

$\text{CH}_3\text{-C}(\text{NH}_2)_3$ ergeben eine Rotationsbarriere von $2.62 \text{ kcal mol}^{-1}$, die Rotationsbarriere wird also bezüglich des ab-initio-Wertes um ungefähr $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterschätzt.) Für die Rotation der Methylgruppe auf Basis der experimentellen Geometrien, d.h. ohne Relaxation der Struktur („starre Rotation“), zeigen AM1-Rechnungen, daß die gestaffelte Konformation der $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Bindung um $1.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ in **1** und um $0.27 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ stabiler als die ekliptische ist. Damit stellen die drei $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ eine Stabilisierungsenergie von ungefähr $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bereit. Letzteres weist auf eine Stabilisierungsenergie von ungefähr $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für kristallines $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ hin, wenn wir einen Zuwachs um 40% aufgrund des kooperativen $\text{C-H} \cdots \text{O-H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrückeneffektes berücksichtigen. Diese Abschätzung steht in Einklang mit den Ergebnissen unserer ab-initio-Rechnungen.

Bei den obigen Abschätzungen der mit den drei $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken verknüpften Stabilisierungsenergie in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ wurden mögliche Kristalleffekte nicht berücksichtigt. Um diesen Mißstand zu beheben, berechneten wir die Energien von kristallinem $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ unter Verwendung empirischer Kern-Kern-Potentiale^[9]. Die beiden interessierenden Kristallstrukturen sind die experimentell bestimmte und die hypothetische, die sich aus ersterer ergibt, wenn alle $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Gruppen durch starre Rotation in die gestaffelte Konformation überführt werden. Für die Kern-Kern-Potentialberechnungen benutzten wir die Potentialparameter von Williams und Houpt^[10] und Mirsky^[11]. Die Madelung-Energie wurde unter Benutzung der Punktladungen der Atome berechnet, welche die durch die AM1-Methode ermittelten elektrostatischen Potentiale^[12] von **1** und H_2O am besten wiedergeben. Zusätzlich zu den üblichen Kern-Kern-Potentialtermen^[10, 11] wurden die $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenpotentiale von Cox et al.^[13] benutzt, um die Energien der $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken aller $\text{H} \cdots \text{O}$ -Kontakte, die kürzer als 2.7 \AA sind, zu berechnen. Unsere Rechnungen zeigen, daß die Wechselwirkung zwischen einer Methylgruppe und dem restlichen Kristall für die ekliptische Anordnung der $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Bindung mit den Parametern von Williams und Houpt um $2.97 \text{ kcal mol}^{-1}$ und mit den Parametern von Mirsky um $1.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch günstiger ist als die gestaffelte. Diese Werte ähneln den Stabilisierungsenergien, die mit den ab-initio- und AM1-Rechnungen an den Modellverbindungen erhalten wurden.

Um die ekliptische Anordnung der $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Bindung in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ zu erhalten, sollte die mit den drei $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken jeder Methylgruppe verknüpfte Stabilisierungsenergie größer als $5.4\text{--}5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ sein, aber alle unsere Rechnungen weisen darauf hin, daß diese Energie 3 kcal mol^{-1} nicht übersteigt. Unsere Ergebnisse unterstützen nicht die Erklärung von Seiler et al.^[1] für die ekliptisch orientierte Methylgruppe in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, und es bleibt die Frage, warum in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ eine ekliptische Konformation der $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-CH}_3$ -Bindung vorliegt. Es ist möglich, daß die beobachtete Struktur von $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ kein globales, sondern ein lokales Energieminimum ist. Es sei angemerkt, daß bei identischer chemischer Zusammensetzung in leitfähigen organischen Salzen häufig viele verschiedene Phasen auftreten können^[14].

Eingegangen am 14. September,
ergänzte Fassung am 13. November 1992 [Z 5572]

[1] P. Seiler, G. R. Weisman, E. D. Glendening, F. Weinhold, V. B. Johnson, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1175.

[2] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1125.

[3] B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2348, zit. Lit.

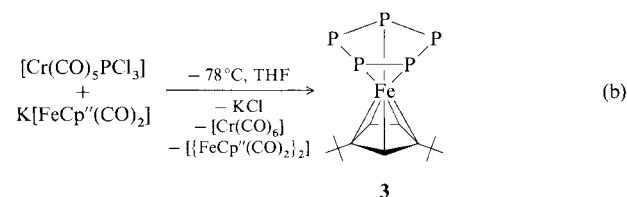
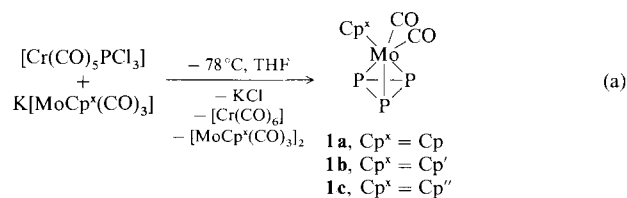
- [4] J. J. Novoa, B. Tarron, M.-H. Whangbo, J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5179.
- [5] Die C-H-Bindung jeder $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Bindung wurde entlang der Winkelhalbierenden des H-O-H -Winkels von H_2O in $\text{CH}_4 \cdots \text{OH}_2$, $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_2$ und $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_3$ angeordnet. Für $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_2$ und $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_3$ wurden C_{2v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie angenommen. Alle Teilgeometrien wurden fixiert.
- [6] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [7] Mit denselben geometrischen Nebenbedingungen ergibt eine MP2-Rechnung mit einem NHFL-Basisatz $0.52 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Bindungsenergie in $\text{CH}_4 \cdots \text{OH}_2$ [4].
- [8] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [9] Neuere Übersicht: A. J. Pertin, A. I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer, Berlin, **1987**.
- [10] D. E. Williams, D. J. Houpt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, 42, 286.
- [11] K. Mirsky, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 199.
- [12] J. J. P. Stewart, Quantum Chemistry Program Exchange Bulletin, S. 455.
- [13] S. R. Cox, L.-Y. Hsu, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, 37, 293.
- [14] Übersicht: J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Emge, U. Geiser, M. A. Beno, P. C. W. Leung, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schultz, M.-H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 51.

[Cr(CO)₅PCl₃] – ein P₁-Baustein zur Bildung von Komplexen mit *cyclo*-P_x-Liganden (x = 3, 5)**

Von Manfred Scheer*, Gabriele Friedrich und Kay Schuster

Koordinationsverbindungen mit „nackten“ P_x-Liganden (x > 2) werden überwiegend aus weißem Phosphor und Metallkomplexen erhalten^[1]. Lediglich zwei Hinweise auf P-P-Verknüpfungen ausgehend von PX₃ (X = Cl, Br), wobei P₂-Liganden entstehen, wurden bei der Bildung von [Co₂(CO)₆(μ,η²-P₂)]^[4] und [Co₂(CO)₆(μ,η²-P₂)(ML_n)₂]^[5] (ML_n = M(CO)₅, CpMn(CO)₂; M = Cr, W)^[5] gefunden.

Deshalb war es für uns sehr überraschend, daß aus [Cr(CO)₅PCl₃] und K[MoCp^x(CO)₃] (Cp^x = Cp, Cp', Cp''; Cp' = η⁵-C₅H₄tBu, Cp'' = η⁵-1,3-C₅H₃tBu₂) [Gl. (a)] als Hauptprodukt die Komplexe **1a–c** mit *cyclo*-P₃-Liganden gebildet werden. Bei Verwendung von K[FeCp''(CO)₂] [Gl. (b)] entsteht sogar das Pentaphosphaferrocen-Derivat **3**.

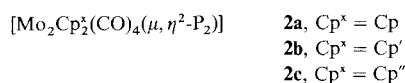


[*] Dr. M. Scheer^[+], G. Friedrich, Dipl.-Chem. K. Schuster
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität
Weinbergweg 16, O-4050 Halle (Saale)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Chemistry, Chemistry Building
Indiana University
POB 242, Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst gefördert. Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

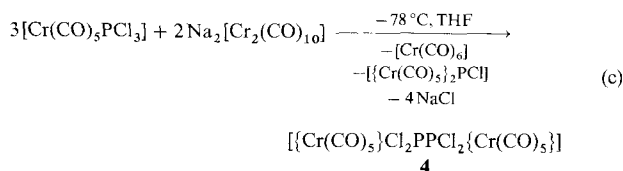
Nach den Ergebnissen von ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen werden über die Reaktion (a) die Komplexe **1a–c** mit MoP_3 -Gerüsten als Hauptprodukte gebildet (**1a, b** zu 92%, **1c** zu 70%). Einzige Nebenprodukte sind die Mo_2P_2 -Komplexe **2a–c** und $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2''(\text{CO})_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$. Da das Oxidationsprodukt



$[\{\text{MoCp}^*(\text{CO})_3\}_2]$ in größeren Mengen entsteht, ist eine säulenchromatographische Aufarbeitung unerlässlich, die zu Ausbeuteverlusten führt. Diese sind mit ca. 25% größer als für $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\text{Cp}^* = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Cp}''$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)^[6] berichtet. Das Pentaphosphaferrocen-Derivat **3** entsteht zu 30% neben $[\text{FeCp}''(\text{CO})_2\text{PCL}_2]$ ($\delta(^{31}\text{P}) = 369.2$). Isoliert wird **3** nach Sublimation in 10% Ausbeute.

Die gebildeten Komplexe sind gelbe (**1**), orangefarbene (**2**) und grüne kristalline Festkörper (**3**), die sich in *n*-Pentan mäßig, in CH_2Cl_2 , Benzol und THF sehr gut lösen. Ihre Eigenschaften und spektroskopischen Daten (Tabelle 1) ähneln denen isostruktureller Verbindungen, die mit anderen Cp^* -Liganden über die Cothermolyse von P_4 mit $[\{\text{MCp}^*(\text{CO})_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$; $\text{Cp}^* = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Cp}''$; $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{Cp}^* = \text{Cp}^*[\text{17}]$) dargestellt wurden.

Der Einfluß des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmentes bei den Umsetzungen (a) und (b) ist entscheidend. Werden diese Reaktionen ausgehend von unkomplexiertem PCL_3 durchgeführt, steigt der Anteil an P_2 -Derivaten erheblich, was im Falle der Umsetzung mit $\text{Cp}''\text{Mo}$ -Komplexen zu **2c** als Hauptprodukt führt. Bei der entsprechenden Umsetzung (b) wird **3** nicht mehr gebildet. Die Pentacarbonylchrom(0)-Einheit fördert somit die mehrfache P-P-Verknüpfung in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Vermutungen, daß Metallaphosphaacetylene des Typs $\text{L}_n\text{M}\equiv\text{P}^{[8]}$ ($\text{ML}_n = [\text{Cr}(\text{CO})_n]$ ($n = 3\text{--}5$) oder $[\text{MCp}^*(\text{CO})_n]$, $\text{M} = \text{Mo}$ bzw. Fe ($n = 3$ oder 2)) Intermediate der Umsetzungen (a) und (b) sind, fanden keine experimentelle Bestätigung. Wird die Reaktion (a) bei unterschiedlichen Temperaturen (-78°C , -40°C , 25°C) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien durchgeführt, so entstehen die gleichen Produkte wie bei entsprechenden Umsetzungen ohne Dimethylbutadien. Deshalb sollte einer stufenweisen P-P-Verknüpfung über Di- und Triphosphorverbindungen ein größeres Gewicht bei der Beschreibung des Bildungsweges zukommen. Die Eigenschaft der $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente, CO unter Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ zu abstrahieren^[9] und damit $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_2]$ - oder $[\text{FeCp}''(\text{CO})_2]$ -Einheiten zu erzeugen, ist dabei von wesentlicher Bedeutung. Hinweise auf P-P-Verknüpfungen liefern die Ergebnisse der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCL}_3]$ mit $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, wo neben $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2\text{CIP}]^{[10]}$ als Hauptprodukt das Diphosphan **4** erhalten wird [Gl. (c)].



4 ist eine gelbe, mikrokristalline Verbindung, die mäßig löslich in *n*-Pentan und gut löslich in CH_2Cl_2 , Toluol und THF ist. **4** ist begrenzte Zeit luftstabil und sollte im Dunkeln

unter Schutzgas gelagert werden. Die spektroskopischen Daten von **4** (Tabelle 1) stimmen mit denen von Fritz et al. angegebenen überein, die **4** durch elektrochemische Reduktion von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCL}_3]$ herstellten^[11].

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **1–4**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.438 MHz, H_3PO_4 ext., 301 K, C_6D_6): 1a : $\delta = -351.0$ (s); 1b : -347.5 (s); 1c : -348.9 (s); 2c : -57.7 (s); 3 : 165.7 (s); 4 : 207.9 (s). ^{13}C -NMR (50.31 MHz, 301 K): 3 : $\delta = 30.38$ (s, CH_3), 31.51 (s, tert-C), 70.32 (s), 72.08 (s), 109.78 (s). ^1H -NMR (200.17 MHz, C_6D_6 , 301 K): 1a : $\delta = 4.20$ (s); 1b : 0.90 (s, 9H), 4.32 (m, 2H), 4.41 (t, 2H, $J(\text{HH}) = 2.0$ Hz); 1c : 0.97 (s, 18H), 4.52 (d, 2H), 4.87 (t, 1H); 2c : 1.26 (s, 18H), 5.15 (t, 1H), 5.23 (d, 2H); 3 : 0.99 (s, 18H), 3.61 (d, 2H), 3.63 (t, 1H, $J(\text{HH}) = 0.5$).
IR (<i>n</i> -Hexan): 1a : $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 1997$ (s), 1941 (s); 1b : 1999 (m), 1944 (m); 1c : 1995 (s), 1937 (s); 2c : 1983 (s), 1922 (s), 1902 (m), 1853 (w); 4 : 2077 (m), 2013 (m, sh), 1967 (vs, br).
EI-MS (70 eV, 150°C): 1a : m/z 312 (M^+ , 38%), 256 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100); 1b : 368 (M^+ , 46), 340 ($M^+ - \text{CO}$, 38), 312 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100); 1c : 424 (M^+ , 25), 396 ($M^+ - \text{CO}$, 20), 368 ($M^+ - 2\text{CO}$, 96); 2c : 724 (M^+ , 5), 612 ($M^+ - 4\text{CO}$, 30); 3 : 388 (M^+ , 100), 326 ($M^+ - \text{P}_2$, 97), 62 (P_2 , 56); 4 : 588 (M^+ , 28), 558 ($M^+ - \text{CO}$, 5), 551 ($M^+ - \text{Cl}$, 8), 446 ($M^+ - 5\text{CO}$, 15).

Wie weiterführende Untersuchungen ausgehend von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCL}_3]$ zeigen, bilden sich P_x -Liganden auch in Reaktionen mit anderen Übergangsmetallaten und darüber hinaus scheint diese Synthesemethode auch auf die schweren Homologe der 15. Gruppe übertragbar zu sein.

Arbeitsvorschriften

1–3: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 1.25 mmol $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCL}_3]$ in 15 mL THF, hergestellt aus $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ und PCL_3 bei Raumtemperatur, werden 3.75 mmol $\text{K}[\text{MCp}^*(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{Mo}$: $\text{Cp}^* = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}''$, $n = 3$; $\text{M} = \text{Fe}$: $\text{Cp}^* = \text{Cp}''$, $n = 2$) gegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei nach Rot. Es wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in 15 mL Benzol aufgenommen. Anschließend wird KCl abfiltriert und die Lösung erneut zur Trockne eingengt.

Zur Aufarbeitung der Molybdänkomplexe wird der Feststoff in 15 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 10 cm^3 Kieselgel versetzt. Dieses Gemisch wird im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und auf eine Säule (Kieselgel, $35 \times 2.5\text{ cm}$) aufgebracht. Mit *n*-Hexan oder – für $\text{Cp}^* = \text{Cp}, \text{Cp}'$ – *n*-Hexan/Toluol 2:1 werden als gelbe Fraktionen die *cyclo*- P_3 -Komplexe **1a–c** eluiert, die nach dem Umkristallisieren aus *n*-Pentan in Form gelber Nadeln anfallen (**1a**: 30 mg (23%), $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$; **1b**: 43 mg (22%), $\text{Fp} = 112^\circ\text{C}$; **1c**: 60 mg (26%), $\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$). Mit *n*-Hexan/Toluol 1:1 werden **2a–c** im Gemisch mit $[\{\text{MoCp}^*(\text{CO})_2\}_2]$ erhalten. Durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan kann **2c** in Form von orangefarbenen Kristallen isoliert werden (15 mg (4%)).

Zur Isolierung der grünen, nadligen Verbindung **3** wird der zur Trockne eingengte *n*-Pentan-Extrakt des Reaktionsgemisches bei $120^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimiert (**3**: 25 mg (10%), $\text{Fp} = 115\text{--}118^\circ\text{C}$).

4: Es wird wie oben beschrieben mit 6 mmol $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCL}_3]$ und 1.7 g (4 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ umgesetzt und aufgearbeitet. Der Rückstand wird in 30 mL *n*-Pentan suspendiert, auf eine Fritte gegeben und mit diesem Lösungsmittel solange heiß extrahiert, bis dieses farblos abläuft. Aus dieser Lösung kristallisieren bei 5°C 0.6 g eines Gemisches aus **4** und $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, das filtriert und getrocknet wird. Letzteres wird bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr absublimiert. Es verbleiben 0.55 g (30%) gelbes, mikrokristallines **4**. Im Filtrat ist $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2\text{CIP}]$ als Hauptkomponente enthalten.

Eingegangen am 12. November 1992 [Z 5678]

- [1] Übersichten: M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122. Weiterhin wurden beispielsweise auch $\text{M}'\text{P}_3$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{K}$) [2] und $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{P})_3$ [3] als Startmaterialien verwendet.
- [2] M. Baudler, T. Etzbach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 590–591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 580–582.
- [3] P. Jutzi, R. Kross, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1399–1401.
- [4] A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C25–C26.

- [5] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 976–977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1463–1476.
- [6] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9–C12; *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 1761–1763; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351–353.
- [7] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59; O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 935–938.
- [8] Hinweise auf die mögliche Existenz von Metallaphosphaacetylenen finden sich bei: M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3057–3058; G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Hildenbrand, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 349–352; P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 100.
- [9] Vergleiche M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1377–1379.
- [10] Herstellung siehe Lit. [5].
- [11] H. P. Fritz, T. Schöttle, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, 175–187.

Reaktionssteuerung in Zeolithen: eine in-situ-MAS-NMR-Studie an Acetaldehyd auf HZSM-5**

Von Eric J. Munson und James F. Haw*

Zeolithe spielen in der Petrochemie bei vielen Prozessen als Katalysatoren eine wichtige Rolle. Beispiele sind die Benzingerinnung aus schwerem Gasöl durch katalytisches Cracken^[1] und die durch den Zeolithen HZSM-5 katalysierte Umwandlung von Methanol in Benzin^[2, 3]. In jüngerer Zeit werden Zeolithe auch als feste Katalysatoren in der organischen Synthese eingesetzt^[4–6]. Gegenüber den herkömmlichen homogenen Katalysatoren haben Zeolithe unter anderem den Vorteil, daß ihre Poren als kleine Mikroreaktoren wirken, in denen nur Moleküle umgesetzt und hergestellt werden können, die kleiner als der Porendurchmesser des Zeoliths sind. Darüber hinaus sind Zeolithe mit

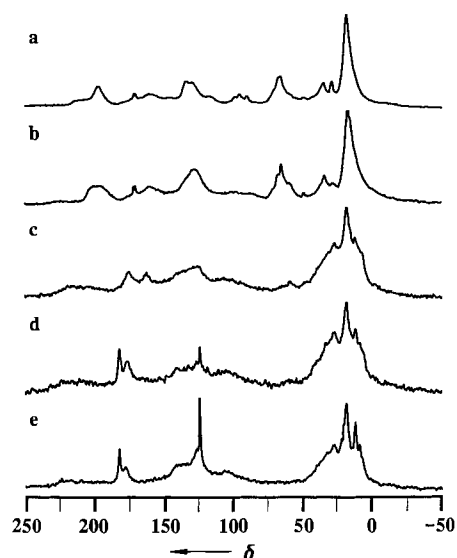


Abb. 1. ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in Gegenwart von HZSM-5. a) 298 K; b) 20 min bei 353 K; c) 20 min bei 433 K; d) 20 min bei 473 K; e) 10 min bei 523 K. Komplexe Aldolreaktionen traten bei niedrigen Temperaturen auf. Bei 523 K wurden CO ($\delta = 184$) und CO_2 ($\delta = 126$) gebildet.

[*] Prof. Dr. J. F. Haw, E. J. Munson
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE – 8918741) gefördert. E. J. M. wurde als Fellow der American Chemical Society Division of Analytical Chemistry von der Eastman Chemical Company unterstützt.

sauren und mit basischen Gruppen sowie mit redoxaktiven Zentren verfügbar. Wie die hier vorgestellten Reaktionen von Acetaldehyd in Gegenwart des Zeoliths HZSM-5 zeigen, können über Wasser und/oder Sauerstoff als Coadsorbentien unterschiedliche Katalyseprodukte erhalten werden.

Die Reaktionen wurden in einem geschlossenen ZrO_2 -Rotor bei Temperaturen bis zu 523 K in einem NMR-Meßkopf ausgeführt, und die Produkte wurden mit MAS (Magic Angle Spinning)-Festkörper-NMR-Spektroskopie^[7–10] nachgewiesen. Abbildung 1 zeigt ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd, der in Gegenwart von HZSM-5 auf 523 K erhitzt wurde. Nach Adsorption an den Zeolith bei 298 K (Abb. 1 a) kondensierte fast die gesamte Menge des eingesetzten Acetaldehyds zu einer komplexen Produktmischung. Beim weiteren Erhitzen auf 433 K begann die Zersetzung dieser Produkte, und bei 523 K wurden CO ($\delta = 184$) und CO_2 ($\delta = 126$) gebildet.

In Abbildung 2 wird die Veränderung der Katalysatoraktivität durch adsorbiertes Wasser deutlich. Der Acetaldehyd war nun bei 298 K noch stabil und reagierte bei 353–393 K selektiv zu Crotonaldehyd. Dieses Produkt war bis ca. 433 K

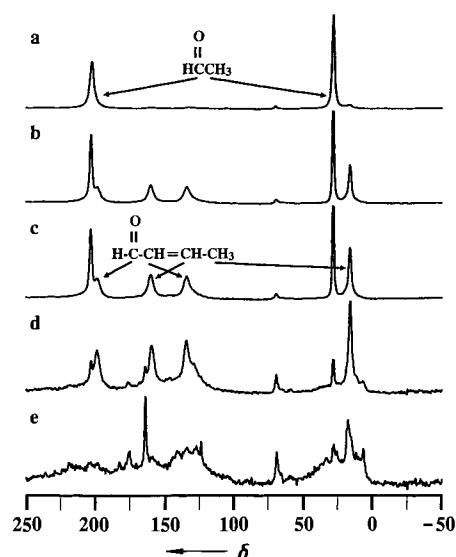


Abb. 2. ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in Gegenwart von mit Wasser gesättigtem HZSM-5. a) 298 K; b) 10 min bei 353 K; c) 30 min bei 353 K; d) 20 min bei 393 K; e) 20 min bei 433 K. Bei 353–393 K entstand selektiv Crotonaldehyd ($\delta = 199, 160, 135$ und 19).

stabil. Eine Möglichkeit, den Einfluß des coadsorbierten Wassers zu erklären, ist die Annahme, daß die Acidität des Zeoliths durch Umwandlung der stark sauren Zentren von HZSM-5 in die schwächer sauren von Hydronium-ZMS-5 herabgesetzt worden ist, was die säurekatalysierte Aldolreaktion natürlich beeinflusst. Wie man aus den leichten Tiefeldverschiebungen der Signale von C-1 und C-3 erkennen kann, stellt der Zeolith immer noch eine acide Umgebung dar^[11]. Über die selektive Synthese von Crotonaldehyd aus Acetaldehyd an basischem NaZSM-5 in einem Durchflußreaktor wurde kürzlich von Dessau in der Patentliteratur berichtet^[12].

Das Herabsetzen der Acidität von HZSM-5 durch Coadsorption von Wasser machte auch andere selektive Reaktionen möglich. In Gegenwart von Wasser und Sauerstoff gelang es, $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in guter Ausbeute in $[1,2-^{13}\text{C}]$ Essigsäure umzuwandeln, wie durch die ^{13}C -chemischen Verschiebungen (Abb. 3) und die $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ -Kopplungskonstante von 56 Hz gezeigt wird^[13]. Essigsäure reagiert un-