

sigkeit ( $K_p = 64^\circ\text{C}$ , extrapoliert aus der Dampfdruckkurve), Gesamtausbeute des Isomerenmischens 84%, Isomerenverhältnis 8:1 (nach  $^{19}\text{F}$ -NMR). Raman (fl.): starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 989.0$  (s, p), 734.5 (s, p), 717.0 (vs, p), 678.0 (vs, p), 466.5 (s, p), 453.5 (vs, p), 406.0 (s, p), 324.0 (s, dp), 314.0 (s, dp), 288.0 (vs, p), 231.0 (s, dp)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (Gas): starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 1274$  (vs), 1228 (vs), 1180 (vs), 901 (vs), 887 (vs), 854 (vs), 834 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR (84.25 MHz,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $\text{AB}_4\text{C}_2\text{D}_2$ -Typ, (in Klammern Werte des in kleineren Anteilen gebildeten Isomers):  $\delta_A = 73.2$  (77.1),  $\delta_B = 80.0$  (86.5),  $\delta_C = -3.6$  (-7.5),  $\delta_D = -54.6$  (-55.2),  $J_{AB} = 147.3$  (144.0),  $J_{AC} = 2.0$  (1.5),  $J_{AD} = 1.4$  (1.1),  $J_{BC} = 20.5$  (23.0),  $J_{BD} = 10.1$  (11.1),  $J_{CD} = 18.8$  (17.2) Hz; MS:  $m/z$  278 ( $M^+$ , 45% bezogen auf  $\text{SF}_6^+$  = 100%) sowie zahlreiche leichtere Fragmente.

5: 1 h Bestrahlung von 3 in Pyrexglas bei  $20^\circ\text{C}$  mit einer Hg-Hochdrucklampe ergibt reines 5. Farblose Flüssigkeit ( $K_p = 55^\circ\text{C}$ , extrapoliert aus der Dampfdruckkurve), Ausbeute quantitativ. Raman (fl.): starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 1147.5$  (s, p), 733.0 (s, p), 702.5 (vs, p), 682.0 (vs, p), 402.0 (vs, p), 278.0 (s, p), 244.0 (s, p)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (Gas): starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 1256$  (s), 1240 (s), 1232 (vs), 1216 (vs), 1033 (s), 1028 (s), 905 (vs), 888 (vs), 834 (s), 795 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR (84.25 MHz,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $\text{AB}_4\text{C}_2\text{DE}$ -Typ:  $\delta_A = 66.4$ ,  $\delta_B = 55.0$ ,  $\delta_C = -73.8$ ,  $\delta_D = -125.0$  (CF),  $\delta_E = -329.5$  (SF),  $J_{AB} = 146.3$ ,  $J_{BC} = 22.5$ ,  $J_{BD} = 5.4$ ,  $J_{BE} = 3.6$ ,  $J_{CD} = 26.0$ ,  $J_{CE} = 3.6$ ,  $J_{DE} = 11.0$  Hz; MS:  $m/z$  278 ( $M^+$ , 5% bezogen auf  $\text{S}_2^+$  = 100%) sowie zahlreiche leichtere Fragmente.

6: 2.64 g (20 mmol)  $\text{F}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CF}_2$  [11], 2.16 g (20 mmol)  $\text{SF}_4$  und 9 g (59 mmol)  $\text{CsF}$  werden bei  $20^\circ\text{C}$  5 d im Autoklaven geschüttelt. Es bildet sich das thermisch instabile 6 neben 7, Ausbeute 2%.  $^{19}\text{F}$ -NMR (84.25 MHz,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_3$ -Typ:  $\delta_A = -5.5$ ,  $\delta_B = -55.9$ ,  $\delta_C = -56.4$ ,  $J_{AB} = 16.2$ ,  $J_{AC} = 18.6$ ,  $J_{BC} = 6.3$  Hz. Erwärmen auf  $40^\circ\text{C}$  ergibt vollständige Umlagerung zu 7 (physikalische Daten siehe [5]).

ab-initio-Berechnungen: GAUSSIAN-86-Programm, Geometrie-Optimierung mittels 3-21 G(\*) (\*\*: d-Orbitale nur am Schwefel), wenn möglich Energieoptimierung dieser Geometrie mit 6-31 G\*\*-Basissatz (\*\*: d-Orbitale an S, C, F, p-Orbitale an H).

Eingegangen am 26. Januar 1989 [Z 3143]

- [1] T. Grelbig, B. Pötter, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 120 (1987) 815.
- [2] E. F. Perozzi, I. C. Paul in C. J. Sterling (Hrsg.): *The Chemistry of the Sulfonium Group*, Wiley, Chichester 1981; B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr.: *Organic Chemistry, Vol. 31: „Sulfur Ylides“*, Academic Press, New York 1975.
- [3] B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur* 29 (1986) 23.
- [4] T. Krügerke, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1977.
- [5] R. M. Rosenberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 756.
- [6] F. Seel, W. Gombler, R. Budenz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 706.
- [7] L. M. Zaborowski, J. M. Shreeve, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 311.
- [8] F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 16 (1974) 297.
- [9] B. Solouki, H. Bock, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 665.
- [10] A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 7; H. Bock, J. E. Boogs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 944.
- [11] Synthese von  $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CF}_2$  analog  $\text{C}_3\text{F}_7-\text{CH}=\text{CF}_2$ : J. D. LaZerte, K. J. Koshar, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 910.

## Gaschromatographische Enantiomerentrennung unfunktionalisierter Cycloalkane an permethyliertem $\beta$ -Cyclodextrin\*\*

Von Volker Schurig\*, Hans-Peter Nowotny und Dieter Schmalzing

Die Enantiomerentrennung einfacher, unfunktionalisierter, gesättigter Kohlenwasserstoffe ist eine Herausforderung<sup>[1]</sup>, da alle Verfahren ausscheiden, die auf Diastereomerbildung oder chemischer, diastereomerer Wechselwirkung mit chiralen Matrices (NMR, GC)<sup>[2]</sup> beruhen. Selbst die Bestimmung der optischen Reinheit ist oft durch unbekannte maximale spezifische Rotationen erschwert. Wäh-

rend unsere 1981 aufgenommenen Versuche zur gaschromatographischen Enantiomerentrennung von Tetraalkylmethanen  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{C}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) an Glaskapillarsäulen, die mit permethyliertem  $\beta$ -Cyclodextrin in Polysiloxanlösung belegt waren, bisher scheiterten<sup>[3]</sup>, erwiesen sich peralkylierte Cyclodextrine zur Enantiomerentrennung unfunktionalisierter Olefine als geeignet<sup>[4, 5]</sup>. Auch an gepackten Säulen, die mit  $\alpha$ -Cyclodextrin in Formamid belegt waren, gelang trotz schlechter Effizienz die Enantiomerentrennung von *trans*-Pinan (halbquantitativ) und von *cis*-Pinan<sup>[6]</sup> sowie die Diastereomerentrennung von *cis/trans*-Dimethylcycloalkanen; die chiralen Isomere wurden dabei aber nicht in die Enantiomere getrennt<sup>[7]</sup>.

Die quantitative gaschromatographische Enantiomerentrennung einer Reihe von Alkylcyclohexanen gelang nunmehr an dem von uns schon früher verwendeten permethylierten  $\beta$ -Cyclodextrin in OV-1701 auf Glaskapillarsäulen zwischen 23 und  $60^\circ\text{C}$  (vgl. Abb. 1 und Tabelle 1).

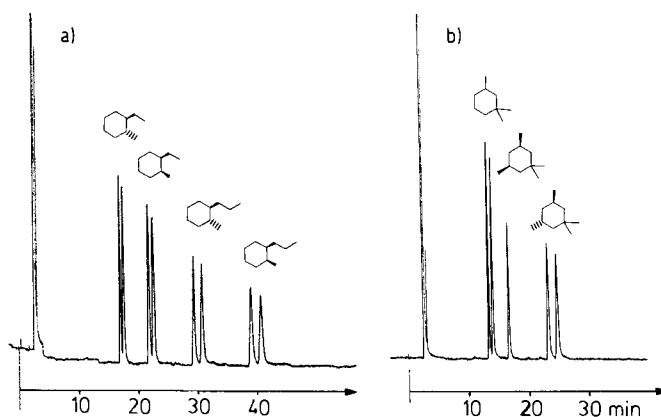


Abb. 1. a) Enantiomerentrennung von *trans*- und *cis*-1-Ethyl-2-methylcyclohexan und *trans*- und *cis*-1-Methyl-2-propylcyclohexan an einer Glaskapillarsäule (25 m  $\times$  0.25 mm innerer Durchmesser), belegt mit 10% Heptakis(2,3,6-tri-*O*-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin in OV-1701 (0.08 m). Ofentemperatur  $50^\circ\text{C}$ ; Trägergasdruck 0.7 bar Helium. b) Enantiomer- und Diastereomerentrennung von 1,1,3-Trimethylcyclohexan und *cis*- und *trans*-1,1,3,5-Tetramethylcyclohexan; Bedingungen wie bei a), jedoch Ofentemperatur  $45^\circ\text{C}$ .

Tabelle 1. Gaschromatographische Daten der Enantiomerentrennung an Permethyli- $\beta$ -Cyclodextrin in OV-1701.

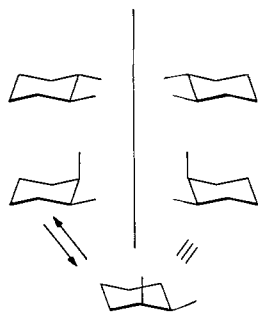
Verbindung	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$p$ [bar]	Trennfaktor $\alpha$	Auflösung $R_s$
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	23	1.0	1.06	0.85
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	23	1.0	1.07	1.28
<i>cis</i> -1-Ethyl-2-methylcyclohexan	60	0.7	1.04	1.40
<i>trans</i> -1-Ethyl-2-methylcyclohexan	60	0.7	1.03	1.00
<i>cis</i> -1-Methyl-2-propylcyclohexan	60	1.0	1.03	1.60
<i>trans</i> -1-Methyl-2-propylcyclohexan	60	1.0	1.04	1.69
1,1,3-Trimethylcyclohexan	60	0.7	1.05	1.47
<i>trans</i> -1,1,3,5-Tetramethylcyclohexan	60	0.7	1.05	2.00
<i>cis</i> -Pinan	40	1.0	1.10	2.28
<i>trans</i> -Pinan	40	1.0	1.03	0.89

Da sowohl die Enantiomere von *cis*-1-Ethyl-2-methylcyclohexan als auch von *cis*-1-Methyl-2-propylcyclohexan getrennt werden, sollte die Cyclodextrinphase prinzipiell die Enantiomere des homologen *cis*-1,2-Dimethylcyclohexans, dessen Sesselkonformation chiral ist, diskriminieren. Schnelles Umklappen des Sessels führt jedoch (ohne Konfigurationsänderung an den Chiralitätszentren) zur Bildung des enantiomeren Konformers (Schema 1)<sup>[8]</sup>. Das Auftreten nur eines Peaks wird daher als interessantes Beispiel einer extrem schnellen Enantiomerisierung („Peak-Koaleszenz zweiter Art“<sup>[9]</sup>) gedeutet.

[\*] Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. H.-P. Nowotny, Dipl.-Chem. D. Schmalzing  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Bei der gaschromatographischen Enantiomerentrennung an Cyclodextrinphasen konnten bisher die Beiträge von unpolaren Wechselwirkungen im Inneren des Hohlraums (Inklusion) und polaren Wechselwirkungen mit den Alkoxygruppen an der Außenseite des Torus nicht sicher abgegrenzt



Schema 1.

werden. Unsere Ergebnisse an unfunktionalisierten, gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen polare Wechselwirkungen ausschneiden, deuten auf den entscheidenden Beitrag der Inklusion hin, wobei die Methoxygruppen den Hohlraum nur wenig abschirmen und außerdem die Flexibilität des Cyclodextrinrings erhöhen („induced fit“)<sup>[10]</sup>. Heptakis-(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-trifluoracetyl)- $\beta$ -cyclodextrin kann die hier genannten Cycloalkane nicht in die Enantiomere trennen.

Die hier beschriebene direkte Enantiomerentrennung unfunktionalisierter Cycloalkane ermöglicht die einfache Untersuchung der enantioselektiven Synthese (z. B. asymmetrische Hydrierung aromatischer oder olefinischer Verbindungen) oder enzymatischer und chemischer Umwandlungen (kinetische Racematspaltung). Auch zur Extrapolation und Quantifizierung chiroptischer Daten eignet sich die beschriebene Methode.

Eingegangen am 23. Januar 1989 [Z 3137]

- [1] V. Schurig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 747.
- [2] V. Schurig, *Kontakte (Darmstadt)*, 1985(1), 54; 1985(2), 22; 1986(1), 3.
- [3] Zitat 16 in [4].
- [4] V. Schurig, H.-P. Nowotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155.
- [5] J. Ehlers, W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1556.
- [6] T. Koscielski, D. Sybilska, S. Belniak, J. Jurczak, *Chromatographia* 19 (1984) 292.
- [7] T. Koscielski, D. Sybilska, *J. Chromatogr.* 349 (1985) 3.
- [8] E. L. Eliel: *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York 1962, S. 212.
- [9] V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7573.
- [10] K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, *J. Inclusion Phenom.* 2 (1984) 583.

## Lokalisierung von *para*-Xylol in Yb-Faujasit (Zeolith Y) durch Neutronenbeugung\*\*

Von Mirjam Czjzek, Thomas Vogt und Hartmut Fueß\*

Synthetischer Y-Zeolith wird als Katalysator, z. B. bei Isomerisierungen und Alkylierungen, in der petrochemischen

[\*] Prof. Dr. H. Fueß, Dipl.-Chem. M. Czjzek  
Institut für Kristallographie der Universität  
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main  
Dr. T. Vogt  
Institut Max von Laue-Langevin  
Avenue des Martyrs, F-38042 Grenoble (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert. Die Proben wurden am Institut des Recherches sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne (Lyon, Frankreich), präpariert.

Industrie eingesetzt<sup>[1]</sup>. Die Aktivität und Selektivität der Y-Zeolithe (Mineralname Faujasit) erhöht sich, wenn die Alkalimetall-Ionen gegen Ionen der Seltenerd-Metalle ausgetauscht werden<sup>[2, 3]</sup>.

Bei der Isomerisierung von Xylole tritt als Konkurrenzreaktion die Disproportionierung auf. Beide Reaktionen verlaufen über ein Carbokation, und als Produkte erhält man neben den isomeren Xylole auch Toluol und Trimethylbenzole<sup>[4, 5]</sup>. Bei Verwendung eines H-Y-Zeoliths als Katalysator findet man hauptsächlich die Produkte der Disproportionierung, verwendet man dagegen Y-Zeolithe mit Seltenerd-Kationen, nimmt mit steigendem Gehalt an Seltenerd-Kationen der Anteil an Isomerisierungsprodukten zu.

Zum Verständnis der katalytischen Prozesse auf molekularer Ebene ist die Kenntnis der strukturellen Anordnung der chemisorbierten Moleküle im Zeolith Voraussetzung. Die Kenntnis der Struktur sowie der thermodynamischen, kinetischen und spektroskopischen Daten sollte die Grundlage für eine Diskussion theoretischer Modelle bilden<sup>[6]</sup>. Da Einkristalle von katalytisch aktiven, synthetischen Zeolithen nur selten zur Strukturanalyse zur Verfügung stehen, ist man auf die Analyse von Pulverdaten angewiesen. Hier hat sich die Rietveld-Methode der Profilanalyse<sup>[7]</sup> von hochaufgelösten Neutronenpulverspektren als vorteilhaft erwiesen. Über erste Ergebnisse zur Lokalisierung chemisorbierter Moleküle in Zeolithen wurde vor kurzem berichtet<sup>[8, 9]</sup>. Wir untersuchten die Isomerisierung von *para*-Xylol in Yb-Zeolith Y (Yb-Y) und berichten hier über die Lokalisierung der Xylol-Moleküle im Zeolithgerüst.

Die Yb-Y-Probe wurde durch Kationenaustausch mit 0.04 molarer wäßriger Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung aus synthetischem Y-Zeolith (Union Carbide) hergestellt. Die Probe wurde durch langsames Aufheizen im Sauerstoffstrom bis 400 °C und anschließend unter Vakuum 12 h entwässert. Die Chemisorption von 0.25 mL deuteriertem *p*-Xylol in 3.22 g Yb-Y wurde bei Raumtemperatur im Vakuum während 2.5 h erreicht. Die Probe ist durch die Zusammensetzung Yb<sub>13</sub>Na<sub>17</sub>Al<sub>56</sub>Si<sub>136</sub>O<sub>384</sub> × 9.4 C<sub>8</sub>D<sub>10</sub> charakterisiert. Neutronenpulverspektren wurden am Diffraktometer D1A<sup>[10]</sup> des Instituts Laue-Langevin (Grenoble) registriert<sup>[11]</sup>. Die Kationenpositionen im mit *p*-Xylol beladenen Zeolith unterscheiden sich nur geringfügig von denen des reinen Yb-Y<sup>[12]</sup>. Abbildung 1 zeigt das Neutronenpulverdiagramm.

Die Yb<sup>3+</sup>-Ionen befinden sich auf der Position 8f im Sodalithkäfig. In dieser Position wurden auch bereits Ce<sup>[14]</sup> und La<sup>[15]</sup> gefunden. Die 17 Na<sup>+</sup>-Ionen befinden sich in den Sechsringfenstern zwischen Sodalith- und Superkäfig. Ver-

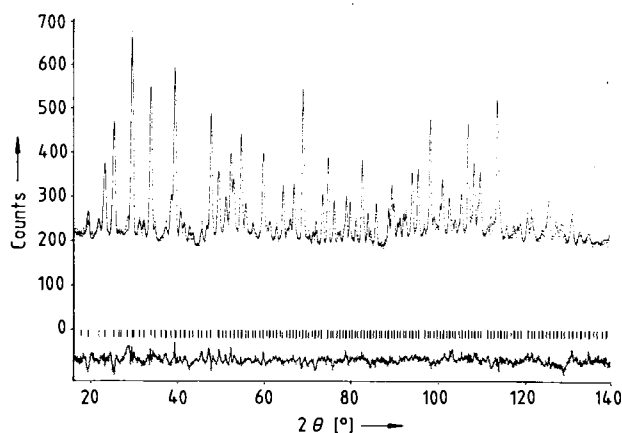


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramm von Yb-Faujasit mit *p*-Xylol. Punkte: Experiment, Obere Kurve: berechnetes Diagramm, Strichreihe: Reflexlagen. Untere Kurve: Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten.