

- [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

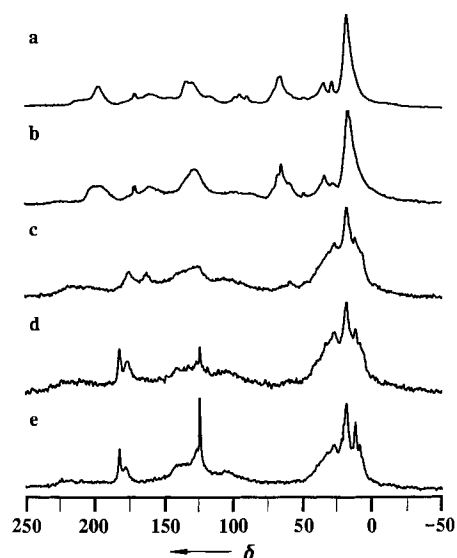


Abb. 1. ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in Gegenwart von HZSM-5. a) 298 K; b) 20 min bei 353 K; c) 20 min bei 433 K; d) 20 min bei 473 K; e) 10 min bei 523 K. Komplexe Aldolreaktionen traten bei niedrigen Temperaturen auf. Bei 523 K wurden CO ($\delta = 184$) und CO_2 ($\delta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

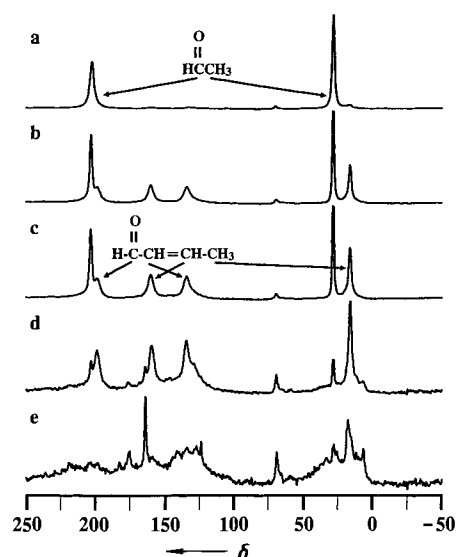


Abb. 2. ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in Gegenwart von mit Wasser gesättigtem HZSM-5. a) 298 K; b) 10 min bei 353 K; c) 30 min bei 353 K; d) 20 min bei 393 K; e) 20 min bei 433 K. Bei 353–393 K entstand selektiv Crotonaldehyd ($\delta = 199, 160, 135$ und 19).

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 schwächeren 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-

ter diesen Bedingungen nicht am Zeolith, wie wir in einem Kontrollexperiment zeigten. In Lösungen ist die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren mit molekularem Sauerstoff eine gut untersuchte Reaktion^[14]. Sorgt man bei HZSM-5 für eine Aciditätserniedrigung durch coadsorbiertes Wasser, so läuft die Oxidation zur Carbonsäure unter den genannten Bedingungen auch im Zeolith als bevorzugte Reaktion ab.

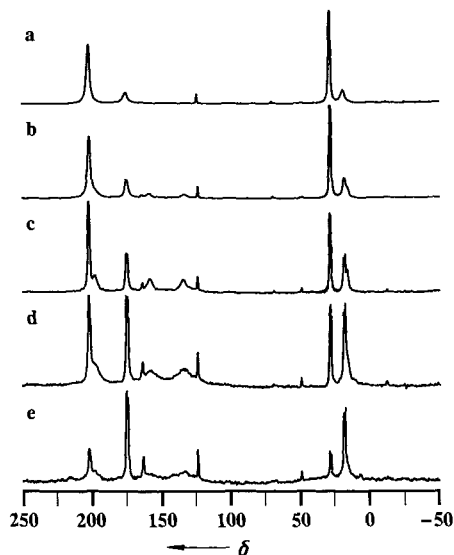


Abb. 3. ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in Gegenwart von Sauerstoff und mit Wasser gesättigtem HZSM-5. a) 1 h bei 298 K; b) 10 h bei 298 K; c) 10 min bei 393 K; d) 30 min bei 393 K; e) 10 min bei 433 K. Als Hauptprodukt wurde Essigsäure gebildet ($\delta = 176$ und 21). Crotonaldehyd wurde als Nebenprodukt erhalten.

Wie unsere Untersuchungen zeigen, kann die Produktselektivität bei der Synthese organischer Verbindungen an Zeolithen durch Coadsorbentien verändert werden. Dieser Effekt darf bei der Wahl des Lösungsmittels oder der Reaktionsbedingungen zeolithkatalysierter Synthesen nicht außer acht gelassen werden.

Experimentelles

Der verwendete HZSM-5 wurde von UOP Corporation und der $[1,2-^{13}\text{C}]$ -Acetaldehyd von Cambridge Isotopes bezogen. Die Versuchsdurchführung für das Experiment zu Abbildung 1 ist in [8] beschrieben. Für die Experimente zu den Abbildungen 2 und 3 wurde der Katalysator zunächst 1 h im Vakuum auf 393 K erhitzt, dann bis zur Sättigung mit Wasserdampf behandelt und anschließend in einer Trockenbox in eine Glasampulle gefüllt, die an einer Vakuumapparatur auf 10^{-2} Torr evakuiert wurde. Nach Adsorption von Acetaldehyd mit oder ohne Sauerstoff wurde die Ampulle abgeschmolzen und in einen ZrO_2 -Rotor eingebracht, in dem die Reaktionen und die NMR-Untersuchungen durchgeführt wurden.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem umgebauten Chemagnetics-CMC-200-Spektrometer bei einer Arbeitsfrequenz von 50.06 MHz und einer MAS-Frequenz von 3–4.5 kHz aufgenommen. Alle Spektren dieser Arbeit wurden mit Einzel-Puls- ^{13}C -Anregung (Bloch Decay) und Protonenentkopplung (Pulsverzögerung 1–4 s, 100–400 Pulse) erhalten.

Eingegangen am 28. Oktober 1992 [Z 5655]

[1] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York, 1980, S. 151–179.

[2] C. D. Chang, *Hydrocarbons from Methanol*, Marcel Dekker, New York, 1983.

[3] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1977**, *47*, 249–259.

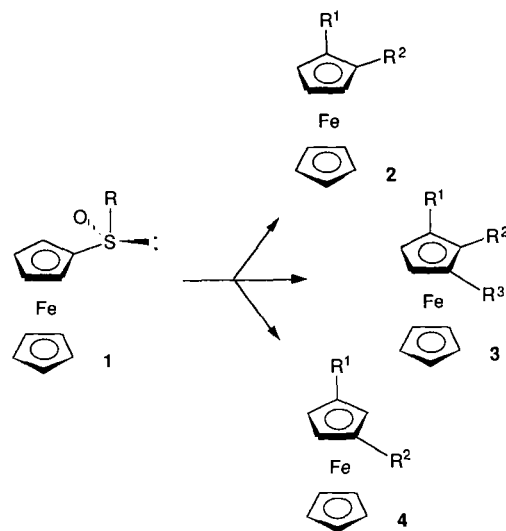
[4] W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226–246; siehe auch J. M. Thomas, *ibid.* **1988**, *100*, 1735 bzw. **1988**, *27*, 1673.

- [5] W. F. Hölderich, H. van Bekkum in *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 631–726.
- [6] J. Weitkamp in *Catalysis and Adsorption by Zeolites* (Hrsg.: G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 21–46.
- [7] J. F. Haw, B. R. Richardson, I. S. Oshiro, N. D. Lazo, J. A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052–2058.
- [8] E. J. Munson, D. B. Ferguson, A. A. Kheir, J. F. Haw, *J. Catal.* **1992**, *136*, 504–509.
- [9] M. A. Anderson, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 10–18.
- [10] Y. Xu, C. P. Grey, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, *Catal. Lett.* **1990**, *4*, 251–260.
- [11] D. Farcasiu, A. Ghenciu, G. Müller, *J. Catal.* **1992**, *134*, 118–125.
- [12] R. Dessau (Mobil Oil Corp.), US-A 5026919, **1991**.
- [13] G. A. Gray, P. D. Ellis, D. D. Traficante, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* **1969**, *1*, 41–54.
- [14] S. A. Maslov, E. A. Blyumberg, *Russ. Chem. Rev.* **1976**, *45*, 155–167.

Asymmetrische Synthese und hoch diastereoselektive *ortho*-Lithiierung von Ferrocenylsulfoxiden; Anwendung in der Synthese von planar-chiralen Ferrocenylderivaten**

Von François Rebière, Olivier Riant, Louis Ricard und Henri B. Kagan*

Es gibt nur wenige günstige Wege, enantiomerenreine planar-chirale Ferrocenylverbindungen wie **2** herzustellen. Die gebräuchlichste Methode beruht auf den grundlegenden Arbeiten von Ugi et al.^[1], d.h. auf der Racematspaltung von (1-Ferrocenylethyl)dimethylamin und dessen anschließender *ortho*-Lithiierung (92% *de*). Dieser Ansatz wurde vielfach genutzt, z.B. zur Synthese chiraler Mono- und Diphosphane mit Ferrocengerüst^[2a, b]. 1990 wurde eine asymmetrische



Schema 1. Möglichkeiten der Synthese von planar-chiralen Ferrocenylderivaten aus chiralen Ferrocenylsulfoxiden **1**.

[*] Prof. Dr. H. B. Kagan, Dr. F. Rebière, Dr. O. Riant
Laboratoire de Synthèse Asymétrique (URA CNRS n° 1497)
Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay
Université Paris-Sud, F-91405 Orsay (Frankreich)

Dr. L. Ricard
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Eléments de Transition
DCPH, Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), dem Ministère de la Recherche et de la Technologie durch ein Stipendium für F. R. und dem Ministère de l'Education durch ein Stipendium für O. R. gefördert.