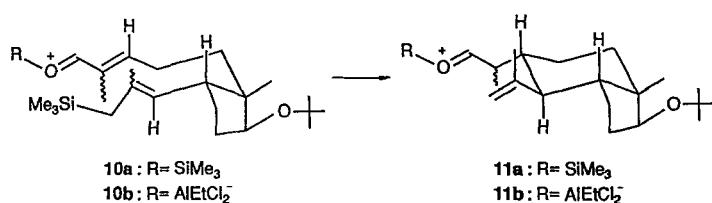


als Gemisch von vier Diastereomeren ergab (THF, -78°C $\rightarrow 20^{\circ}\text{C}$, 4 h; HCl, THF, 3 h, 70 %, Verhältnis: 1:1:1:0.1).

Für die Durchführung der Tandem-Sakurai-Carbonyl-En-Reaktion von **3** wurden zahlreiche Lewis-Säuren verwendet. Die besten Ergebnisse konnten mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (Me_3SiOTf) als Mediator erzielt werden, das in einer hochdiastereoselektiven Reaktion zu **2a** als einzigem isolierbaren Produkt in 52 % Ausbeute führte (1.1 Äquiv., CH_2Cl_2 , -78°C , 2 h; -30°C , 2 h). Die Selektivität dieser Reaktionssequenz ist etwas überraschend, da eine Mischung der vier möglichen Doppelbindungs isomere von **3** eingesetzt wurde. Es läßt sich daraus schließen, daß die Konfiguration der C-C-Doppelbindungen in **3** keinen Einfluß auf die Selektivität der Sakurai-Reaktion hat; bei der sich anschließenden Carbonyl-En-Reaktion muß eine Epimerisierung des in der Sakurai-Reaktion gebildeten neuen stereogenen Zentrums in der Alkylseitenkette am Hydrindan **11** angenommen werden, da der Aufbau dieses Zentrums sicherlich nicht stereoselektiv erfolgt. Allerdings ist hierbei zu bedenken, daß nicht alle Isomere die Cyclisierung eingehen, da die Ausbeute nicht quantitativ ist. Überraschenderweise wurde bei Verwendung von EtAlCl_2 als Mediator eine andere Stereoselektivität beobachtet; hierbei bildeten sich die beiden Isomere **2b** und **2c** als 3:1-Gemisch in 40 % Ausbeute. Eine vergleichbare Abhängigkeit der Selektivität bei Verwendung von Lewis-Säuren und Me_3SiOTf wurde von uns kürzlich auch für die Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 1-Oxa-1,3-butadienen beschrieben^[10].

Bei der Transformation von **3** zu **2a** unter Verwendung von Me_3SiOTf können **10a** und **11a** mit einer sesselförmigen Anordnung der Kette und einer äquatorialen Orientierung der Carbonylgruppe als Übergangsstrukturen angenommen werden. Im Gegensatz dazu scheinen bei Verwendung von EtAlCl_2 als Mediator die Konformationen **10b** und **11b** energetisch ungünstig zu sein; hier muß angenommen werden, daß die Carbonylgruppe eine axiale Anordnung einnimmt.



Hydrierung der *exo*-Methylengruppe in **2a** unter Verwendung von $[\text{RhCl}(\text{Ph}_3)_3]$ als Katalysator in homogener Phase in Benzol führt zu **1a** als einzigem Produkt in 96 % Ausbeute. Hydrierung mit dem heterogenen Katalysator Pd/CaCO_3 ergibt dagegen eine 3:1-Mischung der Diastereomere **1a** und **1b** sowie eine kleine Menge des entsprechenden Ketons.

Die Struktur der neuen Verbindungen konnte durch ^1H -NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. So ergibt sich die *trans*-axiale Anordnung von 5a-H, 9a-H und 9b-H in **2a** aufgrund der zwei großen Kopplungskonstanten von $J = 12.5\text{ Hz}$

des Signals für 9a-H bei $\delta = 1.53$. Die äquatoriale Orientierung der Hydroxygruppe an C-7 und die axiale Anordnung der Methylgruppe an C-6 – beide Gruppen sind α -konfiguriert – kann aus den zwei großen Kopplungskonstanten ($J = 12\text{ Hz}$) des Signals für 8-H_{ax} bei $\delta = 2.16$ und der großen ($J = 12\text{ Hz}$) und der zwei kleinen Kopplungskonstanten ($J = 4.5\text{ Hz}$) für 7-H bei $\delta = 3.51$ abgeleitet werden.

Eingegangen am 9. Mai 1992 [Z 5336]

- [1] Ausgewählte Beispiele sequentieller Transformationen: a) L. F. Tietze, J. Wichmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1079; b) S. D. Burke, D. N. Deaton, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4651; J. Mulzer, H. Bock, W. Eck, J. Buschmann, P. Luger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 414; W. Oppolzer, R. J. De Vita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6256; M. Ihara, M. Suzuki, K. Fukumoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1164; L. F. Tietze, U. Beifuss, M. Lököß, M. Rischer, A. Göhrt, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 527; D. Guay, W. J. Johnson, U. Schubert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4731; I. Patterson, P. A. Craw, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *42*, 5799; T. Hudlicky, A. Fleming, L. Radesca, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6691; R. B. Ruggeri, K. F. McClure, C. H. Heathcock, *ibid.* **1989**, *111*, 1530; S. Blechert, *Synthesis* **1989**, 71; W. D. Fessner, C. Grund, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3133; L. F. Tietze, J. Bachmann, W. Schulz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 971; L. F. Tietze, H. Denzer, X. Holdgrün, M. Neumann, *ibid.* **1987**, *99*, 1309 bzw. *26*, 1295; L. Fitjer, U. Quabeck, *ibid.* **1987**, *99*, 1054 bzw. **1987**, *26*, 1023; D. P. Curran, S. C. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1106; G. Stork, P. M. Sher, H. L. Chen, *ibid.* **1986**, *108*, 6384; S. H. Lecker, N. H. Nguyen, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1986**, *108*, 856; C. Böhlmann, R. Böhlmann, E. G. Rivera, C. Vogel, M. D. Manandhar, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1752; G. Quinkert, H. Stark, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 637. Übersicht: L. F. Tietze, U. Beifuss, *ibid.* **1992**, *104*, im Druck bzw. **1992**, *31*, im Druck.
- [2] L. F. Tietze, U. Beifuss in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 369; L. F. Tietze, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 47; L. F. Tietze in *Selectivity – a Goal for Synthetic Efficiency* (Hrsg.: W. Bartmann, B. M. Trost), Verlag Chemie, Weinheim, **1984**, S. 299.
- [3] L. F. Tietze, U. Beifuss, U. Ruther, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3120.
- [4] L. F. Tietze, U. Ruther, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1387.
- [5] A. Hosomi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1673; G. Majetich, J. S. Song, C. Ringgold, G. A. Nemeth, M. G. Newton, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3973; D. Schinzer, *Synthesis*, **1988**, 263.
- [6] B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 527.
- [7] A. R. Daniewski, E. Piotrowska, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 571.
- [8] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615; U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496.
- [9] G. Majetich, M. Behnke, K. Hull, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3615.
- [10] L. F. Tietze, C. Schneider, *Synlett* **1992**, im Druck.

Neue, von Tetraethinylethen abgeleitete, kreuzkonjugierte Verbindungen**

Von Armen M. Boldi, John Anthony, Carolyn B. Knobler und François Diederich*

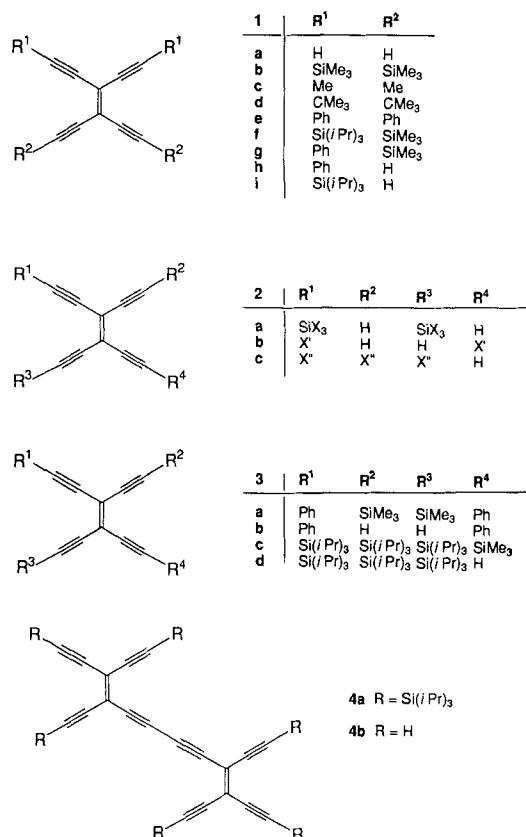
Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von Tetraethinylethen **1a**, der Stammverbindung einer interessanten

[*] Prof. Dr. F. Diederich^{††}, A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

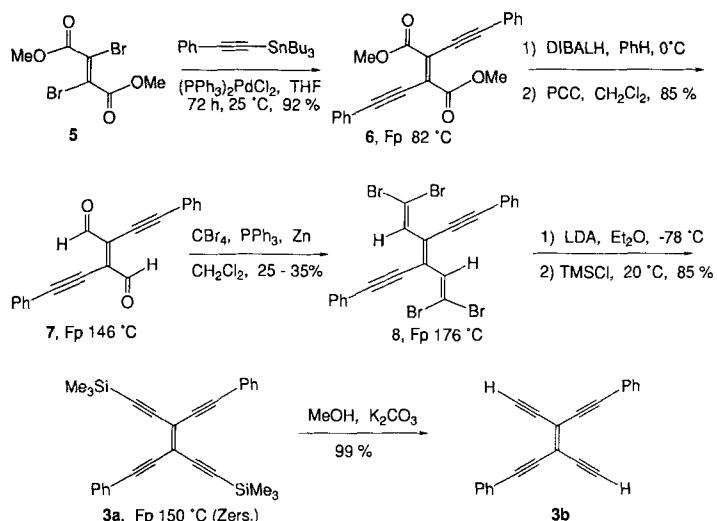
[†] Neue Adresse:
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation und der American Chemical Society (ACS-Graduierstipendium an J. A.) gefördert.

Klasse hochungesättigter, kreuzkonjugierter Kohlenwasserstoffe^[11]. Neben **1a** sind nur noch die tetrasubstituierten Derivate **1b–g** sowie die Verbindungen **1h, i** mit zwei am selben Ethen-C-Atom fixierten freien Ethinyl-Gruppen beschrieben^[1–5]. Die Darstellung weiterer, spezifisch an den Alkin-Resten funktionalisierter Tetraethinylethene war für uns aus mehreren Gründen von Interesse: 1) Die Verbindung **2a** ($R^1 = R^3 = \text{Silyl-Schutzgruppe}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$) mit einer freien *cis*-Endiin-Funktion ist die Ausgangsverbindung für die oxidative Kupplung zu Hexaethinyl-hexadehydro[18]anulenen und, letztendlich, zu einer ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebauten, zweidimensionalen Netzwerkstruktur^[6]. 2) Die oxidative Kupplung von **2b** ($R^1 = R^4 \neq \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$) mit einer freien *trans*-Endiin-Funktion sollte zu linearen kettenförmigen Polymeren mit entlang einem Poly(enbutadien)-Gerüst angeordneten Alkinyl-Einheiten führen. 3) Die Verbindung **2c** ($R^1 = R^2 = R^3 \neq \text{H}$, $R^4 = \text{H}$) wäre das erste Derivat mit einer freien Ethinyl-Gruppe, es böte über oxidative Kupplung Zugang zu ausgedehnt kreuzkonjugierten Dimerisierungsprodukten. Hier stellen wir erste Beispiele für die unter 2) und 3) genannten Verbindungs-typen vor und beschreiben Synthese und Charakterisierung der Tetraethinylethen-Derivate **3a–d** sowie der Dimerisie- rungsprodukte **4a, b**.



Die siebenstufige Synthese von **3b** mit einer freien *trans*-Endiin-Einheit, ausgehend vom Dimethyl-2,3-dibromfumarat^[7], ist in Schema 1 gezeigt^[8]. Durch langsames Verdampfen einer Dichlormethan-Lösung wurden stabile, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwachgelbe Kristalle des TMS-geschützten Derivates **3a** erhalten (Abb. 1)^[9]. Das Molekülgerüst ist perfekt planar, lediglich die Methylgruppen an den Siliciumatomen ragen aus der Ebene heraus. Die Abspaltung der Schutzgruppen erfolgte schonend mit K_2CO_3 in MeOH und lieferte **3b** in quantitativer Ausbeute. Im 360-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **3b** in CDCl_3 erscheinen die



Schema 1. DIBALH = Diisobutylaluminumhydrid, PCC = Pyridiniumchlorochromat, LDA = Lithiumdiisopropylamid, TMS = Trimethylsilyl.

Signale der Ethinyl-Protonen bei $\delta = 3.66$ [IR (Film): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3307$, $\equiv \text{C-H}$]. In Analogie zur isomeren Verbindung **1h** ist das Derivat **3b** bei Raumtemperatur nur in verdünnten Lösungen stabil. Beim Konzentrieren verdunkeln sich CHCl_3 - oder CCl_4 -Lösungen – sogar bei -5 °C – rasch, und im festen Zustand findet sofort Zersetzung statt.

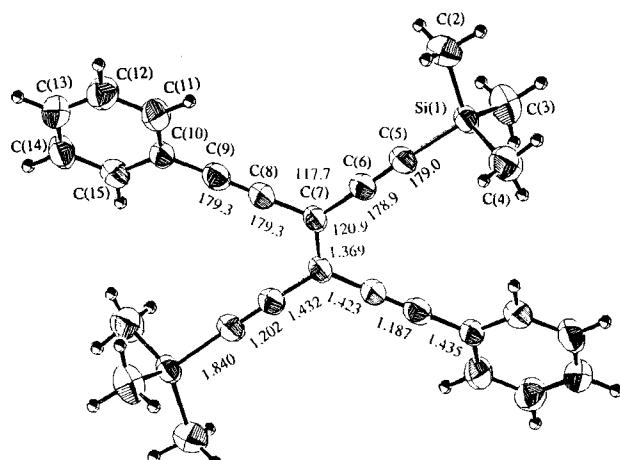
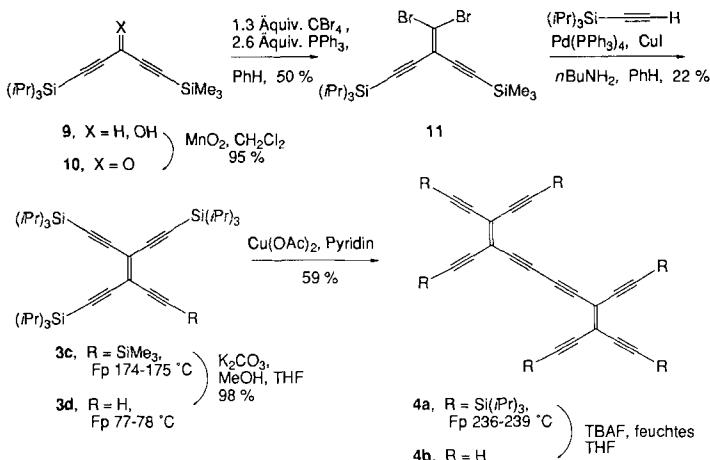


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall.

Zur Darstellung des Dimerisierungsproduktes **4b**, einer kohlenstofffreien Verbindung der Zusammensetzung C_{20}H_6 , wurde das einfach endständig ungeschützte Tetraethinylethen **3d** hergestellt (Schema 2). Die zur Synthese benötigte Ausgangsverbindung, das unsymmetrisch geschützte 1,4-Penta diin-3-ol **9**, wurde in 48% Ausbeute durch Umsetzung des TMS-geschützten Propargylaldehyds mit $(i\text{Pr})_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ und $n\text{BuLi}$ in THF erhalten. **3d** fiel als stabiler Festkörper [IR (Film): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3307$, $\equiv \text{C-H}$] an, der durch oxidative Kupplung in 59% Ausbeute in das voll Silyl-geschützte gelbe Dimerisierungsprodukt **4a** übergeführt wurde. Diese ausgedehnt kreuzkonjugierte Verbindung ist sehr stabil, schmilzt erst bei 236–239 °C (!) und liefert, nach Umkristallisation aus Hexan/EtOH, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle^[9]. Das Molekül ist nahezu planar (Abb. 2); die maximale Abweichung aus der Ebene kleinster Fehlerquadrate durch das konjugierte Kohlenstoffgerüst einschließlich



Schema 2. Verbindungen, bei denen kein Schmelzpunkt angegeben ist, liegen bei 25 °C als Öle vor. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

der sechs Si-Atome beträgt 0.21(3) Å. Von zwei möglichen Geometrien bevorzugt **4a** die „transoide“ Anordnung der beiden Ethen-Gruppen bezüglich der zentralen Butadiin-Einheit. Die achtzehn Isopropyl-Gruppen liegen stark ungeordnet im Kristall vor, was die Verfeinerung der Struktur über den Gütefaktor $R = 0.169$ ($R_w = 0.178$) hinaus verhinderte.

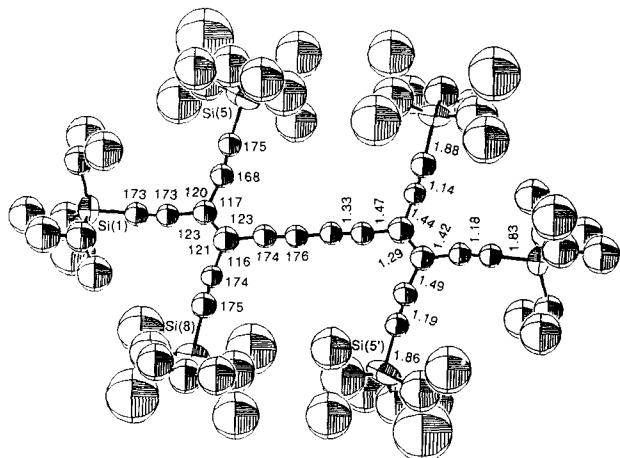


Abb. 2. Molekülstruktur von **4a** im Kristall.

Die Ausdehnung der π -Elektronen-Konjugation im neuen Chromophor **4a** ist klar aus einem Vergleich des Elektronen-Absorptionsspektrums von **4a** mit dem des einfachen Tetraethinylethen-Derivates **1b** ersichtlich (Abb. 3). Sowohl die Lage als auch die Form der Absorptionsbanden sind sehr verschieden. Im Einklang mit der durch Röntgenstrukturanalyse für den Festkörper gefundenen planaren Molekülstruktur weist das UV/VIS-Spektrum von **4a** beträchtliche Schwingungsfeinstruktur auf. Als Folge der Ausdehnung des Chromophors in **4a** erscheint dessen Endabsorption oberhalb 450 nm; die längstwellige Bande bei $\lambda_{\max} = 432$ nm zeigt eine Rotverschiebung von 82 nm gegenüber der energetisch niedrigsten Absorption in **1b** ($\lambda_{\max} = 350$ nm).

Die Abspaltung der Schutzgruppen in **4a** mit Tetra(*n*-butyl)ammoniumfluorid in feuchtem THF lieferte das freie Hexaethinyl-Derivat **4b**, das in Pentan löslich und in Lösung recht stabil ist. Das 360-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **4b** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ zeigt für die Alkin-Protonen drei Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 4.51, 4.57$ und 4.60 . Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird ein Festkörper erhalten, der sich bei

Raumtemperatur – sogar in Abwesenheit von Sauerstoff und Licht – rasch schwarz verfärbt und polymeres Material liefert, das in organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich ist.

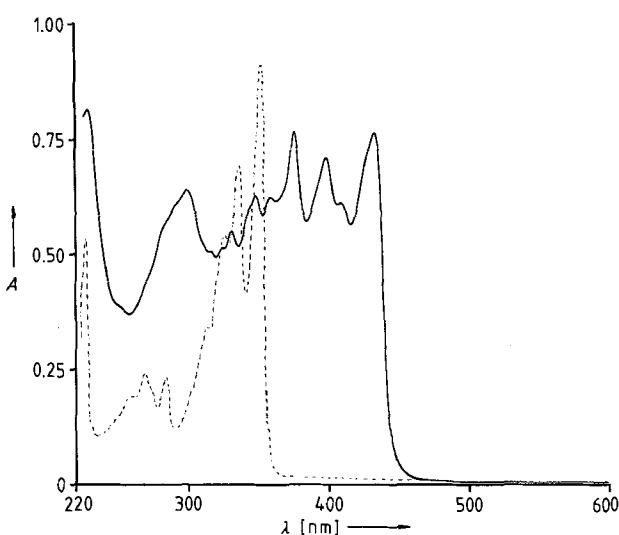


Abb. 3. Elektronen-Absorptionsspektrum von **1b** (---) [1] und **4a** (—) in Hexan, $T = 25^\circ\text{C}$, $d = 1\text{ cm}$, $c = 2.74 \times 10^{-5}\text{ M}$. Spektrum von **4a**: $\lambda_{\max} = 223$ sh ($\epsilon = 36\,800\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{ L}$), 228 (37700), 253 sh (17500), 283 sh (25500), 291 sh (27800), 299 (29600), 316 (23200), 324 (23600), 331 (25300), 343 sh (27600), 347 sh (29000), 358 (28900), 374 (35600), 398 (33000), 408 (28300), 432 (35500).

Die Untersuchung der Polymerisationschemie von **3b** und **4b** sowie die Herstellung der Tetraethinylethene **2a** mit freien *cis*-Endiin-Einheiten sind unsere nächsten Ziele.

Arbeitsvorschrift

3a: Zu einer Lösung von 3.2 g (5.4 mmol) des Tetrabromids **8** in wasserfreiem Diethylether wurden bei -78°C langsam 13.5 mL einer 2.0 M LDA-Lösung in THF (27 mmol) gegeben. Nach 40 min Rühren wurde die grüne Lösung langsam auf 20°C aufgewärmt und 1.30 g (12 mmol) TMSCl zugesetzt. Nach 3 h wurde die Reaktion durch Zusatz von gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung abgebrochen und das Gemisch mit Wasser, anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Kieselgel-Säule mit CH_2Cl_2 filtriert, und das Lösungsmittel auf ein Volumen von 5 mL eingeengt. Nach Abkühlen der Restlösungen auf -5°C kristallisierte das Produkt langsam aus, wobei 1.9 g (85%) **3a** (schwachgelber Festkörper) erhalten wurden. $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2205, 2141(\text{C}\equiv\text{C})$; ^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.27$ (s, 18 H, TMS), 7.36 (m, 6 H, Aryl), 7.54 (m, 4 H, Aryl); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.23, 87.24, 98.81, 101.14, 105.4, 118.1, 122.5, 128.3, 129.0, 131.9$; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\max}[\text{nm}] = 232$ (sh) ($\epsilon = 17700$), 246 (18600), 256 (18900), 274 (24400), 380 (23500).

4a: Zu einer Lösung von 266 mg (0.448 mmol) **3d** in 45 mL Pyridin wurden 1.6 g (8.96 mmol) wasserfreies Kupfer(II)-acetat gegeben. Nach 20 h Rühren des Gemisches bei 20°C wurde es in 250 mL Pentan und 500 mL einer 30proz. Kupfersulfat-Lösung gegossen. Die wässrige Phase wurde einmal mit Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 500 mL 30proz. Kupfersulfat-Lösung, einmal mit 250 mL Wasser und einmal mit 250 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abgedampft, wobei ein bräunlicher Feststoff zurückblieb, der wiederum in Pentan suspendiert wurde und durch Filtration über „Flash“-Kieselgel gereinigt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden 156 mg (59%) **4a** (gelber Festkörper) erhalten: $\text{Fp} = 236-239^\circ\text{C}$. IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2156, 2125(\text{C}\equiv\text{C})$; ^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s, 126 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.13, 11.20, 11.24, 18.53, 18.61, 18.65, 82.34, 82.98, 101.55, 103.14, 103.34, 103.64, 103.70, 105.05, 115.91, 120.80$.

Eingegangen am 16. Mai 1992 [Z 5356]

[1] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698–700.

- [2] Y. Hori, N. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3563–3566.
- [3] a) H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 498–499; b) *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1931–1934.
- [4] a) H. Hopf, M. Kreutzer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 425–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 393–395; b) H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1471–1475.
- [5] B. Ma, Y. Xie, H. F. Schaefer, III, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 521–526.
- [6] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, Nr. 9.
- [7] E. A. Shilov, I. V. Smirnov-Zamkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1951**, 32–41; *Chem. Abstr.* **1951**, 45, 7952f.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-, IR- und UV-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Korrekte Verbrennungsanalysen wurden für alle stabilen Derivate erhalten; von instabilen Verbindungen wurden hochauflöste Massenspektren angefertigt.
- [9] Röntgenstrukturanalyse-Daten für **3a** ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Si}_2$); $M_r = 420.71$, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$; $a = 9.0490(6)$, $b = 13.7296(8)$, $c = 10.4373(5)$ Å, $V = 1289$ Å 3 ; $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $2\theta \leq 115^\circ$, 1761 unabhängige Reflexe; die Struktur wurde mit Hilfe statistischer Methoden (MULTAN80) gelöst bis zum Gütefaktor $R = 0.055$, $R_w = 0.080$ für 1589 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. – Röntgenstrukturanalyse-Daten für **4a** ($\text{C}_{74}\text{H}_{126}\text{Si}_6$); $M_r = 1184.32$, monokline Raumgruppe $P2_1/a$, $Z = 2$ (zentrosymmetrisches Molekül); $a = 13.768(6)$, $b = 15.011(6)$, $c = 21.125(9)$ Å, $V = 1573$ Å 3 ; $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $2\theta \leq 95^\circ$, 3788 unabhängige Reflexe; die Struktur wurde mit Hilfe statistischer Methoden (MULTAN 80) gelöst bis zum Gütefaktor $R = 0.169$, $R_w = 0.178$ für 1573 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Die selektive Oxidation von Methan zu CO und H_2 an Ni/MgO bei niedrigen Temperaturen

Von Vasant R. Choudhary*, Ajit S. Mamman und Subhash D. Sansare

Die energiesparende Konvertierung von Methan (oder Erdgas) zu CO und H_2 , d. h. zu Synthesegas – einem vielseitig einsetzbaren Ausgangsmaterial für Ammoniak-, Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthesen sowie für Hydrierungs- und Carbonylierungsreaktionen – ist insbesondere in Zeiten der Energiekrise von großer praktischer Bedeutung. Die selektive Oxidation von Methan zu Synthesegas [Gl. (a)] verläuft leicht exotherm ($\Delta H = -5.4$ kcal mol $^{-1}$) und ist daher für diesen Zweck äußerst vielversprechend. Bei diesem Pro-



zeß ist die Bildung von CO und H_2 gegenüber derjenigen von CO_2 und H_2O jedoch nur bei hohen Temperaturen bevorzugt^[1, 2]. Die nichtkatalytische Oxidation von Methan zu Synthesegas^[3, 4] erfolgt im thermodynamischen Gleichgewicht nur bei sehr hohen Temperaturen ($> 1300^\circ\text{C}$) und wird daher in der Praxis nicht eingesetzt. Kürzlich sind einige Untersuchungen zur selektiven katalytischen Methanoxidation zu CO und H_2 an $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (Ln = Lanthanoid)^[11], $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, trägegebundenen Übergangsmetallociden^[5] und $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[2] unter Gleichgewichtsbedingungen bei Temperaturen oberhalb von 750°C beschrieben worden. Obwohl diese katalytischen Prozesse einen hohen Umsatz aufweisen und hochselektiv verlaufen, sind sie in der Praxis sehr schwierig durchzuführen und aufgrund der hohen Temperaturen ziemlich gefährlich. Da bei niedrigen Temperaturen

unter Gleichgewichtsbedingungen die CO-Selektivität bei der Oxidation sehr gering ist^[2], muß der Prozeß fern vom Gleichgewichtszustand unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt werden, der auch bei niedrigeren Temperaturen ($< 700^\circ\text{C}$) sehr aktiv/selektiv ist, und das auch bei extrem hoher Strömungsgeschwindigkeit oder, anders ausgedrückt, sehr kurzen Kontaktzeiten. Wir berichten hier über unsere vorläufigen, sehr vielversprechenden Ergebnisse, die wir bei Atmosphärendruck, viel niedrigeren Temperaturen und extrem hoher Strömungsgeschwindigkeit mit einem Ni/MgO-Katalysator mit hoher Aktivität/Selektivität und außergewöhnlicher Produktivität bei der oxidativen Konvertierung von Methan zu Synthesegas erzielt haben.

Unsere Ergebnisse sind in Abbildung 1 zusammengefaßt. Man erkennt die hohe Katalysatoraktivität sowohl von NiO/MgO (Abb. 1a) als auch von der reduzierten Form des Katalysators Ni/MgO (Abb. 1b) bei der Oxidation von Methan zu Synthesegas (Molverhältnis H_2/CO 2:1) bei niedrigeren Temperaturen (300 – 700°C). Mit beiden Katalysato-

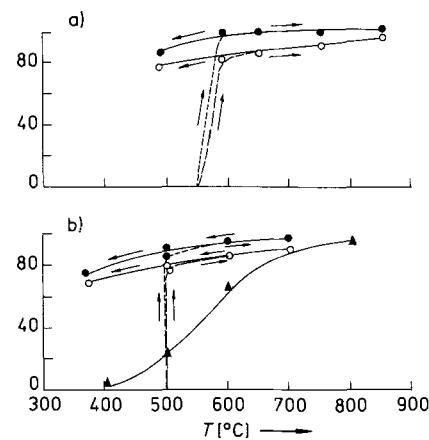


Abb. 1. Einfluß der Temperatur auf die katalytische Aktivität/Selektivität der Katalysatoren a) NiO/MgO (unreduziert) und b) von Ni/MgO (reduziert) mit Ni:Mg-Molverhältnis von 3:1 (Beschickung: 67 Mol-% CH_4 , 33 Mol-% O_2 , $\text{GHSV} = 5.2 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Auf der Ordinate ist der Umsatz an CH_4 (○), die CO-Selektivität (●) und die CO-Selektivität unter Gleichgewichtsbedingungen (▲) in % aufgetragen [2].

ren wird ein hoher Umsatz und eine sehr viel bessere CO-Selektivität erzielt als unter Gleichgewichtsbedingungen^[2]. Die Reaktion an NiO/MgO setzt – im Vergleich zur Reaktion an Ni/MgO – erst bei höheren Temperaturen ein. Der Katalysator NiO/MgO sollte eigentlich von dem bei der Reaktion gebildeten H_2 bei Temperaturen oberhalb 550°C reduziert werden. Interessanterweise ist jedoch nicht nur der nichtreduzierte Katalysator, sondern auch seine reduzierte Form bei Temperaturen unterhalb von 500°C erst nach ihrem Einsatz oberhalb von 500°C katalytisch aktiv. Dieser Befund legt nahe, daß die für die katalytische Aktivität/Selektivität bei niedrigeren Temperaturen verantwortlichen aktiven Zentren durch weitere Reduktion des Katalysators und/oder durch die Bildung von Kohlenstoffverbindungen an der Oberfläche entstehen. Die Kohlenstoffverbindungen konnten über O_2 -Pulseexperimente an den verwendeten Katalysatoren nachgewiesen werden. Möglicherweise werden sie durch die Reaktionen (b) und (c) gebildet. Abbildung 2



[*] Dr. V. R. Choudhary, A. S. Mamman, Dr. S. D. Sansare
Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory
Pune-411 008 (Indien)