränkt werden.

Eingegangen am 13. Februar 1987 [Z 2102]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

#### CAS-Registry-Nummern:

4: 108451-21-4 / 7: 108451-22-5 / 8: 108451-23-6 / 13: 6708-14-1 / 14:  
108451-19-0 / 15: 108451-20-3 / 1-Lithio-1-(methylseleno)cyclobutan: 78814-  
62-7 / Trimethylenketen: 59078-45-4 / Cyclobutancarbonsäurechlorid: 5006-  
22-4 / 11: 109865-47-6 / 12: 109865-48-7.

- [1] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5277.
- [2] Mit 12 verwandte Bis- und Trispropellane erwähnt D. Ginsburg, *Top. Curr. Chem.* 137 (1987) 1.
- [3] Zur Definition und zur Synthese von [6.5]Coronan vgl. D. Wehle, L. Fitjer, *Angew. Chem. 99* (1987) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 130.
- [4] Programm MM2: N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1977) 8127; wir danken Herrn Dr. D. Wehle für die Durchführung der Rechnungen.
- [5] Cycloadditionen von Carbonylcyclobutan (Trimethylenketen) an andere Verbindungen waren unseres Wissens nicht bekannt. Seine Dimerisierung dagegen ist beschrieben: H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 4962; J. L. E. Erickson, F. E. Collins, Jr., B. L. Owen, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 480.
- [6] L. Fitjer, U. Quabeck, *Synthesis* 1987, 299.
- [7] Ringerweiterungen über β-Hydroxselenide sind bekannt: D. Labar, A. Krief, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 564; D. Labar, J. L. Laboureur, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 983; J. L. Laboureur, A. Krief, *ibid.* 25 (1984) 2713. Die hier beschriebene Insertion von Cyclobutan ist neu.
- [8] Alle neuen Verbindungen (4, 7, 8, 14) gaben korrekte Analysenwerte und/oder korrekte Werte im hochauflösten Massenspektrum. Die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. <sup>13</sup>C-NMR-Daten (soweit im Text nicht erwähnt): 4: (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.63, 15.92, 23.36, 26.99, 50.71, 56.53, 22.45; 14: (25.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.20, 16.42, 24.48, 26.24, 45.49, 65.97, 216.66.
- [9] Zur Homologisierung von 14 verfuhr man analog der Homologisierung von Hexamethylcyclobutanon mit 2-Lithio-2-(methylseleno)propan: L. Fitjer, D. Wehle, H.-J. Scheuermann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1162.
- [10] M. Clarembeau, A. Cravador, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, J. Lucchetti, D. van Ende, *Tetrahedron* 41 (1985) 4793.
- [11] Nafion-H ist ein Polymer aus Tetrafluorethylen und Schwefeltrioxid mit SO<sub>3</sub>H-Endgruppen; Übersicht: G. A. Olah, *Synthesis* 1986, 513.

## Absorption und Krümmung in stark desaluminierten Zeolithen\*\*

Von Ronnie Thomasson, Sven Lidin und Sten Andersson\*

Wir haben kürzlich gezeigt, daß sich die Silicium- und Sauerstoffatome in einer Zeolithstruktur wie Faujasit auf einer Fläche befinden, die parallel zu einer periodischen Minimalfläche, der D-Fläche, angeordnet ist<sup>[1]</sup>. Nesper und von Schnerring haben anhand extensiver Ewald-Rechnun-

gen für elektrostatische Punktladungsverteilungen nachgewiesen, daß in festen Stoffen Äquipotentialflächen existieren, die in der Tat mit periodischen Minimalflächen identisch oder diesen sehr ähnlich sind<sup>[2]</sup>.

Man weiß auch, daß bei der Adsorption von Gasen in Zeolithen der energetische Beitrag der Dispersionswechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat von der Geometrie der lokalen Umgebung abhängt. Die Adsorptionswärme in den Hohlräumen von Zeolithen kann bis zu achtmal größer sein als die für eine entsprechende glatte, planare Fläche der gleichen chemischen Zusammensetzung<sup>[3]</sup>.

Die gesamte van-der-Waals-Kraft zwischen zwei Molekülen ist die Summe der van-der-Waals-Kräfte zwischen Atomen, die sich in den beiden Molekülen gegenüberstehen. Sie nimmt im allgemeinen mit der Anzahl der Atome und der Kernladungszahl und somit anscheinend häufig mit steigendem Molekulargewicht zu. Es ist auch bekannt, daß Moleküle einer homologen Reihe gemäß ihrem Molekulargewicht von Zeolithen adsorbiert werden. Darüber hinaus findet man, daß die Adsorptionswärme einer Verbindung bei gleicher Temperatur je nach Zeolith verschieden sein kann.

Im folgenden soll dargelegt werden, daß der Adsorptionsprozeß in Zeolithen mit dem Konzept der intrinsischen Krümmung beschrieben werden kann. In früheren Arbeiten haben wir schon gezeigt, daß die Atome in der Faujasit-, Cristobalit-, Diamant- oder Siliciumstruktur auf einer Fläche parallel zur D-Fläche<sup>[1a]</sup> liegen. Dies ist schematisch in Abbildung 1 für einen (110)-Schnitt der Struktur von Cristobalit dargestellt. Die gekrümmte Linie stimmt mit der Linie der Hauptkrümmung in der D-Fläche überein.

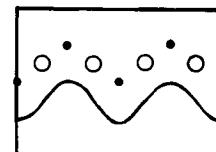


Abb. 1. (110)-Schnitt der Struktur von Cristobalit. Die kleinen Kreise stellen Silicium-, und die großen Sauerstoffatome dar. Die Kurve ist der zugehörige Schnitt einer Minimalfläche D.

Wenn wir annehmen, daß die zugehörige Fläche der Diffusionsweg für Moleküle ist, die in einem Zeolith adsorbiert werden, und daß solche Moleküle sich als Partikel bewegen, dann gilt die bekannte Gleichung

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dt} \cdot u_T + v^2 \cdot \kappa u_N \quad (1)$$

(a Beschleunigung, v Geschwindigkeit, u Hauptkomponente der Geschwindigkeit, κ Krümmung, u<sub>T</sub> und u<sub>N</sub> Tangenten- bzw. Normalenvektoren an der Fläche). Wenn die Moleküle sich entlang der Hauptlinie der Krümmung bewegen, so ist die Bewegung krummlinig und gleichförmig (die Kraftlinien verlaufen dann orthogonal zur Krümmung, die Geschwindigkeit ist konstant), und die tangentiale Beschleunigung verschwindet:

$$|a| = v^2 \kappa \quad \text{oder} \quad F = m v^2 \kappa \quad (2)$$

Stimmt die Krümmung mit der Hauptlinie der Krümmung für die D-Fläche überein wie in Abbildung 1, dann gilt

$$\kappa = \sqrt{-K}$$

[\*] Prof. Dr. S. Andersson, R. Thomasson, S. Lidin  
Chemical Center, University of Lund  
Inorganic Chemistry 2  
P.O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Swedish Research Council gefördert. Wir danken Dr. Zoltan Blum für wertvolle Diskussionsbeiträge.

wobei  $K$  die Gaußsche Krümmung ist ( $K = K_1 \cdot K_2$ ,  $K_1 = -K_2$ ,  $K$  = Hauptkrümmungen).

$F$  ist hier eine van-der-Waals-Kraft, welche von der inneren Oberfläche des Zeoliths her auf ein Molekül wirkt;  $F$  ist am stärksten, wenn  $K$  am größten ist. Dies trifft auf Sattelpunkte zu. Während seiner Bewegung „fühlt“ das Molekül also Kräfte, die von einem Flächenelement und dessen integraler Krümmung ausgehen.

Eine der wichtigsten Gleichungen der Differentialgeometrie ist die Gauß-Bonnet-Gleichung

$$\iint_{ABC} K ds = A + B + C - \pi \quad (3)$$

$A$ ,  $B$  und  $C$  sind hier die Innenwinkel in einem geodätischen Dreieck (in Minimalflächen leicht zu finden), und  $K$  ist die Gaußsche Krümmung an einem Punkt im Innern des Dreiecks. Die integrale Krümmung eines Sattellements mit tetraedrischen Grenzlinien beträgt  $-2/3\pi$  für die isometrischen Flächen  $D$ ,  $P$  und  $G$ . Zur weiteren Betrachtung ist aber hier die Herleitung einer mittleren Gaußschen Krümmung notwendig, welche wir wie folgt definieren:

$$K_{ave} = \frac{\text{integrale Krümmung}}{\text{Fläche}}$$

Wir haben bereits früher über die Berechnung der kartesischen Koordinaten und der Gaußschen Krümmung der Flächen  $D$ ,  $P$  und  $G$  mit Hilfe numerischer Integration der Weierstraß-Gleichung berichtet<sup>[1c]</sup>. Der Flächeninhalt der Minimalflächen wurde über eine elementare Beziehung der Differentialgeometrie ermittelt:  $dA$  sei die Fläche eines Elements  $S$  und  $dA'$  die der Gauß-Projektion  $S^*$  von  $S$ , dann ist mit

$$\lim_{A \rightarrow 0} \frac{A'}{A} = K$$

das Flächenintegral

$$\iint dA_S = \iint_{S^*} \frac{dA'}{K}$$

Danach erhält man  $2261 \text{ Å}^2$  als innere Oberfläche einer Einheitszelle von desaluminiertem Faujasit mit  $a = 24.20 \text{ Å}$  und entsprechend  $47.11 \text{ Å}^2$  für einen tetraedrischen Sattel. Die zugehörige mittlere Krümmung ist

$$K_{ave} = -\frac{2}{3} \frac{\pi}{47.11} = -0.0445 \text{ Å}^{-2}$$

Im Innern eines Zeoliths sollten Moleküle die folgende Anziehungskraft spüren:

$$F = \text{const} \cdot N \cdot K_{ave} \quad (4)$$

Obwohl Ordnungszahl oder Molekulargewicht zur Erklärung des Adsorptionsverhaltens nützlich sind, verwenden wir hier  $N$ , die Anzahl der Valenzelektronen pro Molekül, als Maß für die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung bei der im folgenden diskutierten Gruppe von Molekülen. Gleichung (4) zeigt deutlich, wie die Anziehungskraft von der Krümmung abhängt. Das Vorzeichen von  $K_{ave}$  gibt an, ob die Adsorbensoberfläche konvex (+) oder konkav (-) ist. Täler oder Tunnel in einer Fläche ziehen Moleküle an, während sie von Hügeln oder Erhöhungen abgestoßen werden.

Die folgende Berechnung der differentiellen Adsorptionswärme ( $\Delta H$ ) sollte für geringe Adsorption gültig sein, wenn die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung noch vernachlässigbar klein ist. Die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung sollte so „definiert“ wie möglich sein, wie etwa in den wasserabweisenden Zeolithen. Der Ausdruck für  $\Delta H$  enthält auch den mittleren Abstand zwischen den Adsorbatmolekülen und der Wirtsstruktur (harmonische Bewegung); wir nehmen an, daß er sich innerhalb von Reihen verwandter Verbindungen nicht verändert:

$$\Delta H = \text{const} \cdot N \cdot K_{ave} \quad (5)$$

Stach et al.<sup>[5]</sup> berichteten kürzlich über exakte kalorimetrische Messungen der Adsorption von  $n$ -Paraffinen und verwandten Verbindungen in einem US-Ex-Zeolith vom Faujasit-Typ mit einem Verhältnis Si : Al = 95 : 1.

Die besondere Form der Enthalpiekurven für kleine adsorbierte Mengen ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die ersten adsorbierten Moleküle mit Sätteln oder Stellen maximaler Krümmung wechselwirken. Wir haben daher integrierte Enthalpien bis zu 0.5 mmol Adsorbat pro Gramm Zeolith aus den Daten von Stach et al.<sup>[5]</sup> berechnet. Diese Konzentration entspricht einer Besetzung von etwas weniger bzw. etwas mehr als 50% der inneren Oberfläche der Faujasit- bzw. der Silicalithstruktur.

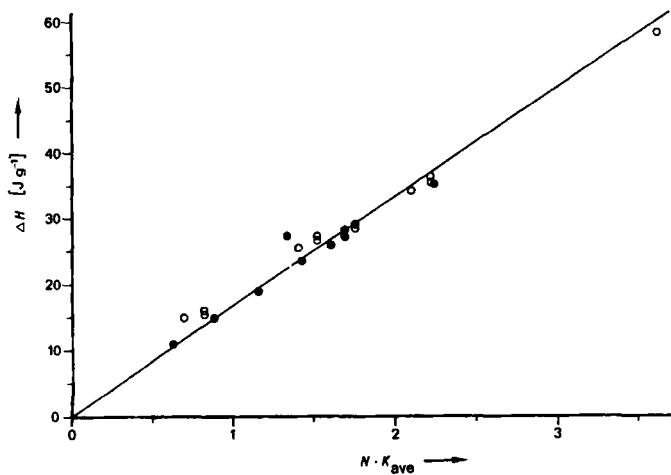


Abb. 2. Integrierte Adsorptionswärmen für mehrere Kohlenwasserstoffe, aufgetragen gegen das Produkt aus der Anzahl der Valenzelektronen  $N$  der adsorbierten Moleküle und der Krümmung  $K_{ave}$  der inneren Oberfläche für US-Ex-Zeolith und Silicalith. Schwarze Kreise von links nach rechts: US-Ex-Zeolith und Ethan, Propan,  $n$ -Butan, Benzol,  $n$ -Pentan, Cyclohexan,  $n$ -Hexan,  $n$ -Hexan,  $n$ -Octan; weiße Kreise von links nach rechts: Silicalith und Ethylen, Ethan, Ethan, 1-Buten,  $n$ -Butan,  $n$ -Butan, Cyclopentan, Benzol, Toluol,  $n$ -Hexan,  $n$ -Hexan,  $n$ -Decan.

Das Produkt von  $N$  und Krümmung  $K_{ave}$  ist in Abbildung 2 gegen die Adsorptionswärme  $\Delta H$  dargestellt [vgl. Gl. (5)]. Stach et al.<sup>[5]</sup> haben auch exakte kalorimetrische Messungen der Adsorption einiger Kohlenwasserstoffe an Silicalith durchgeführt. Dieser Zeolith hat eine orthorhomatische Struktur mit zehngliedrigen Ringen, für die wir noch keine periodische Minimalfläche kennen. Mit const, in Gleichung (5) sowie den bekannten  $\Delta H$ -Werten und  $N$  für mehrere Kohlenwasserstoffe kann die mittlere Krümmung für Silicalith zu  $-0.0584 \text{ Å}^{-2}$  berechnet werden (siehe Abb. 2).

Abschließend sei betont, daß die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften von Zeolithen mit verschiedener Struktur durch das Konzept der Krümmung innerer Ober-

flächen erklärt werden können. Wir hoffen, demnächst auch gewöhnliche Alkalimetallzeolithe in dieser Art untersuchen zu können.

Eingegangen am 21. April 1987 [Z. 2213]

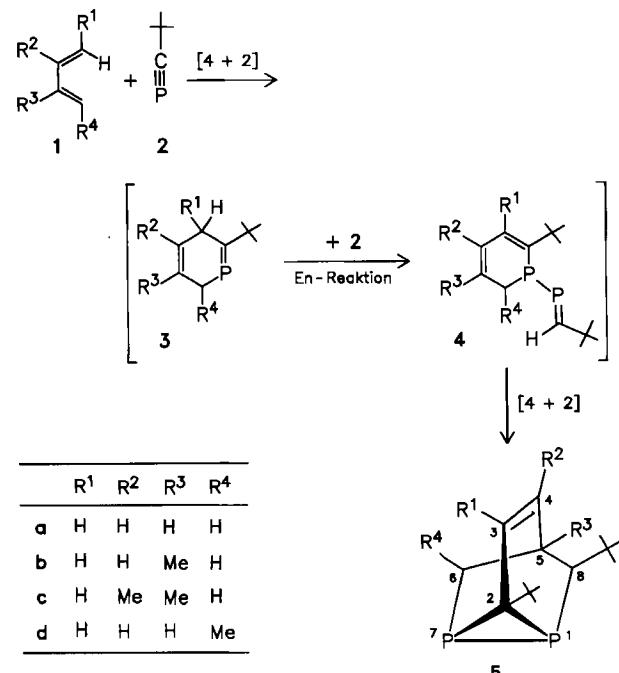
- [1] a) S. Andersson, S. T. Hyde, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 1; b) S. T. Hyde, S. Andersson, *ibid.* 168 (1984) 221; c) *ibid.* 170 (1985) 225; d) *ibid.* 174 (1986) 225.
- [2] R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 138; *Angew. Chem.* 98 (1986) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 110; H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 182; Übersicht: H. G. von Schnerring, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.
- [3] L. V. C. Rees, *Chem. Ind. (London)* 1984, 252.
- [4] N. E. Christiansen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 6490.
- [5] H. Stach, U. Lohse, H. Tamm, W. Schirmer, *Zeolites* 6 (1986) 74.

## Mono- und Diphosphatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene – Synthese aus 1,3- bzw. 1,4-Dienen und einem stabilen Phosphaalkin\*\*

Von Eberhard P. O. Fuchs, Wolfgang Rösch und Manfred Regitz\*

Phosphaalkine gehen mit 1,3-Dipolen wie Diazoverbindungen, Aziden und Nitriloxiden regiospezifische [3+2]-Cycloaddition zu entsprechenden Phospholen ein<sup>[1-3]</sup>. Im Gegensatz dazu sind bisher nur wenige Beispiele für Diels-Alder-Reaktionen der gleichen Substrate mit cyclischen 1,3-Dienen bekannt geworden<sup>[4]</sup>. Die Reaktion offenkettiger 1,3-Diene mit dem Phosphaalkin 2 ist – wie wir hier berichten – viel komplexer: Sie verläuft – weitestgehend unabhängig vom Reaktantenverhältnis – mit 1:2-Stöchiometrie.

Um die Umsetzung zu erreichen, erhitzt man die Reaktanten in einem Druckgefäß aus Glas teils mit, teils ohne Lösungsmittel (siehe Fußnoten zu Tabelle 1) auf Tempera-

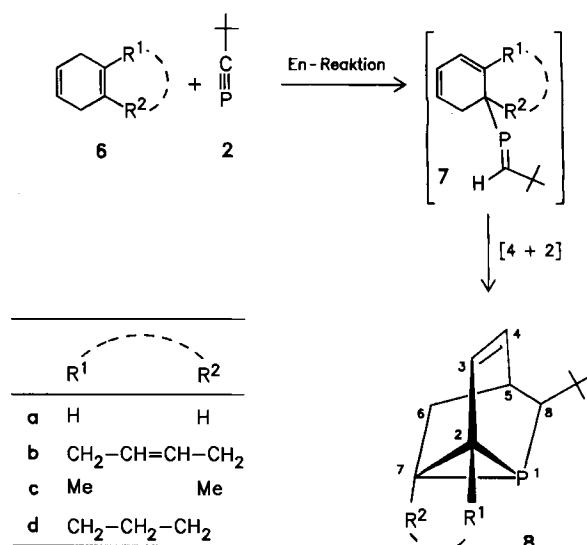


[\*] Prof. Dr. M. Regitz, cand.-chem. E. P. O. Fuchs, Dr. W. Rösch  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 23. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 22. Mitteilung: W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* 1987, 689.

turen  $\geq 90^\circ\text{C}$ . Kugelrohrdestillation liefert in hohen Ausbeuten die ölichen 1,7-Diphosphatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene **5a–d**<sup>[5]</sup>. Bei den Reaktionen von **1b** und **1d** mit **2** entstehen jeweils zwei Isomere, wobei **5b** bzw. **5d** die Hauptprodukte sind (Verhältnis 60:40 bzw. 90:10, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch). In den Nebenprodukten ist lediglich die Reihenfolge der Substituenten R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> entgegengesetzt zu der von **5b** und **5d**.

Die Produktbildung ist zu erklären, wenn einer einleitenden Diels-Alder-Reaktion (**1** + **2** → **3**) eine En-Reaktion von **3** mit einem zweiten Äquivalent **2** zu **4** folgt<sup>[6]</sup>, der sich noch eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition (**4** → **5**) anschließt. Der erste Schritt ist im Falle von **1b** und **1d** nicht orientierungsspezifisch, was die Bildung der Nebenprodukte erklärt. Die En-Reaktion dagegen erfolgt spezifisch an der P/C-Doppelbindung. Die Schritte **3** → **4** und **4** → **5** waren in der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen bisher unbekannt. Die mechanistische Interpretation der Reaktion **1** + **2** → **5** wird auch dadurch gestützt, daß die 1,4-Cyclohexadiene **6a–d** unter vergleichbaren Bedingungen (siehe Fußnoten zu Tabelle 1) mit **2** im Verhältnis 1:1 die 1-Phosphatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene **8a–d** bilden (farblose bis gelbe Öle).



Im Falle von **6c** und **6d** – nicht aber von **6b** – entstehen neben den Hauptprodukten jeweils etwa 10% (<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch) eines Isomers, das die Substituenten in 4,5-Position trägt, destillativ aber nicht abgetrennt werden kann. Die En-Reaktion mit **6b** findet also ausschließlich, die mit **6c** und **6d** mit großer Selektivität an der substituierten, elektronenreicherem C/C-Doppelbindung statt. In

Tabelle 1. Ausbeuten und charakteristische NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) der Mono- und Diphosphatricyclooctene **5** und **8**.

Verb.	Ausb. [%]	<sup>31</sup> P-NMR [a]		<sup>13</sup> C-NMR [a]					
		P-1	P-7	C-7	C-2	C-3/C-4	C-5	C-6	C-8
<b>5a</b> [b]	90	–190.0	–194.5	—	43.2	124.2/128.4	32.9	32.5	59.4
<b>5b</b> [b]	85	–165.5	–202.2	—	43.0	128.6/127.7	37.9	44.0	61.7
<b>5c</b> [c]	86	–165.6	–210.6	—	43.4	123.6/131.6	40.7	45.1	61.7
<b>5d</b> [d]	66	–174.2	–176.3	—	42.9	120.1/128.3	37.7	39.5	58.9
<b>8a</b> [b]	90	–234.0	—	19.1	22.2	124.7/124.6	33.8	33.5	56.2
<b>8b</b> [d]	33	–196.9	—	33.6	39.8	124.7/130.3	36.1	41.1	57.5
<b>8c</b> [c]	60	–192.0	—	32.9	37.3	124.6/131.5	35.9	43.3	59.5
<b>8d</b> [d]	46	–204.6	—	41.0	45.8	123.9/129.5	35.6	37.5	58.2

[a] **5a**, **b** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, alle anderen Verbindungen in CDCl<sub>3</sub>. [b] Herstellung: ohne Lösungsmittel, ca. 15 h bei 90–120°C. [c] Herstellung: Benzol, ca. 30 h bei 120°C. [d] Herstellung: Petrolether 30–75°C, ca. 30–50 h bei 140°C.